

СОДЕРЖАНИЕ

Том 56, номер 6, 2022

Движение газовзвеси в разделительной камере прямоточного циклона <i>Н. А. Марицуневич, О. М. Флисюк, И. Г. Лихачев, В. П. Мешалкин, А. В. Гарабаджиу, Н. Н. Кулов</i>	663
Наилучшие доступные технологии и зеленая химическая технология: возможности сближения концепций <i>В. П. Мешалкин, Н. Н. Кулов, Т. В. Гусева, И. О. Тихонова, Ю. Н. Бурвикова, Ч. Бхимани, К. А. Щелчков</i>	670
Исследование теплопроводности композиционного рудного фосфатного материала с реагирующими включениями карбонатов <i>В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, М. И. Дли, В. А. Орехов, А. В. Гарабаджиу</i>	678
Способ получения оксихлорида висмута <i>Б. С. Абжалов, Э. Ж. Тулешова, А. Б. Баешов</i>	686
Влияние температурно-временных параметров и состава системы на кинетику реакции ацеталирования при получении пенополивинилформала из раствора поливинилового спирта <i>А. А. Акимова, В. А. Ломовской, И. Д. Симонов-Емельянов</i>	690
Пористая структуры ацетиленовой сажи после термообработки <i>А. О. Дудолодов, А. В. Григоренко, В. Кумар, М. С. Власкин</i>	696
Кинетика растворения порошка LiCoO_2 в глубоком эвтектическом растворителе хлорид холина–сульфосалициловая кислота под воздействием ультразвука <i>О. М. Градов, И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин</i>	705
О теплоотдаче трубчатого водо-водяного теплообменника и ее оценках по некоторым критериальным моделям <i>А. А. Коноплев, Б. Л. Рытов, Ал. Ал. Берлин, С. В. Романов</i>	712
Теоретический расчет концентрационной поляризации при ультрафильтрационной очистке технологических растворов, содержащих тринатрийфосфат <i>С. И. Лазарев, О. А. Абоносимов, С. И. Котенев, К. В. Шестаков</i>	724
Исследование смешивающегося режима вытеснения нефти с использованием сверхкритических флюидных систем из низкопроницаемых пластов терригенного типа <i>А. В. Радаев, А. Н. Сабирзянов</i>	729
Сравнение результатов расчета массообмена в распылительных аппаратах для режимов прямо- и противотока фаз <i>Н. Н. Симаков</i>	735
Математическое описание процесса гранулирования расплавов на охлаждаемых поверхностях <i>Ю. А. Таран</i>	748
Сравнение способов энергосбережения, базирующихся на различных теориях: обратной ректификации и внутреннего энергосбережения в колоннах <i>М. К. Захаров</i>	760
Осевая сила, действующая на осевую мешалку в смесителе с перегородками <i>И. В. Доманский, А. И. Мильченко, Е. А. Максимова, С. А. Кубышкин, В. А. Некрасов</i>	769
Получение высококонцентрированных изотопов ксенона по многоэтапной схеме в ординарном каскаде газовых центрифуг <i>В. А. Палкин, С. С. Лубнин</i>	779

УДК 621.928.93

ДВИЖЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСИ В РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ КАМЕРЕ ПРЯМОТОЧНОГО ЦИКЛОНА

© 2022 г. Н. А. Марцулевич^{а, *}, О. М. Флисюк^а, И. Г. Лихачев^а, В. П. Мешалкин^а,
А. В. Гарабаджиу^а, Н. Н. Кулов^б

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

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

*e-mail: tohm1950@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 03.07.2022 г.

С помощью пакета программ *FlowVision* получены численные решения уравнений движения газозвеси в разделительной камере прямоточного циклона. Решения позволяют проследить зависимость основных гидродинамических характеристик и профиля концентрации частиц твердой фазы от геометрических параметров разделительной камеры. Показано, что основными факторами, оказывающими негативное влияние на эффективность работы циклона, являются циркуляционные течения газа и турбулентный “след” после завихрителя. Проведенный анализ позволил выработать рекомендации по выбору геометрических параметров камеры, сводящих к минимуму влияние указанных факторов.

Ключевые слова: прямоточный циклон, эффективность очистки, гидродинамика газозвеси, разделительная камера циклона, циркуляционные течения, турбулентное перемешивание

DOI: 10.31857/S0040357122060100

ВВЕДЕНИЕ

Проблема очистки крупномасштабных газовых выбросов предприятий химической, нефтехимической и смежных отраслей промышленности, а также теплоэнергетических установок, работающих на угле и мазуте, не теряет своей актуальности. Более того, с каждым годом она становится все острее. В последние годы появились технологии утилизации твердой фазы, которые позволяют из выбрасываемых в атмосферу отходов получать полезные продукты. В силу этих причин число публикаций, посвященных исследованию процесса разделения газозвесей и разработке эффективных конструкций пылеуловителей, не уменьшается. Немалая доля таких публикаций относится к изучению работы циклонов, обладающих рядом преимуществ по сравнению с другим очистным оборудованием [1–11]. В обзорной работе [5] приводится более трех десятков типовых конструкций циклонов и сепараторов с указанием их достоинств, недостатков и областей их предпочтительного применения. В частности, авторы отмечают сравнительно невысокую эффективность прямоточных циклонов при очистке газов от мелких частиц. При этом делается оговорка о недостаточной изученности циклонов

данного типа. С последним утверждением нельзя не согласиться. Действительно, до сих пор не существует надежных методов расчета прямоточных циклонов, позволяющих предсказать степень очистки газа при заданном его расходе и характеристиках дисперсности частиц пыли. Отсутствуют также методы проектирования таких циклонов, включая определение оптимальной геометрии разделительной камеры и лопастей завихрителя. Для создания указанных методов требуется, очевидно, детальное изучение характера движения частиц и газа в циклоне, поскольку именно гидродинамика газозвеси целиком определяет эффективность его работы. Ранее [12–15] авторами получены аналитические решения уравнений закрученного потока газозвеси в прямоточном циклоне. При этом использовались достаточно сильные допущения, касающиеся характера движения газа и частиц, что позволяло расценивать указанные решения как качественные.

Цель настоящей статьи состоит в анализе картины турбулентного течения запыленного газа в разделительной камере прямоточного циклона на основе результатов численного решения уравнений гидродинамики без использования упрощающих допущений. Анализ проведен на примере

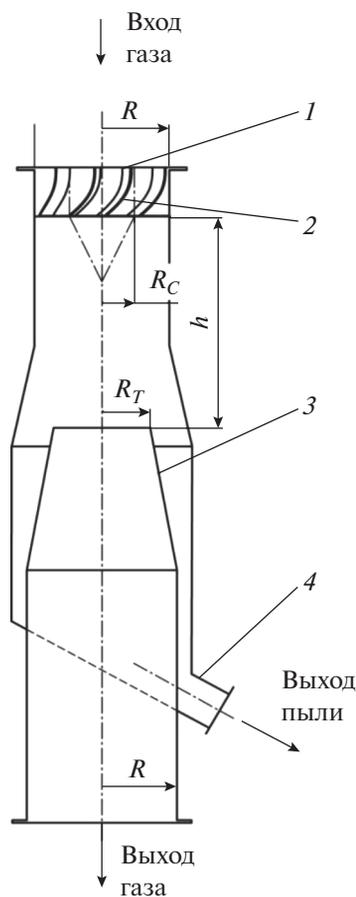


Рис. 1. Схема прямооточного циклона. 1 – завихритель; 2 – лопасти завихрителя; 3 – патрубок для выхода очищенного газа; 4 – патрубок для выхода пыли ($R = 75$ мм, $R_C = 50$ мм, $R_T = 70$ мм, $h = 800$ мм).

прямоточного циклона с конкретной геометрией разделительной камеры [16], представленной на рис. 1. Тем не менее, выводы имеют общий характер и непосредственный практический выход.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Движение газа. Если массовая концентрация частиц в потоке невелика (как это обычно бывает при работе циклонов), то их присутствие слабо влияет на поле скорости газа. Поэтому задачу можно разделить: сначала определить поле скоростей газовой фазы, а затем – характер движения частиц. Введем систему декартовых координат x_i ($i = 1, 2, 3$), направив ось Ox_3 вдоль оси циклона. Тогда согласно гипотезе Буссинеска, которая устанавливает линейную связь между тензором Рейнольдсовых напряжений и тензором скоростей деформаций, уравнения, описывающие установившееся движение газа с учетом допущения о его несжимаемости, имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_1}{\partial x_1} + \frac{\partial w_2}{\partial x_2} + \frac{\partial w_3}{\partial x_3} &= 0, \\ \rho w_1 \frac{\partial w_i}{\partial x_1} + \rho w_2 \frac{\partial w_i}{\partial x_2} + \rho w_3 \frac{\partial w_i}{\partial x_3} &= \\ &= -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[(\mu + \mu_t) \frac{\partial w_i}{\partial x_1} \right] + \\ &+ \frac{\partial}{\partial x_2} \left[(\mu + \mu_t) \frac{\partial w_i}{\partial x_2} \right] + \frac{\partial}{\partial x_3} \left[(\mu + \mu_t) \frac{\partial w_i}{\partial x_3} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

$$i = 1, 2, 3.$$

Здесь μ и μ_t – коэффициенты молекулярной и турбулентной вязкости движущейся среды, Па с.

Величина $\bar{p} = p + \frac{2}{3}k$ учитывает вклад в энергию статического давления кинетической энергии

турбулентных пульсаций: $k = \rho \sum_i \frac{(w_i')^2}{2}$.

Решение системы уравнений (1) проводилось с помощью пакета программ *FlowVision*. При этом использовалась стандартная k - ϵ модель турбулентности, в которой коэффициент турбулентной вязкости μ_t определяется скоростью диссипации энергии турбулентности ϵ и ее интенсивностью посредством соотношения: $\mu_t = C_{\mu} \rho \frac{k^2}{\epsilon}$.

Указанная модель включает уравнения для величин k и ϵ , которые замыкают систему уравнений (1). Таким образом, в результате решения системы уравнений можно получить не только профили давления и проекций скорости газа во всей области течения, но и распределение энергии турбулентности, скорости ее диссипации и характер затухания на твердых поверхностях. Большие возможности пакета *FlowVision* обусловили его широкое использование в последнее время для решения разнообразных задач гидродинамики. В частности, в ряде работ с помощью этого инструмента проводилось численное интегрирование уравнений движения закрученного потока газа и содержащихся в нем частиц [17–21].

Выбор расчетной области для уравнений (1) определялся исходя из следующих соображений. Непосредственное измерение скорости газа, а также визуализация потока в прямооточном циклоне убеждают в том, что каждая лопасть завихрителя формирует течение близкое к струйному, так что газ сходится с периферийной части кромки лопасти в виде относительно узкого “жгута”. Этот факт подтверждается и результатами расчетов (рис. 2). Если ограничить расчетную область только разделительной камерой циклона, как это сделано, например, в [22], то задание адекватных граничных условий на входе в нее будет невозможным. Поэтому в качестве одной из границ расчетной области в настоящей работе было взято

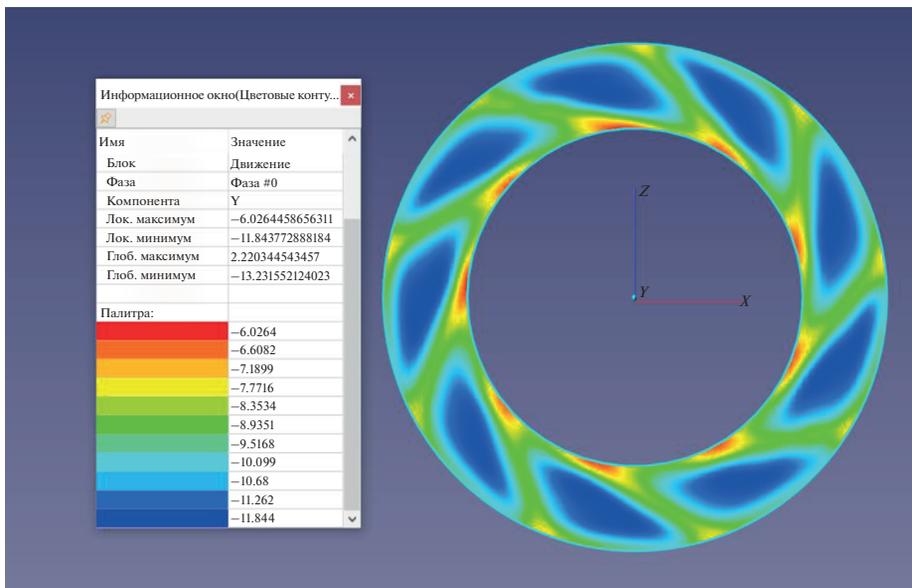


Рис. 2. Распределение продольной составляющей скорости газа на входе в разделительную камеру циклона.

поперечное сечение трубопровода, расположенное на расстоянии равном его диаметру от завихрителя вверх по потоку. Примерно на таком расстоянии поток “чувствует” предстоящее препятствие, и линии тока начинают искажаться [23]. Предполагалось, что в указанном сечении скорость газа распределена равномерно и направлена вдоль оси трубы. Другим граничным условием было равенство нулю скорости газа на всех твердых поверхностях, включая поверхности лопастей завихрителя (эффект прилипания).

На рис. 3 показаны полученные в результате решения уравнений (1) проекции линий тока на плоскость, проходящую через ось циклона. Число Re , рассчитанное по диаметру трубопровода, составляло значение 110000. Рисунок дает достаточно полное представление о характере движения газа в разделительной камере с данной геометрией. Область течения делится на две зоны, в которых гидродинамическая картина совершенно различна. В периферийной зоне закрученный поток газа движется строго вдоль стенки камеры с высокими скоростями. Центральную зону занимает турбулентный “след”, в котором генерируются обширные продольные циркуляции газа. Очевидно, что существование “следа” и циркуляционных течений являются факторами, существенно снижающими эффективность циклона. Другим таким фактором, препятствующим выводу частиц пыли из газового потока, служит их турбулентное перемешивание. Поэтому при анализе гидродинамики в разделительной камере представляет интерес профиль турбулентной энергии газа. Рис. 4 иллюстрирует зависимость энергии турбулентных пульсаций от расстояния до оси циклона. Из приведенной зависимости видно,

что наибольшая интенсивность турбулентности достигается именно в зоне циркуляционных течений. Следовательно, поток частиц пыли за счет турбулентного перемешивания в этой зоне в на-

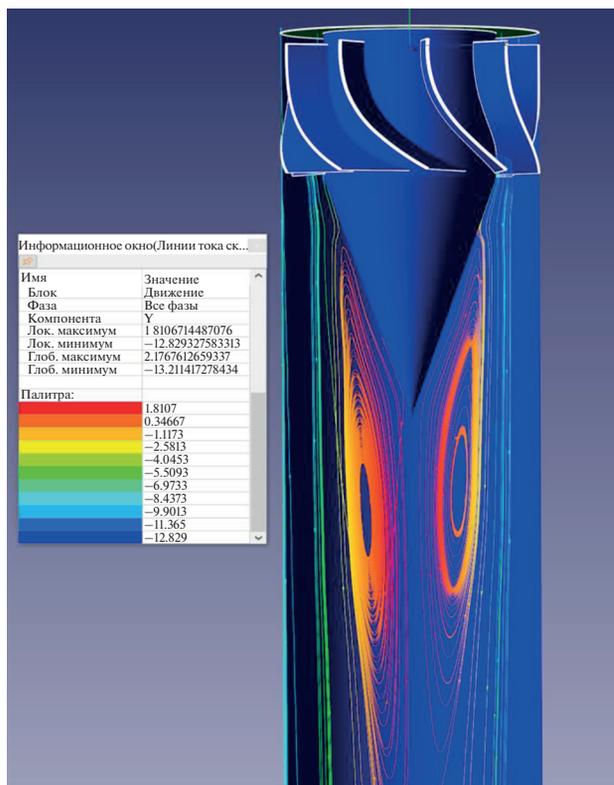


Рис. 3. Проекция линий тока газа на осевую плоскость циклона.

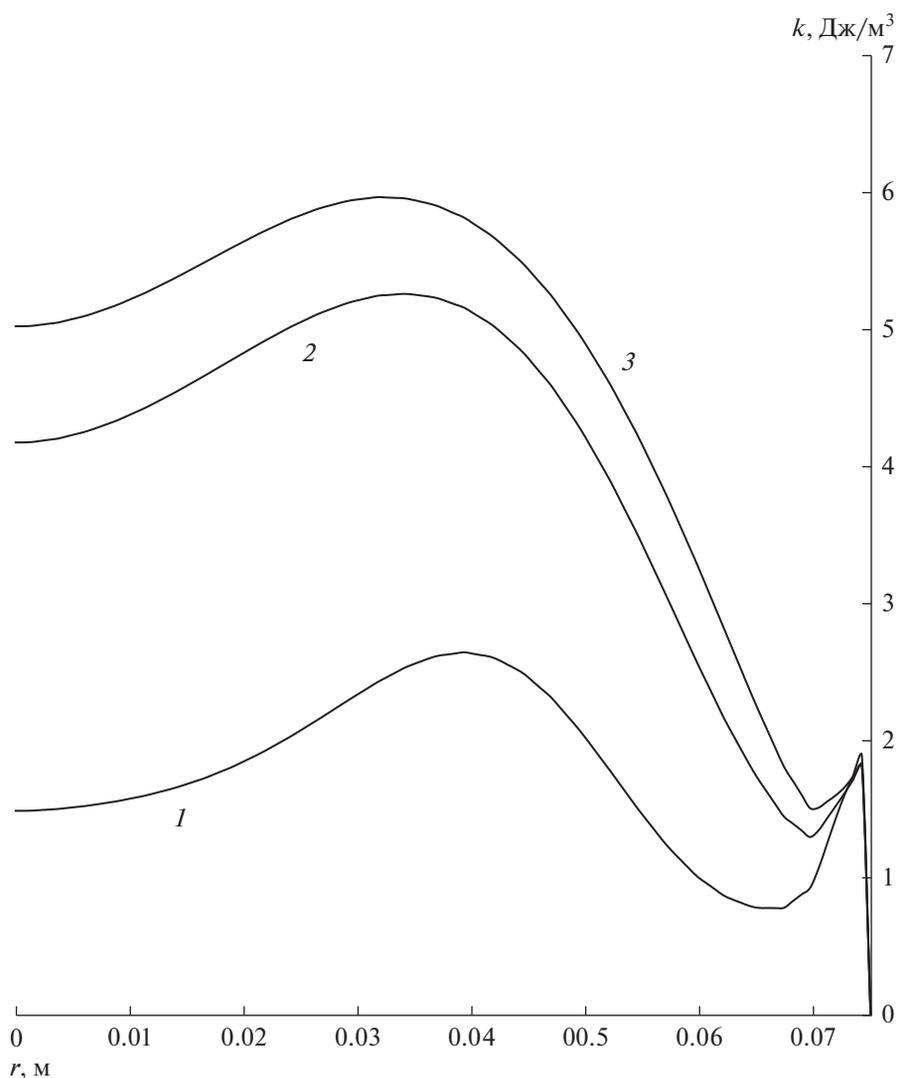


Рис. 4. Зависимость энергии турбулентных пульсаций от радиальной координаты на различном расстоянии от входа в камеру 1 – 0.3 м; 2 – 0.45 м; 3 – 0.6 м.

правлении к центру камеры (обратное перемешивание) также принимает максимальное значение. Еще одна область повышенной турбулентности расположена вблизи стенки. В этой области за счет больших градиентов средней скорости генерируется дополнительная турбулентность газа [24, 25], которая может быть причиной вторичного вовлечения в поток частиц пыли, уже заторможенных стенкой. Приведенные на рис. 4 зависимости позволяют сделать еще один важный вывод. С увеличением расстояния до входа в разделительную камеру интенсивность турбулентности заметно возрастает. Причиной этого, по-видимому, является резкая неоднородность профиля средней скорости в зоне циркуляций газа. Возникающая здесь турбулентность затем распространяется на остальной объем разделительной камеры.

Совместное движение обеих фаз. Для описания движения фазы частиц в пакете *FlowVision* используется подход взаимопроникающих континуумов [26], позволяющий сформулировать уравнения движения дисперсной фазы в форме аналогичной уравнениям (1). Отличие состоит в том, что движение газовой фазы обусловлено разностью давлений, а движение фазы частиц – силовым взаимодействием с газом:

$$\begin{aligned}
 & v_1 \frac{\partial m N v_i}{\partial x_1} + v_2 \frac{\partial m N v_i}{\partial x_2} + v_3 \frac{\partial m N v_i}{\partial x_3} = \\
 & = F_i + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[(\mu_i) \frac{\partial v_i}{\partial x_1} \right] + \frac{\partial}{\partial x_2} \left[(\mu_i) \frac{\partial v_i}{\partial x_2} \right] + \\
 & + \frac{\partial}{\partial x_3} \left[(\mu_i) \frac{\partial v_i}{\partial x_3} \right], \quad i = 1, 2, 3.
 \end{aligned} \quad (2)$$

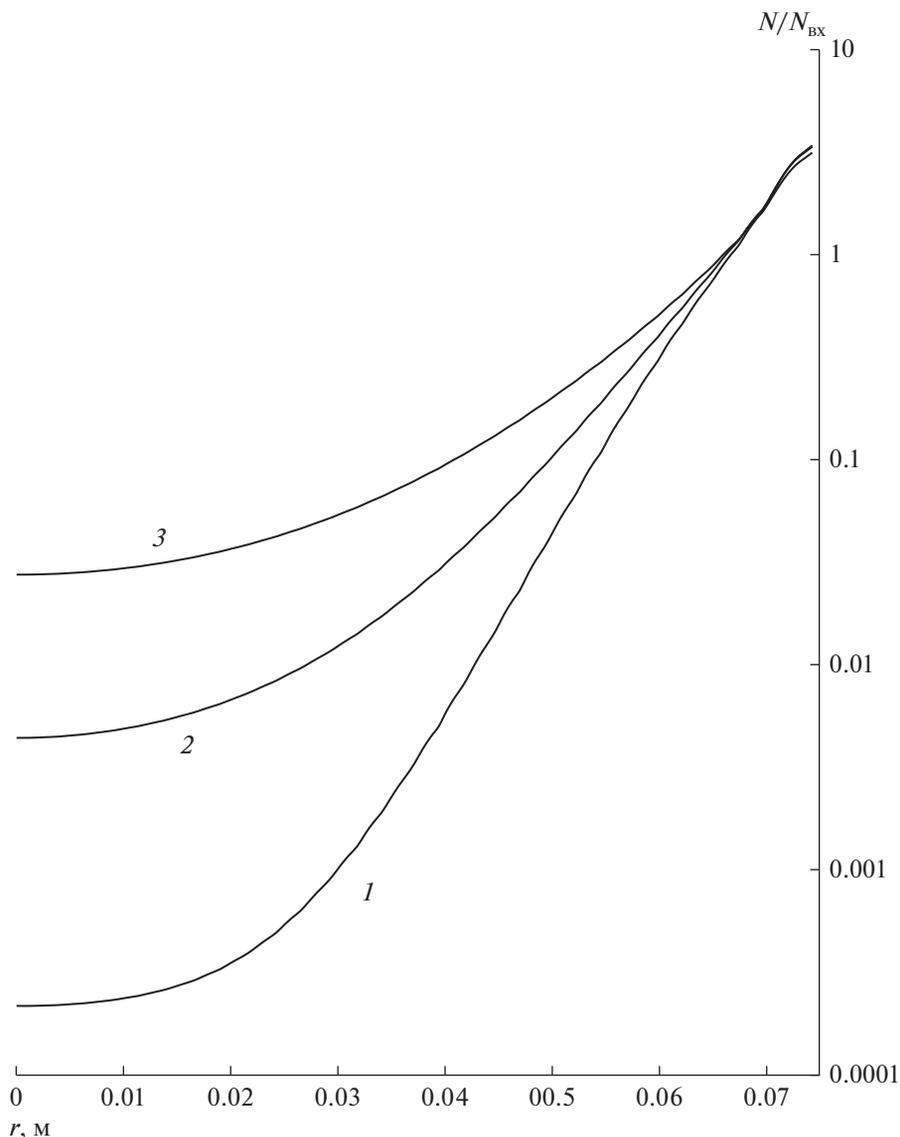


Рис. 5. Распределение относительной числовой концентрации частиц N/N_{BX} в зависимости от радиальной координаты на различном расстоянии от входа в камеру 1 – 0.3 м; 2 – 0.45 м; 3 – 0.6 м.

Равенство динамических коэффициентов турбулентной вязкости сплошной и дисперсной фаз обусловлено небольшим размером частиц пыли, когда они практически полностью увлекаются турбулентными образованиями газового потока [27, 28].

Некоторое отставание частиц от газа учитывается в выражении для силы межфазного взаимодействия, которое для режима стоксового обтекания имеет вид:

$$F = \rho N C_D \frac{\pi d^2}{8} |w - v|(w - v), \quad (3)$$

где коэффициент сопротивления движению частиц со стороны газа соответствует режиму стоксового обтекания:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} = \frac{24\mu}{\rho d |w - v|}. \quad (4)$$

Распределение числовой концентрации частиц пыли в разделительной камере циклона подчиняется уравнению конвективной диффузии:

$$\begin{aligned} v_1 \frac{\partial N}{\partial x_1} + v_2 \frac{\partial N}{\partial x_2} + v_3 \frac{\partial N}{\partial x_3} = \\ = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_t \frac{\partial N}{\partial x_1} \right) + \frac{\partial}{\partial x_2} \left(D_t \frac{\partial N}{\partial x_2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_3} \left(D_t \frac{\partial N}{\partial x_3} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

В условиях, когда движение частиц определяется только взаимодействием с газом, коэффициент D_t практически совпадает с кинематическим коэффициентом турбулентной вязкости дисперсной

фазы $v_t = \mu_t/\rho$, поскольку механизм переноса импульса и массы один и тот же.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В пакете программ *FlowVision* уравнения (1)–(5) численно решаются совместно. Решения позволяют получить линии тока дисперсной фазы и распределение концентрации частиц пыли в разделительной камере. На рис. 5 приведены зависимости числовой концентрации частиц в логарифмических координатах от радиальной координаты для трех поперечных сечений, находящихся на различных расстояниях от входа в камеру. Из них видно, что сразу после завихрителя подавляющая доля частиц относится к стенке циклона. Однако затем за счет механизма турбулентного перемешивания начинается отток частиц из пристеночной области в ядро потока. Он достигает максимальных значений в области циркуляционных течений газа, где интенсивность турбулентности наибольшая. По этой причине прямоточный циклон с геометрией разделительной камерой, изображенной на рис. 1, в принципе не может обеспечить высокую степень разделения, особенно для мелких частиц порядка 10 мкм. Более крупные частицы в меньшей степени реагируют на турбулентность газа благодаря большей инерционности. Поэтому эффективность разделения для газозвесей с такими частицами может быть приемлемой.

Изложенные выше результаты анализа дают возможность сформулировать ряд практических выводов. Предполагаемая некоторыми исследователями невысокая эффективность прямоточных циклонов является мнимой. Она может быть связана только с неудачным проектированием разделительной камеры, включая геометрию завихрителя. Полученные в настоящей работе результаты убедительно показывают, что основными негативными факторами, снижающими эффективность разделения, являются циркуляционные течения и зоны повышенной турбулентности. Поэтому при проектировании прямоточных циклонов необходимо подбирать геометрические параметры камеры таким образом, чтобы гидродинамическая картина в них не содержала ни того, ни другого. Так, авторами [12] предложена конструкция разделительной камеры, устраняющая циркуляционные течения и турбулентный “след” после завихрителя. По-видимому, сокращение длины камеры также будет способствовать увеличению степени очистки газа, поскольку перенос частиц пыли от стенок камеры за счет механизма турбулентного перемешивания начинает существенно сказываться на расстояниях порядка 50–100 мм от входа. Разумеется, более точные рекомендации по выбору оптимальных значений геометрических параметров разделительной камеры прямоточных циклонов могут быть даны после

полного изучения их влияния на степень очистки газа от пыли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численное решение уравнений гидродинамики для газозвесей позволило выявить те физические факторы, которые могут служить причинами снижения эффективности прямоточных циклонов. Указанные решения, кроме того, дают возможность на стадии проектирования провести целенаправленный выбор геометрических параметров разделительной камеры, которые устраняют или сводят к минимуму негативное влияние этих факторов, сохраняя при этом все достоинства прямоточных циклонов.

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (проект 21-79-30029).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

w_i	проекция осредненной скорости газа на соответствующие оси координат, м/с
w_i'	компоненты пульсационной составляющей скорости газа, м/с
v_i	проекция осредненной скорости фазы частиц на соответствующие оси координат, м/с
p	статическое давление в газе, Па
k	кинетическая энергия турбулентных пульсаций в газе, отнесенная к единице объема, Дж/м ³
m	масса частицы пыли, кг
d	эффективный диаметр частиц пыли, м
N	числовая концентрация частиц пыли, м ⁻³
F_i	проекция силы межфазного взаимодействия на оси координат, отнесенные к единице объема, Н/м ³
D_t	эффективный коэффициент перемешивания частиц, м ² /с
ρ	плотность газа, кг/м ³
μ и μ_t	коэффициенты молекулярной и турбулентной вязкости движущейся среды, Па·с
ε	скорость диссипации энергии турбулентности, Дж/м ³
ν_t	кинематический коэффициент турбулентной вязкости дисперсной фазы, м ² /с
Re	число Рейнольдса

ИНДЕКСЫ

i	номер компонента
t	величина, обусловленная турбулентностью

vx значение на входе в камеру
 p параметр, рассчитанный по размеру частицы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ужов В.Н. Очистка промышленных газов от пыли / В.Н. Ужов, А.Ю. Вальдберг, Б.И. Мягков, И.К. Решидов. М.: Химия, 1981. 392 с.
2. Cortes C., Gil A. Modeling the gas and particle flow inside cyclone separators. Progress in energy and combustion science. 2007. V. 33. № 5. P. 409–452. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.02.001>
3. Li Q., Xu W., Wang J., Jin Y. Performance evaluation of a new cyclone separator – Part I experimental results // Sep. Purif. Technol. 2015. V. 141. P. 53–58. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2014.10.030>
4. Xu W., Li Q., Wang J., Jin Y. Performance evaluation of a new cyclone separator – Part II simulation results // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 160. P. 112–116. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2016.01.012>
5. Мисюля Д.И., Кузьмин В.В., Марков В.А. Сравнительный анализ технических характеристик циклонных пылеуловителей. Труды БГТУ, Химия и технология неорганических веществ. 2012. № 3. С. 154–163.
6. Кутепов А.М. Разработка и использование высокоэффективных сепараторов для выделения пыли из газа / А.М. Кутепов, А.С. Жихарев // Химическая промышленность. 1998. № 8. С. 36–38.
7. Ehteram M.A., Tabrizi H.B., Mesbah M., Ahmadi G., Mirsalim M.A. Experimental study on the effect of connecting ducts on demisting cyclone efficiency / Exp. Therm. Fluid Sci. 2012. V. 39. P. 26–36. <https://doi.org/10.1016/J.EXPTHERMFLUSCI.2012.01.002>
8. Hreiz R., Gentric C., Midoux N., Lainé R., Fünfschilling D. Hydrodynamics and velocity measurements in gas–liquid swirling flows in cylindrical cyclones // Chem. Eng. Res. Des. 2014. V. 92. P. 2231–2246. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2014.02.029>
9. Elsayed K., Lacor C. The effect of cyclone inlet dimensions on the flow pattern and performance // Appl. Math. Model. 2011. V. 35. P. 1952–1968.
10. Cortes C., Gil A. Modeling the gas and particle flow inside cyclone separators. Prog. Energy Combust // Sci. 2007. V. 33. P. 409–452. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2007.02.001>
11. Faulkner W., Shaw B. Efficiency and pressure drop of cyclones across a range of inlet velocities // Appl. Eng. Agric. 2006. V. 22. № 1. P. 155–161. <https://doi.org/10.13031/2013.20191>
12. Флисюк О.М., Марцулевич Н.А., Топталов В.С. Теоретическо-экспериментальный анализ зависимости эффективности прямооточного циклона от геометрии разделительной камеры // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 98–105. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216408.6419>
13. Топталов В.С., Марцулевич Н.А., Флисюк О.М. Очистка дымовых и технологических газов в прямооточных циклонах. Известия СПбГТИ(ТУ). 2021. № 56(82). С. 44–50. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2021-56-82-44-50>
14. Топталов В.С., Марцулевич Н.А. Движение запыленного газа в разделительной камере прямооточного циклона. Материалы XI научной конференции “Традиции и Инновации”. 1–3 декабря 2020 г. СПб: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2020. 272. С. 161.
15. Flisiyk O.M., Martculevich N.A., Toptalov V.S. Dusty gas movement in separating chamber of direct-flow cyclone. Vth international conference “Actual scientific & technical issues of chemical safety” ASTICS-2020. Kazan, Russia. P. 336–337.
16. Прямоточный циклон: пат. 195672, Рос. Федерация. № 2019136768; заявл. 15.11.2019; опубл. 03.02.2020; Бюл. № 4.
17. Hreiz R., Gentric C., Midoux N. Numerical investigation of swirling flow in cylindrical cyclones // Chem. Eng. Res. Des. 89(2011). 2521–2539. <https://doi.org/10.1016/J.CHARD.2011.05.001>
18. Oh J., Choi S., Kim J. Numerical simulation of an internal flow field in a uniflow cyclone separator. Powder Technol. 2015. V. 274. P. 135–145. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2015.01.015>
19. Gao X., Chen J., Feng J., Peng X. Numerical investigation of the effects of the central channel on the flow field in an oil–gas cyclone separator. Comput. Fluids. 2014. V. 9. P. 45–55. <https://doi.org/10.1016/J.IJREFRIG.2013.06.004>
20. Кера А. The efficiency improvement of a large-diameter cyclone – the CFD calculations // Sep. Purif. Technol. 2013. V. 118. P. 105–111. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2013.06.040>
21. Bernardo S., Mori M., Peres A.P., Dionísio R.P. 3-D computational fluid dynamics for gas and gas-particle flows in a cyclone with different inlet section angles. Powder Technol. 162(2006). 190–200. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2005.11.007>
22. Long Huang, Songsheng Deng, Zhi Chen, Jinfa Guan, Ming Chen. Numerical analysis of a novel gas-liquid pre-separation cyclone / Separation and Purification Technology. 2018. V. 194. P. 470–479. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.11.066>
23. Альбом течений жидкости и газа: А56 Пер. с англ. / Сост. М. Ван-Дайк. М.: Мир, 1986. 186 с.
24. Ротта И.К. Турбулентный пограничный слой в несжимаемой жидкости. Л.: Судостроение, 1967. 232 с.
25. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 712 с.
26. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. I. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 464 с.
27. Марцулевич Н.А. Хаотическое движение частиц в турбулентном потоке газа / Теор. основы хим. технологии. 1987. № 3. С. 362–367.
28. Марцулевич Н.А., Протодьяконов И.О. Хаотическое движение фаз в потоках газовзвесей / Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 4. С. 947–950.

УДК 66.02

НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ: ВОЗМОЖНОСТИ СБЛИЖЕНИЯ КОНЦЕПЦИЙ

© 2022 г. В. П. Мешалкин^a, Н. Н. Кулов^b, Т. В. Гусева^c, *, И. О. Тихонова^a, Ю. Н. Бурвикова^c, Ч. Бхимани^d, К. А. Щелчков^c

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

^bИнститут общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^cНИИ “Центр экологической промышленной политики”, Мытищи, Россия

^dBlue Oceans Foundation (Индия), Bhubaneswar, Россия

*e-mail: t.guseva@eipc.center

Поступила в редакцию 07.08.2022 г.

После доработки 12.08.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Статья посвящена сравнительному анализу концепций наилучших доступных технологий и зеленой химии и оценке возможности и целесообразности сближения этих концепций. Кратко изложена сущность эколого-технологической концепции наилучших доступных технологий, получившей широкое распространение и законодательное закрепление во многих странах мира. Показано, что наилучшие доступные технологии представляют собой инструмент повышения ресурсной эффективности производства и снижения негативного воздействия на окружающую среду. Отмечено, что требования наилучших доступных технологий распространяются на все подотрасли химической промышленности. Рассмотрен практический пример определения наилучших доступных технологий для хлор-щелочного и целлюлозно-бумажного производств. Предложено учитывать принципы зеленой химии, направленные на предотвращение или снижение образования опасных веществ на протяжении жизненного цикла химической продукции, при определении наилучших доступных технологий для химической промышленности. Такое решение будет способствовать повышению эффективности технологического регулирования в сфере охраны окружающей среды. Выдвинуто предположение о том, что последовательное сближение концепций наилучших доступных технологий и зеленой химии создаст условия для формирования зеленой химической технологии как области научного знания, а также для развития социально-экологической ответственности предприятий. Подчеркнуто, что обязательное соответствие требованиям наилучших доступных технологий как ключевой критерий оценки жизненного цикла продукции, экспертной оценки проектов устойчивого развития (в том числе зеленых проектов) и обоснования позиций экологического маркетинга позволит предотвратить распространение необоснованной информации при продвижении на рынок продукции различных отраслей промышленности.

Ключевые слова: наилучшие доступные технологии, химическая технология, ресурсная эффективность, зеленая химия, информационно-технические справочники, негативное воздействие на окружающую среду, экономика замкнутого цикла, таксономия зеленых проектов

DOI: 10.31857/S0040357122060124

ВВЕДЕНИЕ

Возможности повышения ресурсной и экологической эффективности промышленности неразрывно связаны с технологическими разработками. В химической технологии такими разработками заняты ведущие научные школы в России и за рубежом [1]. Многие исследователи сотрудничают с Российским Бюро наилучших доступных технологий (НДТ), координирующим создание информационно-технических справочников (ИТС) по НДТ – новых документов национальной системы стандартизации, устанавливаю-

щих требования к промышленным предприятиям для целей технологического нормирования, а также стимулирования российских предприятий к повышению ресурсной эффективности и модернизации технологических процессов [2]. Несмотря на то, что концепция НДТ известна уже более 50 лет, дискуссии об особенностях идентификации (в русскоязычных статьях – определения) наилучших доступных технологий, обязательности применения, ресурсной и экологической эффективности, вклада в формирование экономики замкнутого цикла и др. не утихают [2, 3].

О зеленой химии (или зеленой химической технологии) исследователи, руководители промышленности и представители органов власти рассуждают не меньше [4]; не оспаривается, пожалуй, только то, что зеленая химия – это разработка новых химических продуктов и процессов, направленных на исключение (или сокращение) образования и применения опасных веществ [5]. Цель данной статьи – это сравнительный анализ концепций наилучших доступных технологий и зеленой химии и оценка возможности и целесообразности сближения этих концепций.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ. УТОЧНЕНИЕ ПОНЯТИЙНОГО АППАРАТА

Химическая технология и наилучшие доступные технологии. В соответствии с классическим определением, химическая технология – наука об экономически и экологически целесообразных методах и средствах химической переработки природных и вторичных ресурсов в продукты потребления и промежуточные продукты [6]. Химическая технология изучает процессы производства в химической, нефтехимической, металлургической, целлюлозно-бумажной, пищевой, текстильной, легкой и других отраслях промышленности.

Однако в обыденном сознании химическая промышленность нередко воспринимается как причина экологических проблем, возникающих в связи с производством и потреблением продукции этой отрасли экономики. При этом именно методы химической технологии позволяют повысить ресурсную и экологическую эффективность многих отраслей промышленности. В рамках химической технологии разрабатываются принципиально новые процессы, замкнутые по материальным и энергетическим потокам производственные циклы, методы снижения эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду. Химическая технология играет ключевую роль в формировании экономики замкнутого цикла, так как именно химико-технологические процессы позволяют обеспечить переработку и возврат вторичных ресурсов в производство [1, 7, 8]. Кроме того, без химической технологии невозможна ликвидация объектов накопленного экологического вреда, которые, в ряде случаев представляют собой промышленные площадки закрытых химических, нефтехимических и целлюлозно-бумажных предприятий.

Наилучшие доступные технологии (*Best Available Techniques*) – это совокупность экономически целесообразных технологических, технических и управленческих решений, обеспечивающих высокую ресурсную и экологическую эффективность производства [9]. То есть, речь идет не только об основных технологических решениях, но и

о технике защиты окружающей среды, а также о системах экологического и энергетического менеджмента [10].

Критерии отнесения технологий к наилучшим доступным, принятые на международном уровне, включают применение малоотходного способа производства; использование менее опасных химических веществ; обеспечение высокой ресурсной (в том числе энергетической) эффективности технологических процессов; минимизацию эмиссий (выбросов в воздух, сбросов загрязняющих веществ в водные объекты и отходов); организацию замкнутых потоков; рецикл веществ, возвращение вторичных ресурсов в производство там, где это возможно; минимизацию риска аварий. Подчеркнем, что при отнесении технологии к НДТ учитывается срок, который потребуется отрасли для внедрения технологии (технического решения) с учетом технических и экономических условий [11].

В России сведения об НДТ систематизируются в документах по стандартизации – информационно-технических справочниках (ИТС), которые разрабатываются при участии ведущих научно-исследовательских и образовательных учреждений и регулярно актуализируются с тем, чтобы обеспечить правоприменение ИТС НДТ для выдачи комплексных экологических разрешений (КЭР) и уточнить количественные характеристики потребления ресурсов и образования эмиссий [2]. Отметим, что 12 из 51 ИТС НДТ напрямую описывают технологические процессы, реализованные на предприятиях различных подотраслей химической промышленности, при этом химическим технологиям уделено значительное внимание и во многих других ИТС (по целлюлозно-бумажному производству, производству редких и редкоземельных металлов, легкой промышленности, белиению и крашению текстильных изделий и др.). В России, как и за рубежом, из всего многообразия проанализированных экспертами технологических процессов выделяются наилучшие доступные и перспективные технологии и определяются их количественные характеристики.

В Российской Федерации технологические показатели выбросов и сбросов загрязняющих веществ утверждаются постановлениями Правительства или приказами Министерства природных ресурсов и экологии; достижение этих показателей (то есть, соблюдение требований НДТ) обязательно для всех крупных предприятий Российской Федерации, осуществляющих деятельность в отраслях, которые отнесены к областям применения наилучших доступных технологий и обязаны получать КЭР [2].

Зеленая химия и зеленая химическая технология. Концепции зеленой химии и НДТ имеют общую основу – принцип предотвращения загряз-

нения в его источнике или предотвращения негативного воздействия на окружающую среду (НВОС), который в 1990-е годы в различных странах и регионах был использован при подготовке принципиально новых нормативных правовых актов. Новизна их состояла в том, что приоритетное внимание впервые было привлечено к разработке технологических процессов с высокой ресурсной и экологической эффективностью; при этом средозащитная техника не потеряла своей значимости, но была названа системой “вторичных” решений или решений “на конце трубы” (“*end-of-pipe*”), необходимых в тех случаях, когда основные процессы не могут обеспечить минимизацию НВОС [11]. Принцип предотвращения загрязнения, концепции НДТ и зеленой химии присутствуют также во многих международных конвенциях и в таксономиях зеленых проектов развития промышленности [12, 13].

Итак, зеленая химия – это разработка новых химических продуктов и процессов, направленных на исключение (или сокращение) образования и применения опасных веществ. Зеленая химия требует рассмотрения всего жизненного цикла химического продукта, от разработки, производства, использования до окончательного обезвреживания или размещения [5]. Прилагательное “зеленая” можно рассматривать как синоним понятия “исключающая использование или образование опасных веществ”, “дружественная по отношению к окружающей среде и человеку”.

Предложенные еще в 1990-е годы 12 принципов зеленой химии цитируют достаточно часто [14, 15]. Отметим, что они носят несколько публицистический характер, некоторые позиции повторяют друг друга. Ключевыми принципами следует считать предотвращение образования отходов; разработку методов синтеза химических веществ, позволяющих повысить полноту использования исходных компонентов (по образному выражению создателей концепции – “экономия атомов”) и минимизировать использование и (или) образование опасных веществ; создание химических продуктов с высокой эффективностью действия и малой токсичностью, а также продуктов, разлагаемых по окончании срока их использования; повышение энергоэффективности технологических процессов и применение возобновляемых ресурсов; предотвращение загрязнения и снижение риска аварий [5].

Эксперты Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) предложили расширить концепцию зеленой химии и дали определение химии для устойчивого развития как научной концепции, направленной на повышение эффективности использования природных ресурсов для удовлетворения потребностей человека в химических продуктах и услугах. Химия

для устойчивого развития охватывает разработку, производство и использование эффективных, безопасных и более экологичных (дружественных по отношению к окружающей среде) химических продуктов и процессов [16]. Отметим, что в обеих концепциях речь идет скорее о разработке и внедрении технологических решений и способов обращения с химическими веществами (продуктами, их содержащими), чем о химии – науке о веществах и законах превращений веществ.

Таким образом, сравнительный анализ концепций позволяет выдвинуть предположение о том, что принципы зеленой химии и химии для устойчивого развития следует рассматривать как детализацию принципов НДТ применительно к химической технологии с одновременным распространением требований повышения ресурсной и экологической эффективности на весь жизненный цикл химических продуктов. Но внимание зеленой химии сосредоточено на разработке новых продуктов и процессов (“*emerging*” в соответствии с международной терминологией или перспективных согласно терминологии ИТС НДТ), в то время как наилучшие доступные технологии должны быть технически и экономически доступными в настоящее время, готовыми для практического внедрения в промышленности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение наилучших доступных технологий для связанных между собой отраслей промышленности. Наилучшие доступные технологии определяются для областей применения НДТ техническими рабочими группами (ТРГ), в состав которых входят исследователи, практики, представители органов власти и общественных организаций. Это международно принятый подход. Различные ТРГ функционируют независимо друг от друга, хотя многие эксперты входят в состав нескольких ТРГ [11].

Рассмотрим порядок определения отраслевых НДТ. Эксперты проводят сравнительный анализ (бенчмаркинг) показателей ресурсной и экологической эффективности, достигнутых промышленными предприятиями, учитывают критерии, описанные в предыдущем разделе, и устанавливают технологические показатели НДТ таким образом, чтобы стимулировать поэтапную модернизацию отрасли [17]. В России работу ТРГ координирует Бюро НДТ, которое формирует проект ИТС и выносит его (как и предложенные значения технологических показателей) на публичное обсуждение [2, 11].

В Индии система регулирования на основе принципа предотвращения загрязнения включает имеющие обязательную юридическую силу нормативы эмиссий для каждой отрасли промышлен-

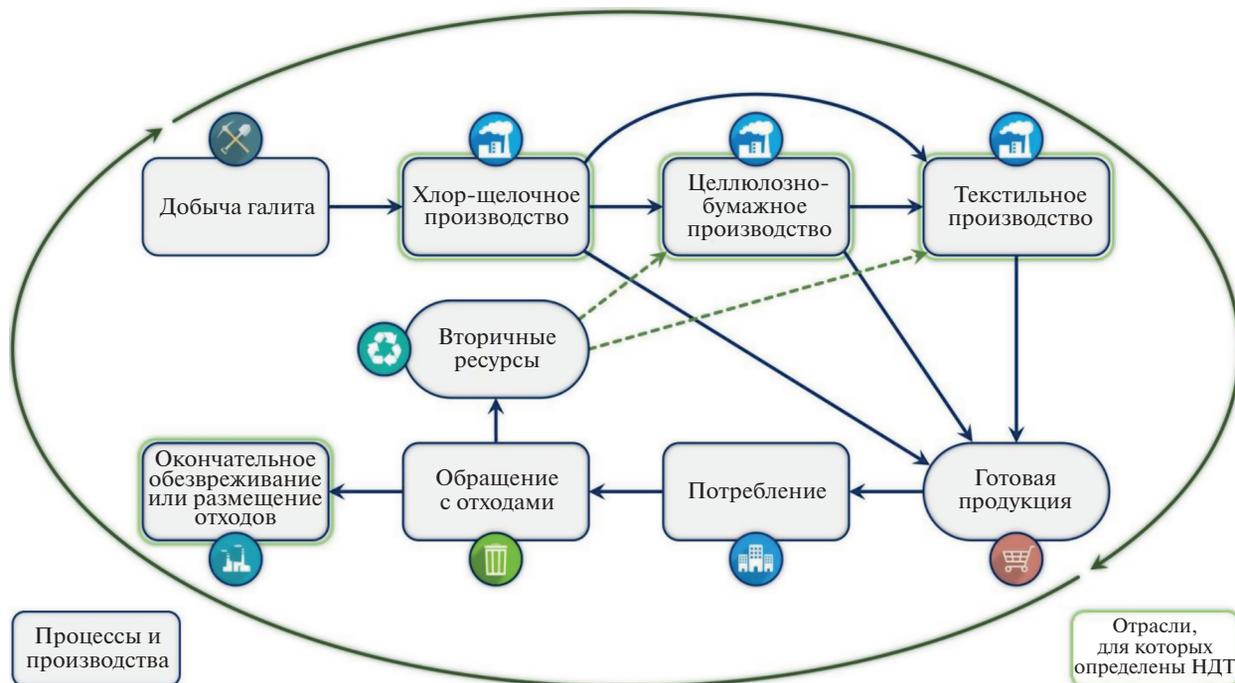


Рис. 1. Определение наилучших доступных технологий для связанных между собой областей применения наилучших доступных технологий.

ленности, оказывающей значительное воздействие на окружающую среду. Требования таких отраслевых норм должны достигаться с помощью решений, систематизированных в отраслевых руководствах, разработанных для многих подотраслей химической промышленности (включая производство хлора и щелочей), а также для целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности [11].

Если принять во внимание принципы зеленой химии, то при определении НДТ следует учитывать, какое сырье используется для производства целевого продукта, применялись ли при добыче сырья или его обогащении опасные вещества, а также оценивать возможности использования возобновляемых или вторичных ресурсов (рис. 1).

Например, анализируя целлюлозно-бумажное производство и определяя НДТ для стадии отбеливания целлюлозы [18], следует задаться вопросом, каким способом был получен хлор, используемый для отбеливания. Если проводится отбеливание гипохлоритом натрия, то в большинстве случаев NaOCl получают химическим методом, который заключается во взаимодействии газообразного хлора с гидроксидом натрия.

Таким образом, ориентируясь на принципы зеленой химии, при определении НДТ для целлюлозно-бумажной промышленности следует принимать во внимание, применялся ли электрохимический метод производства хлора и щелочей с ртутным катодом в цепочке технологических процессов, предшествующих процессу отбеливания

целлюлозы. Прецеденты есть: так, в международных справочниках и в российском ИТС 38-2017 к НДТ отнесен переход к использованию низкотемпературного топлива при производстве энергии для минимизации выбросов в воздух диоксида серы [19]. Но это реализация принципа предотвращения загрязнения, в то время как учет “происхождения” применяемых в целлюлозно-бумажной или текстильной промышленности хлора и щелочей может создать условия для реализации принципа отказа от вовлечения опасных веществ в производственные циклы.

В Российской Федерации более трети гидроксида натрия производится ртутным способом, хотя постепенно возрастает доля предприятий, применяющих мембранный способ [20]. При этом в ряде международных справочников указано, что ртутный способ производства хлора и щелочей ни при каких условиях не может быть отнесен к НДТ, а в соответствии с Минаматской конвенцией о ртути, ее использование для этого производства должно быть прекращено в 2025 г. [12, 21]. Однако в Минаматской конвенции не установлены четкие требования к мероприятиям по ликвидации ртутного загрязнения в тех местах, где в течение многих лет функционировали предприятия, применявшие ртутный способ производства. В России некоторые промышленные площадки закрытых в 2000-е годы химических предприятий стали объектами накопленного экологического вреда, которые ликвидируются в настоящее время

мя в рамках выполнения федерального проекта “Чистая страна” [22]. Правительством также принято решение о том, что в 2022–2023 гг. должен быть разработан специальный ИТС 53 “Ликвидация объектов накопленного экологического вреда”. Таким образом, отказ от ртутного способа производства хлора и щелочей и внесение соответствующего положения в ИТС НДТ позволит предотвратить загрязнение окружающей среды, обусловленное функционированием ныне действующих предприятий, а также будет способствовать снижению риска аккумуляции соединений ртути в гидробионтах и консервативных средах (донных отложениях, почвах, грунтах) и образования объектов накопленного экологического вреда.

Наилучшие доступные технологии, экологические декларации и маркетинг зеленой продукции. Продолжая цепочку взаимосвязанных отраслей промышленности и ИТС НДТ (рис. 1), можно рассмотреть производство вискозного волокна. Это многостадийный процесс, в начале которого целлюлозу древесины хвойных пород обрабатывают концентрированным раствором щелочи (стадия мерсеризации). Поэтому для обоснования маркетингового по сути заявления об экологичности вискозного волокна, следует провести анализ жизненного цикла.

В соответствии с положениями международного стандарта ISO 14044, оценка жизненного цикла распространяется на экологические аспекты и потенциальные воздействия на окружающую среду на всех этапах жизненного цикла продукции от приобретения сырья, производства и использования продукции до переработки по окончании ее срока службы, рециклинга и, наконец, окончательного обезвреживания или размещения (цикл “от колыбели до могилы”, “*from cradle to grave*”) [23]. То есть, для подготовки обоснованного заявления (экологической декларации) производители вискозного волокна и продукции из него должны учитывать особенности получения гидроксида натрия, используемого на стадии мерсеризации, а также сероуглерода, в котором растворяют суспензию целлюлозы с образованием ксантогената целлюлозы. Далее ксантогенат целлюлозы выдерживают в растворе гидроксида натрия до формирования вискозного вещества. Таким образом, процесс получения вискозы связан с обращением высокотоксичных веществ 2-го класса опасности.

Это не означает, однако, что “происхождение” гидроксида натрия необходимо детально обсуждать в разделе ИТС 39-2017 [24], содержащем описание технологического процесса мерсеризации волокна; достаточно уделить внимание принципу сокращения вовлечения в производственные циклы опасных веществ. Так, известно, что уже в

настоящее время используются технологии, позволяющие переработать древесную целлюлозу в производстве лиоцелла путем прямого растворения ее в растворителе – N-метилморфолин-N-оксиде (умеренно опасное вещество), который практически полностью регенерируется и не образует вредных продуктов распада.

В то же время, для продукции отраслей промышленности, отнесенных к областям применения НДТ, необходимо учитывать соответствие требованиям наилучших доступных технологий в качестве минимального, начального при подготовке экологической декларации или иных документов, направленных на продвижение этой продукции как зеленой, отличающейся от аналогичной большей ресурсной эффективностью производства и меньшим негативным воздействием на окружающую среду. На рис. 2 показано, что 6 из 12 принципов зеленой химии полностью реализуются в концепции НДТ. Этот вывод справедлив для всех областей применения НДТ и не нуждается в отраслевой привязке. Более того, “экономия атомов” или разработка методов синтеза химических веществ, позволяющих повысить полноту использования исходных компонентов, есть не что иное как повышение ресурсной эффективности технологических процессов. Остальные принципы также получают все большее распространение при разработке новых (перспективных) процессов и их применении на предприятиях многих стран мира.

Подчеркнем еще раз, что наилучшие доступные технологии должны быть технически и экономически доступными, готовыми для внедрения в промышленности. При актуализации справочников ТРГ внимательно анализируют описания перспективных технологий и придают им статус НДТ, если с момента опубликования ИТС собраны свидетельства практического применения и экономической целесообразности этих технологий.

В Российской Федерации с 2019 г. крупные предприятия ключевых отраслей промышленности обязаны получать комплексные экологические разрешения и достигать уровень экологической эффективности, установленный технологическими показателями НДТ [2]. Тем не менее, некоторые компании распространяют информацию об экологичности продукции, социально-экологической ответственности бизнеса (*Environmental Social Governance, ESG*), используя такие термины, как “инновационные зеленые технологии”, “зеленые решения”, “органические продукты” [25], и одновременно заявляют о чрезмерной жесткости требований НДТ и невозможности соответствия им. Это случаи зеленого камуфляжа (или гринвошинга). Так, в рейтинге *CDP (Carbon Disclosure Project)* достаточно высокие позиции занимают некоторые российские предприятия химиче-



Рис. 2. Взаимосвязь концепций наилучших доступных технологий и зеленой химии.

ской и целлюлозно-бумажной промышленности, вынужденные разрабатывать программы повышения экологической эффективности (ППЭЭ) для достижения отраслевых требований НДТ в течение 7 лет. ППЭЭ – инструмент эколого-технологической модернизации и повышения ресурсной эффективности производства, и в реализацию таких программ инвестируются значительные средства. Но говорить о соответствии требованиям НДТ и уж тем более о достижении исключительных экологических результатов и выпуске зеленой продукции можно только по завершении реализации ППЭЭ.

Распространение практики экспертной оценки соответствия НДТ и развитие системы зеленого финансирования позволяет надеяться, что экологический маркетинг в России будет постепенно становиться наукой и искусством привлечения и удержания потребителей посредством создания новой, ресурсо- и экологически эффективной ценности и распространения обоснованной информации о ней (позиция сформулирована на основе определения маркетинга, данного Ф. Котлером [26]).

В 2021 г. российские исследователи предложили комплексный критерий оценки зеленых проектов [13, 27]:

$$K = K_1 \wedge K_2 \wedge K_3,$$

где K_1 – соответствие проекта приоритетным направлениям (областям применения НДТ) и достижение показателей экологической эффектив-

ности (технологических показателей); K_2 – достижение показателей ресурсной (в том числе энергетической) эффективности, установленным в ИТС НДТ; K_3 – свидетельства выполнения дополнительных требований (например, обусловленных международными обязательствами) и достижения существенного положительного экологического эффекта от реализации проекта.

Комплексный критерий K представляет собой предикат, который принимает истинное значение только в том случае, когда соблюдаются условия всех трех подкритериев – K_1 , K_2 и K_3 [13, 27]. Соответствие проекта критериям определяется путем экспертного оценивания с привлечением членов созданного в России в 2015 г. экспертного сообщества в области НДТ.

Указанный критерий был использован при разработке российской таксономии проектов устойчивого (в том числе зеленого) развития [28]. Представляется, что учет принципов зеленой химии, например, отказ вовлечения опасных веществ в технологические процессы следует отнести к категории свидетельств выполнения дополнительных требований (K_3). Тогда проекты внедрения отбелки целлюлозы гипохлоритом, позволяющие сократить образование хлорорганических соединений и накопление их в донных отложениях водных объектов, принимающих очищенные сточные воды целлюлозно-бумажных комбинатов, можно будет рассматривать как зеленые. Один из таких проектов реализуется в насто-

ящее время в Сибирском федеральном округе. В настоящее время обсуждаются направления гармонизации подходов государств-членов БРИКС к созданию таксономий зеленых проектов с тем, чтобы учесть особенности ресурсного потенциала этих государств, национальные цели и приоритеты развития, а также возможности укрепления сотрудничества в научно-технической сфере.

Предложение учитывать принципы зеленой химии при определении НДТ и усиливать связи между различными ИТС согласуется также с международной тенденцией распространения концепции наилучших доступных технологий на всю цепочку создания стоимости. Такие подходы обсуждаются в настоящее время в рамках проекта ОЭСР, активное участие в котором принимают эксперты, представляющие десятки стран мира [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты сравнительного анализа концепций наилучших доступных технологий и зеленой химии позволяют сделать вывод о том, что они основаны на едином принципе предотвращения загрязнения окружающей среды. Обе концепции последовательно развиваются: формируются новые критерии отнесения технологий к НДТ или к перспективным решениям, уточняются формулировки принципов зеленой химии. Материалы ситуационного исследования, выполненного для взаимосвязанных производств хлора и щелочей, целлюлозно-бумажной и текстильной продукции, свидетельствуют о том, что принципы зеленой химии целесообразно рассматривать как детализацию принципов НДТ применительно к химической технологии с одновременным распространением требований повышения ресурсной и экологической эффективности на весь жизненный цикл химических продуктов. При этом, в соответствии с российскими и международными требованиями, наилучшие доступные технологии должны быть технически и экономически доступными, готовыми для практического внедрения в промышленности, в то время как внимание зеленой химии сосредоточено прежде всего на новых разработках и, тем самым, на создании перспективных технологий.

Последовательное сближение концепций НДТ и зеленой химии создаст условия для формирования зеленой химической технологии как области научного знания, а также и для развития социально-экологической ответственности предприятий. Обязательное соответствие требованиям наилучших доступных технологий как ключевой критерий оценки жизненного цикла продукции, экспертной оценки зеленых проектов и обоснования позиций экологического маркетинга позволит предотвратить распространение необоснованной информации при продвижении на

рынок продукции различных отраслей промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I., Belyakov A.V., Butusov O.B., Garabadzhiu A.V., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // *Mendelev Comm.* 2021. V. 31. P. 593.
2. Skobelev D. Building the infrastructure for transforming Russian industry towards better resource efficiency and environmental performance // *Procedia Env. Sci. Eng. & Man.* 2021. V. 8. № 2. P. 483.
3. Huybrechts D., Derden A., Van den Abeele L., Vander S., Smets B. Best available techniques and the value chain perspective // *J. Cl. Prod.* 2018. V. 174. P. 847.
4. Lempert R.J., Norling P., Pernin C.G., Resetar S.A., Mahnovski S. Next generation environmental technologies: benefits and barriers. Santa Monica, CA: RAND Corporation, 2003. URL: https://www.rand.org/pubs/monograph_reports/MR1682.html.
5. Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press, 1998.
6. Кулов Н.Н., Куменов А.М. Химическая технология // *Химическая энциклопедия*. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 467.
7. Gulyaev Y.V., Belgorodskii V.S., Kosheleva M.K. Review of Papers Presented at the “Second International Kosygin Readings: Energy- and Resource-Efficient Environmentally Safe Technologies and Equipment,” an International Scientific and Technical Symposium Celebrating the 100th Anniversary of the Kosygin State University of Russia // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 3. P. 522. [Гуляев Ю.В., Белгородский В.С., Кошелева М.К. Обзор материалов симпозиума “Вторые международные Косыгинские чтения “Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование”, приуроченные к 100-летию РГУ им. А. Н. Косыгина” // *Теорет. основы хим. технологии*. 2020. Т. 54. № 3. С. 522.].
8. Кошелева М.К., Белгородский В.С., Кулов Н.Н. Аналитический обзор материалов международного научно-технического симпозиума “Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского // *Теорет. основы хим. технологии*. 2022. Т. 56(3). С. 267.
9. Almgren R., Skobelev D. Evolution of Technology and Technology Governance // *J. Open Innovation: Technology, Market, and Complexity*. 2020. V. 6. № 2. P. 22.
10. Tikhonova I., Guseva T., Averochkin E., Shchelchikov K. Best Available Techniques and Best Environmental Management Practices: Collaboration Between Industries and Regions // *Procedia Env. Sci., Eng., Man.* 2021. V. 8. № 2. P. 495.
11. Best Available Techniques (BAT) for Preventing and Controlling Industrial Pollution. Activity 2: Approaches to Establishing Best Available Techniques Around

- the World. Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD, 2018. URL: <https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/approaches-to-establishing-best-available-techniques-around-the-world.pdf>.
12. Скобелев Д.О., Микаэльссон О., Бхимани Ш. Наилучшие доступные технологии в условиях международных соглашений // Вестник Евразийской науки. 2020. № 5. URL: <https://esj.today/PDF/20ECVN520.pdf>. <https://doi.org/10.15862/20ECVN520>.
 13. Скобелев Д.О., Волосатова А.А., Гусева Т.В., Панова С.В. Применение концепции наилучших доступных технологий в различных системах зеленого финансирования: международный опыт и перспективы использования в государствах-членах Евразийского экономического союза // Вестник Евразийской науки. 2022. Т. 14. № 2. URL: <https://esj.today/PDF/36ECVN222.pdf>.
 14. Мирошник А.А., Филаткин П.В. Оценка направлений развития технического регулирования Евразийского экономического союза при формировании требований к безопасному обращению химической продукции с учетом принципов зеленой и устойчивой химии // Вестник Евразийской науки. 2022. Т. 14. № 3. URL: <https://esj.today/PDF/55ECVN322.pdf>.
 15. Baron M. Towards a Greener Pharmacy by More Eco Design // Waste and Biomass Valorization. 2012. № 3(4). P. 395. DOI: S2CID 109584470. <https://doi.org/10.1007/s12649-012-9146-2>
 16. The Role of Government Policy in Supporting the Adoption of Green / Sustainable Chemistry Innovations. OECD, 2012. URL: [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2012\)3&doclanguage=en](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2012)3&doclanguage=en).
 17. Мешалкин В.П., Шинкевич А.И., Малышева Т.В., Щелчков К.А., Рудомазин В.В. Методика выбора экологически устойчивых промышленных зон Татарстана для развития обрабатывающих производств // Экология и пром-ть России. 2022. Т. 24. № 4. С. 30.
 18. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 1-2015 “Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона”. Бюро НТД. Москва. 2015.
 19. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 38-2017 “Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии”. Бюро НТД. Москва. 2017.
 20. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 19-2020 “Производство твердых и других неорганических химических веществ”. Бюро НТД. Москва. 2020.
 21. Minamata Convention on Mercury. URL: <https://www.mercuryconvention.org/en>.
 22. Nikitina E., Makarova A., Meshalkin V., Chelnokov V., Matasov A., Avdeenkova T. Integrated Chemo-phytoecological Process for the Treatment of Polymetal Contamination in Landfill Sites and the Consequent Soil Recovery // Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers. Part B. 2021. № 152. P. 719.
 23. ISO 14044:2006. Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines.
 24. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 39-2017 “Производство текстильных изделий (промывка, отбеливание, мерсеризация, крашение текстильных волокон, отбеливание, крашение текстильной продукции)”. Бюро НТД. Москва. 2017.
 25. Захарова Т.В., Краковецкая И.В. Экологический маркетинг: помощь рынку, зеленая реклама и другие инструменты продвижения технологических инноваций в университетских городах мира и России // Вестник Томского гос. ун-та. Экономика. 2018. № 42. С. 231.
 26. Kotler Ph. Marketing Insights from A to Z. John Willey & Sons, 2003.
 27. Скобелев Д.О., Волосатова А.А. Разработка научно обоснования системы критериев зеленого финансирования проектов, направленных на технологическое обновление российской промышленности // Экон. уст. развития. 2021. № 1(45). С. 181.
 28. Постановление Правительства Российской Федерации от 21.09.2021 г. № 1587 “Об утверждении критериев проектов устойчивого (в том числе зеленого) развития в Российской Федерации и требований к системе верификации проектов устойчивого (в том числе зеленого) развития в Российской Федерации”.
 29. Best Available Techniques (BAT) for Preventing and Controlling Industrial Pollution. Activity 5: Value Chain Approaches to Determining BAT for Industrial Installations. Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD. 2022. URL: <https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/value-chain-approaches-to-determining-best-available-techniques-industrial-installations.pdf>.

УДК 665.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО РУДНОГО ФОСФАТНОГО МАТЕРИАЛА С РЕАГИРУЮЩИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ КАРБОНАТОВ

© 2022 г. В. П. Мешалкин^a, В. И. Бобков^{b, *}, М. И. Дли^b,
В. А. Орехов^b, А. В. Гарабаджиу^c

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

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

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

*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 03.07.2022 г.

В представляемой работе предложена комбинированная модель теплопроводности, позволяющая рассчитывать коэффициент теплопроводности слабокарбонатных фосфоросодержащих рудных пород, учитывающая структурные особенности фосфоритов. Для расчета теплопроводности карбонатных фосфоритов предложена структурная модель композиционного материала с реагирующими включениями. Используя комбинацию разработанных моделей и определенные в работе теплофизические свойства основных породообразующих минералов, позволяет рассчитывать коэффициент теплопроводности широкого класса фосфатных руд, включая температурную зону термических превращений в исследуемом материале. Для расчета истинной теплоемкости фосфоритов применена аддитивная модель. Проведено сопоставление результатов расчетов по моделям с натурными экспериментами.

DOI: 10.31857/S0040357122060112

ВВЕДЕНИЕ

Фосфоросодержащие руды и породы имеют сложный и неоднородный полиминеральный состав [1]. Породообразующие минералы при нагревании претерпевают физико-химические превращения, вступают во взаимные реакции, что приводит к изменению состава и структуры материалов [2].

В результате тепловых эффектов реакций и связанных с реакцией структурных изменений, теплофизические характеристики приобретают сложный динамический температурно-временной и температурно-концентрационный характер зависимости [3]. В связи с этим, очевидно, что исследование теплопроводности фосфоритов и фосфатно-кремнистых разностей должны проводиться с учетом происходящих в них термически активируемых процессах [4].

ПРИМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ К ФОСФОРИТАМ

Исследования минералогического состава фосфоритов и фосфатно-кремнистых разностей

показывают, что основную массу этих пород составляют следующие минералы: фторкарбонат-патит $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{24}\text{F}_2$ доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кальцит CaCO_3 , кварц и халцедон SiO_2 и минеральные примеси. По структурно-минералогической классификации можно выделить следующие основные типы фосфоритов: неяснозернистые, зернистые, оолитовозернистые, зернисто-псаммитовые. Зерна фосфоритов могут быть представлены чистыми минералами кварца, халцедона, обломками кремнистых пород, карбонатами, гидроокислами железа и фосфатным веществом [5]. Часто наблюдаются смешанные кремнисто-фосфатные и карбонатно-фосфатные зерна. Оолиты округлой формы представлены фосфатом простой и сложной структуры [6]. Иногда встречаются обломки оолитов. Весь этот зернистый материал сцементирован фосфатным, карбонатным или кремнистым цементом, реже встречаются их сочетания [7]. Учитывая, что большинство фосфатных руд представляют собой включения фосфата, карбоната, кремнезема и минеральных примесей в цементирующем материале в различных пропорциях, то появляется

возможность расчета коэффициента теплопроводности на основе известных структурных моделей [8]. Основной компонентой, определяющей структуру модели расчета коэффициента теплопроводности фосфоритов, является фосфат, представленный оолитами окатанной формы размером 0.05–0.5 мм. При анализе шлифов фосфоритов основных промышленных типов руд при различном содержании P_2O_5 можно выделить следующие типы структуры:

- матричная структура с изолированными включениями фосфата;
- переходная структура от матричной к взаимопроникающей;
- взаимопроникающая инвариантная структура;
- матричная структура с изолированными включениями карбонатов и кремнезема;

К первой структуре относятся фосфатизированные кремни и доломиты с небольшим содержанием 5–12% фосфатного вещества, бедные фосфоритные, кремнисто-карбонатные, пелитоморфно-кремнистые, забалансовые и метаморфизованные руды с содержанием P_2O_5 20%, что соответствует 50% фосфатного вещества [9].

Замечено, что увеличение объемной доли фосфата до 50% не приводит к заметному точечному контактированию оолитов между собой [10]. Фосфатное вещество представлено оолитами или частицами эллипсоидальной формы, характеризующиеся концентрически зональным строением. Размеры оолитов от 0.04 до 0.3 мм. Основная масса оолитов простого строения [11]. Оолиты фосфорита заключены в цементирующем материале и не соприкасаются друг с другом (базальный тип цемента). Редко встречаются участки с цементом, выполнения пор между соприкасающимися зернами [12]. Цемент в основном сложен карбонатной массой от мелкозернистой до криптокристаллической структуры. Зерна карбоната изометричной, вытянутой формы с размерами от 0.001 до 0.2 мм.

Теплопроводность таких фосфоритов можно рассчитать по модели трехкомпонентной смеси с замкнутыми включениями:

$$\lambda = \lambda_1 \left(\frac{m_2}{1 - m_1} \left[1 - \frac{1 - m_1}{(1 - v_{12})^{-1} - m_1/3} \right] + \frac{m_3}{1 - m_1} \left[1 - \frac{1 - m_1}{(1 - v_{13})^{-1} - m_1/3} \right] \right), \quad (1)$$

где: $v_{12} = \lambda_2/\lambda_1$, $v_{13} = \lambda_3/\lambda_1$, λ_1 – коэффициент теплопроводности цемента, λ_2 и λ_3 – коэффициенты теплопроводности включений, m_1 – объемная концентрация цемента, m_2 и m_3 – объемные концентрации включений.

Дальнейшее увеличение объемной доли оолитов в фосфорите до 60% приводит к точечному контактированию включений с последующим смыканием изолированных объемов, при этом структура в целом приближается к структуре с взаимопроникающими компонентами. Такую систему можно отнести к переходной, которой соответствуют карбонатно-кремнистые и частично высококачественные фосфориты [13].

Структура с взаимопроникающими компонентами является инвариантной по отношению к свойствам компонент и для ориентировочных расчетов можно принять соответствующие данной структуре значения объемной доли фосфата, равные 70% (P_2O_5 29%).

В фосфоритах с большей концентрацией фосфата наблюдается появление фосфатцемента и плотное слияние оолитов фосфатного, вещества. Одновременно с этим нарушается непрерывность доминировавшей ранее компоненты (цемента) и происходит переход структуры от взаимопроникающих компонент к изолированным включениям, и смена доминирующей компоненты [14]. К данному типу структуры относятся почти все высококачественные фосфориты с содержанием фосфата 73.8% ($P_2O_5 > 30\%$). Структура фосфорита оолитовая. Порода представлена плотно прилегающими друг к другу оолитами зонально-концентрического строения, где чередуются зерна халцедона с фосфатным веществом. Размер оолитов в среднем около 0.2 мм. Цемент породы – аморфный фосфат. Карбонаты наблюдаются в цементе пор и контактовом цементе (в пунктах соприкосновения зерен). В качестве терригенных примесей присутствуют угловатые зерна кварца размером 0.08–0.2 мм. Кварц представлен в основном обломками монокристаллов, реже обломками поликристаллических образований. По трещинкам породы развиты минералы железа. Коэффициент теплопроводности этих фосфоритов можно рассчитать по модели трехкомпонентной смеси, в которой цементом служит фосфатное вещество.

Данные математические модели теплопроводности могут быть применены в любом температурном интервале, где сохраняется неизменной структура самого материала и известны коэффициенты теплопроводности составляющих компонент. К таким материалам можно отнести фосфатизированные кремни, кремнистые, высококачественные и мономинеральные фосфориты.

Однако описать изменения коэффициента теплопроводности от температуры высококарбонатных фосфоритных руд из-за наличия эндотермических реакций диссоциации доломита по приведенным моделям не удастся. Это связано с изменением структуры реагирующего материала и соотношения компонент, а следовательно и его,

теплопроводности от кинетических параметров реакции декарбонизации

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С РЕАГИРУЮЩИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Включения реагирующей компоненты фосфоритов представляют собой крупно- или среднекристаллические зерна карбоната размером от 0.001 до 0.2 мм, которые в процессе реакции термомодеструкции образуют новые вещества: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{CO}_2$, которые в свою очередь вступают в твердофазные реакции с образованием ортосиликатов кальция и магния.

Различными методами [15] было показано, что для разложения отдельных частиц карбонатов применимо топохимическое представление о сокрощающейся оболочке.

Как показывают исследования [16] процесс диссоциации карбонатов протекает преимущественно на границе раздела фаз, с появлением в этих местах новой фазы. Развитие процесса может осуществляться как за счет роста старых зародышей, так и путем образования новых. Причем условием возникновения зародышей новой фазы в толще материала является значительное отклонение от состояния равновесия [17].

Модель реагирующего зерна может быть представлена исходным непрореагировавшим материалом (доломитом), заключенным в оболочку продуктов реакции – порошкообразную смесь окислов CaO и MgO или ортосиликатов кальция и магния в кремнисто-карбонатных рудах. Объемное соотношение этих двух фаз будет изменяться в процессе декарбонизации и определяться степенью прокалки фосфорита:

$$m_c = \frac{(1 - \alpha)/\rho_c}{(1 - \alpha)/\rho_c + \alpha/\rho_{об}} = \left(1 + \frac{\alpha}{1 - \alpha} \frac{\rho_c}{\rho_{об}}\right)^{-1},$$

где: m_c – объемная доля непрореагировавшего карбоната (сырого материала); ρ_c и $\rho_{об}$ – удельная плотность сырого и обожженного материала; α – степень декарбонизации фосфорита.

При этом масса реагирующего материала будет представлять собой матричную структуру изолированных включений непрореагировавшего материала в цементе, состоящем из продуктов реакции. Теплопроводность такой системы можно определить по известному соотношению:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{об}} = 1 - \frac{m_c}{1/(1 - \nu) - (1 - m_c)/3}, \quad \nu = \frac{\lambda_c}{\lambda_{об}}, \quad (2)$$

где: λ – коэффициент теплопроводности системы; $\lambda_{об}$ – коэффициент теплопроводности обо-

жженного материала (цемента); λ_c – коэффициент теплопроводности сырого материала (включений).

Используя метод расчета многокомпонентной системы путем последовательного сведения к двухкомпонентной можно рассчитать коэффициент теплопроводности композиционного материала с реагирующими включениями.

Таким образом, для описания теплопроводности фосфатного сырья различных месторождений необходимо знать температурную зависимость теплопроводности отдельных компонент, химический или минералогический состав и кинетические параметры гетерогенной реакции диссоциации карбонатов для данного типа фосфорита.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОСНОВНЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ФОСФОРИТОВ

Для корректного описания теплопроводности фосфоритов на основе существующих моделей следует предварительно определить теплопроводность входящих в них компонент. Это можно осуществить обработкой экспериментальных значений теплопроводности и плотности методом наименьших квадратов с использованием вида функции для выбранной модели.

В данной работе использован именно такой подход, когда для плотности образцов использовалась зависимость: $\rho = \sum_i m_i \rho_i$ где: m_i – объемная доля i – того компонента; ρ_i – плотность i – того компонента.

Для расчета коэффициента теплопроводности фосфоритов необходимо знать объемные доли основных компонент. Для этого необходимо определить удельные плотности минералов, составляющих фосфориты.

Зависимость плотности образцов от содержания P_2O_5 носит явный характер для карбонатных, карбонатно-кремнистых и высококачественных фосфоритов, асимптотически приближаясь к значению плотности, равному 3.1 г/см для субмономинерального фосфорита.

Наименьшую плотность имеют фосфатизированные сланцы. Их плотность лежит в интервале от 2.4 до 2.70 г/см³ при значениях от 0 до 10%. Это объясняется различной порозностью образцов. Отдельно выделяются карбонатные породы (доломиты) и высококарбонатные фосфориты. Их плотность лежит в интервале 2.75–2.85 г/см³ при содержании в них P_2O_5 до 15%. Для других видов фосфоритов плотности определились следующим образом:

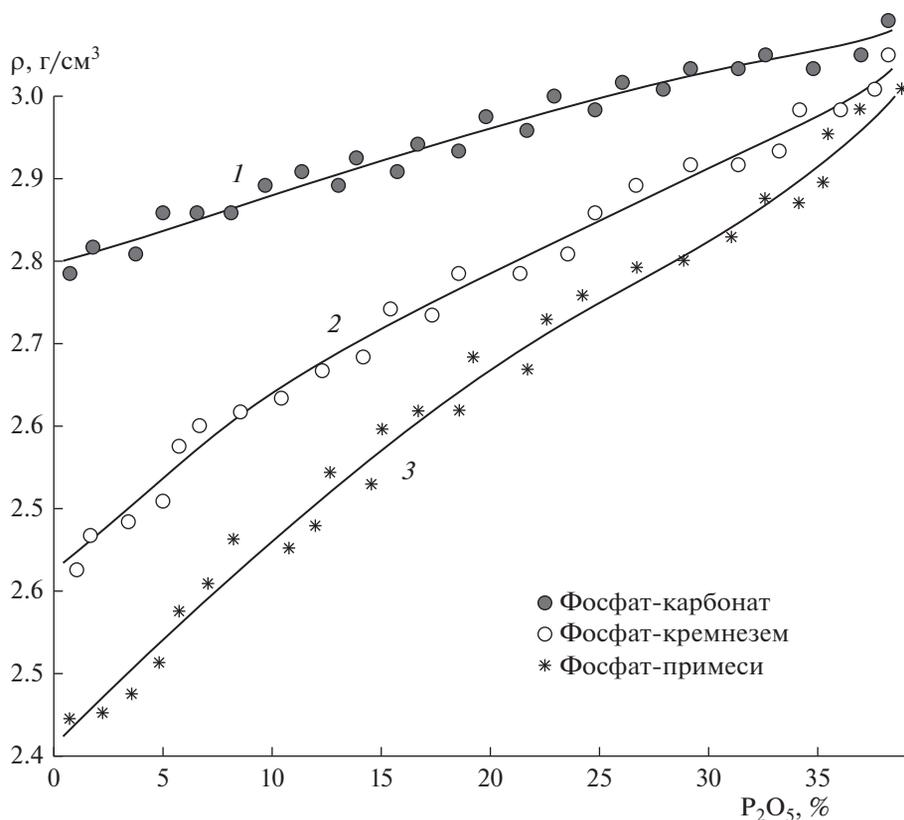


Рис. 1. Зависимость плотности образцов от содержания фосфата.

– карбонатные фосфориты с $P_2O_5 = 18–25\%$ $\rho = 2.75–2.92 \text{ г/см}^3$;

– карбонатно-кремнистые высококачественные с $P_2O_5 = 25–30\%$ $\rho = 2.9–3.01 \text{ г/см}^3$;

– высококачественные до субмономеральные с $P_2O_5 = 30–35\%$ $\rho = 2.96–3.1 \text{ г/см}^3$.

Из данной зависимости можно определить плотности минералов или основных компонент, составляющих фосфориты. Так плотность фосфатного вещества оолитов и цемента равна 3 г/см^3 ; плотность карбонатов (доломит кальцит) лежит в интервале $2.8–2.85 \text{ г/см}^3$; плотность кремнезема равна $2.5–2.6 \text{ г/см}^3$, что согласуется с литературными данными [18–20].

Следовательно, зная точные значения плотности фосфоритов, можно выделить руды наиболее богатые фосфатным веществом.

На рис. 1 показаны расчетные значения плотности двухкомпонентных систем и результаты натуральных экспериментов: 1 – фосфат-карбонат; 2 – фосфат-кремнезем; 3 – фосфат-примеси. Смещение экспериментальных значений плотности по-видимому обусловлено разностью порозности образцов.

Характерная зависимость плотности фосфоритов от содержания фосфата позволяет предпо-

ложить о существовании аналогичных корреляций и других свойств фосфоритов. В частности, проведенное в данной работе обобщение по теплопроводности методом наименьших квадратов показало, что зависимость от минерального состава весьма существенна [21].

На рис. 2 представлены экспериментальные значения коэффициентов теплопроводности фосфоритов (1) и фосфатизированных сланцев (2), при $T = 373 \text{ К}$, т.е. в просушенном состоянии, в зависимости от процентного содержания P_2O_5 . Можно отметить, что с увеличением содержания фосфатного вещества в образце, теплопроводность фосфоритов снижается. Наименьшую теплопроводность имеют высококачественные фосфориты. Наибольшие значения ($\lambda \sim 6.5 \text{ Вт/м К}$) имеют фосфатизированные кремни.

Высококарбонатные породы (фосфатизированный доломит) имеют коэффициент теплопроводности в районе 4.0 Вт/м К , а доломит – 4.5 Вт/м К . Для проведения расчетов по структурным моделям предварительно были определены значения коэффициентов теплопроводности отдельных компонент, в качестве которых были приняты, как указано выше, фосфат, карбонаты, кремнезем и примеси, и модель выбиралась согласно описанным выше положениям. Определение

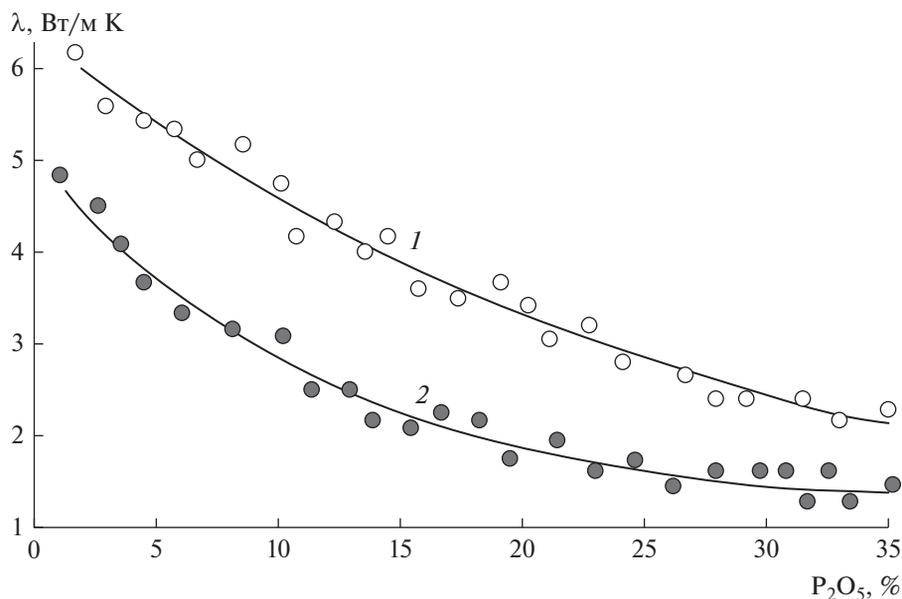


Рис. 2. Зависимость коэффициентов теплопроводности λ , Вт/м К фосфорных руд от содержания фосфата.

теплопроводности составляющих проведено методом наименьших квадратов (нелинейный случай). В качестве определяющей выборки экспериментальных значений теплопроводности фосфоритов выбирались значения, полученные во всем диапазоне минералогического состава фосфоритов.

Таким образом, были получены коэффициенты теплопроводности фосфатного вещества, кремнезема, сырого и прореагировавшего карбоната.

Получить стройную зависимость изменения коэффициента теплопроводности примесей от температуры не удалось, это по-видимому связано со значительным различием состава примесей в отобранных для расчетов фосфоритов и их незначительным объемным содержанием. В таком случае расчет проводился для трех компонент, результаты которых представлены на рис. 3.

Температурные зависимости теплопроводности компонент достаточно хорошо описываются полиномами второй степени:

для фосфатного вещества $\lambda = 12.6 - 1.75 \times 10^{-2}T + 0.95 \times 10^{-5}T^2$ Вт/м К;

для кремнистой составляющей $2.82 - 0.3 \times 10^{-2}T + 0.14 \times 10^{-5}T^2$ Вт/м·К;

для непрореагировавшей карбонатной компоненты $7.58 - 1.08 \times 10^{-2}T + 0.49 \times 10^{-5}T^2$ Вт/м К;

для прореагировавших карбонатов $1.52 - 0.13 \times 10^{-2}T + 0.48 \times 10^{-6}T^2$ Вт/м К;

Так как карбонаты фосфоритов вступают в реакцию декарбонизации, начиная с температуры 850–900 К, то получить экспериментально значения теплопроводности непрореагировавшей компоненты в зоне реакции весьма сложно [22]. Для

расчетов теплопроводности фосфоритов в зоне реакции использовались экстраполированные значения коэффициента теплопроводности непрореагировавших карбонатов.

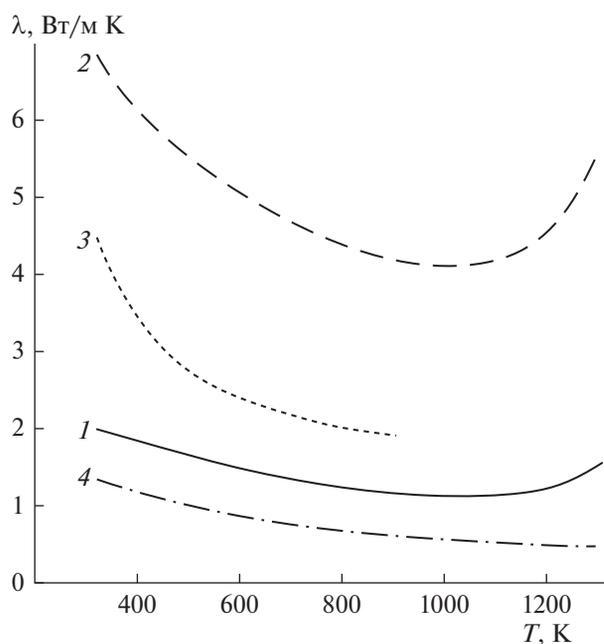


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры: 1 – фосфатной компоненты; 2 – кремнистой компоненты; 3 – непрореагировавшей карбонатной компоненты; 4 – прореагировавшей карбонатной компоненты

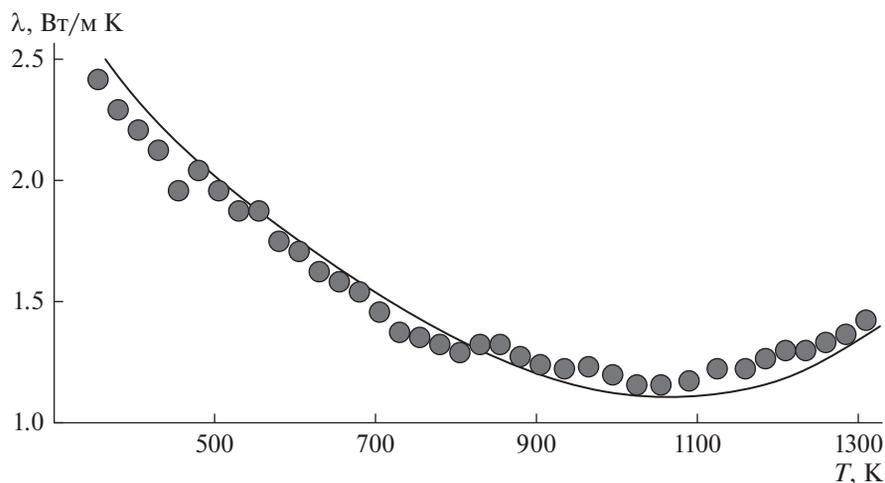


Рис. 4. Сопоставление расчета с натурным экспериментом для теплопроводности высококачественного фосфорита.

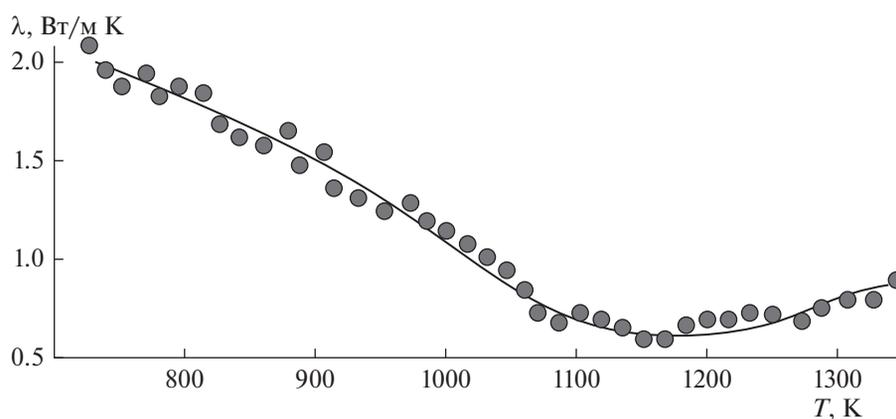


Рис. 5. Сопоставление расчета теплопроводности в зоне реакции высококарбонатного фосфорита с экспериментом.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ С НАТУРНЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТАМИ

Для подтверждения предложенных в данной работе методик расчета теплопроводности карбонатно-фосфатных руд было проведено сопоставление расчетов с экспериментом.

На рис. 4 приведены экспериментальные значения коэффициента теплопроводности высококачественного фосфорита и расчет по структурной модели (1) для трехкомпонентной системы. Для высококачественных фосфоритов погрешность описания теплопроводности не более 6–8%.

Для определения истинного коэффициента теплопроводности в зоне температур реакции декарбонизации карбонатов следует пользоваться формулой (2), значениями коэффициентов теплопроводности сырых и отожженных компонентов и степенью превращения данного фосфорита

в определенных условиях. Сравнение на рис. 5 дает погрешность в зоне реакции 5–7%.

Качественное и количественное совпадение опытных и расчетных значений теплопроводности можно считать вполне удовлетворительным во всем диапазоне изменения температурных параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате представленных исследований, получены следующие основные результаты.

Проведено комплексное исследование температурных зависимостей теплопроводности основных типов литологических разновидностей фосфатных руд. Научно обосновано, что теплопроводности сырьевых фосфатных материалов существенно различны и определяются структурой и минералогическим составом пород.

В процессе нагрева, в результате физико-химических превращений теплопроводность претерпевает существенные изменения. Диапазон изменения коэффициента теплопроводности 0.5– Вт/м К при температурах от 300 до 1300 К.

Разработана база данных по определению теплоемкостей ряда фосфоритов необходимые для теплотехнических расчетов.

Обобщение экспериментальных данных показывает, что можно выделить основные типы минерального сырья с определенным набором технологических свойств, которые могут быть приняты в качестве основных компонент в структурной модели технологических свойств. В качестве таковых были выбраны кремнезем, карбонаты, фосфатное вещество и прочие примеси, теплопроводности которых определены на основе обработки данных и приведены в работе.

На основе анализа применимости структурных моделей теплопроводности композиционных материалов к фосфоритам некоторых месторождений разработана комбинированная структурная модель теплопроводности композиционного материала с реагирующими включениями, позволяющая рассчитать коэффициент теплопроводности всех основных типов фосфоросодержащих руд в широком интервале температур, включая зону эндотермических реакций декарбонизации.

Предложенные в работе методы исследования теплопроводности могут быть распространены на изучение закономерностей широкого класса композиционных реагирующих материалов. Разработанные методы расчета теплопроводности фосфоритов могут быть использованы для оперативной адаптации промышленных установок обжига и руднотермических печей к свойствам обрабатываемых материалов существующих и новых месторождений.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Раздел статьи посвященный разработке структурной модели теплопроводности композиционного материала с реагирующими включениями карбонатов выполнен в части раздела работ на поликапиллярных колонках при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-30029

Раздел по определению коэффициентов теплопроводности основных породообразующих минералов фосфоритов выполнен при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-11-00335

ОБОЗНАЧЕНИЯ

α	степень реагирования реакции декарбонизации
λ	коэффициент теплопроводности, Вт/м К
ρ	плотность, кг/м ³
T	температура, К
m	объемная доля компонента

ИНДЕКСЫ

i	номер компонента в смеси
c	сырой материал
об	обоженный материал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I., Belyakov A.V., Butusov O.B., Garabadzhiu A.V., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // Mendeleev Communications. 2021. 31(5). P. 593–604.
2. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Михайлова П.Г. Современное состояние в области анализа, синтеза и оптимального функционирования многоассортиментных цифровых химических производств: аналитический обзор // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 2. С. 154–187.
3. Мешалкин В.П., Дли М.И., Пучков А.Ю., Бобков В.И., Казак А.С. Программное обеспечение эффективных химических технологий переработки отходов апатит-нефелиновых руд // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 496. № 1. С. 48–54.
4. Леонтьев Л.И., Григорович К.В., Костина М.В. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть 1 // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 1. С. 11–22.
5. Борисов В.В., Курилин С.П., Луферов В.С. Нечеткие реляционные когнитивные темпоральные модели для анализа и прогнозирования состояния сложных технических систем // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 1(97). С. 27–38.
6. Bobkov V.I., Fedulov A.S., Dli M.I., Meshalkin V.P., Morgunova E.V. Scientific basis of effective energy resource use and environmentally safe processing of phosphorus-containing manufacturing waste of ore-dressing barrows and processing enterprises // Clean Technologies and Environmental Policy. 2018. Т. 20. № 10. С. 2209–2221.
7. Курилин С.П., Соколов А.М., Прокимнов Н.Н. Компьютерная программа для эксплуатационной диагностики электромеханических систем на основе топологического подхода // Прикладная информатика. 2021. Т. 16. № 4(94). С. 62–73.

8. Meshalkin V., Bobkov V., Dli M., Dovi V. Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets // *Energies*. 2019. Т. 12. № 17. С. 3376.
9. Цирлин А.М., Гагарина Л.Г., Балунов А.И. Синтез теплообменных систем, интегрированных с технологическим процессом // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 3. С. 347–358.
10. Мешалкин В.П., Панченко С.В., Бобков В.И., Дли М.И. Анализ теплофизических и химико-технологических свойств отходов горно-обогатительных комбинатов // *Теоретические основы химической технологии*. 2020. Т. 54. № 1. С. 30–37.
11. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $LU_2O_3-2HFO_2$ // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 500. № 1. С. 84–88.
12. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С., Иванов В.К. Теплоемкость и термическое расширение М-ортоанталага тербия // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 499. № 1. С. 63–65.
13. Elgharbi S., Horchani-Naifer K., Férid M. Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. V. 119. № 1. P. 265–271.
14. Пучков А.Ю., Лобанева Е.И., Култыгин О.П. Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // *Прикладная информатика*. 2022. Т. 17. № 1(97). С. 55–68.
15. Буткарев А.А., Вербыло С.Н., Бессмертный Е.А., Буткарева Е.А. Совершенствование и практическое использование методологии ВНИИМТ для оптимизации теплотехнических схем обжиговых конвейерных машин с рабочими площадями 278, 306 и 552 м² // *Сталь*. 2020. № 5. С. 7–13.
16. Wang S., Guo Y., Zheng F., Chen F., Yang L. Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets // *Powder Technology*. 2020. 376. P. 126–135.
17. Nayak D., Ray N., Dash N., Pati S., De P.S. Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application // *Powder Technology*. 2021. 380. P. 408–420.
18. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы). Л.: Энергия, 1973. 335с.
19. Справочник (кадастр) физических свойств горных пород. Под ред. Мельникова Н.В., Ржевского В.В., Протодьяконова М.М. М.: Недра, 1975. 281 с.
20. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978.
21. Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А. Теоретические и практические основы селективного извлечения фосфат-ионов из фосфатных руд с высоким содержанием примесей железа рециркуляционным методом // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Т. 56. № 2. С. 252–264.
22. Кольцов Н.И. Линейные концентрационные и температурные законы сохранения в открытом безградиентном химическом реакторе // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 2. С. 210–215.

УДК 541.13:544.653.1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИХЛОРИДА ВИСМУТА

© 2022 г. Б. С. Абжалов^{a, *}, Э. Ж. Тулешова^{a, **}, А. Б. Бешов^b^aУниверситет Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан^bАО “Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского”, Алматы, Казахстан

*e-mail: bagdat.abzhalov@ayu.edu.kz

**e-mail: elmira.tuleshova@ayu.edu.kz

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 30.07.2022 г.

Представлены результаты исследования процессов электрохимического окисления-восстановления висмута в водных растворах хлорида калия методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Изучено влияние концентрации и температуры электролита, скорости развертки на электрохимическое поведение висмута. Изучены особенности влияния состава электролита на формирование оксихлорида висмута. Выявлены оптимальные параметры электролиза для получения оксихлорида висмута.

Ключевые слова: потенциодинамические поляризационные кривые, электрохимическое поведение, оксихлорид висмута, хлорид калия, электрод

DOI: 10.31857/S004035712206001X

ВВЕДЕНИЕ

Порошковая металлургия — область науки и техники, охватывающая производство металлических порошков, а также изделий из них или их смесей с неметаллическими порошками. Металлический порошок представляет собой совокупность частиц металла, сплава или металлоподобного соединения, находящихся во взаимном контакте и не связанных между собой. Порошковая металлургия всегда играла значительную роль в техническом прогрессе, поскольку позволяла получать новые материалы и изделия, которые невозможно изготовить с помощью других традиционных технологий. В последние десятилетия значимость порошковой металлургии существенно возрастает, поскольку на ее основе создаются принципиально новые материалы с микрокристаллической, наноразмерной и аморфной структурой. Уникальная структура позволяет значительно повысить физико-механические и функциональные свойства изделий [1].

Из литературных источников известно, что в нейтральной среде висмут пассивируется поверхностными окислами и замедляется растворение [2–4]. По результатам наших исследований известно, что под действием переменного тока в результате периодического восстановления поверхностных окислов активируется растворение висмута.

Цель работы — изучение закономерностей растворения висмута в растворе хлорида калия путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых и исследование процесса формирования оксихлорида висмута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое поведение висмута изучено методом снятия потенциодинамических вольт-амперных кривых на потенциостате СВА-1БМ. Основные поляризационные вольтамперные кривые снимались при скорости развертки 10 мВ/с и записывались на планшетном двухкоординатном потенциометре Н 301/1. Для проведения исследований при постоянной температуре использовали специальную электролитическую ячейку марки ЯСЭ-2, монтированную в термостат марки ИТЖ-0-03.

Измерения проводились в трехэлектродной ячейке относительно хлорсеребряного электрода ($E^\circ = +0.203$ В). Вспомогательным служил хлорсеребряный электрод.

Для исследования электрохимического поведения висмута под действием переменного тока в водных растворах основные опыты проводили в электролизере объемом 100 мл. Рабочие электроды изготовлены в виде пластинки из металлического висмута с площадью рабочей поверхности 0.001 м^2 и стержня из титана. Электроды перед

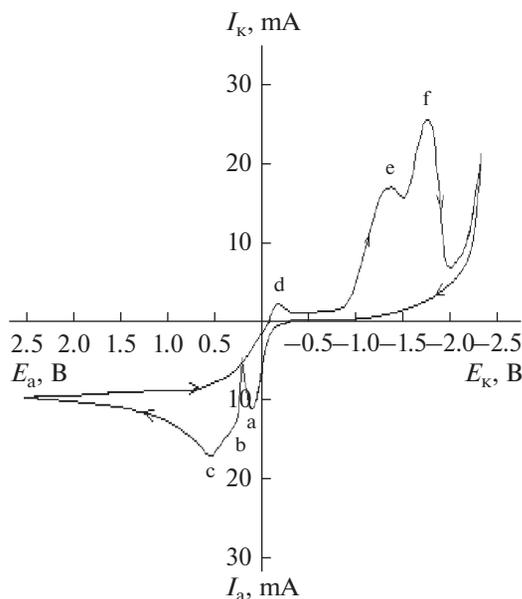


Рис. 1. Анодно–катодные потенциодинамические циклические поляризационные кривые в растворе хлорида калия: $C = 2.5$ моль/л; скорость развертки оптенциала – 10 мВ/с.

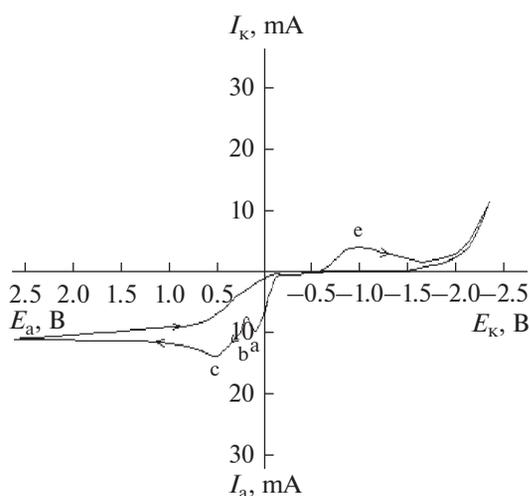


Рис. 2. Катодно–анодные потенциодинамические циклические поляризационные кривые в растворе хлорида калия: $C = 2.5$ моль/л; скорость развертки – 10 мВ/с.

экспериментами тщательно зачищали, обезжиривали и промывали дистиллированной водой.

Для удобства работы во время эксперимента участки висмутовых и титановых электродов кроме рабочей поверхности были покрыты органическим стеклом. Это позволяет полностью погружать электроды в электролит. Электроды располагались на расстоянии 20 мм друг от друга.

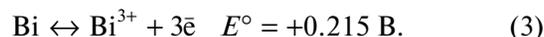
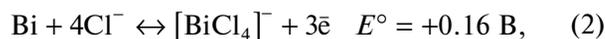
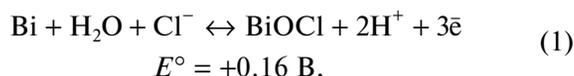
Источником синусоидального переменного тока служил источник питания В–24 (в упрощен-

ной форме представляющий собой понижающий трансформатор с плавной регулировкой напряжения), имеющий клеммы переменного тока. Ток в цепи измеряли многопредельным амперметром марки Э59/104. За изменениями формы синусоидального переменного тока в ходе электролиза наблюдали с помощью электронного осциллографа С1–77. Осциллографом контролировали также соотношение величин амплитуд анодного и катодного полупериодов переменного тока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов в гальваностатических условиях показали преимущества электродных процессов, протекающих на висмутовых электродах при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Для выяснения механизма электродных процессов, протекающих под действием переменного тока, были сняты анодно–катодные и катодно–анодные циклические поляризационные кривые (рис. 1).

Исходя из значения стандартных электродных потенциалов [5, 6], известно, что окисление висмута в анодном пространстве в анодно–катодной поляризационной кривой происходит по следующим реакциям:



При анодной поляризации висмут окисляется в основном по реакции (1). Редко встречается, что на границе соприкосновения фаз (1) электродная реакция протекает в одной стадии [7], а в ряде наших исследований электродной кинетики многовалентных металлов установлено, что образуются промежуточные валентные ионы металлов, и в некоторых случаях проведена их идентификация и исследованы свойства [8]. В связи с этим при анодной поляризации висмут постепенно окисляется до трехвалентного висмута по реакциям $\text{Bi}^0 - \bar{e} = \text{Bi}^+$ рис. 1 (максимум а) и $\text{Bi}^+ - 2\bar{e} = \text{Bi}^{3+}$ рис. 1 (максимум б).

При смещении потенциала от анодного к катодному направлению на вольтамперных кривых в области катодных потенциалов наблюдается максимум тока – с, обусловленный восстановлением Bi(III) до Bi(I) , максимум – d характеризует восстановление Bi(I) до металлического висмута.

При снятии катодно–анодных циклических поляризационных кривых в области катодных потенциалов после волны выделения водорода основные процессы повторяются (рис. 2).

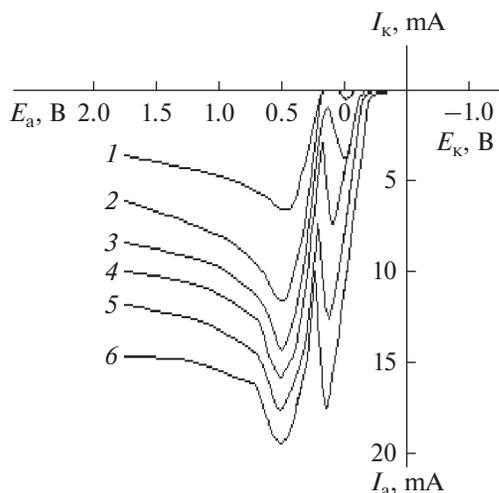


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые висмута при различных концентрациях хлорида калия, М: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5; 4 – 2.0; 5 – 2.5; 6 – 3.0.

Изучено влияние концентрации хлорида калия на скорость растворения висмута (рис. 3). Чем больше концентрация KCl, тем больше максимум тока растворения висмута смещается в область положительных потенциалов.

Анодные поляризационные кривые висмута при различных скоростях развертки потенциала 5–100 мВ/с были сняты в 2.5 М растворе хлорида калия (рис. 4). С увеличением скорости развертки потенциала высота максимума тока возрастает. Зависимость пика тока от скорости развертки потенциала пропорционально растет, что показывает на увеличение скорости окисления висмута.

При повышении температуры раствора увеличение высоты максимума тока закономерно (рис. 5). Энергия активации, рассчитанная температурно-кинетическим методом при $\Delta E = 0.0$ В равна 15.5 кДж/моль, при $\Delta E = 0.05$ В равна 14.9 кДж/моль, при $\Delta E = 0.1$ В равна 16.8 кДж/моль, среднее значение 15.7 кДж/моль. Это свидетельствует о протекании электрохимического процесса в диффузионно-кинетическом режиме.

С целью дальнейшего изучения данной ситуации был продолжен процесс электролиза в присутствии переменного тока. Изучено влияние плотности тока на висмутовом и титановом электродах, концентрации и температуры электролита, продолжительности электролиза и частоты переменного тока на электрохимические процессы.

По результатам исследований были определены оптимальные параметры растворения висмутового электрода в водных растворах под действием переменного тока ($i_{Ti} = 75\text{--}125$ кА/м², $i_{Bi} = 100$ А/м², $C = 2.0\text{--}2.5$ М, $t = 25\text{--}30^\circ\text{C}$, $\nu = 50$ Гц, $\tau = 0.5\text{--}1.0$ ч). Установлено, что в оптимальных условиях выход по току составляет 98.7%.

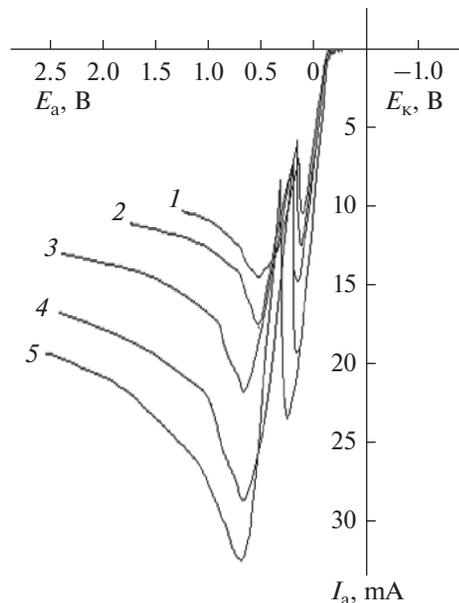


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые висмута в растворе хлорида калия при различной скорости развертки потенциала ν , мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100.

Полученный электрохимическим путем оксихлорид висмута исследовали методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ кристаллов, полученных в растворе хлорида калия, показал образование соединения BiOCl . Образец показал наличие на рентгенограмме аналогичных дифракционных линий с параметрами межплоскостных расстояний: 1.53; 1.57; 1.688; 1.84; 1.94; 2.20; 2.68; 2.74; 3.42; 3.70 Å. Значения расстояний (d/n) между следующими плоскостями для окси-

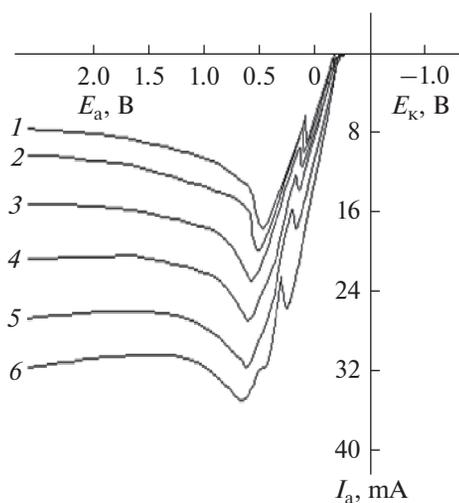


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые висмута в растворе хлорида калия при различной температуре раствора, $^\circ\text{C}$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70.

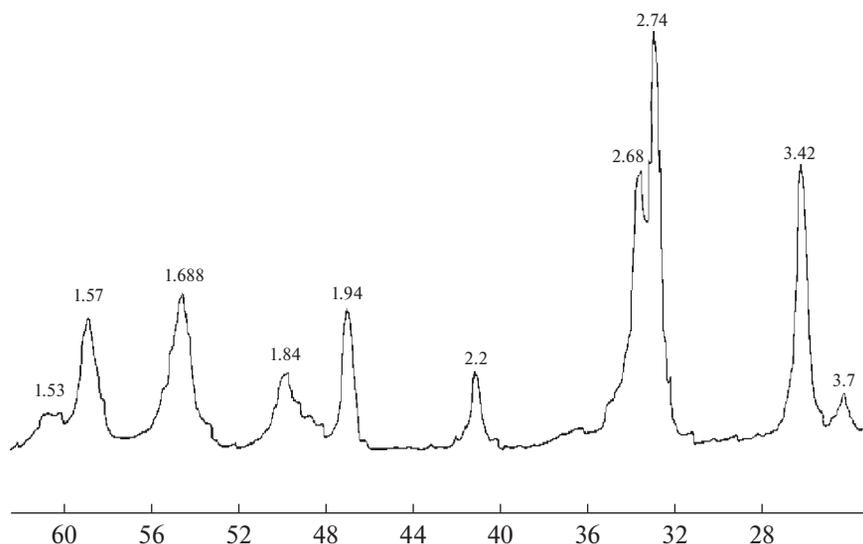


Рис. 6. Рентгенограмма оксихлорида висмута.

хлорида висмута соответствуют значениям карточки ASTM. Рентгенограмма полученного электрохимическим путем оксихлорида висмута приведена на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых показано, что в растворе хлорида калия на висмутовом электроде протекают достаточно сложные электрохимические реакции. Эти и другие данные, полученные нами в предыдущих исследованиях служат теоретическими основами электродных процессов, протекающих при поляризации висмута и других металлов переменным током, а также являются предпосылкой создания новых способов извлечения металлов из отработанных растворов и сточных вод, способов синтеза ряда соединений, находящихся широкое применение в различных отраслях промышленности.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация, М
i	плотность тока, А/м ²
t	температура, °С
τ	время, ч
v	скорость развертки потенциала, мВ/с
ν	частота, Гц

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гурилов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н.* Современные технологии в порошковой металлургии. СПб.: Политехн. Ун-т, 2010.
2. *Lust K., Perkson E., Lust E.* Electroreduction of peroxodisulfate anion at Bi(111) single-crystal plane electrode // *Russ. J. Electrochem.* 2000. V. 36. № 11. P. 1195. <https://doi.org/10.1007/BF02757694>
3. *Архипов П.А., Холкина А.С., Зайкова Ю.П., Молчанова Н.Г.* Электродные потенциалы висмута в смеси хлоридов калия и свинца // *Электрохимия.* 2018. Т. 54. № 9. С. 774. <https://doi.org/10.1134/S0424857018090025> [*Arkhipov P.A., Kholkina A.S., Zaikova Yu.P., Molchanova N.G.* Electrode Potentials of Bismuth in a Mixture of Potassium and Lead Chlorides // *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. № 9. P. 672. <https://doi.org/10.1134/S1023193518090021>].
4. *Yang M., Zhongbo H.* Electrodeposition of bismuth onto glassy carbon electrodes from nitrate solution // *J. Electroanal. Chem.* 2005. V. 583. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.04.019>
5. *Нечаев А.В.* Основы электрохимии. Екатеринбург: УрФУ, 2010.
6. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: Химия, Колос, 2006.
7. *Емец В.В., Дамаскин Б.Б.* Двойной электрический слой на жидком сплаве Bi-Ga в водных растворах // *Электрохимия.* 2004. Т. 40. № 1. С. 67 [*Emets V.V., Damaskin B.B.* The electrical double layer at the Bi-Ga liquid alloy in the acetonitrile electrolyte solutions // *Russ. J. Electrochem.* 2004. V. 40 № 10. P. 1066. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000046492.05309.81>]
8. *Mamyrbekova A., Abzhalov B., Mamyrbekova Aizhan.* Composition and Particle Size of Electrolytic Copper Powders Prepared in Water-containing Dimethyl Sulfoxide Electrolytes // *Russian J. Physical Chemistry A.* 2017. V. 91. № 7. P. 1332. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070226>.

УДК 678.541.6

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ И СОСТАВА СИСТЕМЫ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ АЦЕТАЛИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ ИЗ РАСТВОРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2022 г. А. А. Акимова^{а, *}, В. А. Ломовской^б, И. Д. Симонов-Емельянов^а^аМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: akimova@mirea.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 07.07.2022 г.

Принята к публикации 10.07.2022 г.

В работе изучено влияние температурно-временных параметров и состава реакционной системы на кинетику реакции ацеталирования при получении пенополивинилформалья из водных растворов поливинилового спирта. Приведен механизм реакции ацеталирования и приведены уравнения для описания превращения поливинилового спирта в поливинилформаль в присутствии формальдегида и кислотных катализаторов гомогенной и гетерогенной области реакции. Показано, что с увеличением концентрации поливинилового спирта степень превращения по реакции ацеталирования практически не изменяется (0.85–0.87), однако время достижения максимального превращения возрастает в ~2.5 раза (с 11 до 26 мин). Установлены оптимальные концентрации формальдегида и серной кислоты (катализатор) на кинетику реакции ацетилирования поливинилового спирта в водном растворе: концентрация формальдегида – $C_a^0 = 3.3$ моль/л, серной кислоты – $C_{H_2SO_4}^0 = 3.5$ моль/л. Повышение температуры способствует увеличению скорости реакции ацеталирования и сокращению времени синтеза поливинилформалья из водных растворов поливинилового спирта. Показано, что повышать температуру синтеза более 50°C нецелесообразно. Оптимальной температурой получения поливинилформалья из водных растворов поливинилового спирта можно считать ~40–45°C. Полученные данные доказывают, что реакция ацеталирования завершается за время, при котором обеспечивается устойчивость пены из водного раствора поливинилового спирта (не менее 20–30 мин).

Ключевые слова: поливиниловый спирт, водные растворы, концентрация компонентов, реакция и степень ацеталирования, поливинилформаль

DOI: 10.31857/S0040357122060021

ВВЕДЕНИЕ

Получение пористых фильтров для избирательной сорбции воды из углеводородных топлив основано на использовании в качестве исходного сырья пены из поливинилового спирта (ПВС), с последующим проведением химической реакции и образованием поливинилформалья (ППВФ) с выделением новой фазы.

Благодаря наличию в структуре пены из ППВФ развитой поверхности из сообщающихся пор, а также большого количества гидрофильных полярных групп пенополивинилформаль способен избирательно поглощать воду из углеводородных топлив. Поглощение воды может достигать до ~300%, при этом ППВФ практически инертен к углеводородам, входящим в состав топ-

лив (парафиновые, нафтальные и ароматические углеводороды), и не растворим в абсорбируемой воде [1–3]. При фильтрации и поглощении из углеводородных топлив воды материал фильтра набухает, становится эластичным, однако обладает достаточной прочностью и поэтому фильтр можно многократно регенерировать.

Целью работы является исследование влияния температурно-временных параметров процесса формирования структуры открыто пористого материала на основе ППВФ из ПВС – пены в процессе химической реакции ацеталирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пены из ПВС использовали порошок поливинилового спирта марки *Mowiol 26-88*

(“Kuraray”, Япония) с молекулярной массой (M_w) 68000. Для удаления крупных агрегатов и слипшихся при хранении частиц порошок ПВС просеивали через сита и отбирали фракцию со средним диаметром частиц ~ 1.0 мм.

Ранее в работе [4] было показано, что для синтеза ППВФ и получения устойчивых пен рекомендуется использовать ~ 10 -ый об. % водный раствор ПВС с молекулярной массой ~ 68000 .

Полученный после растворения 10 об. % водный раствор ПВС охлаждается до 40°C при непрерывном перемешивании со скоростью 800–1200 об/мин. Для образования пористой структуры ППВФ водный раствор поливинилового спирта вспенивают и далее проводят реакционный процесс, путем добавления водометанольного раствора формальдегида (формалин технический ГОСТ 1625-2016) при постоянном перемешивании в течение 5 минут. Затем добавляют при перемешивании ~ 1 об. % поверхностно-активное вещество марки ОП-10, которое обеспечивает достаточную устойчивость пены из ПВС во времени для формирования ППВФ. Затем раствор термостатируют до температуры синтеза ППВФ равной 40°C , после чего приливают необходимое количество 25%-ного раствора серной кислоты, которая является катализатором реакции, при непрерывном перемешивании реакционной смеси.

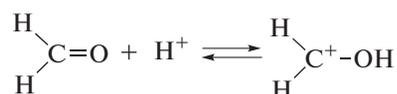
Синтез материала на конечной стадии получения ППВФ можно осуществлять в формах различной геометрии (пластина, цилиндр, куб, шар и д.т.) в зависимости от заданных требований. Сформованное изделие выгружают из формы и тщательно промывают сначала проточной, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод ($\text{pH} \approx 8$).

Промытые пористые изделия сушат при температуре не выше 70°C в течении 24 ч.

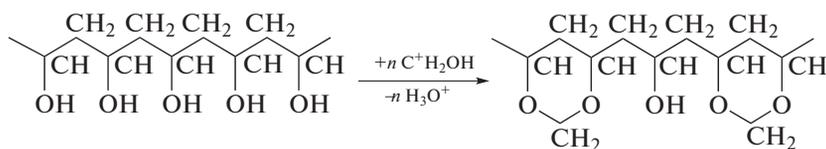
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По реакции ацеталирования при взаимодействии ПВС с альдегидами в присутствии кислотных катализаторов получают поливинилацетали [5, 6].

В качестве катализаторов реакции ацеталирования применяют сильные минеральные и органические кислоты. В растворах альдегидов в присутствии веществ, отщепляющих протон, быстро устанавливается равновесие типа:



Ацеталирование ПВС протекает в одну стадию – протонированный альдегид $\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$ реагирует одновременно с парой смежных гидроксильных участка цепи ПВС, замыкая ацетальное кольцо:



Кинетику процесса ацеталирования на начальном этапе с достаточной точностью можно описать уравнением [7]:

$$-\frac{dC_p}{dt} = k_a h_0 C_a C_p, \quad (1)$$

где C_p – концентрация гидроксильных групп полимера, способных вступать в реакцию ацеталирования, C_a – концентрация альдегида, h_0 – функция кислотности Гамметта – $\frac{\gamma_B \alpha_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{BH}^+}}$ (α_{H^+} – активность ионов водорода, γ_B – коэффициент активности нейтрального основания, γ_{BH^+} – коэффициент активности протонированного основания в данной среде), $k_a = k k_0$ (k – константа скорости прямой реакции, k_0 – термодинамическая константа равновесия взаимодействия аль-

дегида с ионом водорода, равная $\frac{[\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}]}{h_0 C_a}$), t – время, или:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 C_p^0 \left(\frac{2C_a^0}{C_p^0} - \alpha_p \right) (1 - \alpha_p), \quad (2)$$

где α_p – степень замещения гидроксильных групп ацетальными, C_p^0 и C_a^0 – начальные значения концентраций соответствующих компонентов.

Энергия активации реакции ацеталирования при взаимодействии ПВС с формальдегидом составляет ~ 72.9 кДж/моль.

Существенным фактором, влияющим на процесс, является образование изолированных гидроксильных групп, не способных к дальнейшему замещению ацетальными группами [8]. Этот эффект, как показал Флори, приводит к снижению

максимальной степени замещения (α_∞) и ее значение не может превышать:

$$\alpha_\infty = 1 - \beta_\infty = 1 - e^{-2} = 0.8647. \quad (3)$$

Расчеты показывают, что доля изолированных гидроксильных групп β при процессах попарного замещения функциональных групп цепных макромолекул является функцией общей степени замещения α_p , т. е., доли общего числа функциональных групп, замещенных к данному моменту времени:

$$\beta = \frac{1 - \alpha_p}{4} \ln^2(1 - \alpha_p). \quad (4)$$

Поправка на образование изолированных гидроксильных групп, которую необходимо ввести в уравнения кинетики ацеталирования, сводится к изменению выражения для действующей концентрации гидроксильных групп:

$$C_p = C_p^0(1 - \alpha_p) \quad (5)$$

выражением

$$\begin{aligned} C_p &= C_p^0(1 - \alpha_p - \beta) = \\ &= C_p^0(1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_p}{dt} &= k_a h_0 C_p^0 \left(\frac{2C_a^0}{C_p^0} - \alpha_p \right) \times \\ &\times (1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Решение приведенного дифференциального уравнения целесообразно представить в следующей форме:

$$V(\alpha_p, b) = k_a h_0 C_p^0 t \quad (8)$$

или

$$bV(\alpha_p, b) = 2k_a h_0 C_a^0 t, \quad (9)$$

где $V(\alpha_p, b)$ – функция от степени замещения гидроксильных групп полимера α_p и от параметра

$b = \frac{2C_a^0}{C_p^0}$ (отношение начальной концентрации

формальдегида к начальной концентрации функциональных групп ПВС), которое можно рассчитать как:

$$V(\alpha_p, b) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha_p}{(b - \alpha_p)(1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]} \quad (10)$$

На основе проведенных расчетов была построена зависимость степени превращения α_p от ве-

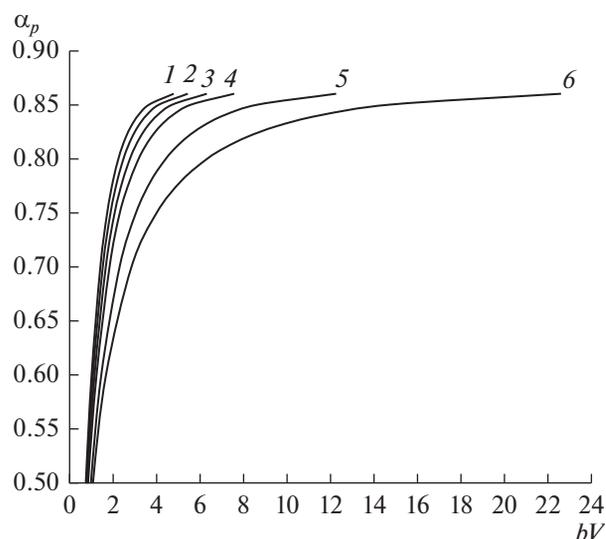


Рис. 1. Зависимость степени превращения α_p функциональных групп ПВС от величины $bV(\alpha_p, b) = 2k_a h_0 C_a^0 t$ при различных значениях $b = \frac{2C_a^0}{C_p^0}$: 1 – 1.00; 2 – 1.25; 3 – 2.00; 4 – 3.00; 5 – 6.00; 6 – ∞ .

личины, пропорциональной времени взаимодействия компонентов $V(\alpha_p, b) = k_a h_0 C_p^0 t$ (рис. 1).

Как видно из рис. 1, с ростом параметра b процесс ацеталирования идет с большей скоростью, при этом максимальная степень превращения практически достигает ~87%. Поскольку, параметр b характеризует отношение начальной концентрации альдегида к начальной концентрации функциональных групп полимера, можно утверждать, что избыток альдегида является положительным фактором при синтезе поливинилформала (ПВФ).

При синтезе ПВФ после смешения раствора ПВС с формальдегидом и серной кислотой система при критической степени замещения (~85 мол. %) гидроксильных групп поливинилового спирта ацетальными становится нерастворимой, стабильный раствор превращается в метастабильный, пересыщенный и происходит расслоение системы с образованием двух фаз, представляющих собой разбавленный (фаза 1) и растворенный в нем концентрированный раствор (фаза 2). Стремясь к равновесному состоянию, капли концентрированного раствора из высоковязкой жидкости превращаются в эластичный студень, из которого формируется микрогетерогенная волокнисто-пористая пространственная структура из ППВФ – конденсационная структура.

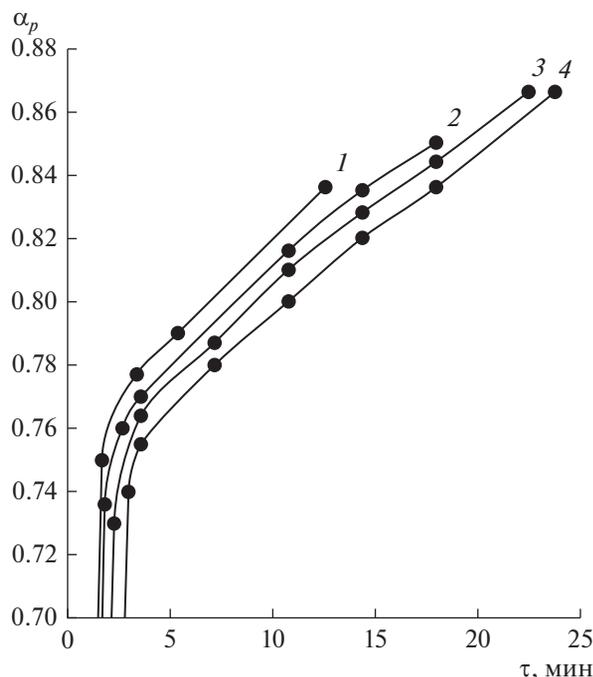


Рис. 2. Зависимость степени ацеталирования от времени реакции взаимодействия ПВС с формальдегидом при различных начальных концентрациях ПВС в водном растворе C_p^0 , г-экв/л: 1 – 0.98; 2 – 1.42; 3 – 1.83; 4 – 1.97. $C_a^0 = 2.62$ моль/л, $C_{H_2SO_4}^0 = 2.52$ моль/л, 40°C.

Таким образом, реакция ацеталирования вначале протекает в гомогенной среде, а затем переходит в гетерогенную.

В этих условиях реакция протекает в гетерогенной структуре и ее кинетику можно описать уравнением вида [7]:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 \chi (b - \alpha_p)(1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]. \quad (11)$$

Уравнение (11) отличается от уравнения (7) для гомогенной системы наличием параметра

$$\chi = \frac{\lambda}{(1 - \nu(1 - \lambda))},$$

где χ – коэффициент, характеризующий замедление реакции в полимерной фазе, λ – коэффициент распределения фаз, не изменяющийся в ходе реакции ацеталирования, ν – объемная доля полимерной фазы (ПВС) в первоначальном общем объеме полимерного раствора.

Дифференциальное уравнение кинетической реакции в гетерогенной структуре (11) может быть представлено в виде:

$$V(\alpha_p, b) = V(\alpha_{p1}, b) + k_a h_0 \chi C_p^0 (t - t_1) \quad (12)$$

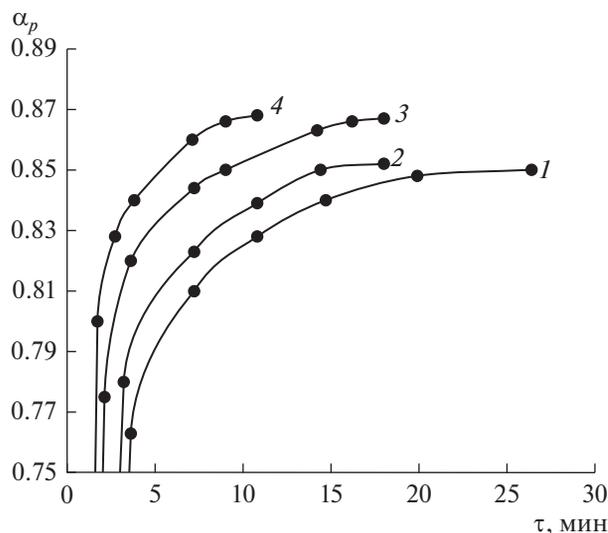


Рис. 3. Зависимость степени ацеталирования ПВС от времени взаимодействия с формальдегидом при различных начальных концентрациях альдегида C_a^0 (моль/л): 1 – 1.00; 2 – 2.00; 3 – 2.62; 4 – 3.30. $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л, $C_{H_2SO_4}^0 = 2.52$ моль/л, 45°C.

или

$$bV(\alpha_p, b) = bV(\alpha_{p1}, b) + 2k_a h_0 \chi C_a^0 (t - t_1) \quad (13)$$

t_1 – время реакции, при котором достигается критическая степень ацеталирования α_{p1} .

Отметим, что реакция ацеталирования в гомогенной фазе раствора проходит с большей скоростью, по сравнению с гетерогенной системой.

Из данных работы [7, 9] известно, что исходная концентрация полимера (ПВС) при прочих равных условиях практически не оказывает влияния на кинетику реакции ацеталирования в гетерогенной среде.

На рис. 2. приведена зависимость степени ацеталирования ПВС от времени взаимодействия с формальдегидом при различных начальных концентрациях ПВС (C_p^0) в водном растворе.

Установлено, что увеличение концентрации ПВС практически не влияет на степень превращения – 0.84–0.86. Однако время превращения возрастает с увеличением концентрации ПВС в растворе (рис. 2) с 12 до 24 мин. При степени ацеталирования $\alpha_p \approx 0.75$ происходит выделение новой фазы, формируется гетерогенная среда и скорость реакции ацеталирования снижается. Оптимальная начальная концентрация ПВС в водном растворе для получения поливинилформала составляет ~1.42–1.97 г-экв/л.

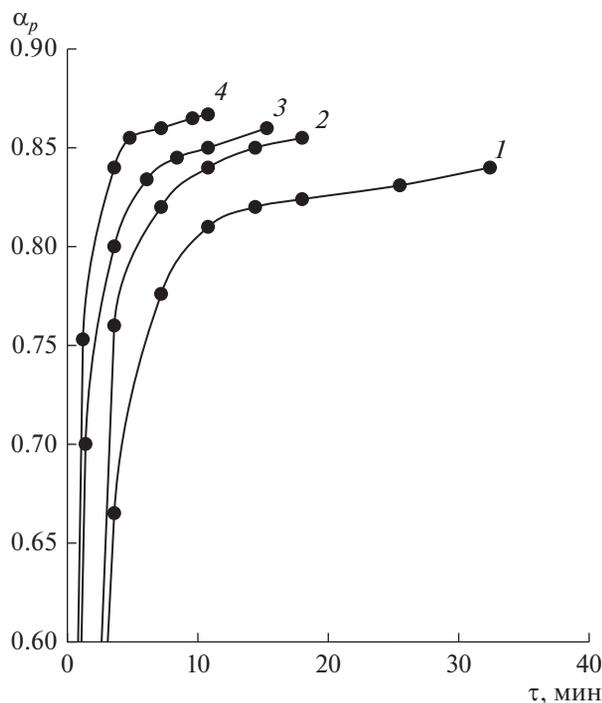


Рис. 4. Зависимость степени ацеталирования ПВС от времени взаимодействия с формальдегидом при различных концентрациях 25%-ного серной кислоты $C_{H_2SO_4}^0$ (моль/л): 1 – 2.00; 2 – 2.52; 3 – 2.80; 4 – 3.50; $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л, $C_a^0 = 3.30$ моль/л; 45°C.

Ниже приведены данные о влиянии концентрации формальдегида на кинетику реакции ацеталирования ПВС в водном растворе. На рис. 3 приведены зависимости степени ацеталирования ПВС при взаимодействии с формальдегидом при различных начальных концентрациях альдегида от времени.

С увеличением концентрации формальдегида в водном растворе ПВС с 1.0 до 3.3 моль/л максимальная степень превращения возрастает с 0.73 до 0.86, а время превращения уменьшается с ~26 до 11 мин (в ~2.5 раза).

Оптимальная концентрация альдегида для синтеза ППВФ составляет ~2.62–3.3 моль/л. При этом достигается степень превращения ПВС при взаимодействии с формальдегидом 0.86.

Существенное влияние на кинетику реакции ацеталирования оказывает введение катализатора (серная кислота) и его начальная концентрация.

На рис. 4 приведены зависимости степени ацеталирования ПВС от времени взаимодействия водного раствора ПВС с формальдегидом при 45°C и различных концентрациях серной кислоты.

Увеличение концентрации серной кислоты с 2 до 3.50 моль/л приводит к ускорению реакции

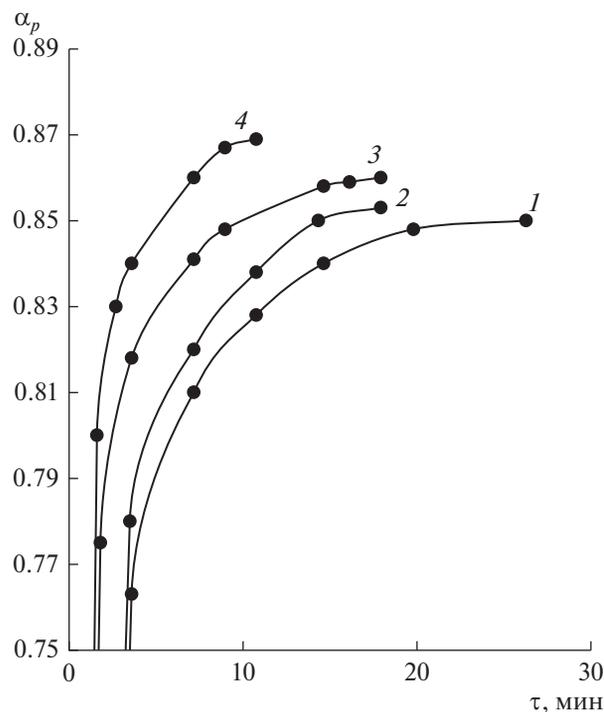


Рис. 5. Зависимость степени ацеталирования от времени взаимодействия с формальдегидом при различных температурах: 1 – 35; 2 – 40; 3 – 45; 4 – 50. $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л, $C_a^0 = 3.3$ моль/л; $C_{H_2SO_4}^0 = 3.5$ моль/л.

ацеталирования ПВС при взаимодействии с формальдегидом в ~3 раза и повышению максимальной степени превращения с ~0.82 до 0.85.

Из полученных данных можно сделать вывод, что оптимальная концентрация катализатора (25%-ный раствор серной кислоты) для получения ППВФ из водного раствора ПВС составляет ~3.50 моль/л, а необходимое время для завершения синтеза соответственно – 10–20 мин. Следует отметить, что в данном временном интервале сохраняется устойчивость пены ПВС в воде, что соответствует оптимальному времени проведения синтеза.

На кинетику реакции ацеталирования ПВС альдегидом, несомненно, будет оказывать влияние температура. На рис. 5. приведены зависимости степени ацеталирования ПВС от времени реакции при взаимодействии с формальдегидом при различных температурах.

С повышением температуры с 35 до 50°C возрастает скорость реакции ацеталирования, несколько повышается степень превращения – с 0.85 до 0.87 и уменьшается время синтеза с 25 до 11 мин.

Таким образом, можно считать, что необходимая температура для получения поливинилфор-

маля по реакции ацеталирования водного раствора ПВС составляет 40–45°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были оптимизированы температурно-временные параметры реакции ацеталирования и определены концентрации исходных компонентов и температура для получения ППВФ из водных растворов ПВС: концентрация формальдегида – $C_a^0 = 3.3$ моль/л, серной кислоты – $C_{H_2SO_4}^0 = 3.5$ моль/л и температура синтеза – 40–45°C.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_p	концентрация гидроксильных групп полимера, способных вступить в реакцию ацеталирования, г-экв/л
C_a	концентрация альдегида, моль/л
h_0	функция кислотности Гамметта
α_{H^+}	активность ионов водорода
γ_B	коэффициент активности нейтрального основания
γ_{BH^+}	коэффициент активности протонированного основания в данной среде
k	константа скорости прямой реакции
k_0	термодинамическая константа равновесия взаимодействия альдегида с ионом водорода
t	время, мин
α_p	степень замещения гидроксильных групп ацетальными
α_∞	максимальная степень замещения
$V(\alpha_p, b)$	функция от степени замещения гидроксильных групп полимера α_p и от параметра b
b	отношение начальной концентрации формальдегида к начальной концентрации функциональных групп ПВС
χ	коэффициент, характеризующий замедление реакции в полимерной фазе

λ	коэффициент распределения фаз, не изменяющийся в ходе реакции ацеталирования
ν	объемная доля полимерной фазы (ПВС) в первоначальном общем объеме полимерного раствора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.А., Саков Д.М., Галушко Т.Б., Бартенева А.Г. 5-ая Научная конференция “Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции”. 1–6 июля 2013г. Плес: Труды конференции / ФБГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2014. С. 52.
2. Лысаков В.Н. Методы получения и исследования свойств пенных составов, перспективных для создания звукоизоляционных покрытий // Молекулярные технологии. 2008. № 2. С. 61–79.
3. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения: монография. Владимир: Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2003. 176 с. ISBN 5-89368-379-X.
4. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Кратность вспенивания и устойчивость пен на основе водных растворов поливинилового спирта с разной вязкостью // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7. № 3. С. 74–79.
5. Ушаков С.Н., Поливиниловый спирт и его производные: в 2 т. М.Л.: Изд. АН СССР, 1960. Т. 1. 552 с.
6. Nagarkar R., Patel J. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study // Acta Scientific Pharmaceutical Sciences 3.4 (2019): 34–44.
7. Сеницына Г.М., Влодавец И.Н. Кинетика гомогенного взаимодействия поливинилового спирта с формальдегидом в водных растворах // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 5. С. 1087–1090.
8. Влодавец И.Н. Влияние образования уединенных групп на кинетику попарного замещения функциональных групп линейного полимера // 1967. Т. А(IX). № 12. С. 2687–2692.
9. Сеницына Г.М., Влодавец И.Н. Кинетика гетерогенного ацеталирования конденсационных структур поливинилформаля // 1968. Т. А(X). № 6. С. 1240–1250.

УДК 620.91

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРЫ АЦЕТИЛЕНОВОЙ САЖИ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2022 г. А. О. Дудолодов^{а, *}, А. В. Григоренко^а, В. Кумар^{б, в}, М. С. Власкин^{а, б, в}^аОбъединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия^бУниверситет График Эра, Дехрадун, Уттаракханд, 248002 Индия^вРоссийский университет дружбы народов (РУДН), Москва, 117198 Россия

*e-mail: presley1@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 03.07.2022 г.

Проведено исследование пористой структуры образцов углеродной ацетиленовой сажи, полученных при разложении ацетилена при различных давлениях в трубчатом реакторе постоянного объема и последующей термообработке в инертной среде при температурах 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 и 1400°C. Методом низкотемпературной адсорбции получены изотермы адсорбции азота при 77 К, по ним рассчитаны текстурные характеристики сажи. Установлено, что с увеличением давления при разложении чистого ацетилена с 2.5 до 5 бар площадь поверхности ацетиленовой сажи практически не меняется и составляет 88 и 83 м²/г (по БЭТ) соответственно. При этом было замечено, что значения удельной поверхности образцов сажи, полученной при 2.5 бар, в результате термообработки в инертной среде снижаются относительно исходной сажи, которая не подвергалась термообработке. Среднее значение радиуса пор, определенное методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН), не менялось при различных температурах и давлении и составило 1.62 нм. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что средний размер частиц уменьшается с 53 до 40 нм при увеличении начального давления ацетилена. По полученным результатам можно судить о том, что последующая термообработка не приводит к видимому изменению формы и размера частиц, а также общей структуры поверхности сажи. Проведен термогравиметрический анализ (ТГА) исходного образца сажи в инертной среде. Методом ТГА показан прирост массы сажи на 4% при нагреве до 400°C, от 400 до 1150°C вес практически не менялся и далее при нагреве от 1150 до 1400°C вес снижался на 1%.

Ключевые слова: термическое разложение, пиролиз ацетилена, трубчатая печь, инертная среда, ацетиленовая сажа, термообработка

DOI: 10.31857/S0040357122060033

ВВЕДЕНИЕ

Сажа представляет собой наноразмерные сферические частицы, состоящие из атомов углерода. Технический углерод, получаемый в результате частичного сгорания или термического разложения углеводородов, представляет собой материал, состоящий из более чем 98% углерода. Это число может варьироваться в зависимости от производственного процесса и конечного применения, когда технический углерод может быть легирован другими элементами, такими как кислород, азот или сера, для придания материалу растворимости, лучшей дисперсии или связующих свойств [1]. Сажа имеет множество применений в различных коммерческих и потребительских товарах. Чаще всего ее используют в качестве армирующего агента в автомобильных шинах и резиновых автомобильных изделиях, остальными распростра-

ненными областями применения, являются чернила, краски, пластмассы и покрытия. [2]. Кроме того, углеродные сажи обладают электропроводностью и поэтому используются в качестве проводящих добавок для высокопроизводительных аккумуляторных батарей и носителей катализаторов для топливных элементов [3].

В настоящее время подавляющее большинство видов сажи получают печными методом, а некоторые другие – термическим разложением и разложением ацетилена. Печной процесс сажи может производить практически все марки углеродного волокна, используемые в резиновой промышленности. В этом процессе используют печь, где происходит частичное сжигание углеводородного сырья при температуре 1200–1900°C при недостатке воздуха для пиролиза сырья в сажу. Печную сажу получают в виде порошка с очень низкой

насыпной плотностью (20–60 г/л), уплотняют или гранулируют для облегчения применения [4]. Термическая сажа производится в инертной атмосфере с использованием низкомолекулярных газообразных углеводородов. Печь нагревается до необходимой температуры (1400°C) при сжигании природного газа на воздухе, при этой температуре поток воздуха прекращается, пропуская только газ, который затем пиролизуется до углерода и водорода.

Производство ацетиленовой сажи намного меньше по масштабам, поскольку ацетилен является дорогим исходным материалом и чаще всего используется только в специализированных процессах. Ацетиленовая сажа является особенной благодаря чистоте углерода (>99%) и проводящим свойствам. Поэтому она необходима для некоторых важных областей применения, которые не могут быть реализованы с печным углеродом. В первую очередь к указанным направлениям относятся такие стратегические отрасли, как производство автономных электрохимических систем генерации и хранения энергии, разработка радиоэкранирующих и радиопоглощающих композиционных полимерных материалов, производство экранированных высоковольтных кабелей, производство аккумуляторов или в качестве проводящего слоя в полимерных смесях [5].

Процесс формирования сажи можно разделить на стадию зарождения и стадию роста. Первичные частицы сажи образуются при укладке относительно хорошо выровненных слоев атомов углерода на внешней поверхности ядра, которое является аморфным [3]. Сажа состоит из частиц, агрегатов и агломератов [1]. Агрегаты представляют собой группу хорошо выровненных частиц, обычно диаметром от 10 до 100 нм, с аморфным ядром, окруженным оболочкой из сложенных графеноподобных доменов. Группы агрегатов объединяются, образуя трехмерную массу, называемую агломератом. Размер и количество частиц, присутствующих в агрегате, определяют его пористую структуру.

Удельная поверхность сырой сажи может быть увеличена за счет активации [6–8]. Поэтому необходимо изучить порообразование и изменение внутренней структуры за счет активации технического углерода. Однако не во многих исследованиях подробно изучалось образование пористой углеродной сажи посредством активации. Авторы исследования [3] ранее сообщали о наличии пор размером 2–5 нм внутри сажи, активированной в воздушной атмосфере, на основании ПЭМ-изображений [9]. Эти поры, образовавшиеся внутри сажи, увеличились в размере примерно до 20 нм по мере дальнейшей активации. Численное моделирование процессов термического пиролиза ацетиленовых смесей в диапазоне температур от

800 до 2000 К и давлениях от 1 до 50 бар показало, что при низких температурах наблюдался значительный, достигающий нескольких секунд период индукции саморазложения ацетилена, предшествующий лавинообразному возрастанию температуры и достижению пиковых концентраций промежуточных соединений, таких как пирен $C_{16}H_{10}$ и другие полиароматические углеводороды (ПАУ) [10]. Сажа может содержать химически связанные водород, кислород, азот и серу в зависимости от используемого сырья и производственного процесса. Гетероатомы удаляются при термической обработке при высокой температуре в инертной атмосфере (карбонизация). Увеличение размеров двумерно-упорядоченных доменов и формирование трехмерной упорядоченности (графитизации) наблюдается выше 2000°C, тогда как аморфное ядро в лучшем случае преобразуется в микропористую структуру, состоящую из искривленных углеродных листов при температуре 3000°C и выше [11]. Таким образом, можно предполагать, что термическая обработка сажи может существенно влиять на ее текстурные характеристики. Поэтому исследования пористой структуры сажи после ее термической обработки представляются вполне целесообразными. В связи с этим в данной работе было предложено исследование возможного изменения пористой структуры ацетиленовой сажи в результате ее термической обработки в трубчатой печи в инертной атмосфере при температурах 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 и 1400°C.

Целью данной работы является изучение основных параметров пористой структуры ацетиленовой сажи, получаемой в результате разложения ацетилена в постоянном объеме с искровым поджигом в зависимости от начального давления ацетилена в реакторе и температуры последующей термообработки сажи в инертной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. При проведении экспериментов использовались следующие реактивы и материалы:

- Растворенный ацетилен марки “А” (объемная доля ацетилена не менее 99.5%)
- Реактор, изготовленный из нержавеющей стали (12X18H10T) с внутренним диаметром 25 мм и длиной – 520 мм
- Реакция разложения ацетилена инициируется искрой от штатной свечи зажигания двигателя внутреннего сгорания (ДВС)
- Устройство поджига дуги для инициации искры с энергией 0.3 Дж на штатной свече ДВС
- Аргон марки ВЧ (объемная доля аргона не менее 99.998%)
- Трубчатая муфельная печь.

Методика проведения экспериментов по синтезу ацетиленовой сажи. В экспериментах использовался: ацетилен марки А с чистотой 99.5%. Схема установки для получения сажи представлена на рис. 1. Процесс разложения происходит в реакторе, представляющем собой сосуд из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. В экспериментах использовался реактор с внутренним диаметром 25 мм и длиной — 520 мм. Заправка газом из баллона осуществляется через игольчатые вентили. Давление газа контролируется при помощи манометра на редукторе. Реакция разложения инициируется искрой от свечи зажигания. Энергия свечи составляет 0.3 Дж. Свеча подсоединена к устройству поджига дуги. Наличие искры контролируется при помощи окна с кварцевым стеклом. Выпуск продуктов реакции осуществляется при помощи шарового крана.

В экспериментах по разложению ацетилена сначала реактор продувается газом из баллона через игольчатый вентиль и открытый шаровой кран для удаления из системы воздуха. Затем шаровой кран закрывается, и реактор наполняется газом из баллона до давления 2.5 и 5 бар. Затем устройством поджига дуги одним проводом соединяется с одной из свечей зажигания, а другим подсоединяется к корпусу стального сосуда, а само устройство поджига дуги запитывается от сети переменного тока 220 В.

Далее подключается устройство поджига дуги, и через окно с кварцевым стеклом наблюдается искра. Если происходит разложение ацетилена, то через окно с кварцевым стеклом наблюдается ярко красная вспышка. После разложения ацетилена открывается шаровой кран, через который осуществляется вывод продуктов реакции (газообразных продуктов и сажи). В конце каждого эксперимента, в котором произошло разложение ацетилена, установка разбирается и очищается от образовавшейся внутри нее сажи.

Далее полученную сажу подвергали термообработке в трубчатой печи в интервале температур 200–1400°C со скоростью нагрева 5°C/мин в атмосфере аргона. Обозначения образцов и температура отжига приведены в табл. 1.

Методика проведения экспериментов по термической обработке сажи в трубчатой печи в среде инертного газа. В экспериментах для создания инертной среды использовался: аргон марки ВЧ с чистотой 99.998%. Схема экспериментальной установки по термической обработке сажи в трубчатой печи при различных температурах в среде инертного газа представлена на рис. 2.

Основным элементом установки для термической обработки сажи является трубчатая муфельная печь (5). Труба печи (8) и тигель-лодочка (9) изготовлены из корунда (Al_2O_3) с чистотой не менее 99%. Корундовая труба (8) имеет следующие

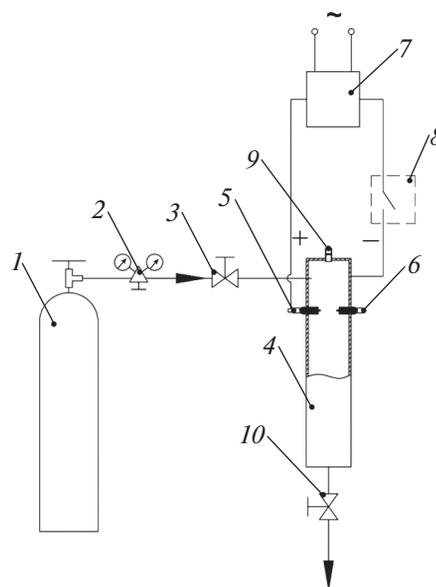


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для термического разложения ацетилена в условиях постоянного объема: 1 – баллон с ацетиленом; 2 – баллон с аргоном; 3, 4 – редуктор; 5, 6 – игольчатый вентиль; 7 – реактор; 8, 9 – свеча зажигания; 10 – устройство поджига дуги; 11 – ключ коммутационный; 12 – окно с кварцевым стеклом; 13 – шаровой кран.

параметры: длина 1.5 м; внешний диаметр 6 см; внутренний диаметр 5 см. Для создания инертной атмосферы в трубе (8) из баллона с аргоном (1), через редуктор (2), вентиль (3) и ротаметр (4) газ поступает во внутреннюю поверхность трубы (8). Концы трубы (8) герметизируются фланцами (11) и (12) имеющие входные и выходные штуцера. Газ, выходя из трубы (8) проходит вентиль (13) и барботер (14) наполненный водой, и далее выбрасывается в атмосферу.

Образец сажи (10) в количестве 2 грамм помещается в корундовый тигель-лодочку (9) и далее помещается в центр корундовой трубы (8) печи (5). Концы корундовой трубы (8) герметизируются фланцами (11) и (12). Далее производится продувка корундовой трубы (8) инертным газом из баллона (1) со скоростью 1 л/мин в течение 10 мин для того, чтобы полностью вытеснить воздух из корундовой трубы. Скорость потока инертного газа задается ротаметром (4). Газ, выходя из корундовой трубы (8), пропускаться через барботер (14). После продувки корундовой трубы (8) запускался нагрев печи (5) до заданной температуры встроенным ПИД регулятором со скоростью 5°C/мин. Поток инертного газа через корундовую трубу (8) из баллона (1) продолжается в течение всего эксперимента. После достижения заданной температуры в печи (5), сажа (10) в корундовом тигель-лодочке выдерживалась при этой температуре в течение 60 мин. По прошествии 60 мин нагрев

Таблица 1. Обозначения образцов

Образец	Давление ацетилена при синтезе, бар	Температура термообработки, °С
РА01	2.5	–
РА03	2.5	200
РА04	2.5	400
РА05	2.5	600
РА06	2.5	800
РА07	2.5	1000
РА08	2.5	1200
РА09	2.5	1400
РА02	5	–
РА10	5	200
РА11	5	400
РА12	5	600
РА13	5	800
РА14	5	1000
РА15	5	1200
РА16	5	1400

трубчатой печи (5) выключался и печь остывала до комнатной температуры. После остывания печи (5) до комнатной температуры продувка инертным газом из баллона (1) прекращалась путем закрытия вентиля (3). Далее производилась разгерметизация корундовой трубы (8) путем снятия фланца (11) и выемка образца сажи (10) в корундовом тигле-лодочке (9) из корундовой трубы (8) для его дальнейшего исследования.

Методы исследования образцов сажи. Определение структурно-энергетических характеристик

образцов сажи проводили по изотермам адсорбции азота при 77 К, снятым на объемной установке Nova 2200e (Quantachrome, США). Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при 120°С и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 3 ч. Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ, объем микропор (W_0) по уравнению Дубинина–Астахова. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор ($V_{общ}$) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления,

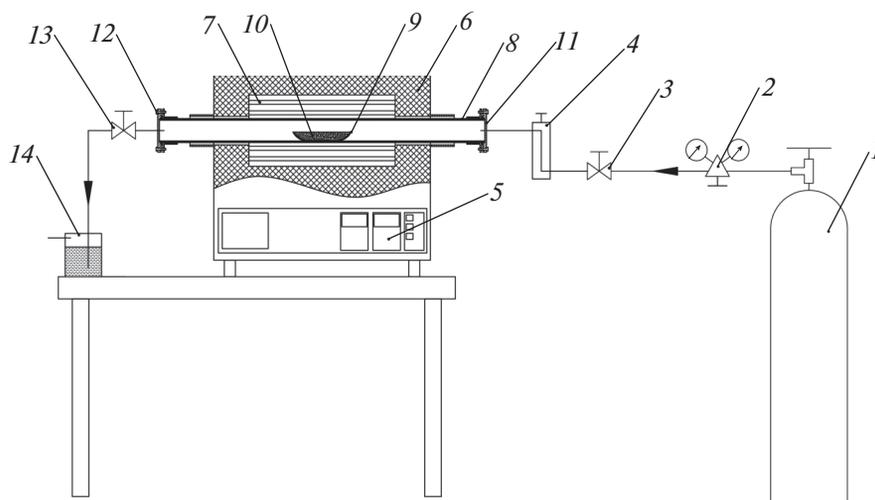


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для термической обработки сажи в инертной среде: 1 – баллон с аргоном, 2 – редуктор, 3, 13 – вентиль, 4 – ротаметр, 5 – муфельная печь, 6 – муфель, 7 – нагреватели, 8 – корундовая труба, 9 – корундовый тигель-лодочка, 10 – сажа, 11, 12 – фланец, 14 – барботер.

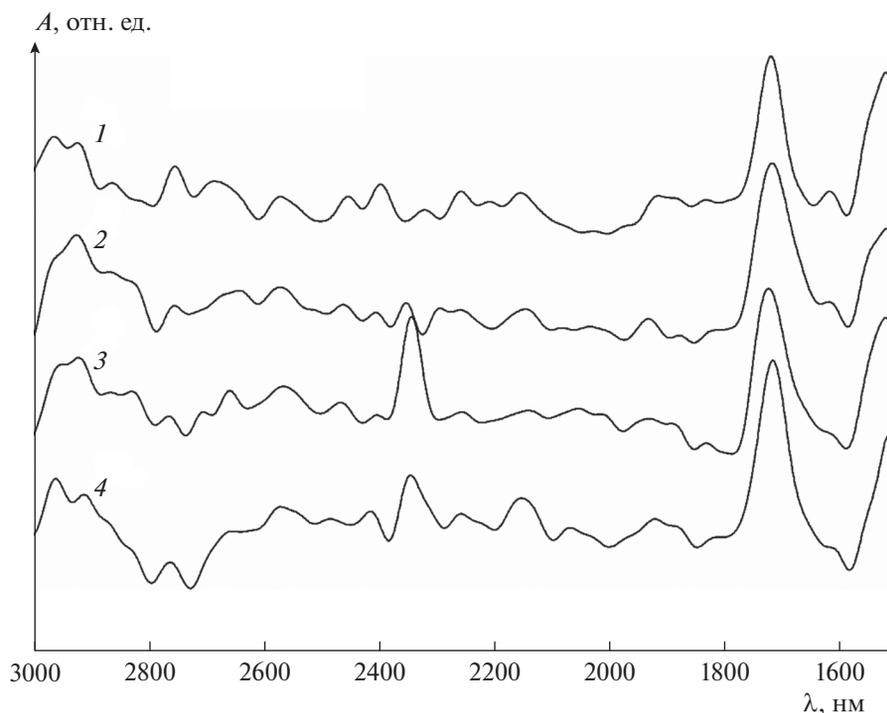


Рис. 3. ИК-спектры образцов сажи. PA01 и PA02 — образцы сажи, полученные при разложении ацетилена при начальном давлении 2.5 и 5 бар соответственно, PA09 и PA16 образцы сажи, полученные в результате термообработки в среде аргона при температуре 1400°C из образцов PA01 и PA02 соответственно. (На рисунке PA01 — 4, PA02 — 2, PA09 — 3, PA16 — 1).

равном 0.995. Распределение пор (R_{cp}) по размеру определяли методом ВЖН по десорбционной ветви.

Морфология поверхности образцов изучалась на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 с использованием кольцевого детектора обратно рассеянных электронов, позволяющего получать на рельефных поверхностях контраст по средним атомным номерам элементов микроструктуры. Образцы крепились к столику микроскопа с помощью электропроводящей ленты. Образцы не были покрыты проводящим покрытием, чтобы избежать возможного экранирования наноразмерных объектов. Сканирование осуществлялось вторичными электронами с ускоряющими напряжениями 2 и 3 кВ. Чтобы уменьшить неизбежную зарядку образцов электронным зондом, изображения SEM были получены путем многократного сканирования с использованием режима “коррекции дрейфа”.

ИК-спектры регистрировались с помощью Фурье-ИК-спектрометра Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) в диапазоне 4000–500 cm^{-1} . Перед записью спектров порошок сажи смешивали с KBr и прессовали в таблетки.

Для оценки изменения массы сажи при нагреве в инертной среде был проведен ТГА на термическом анализаторе STA PT1600 (Linseis Messgeraete GmbH). Образец сажи в количестве около 40 мг

помещался в корундовый тигель. Нагрев тигля осуществлялся в среде аргона. Скорость нагрева до температуры 1400°C составляла 5°C/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для обозначения функциональных групп, находящихся на поверхности ацетиленовой сажи, были сняты инфракрасные спектры, как показано на рис. 3. Пик 1536 cm^{-1} соответствует колебанию C—C. Кроме того, широкий резонансный пик, расположенный в области 2900–3000 cm^{-1} , свидетельствует о наличии гидроксильных групп. Пик при 1730 cm^{-1} приписываются колебаниям карбонильных групп C=O. Различие между образцами, полученными при разных давлениях ацетилена, заключается в пиках в области 2350 cm^{-1} , которые характерны для CO₂ [12–14], эти пики характерны только для образцов, полученных при 2.5 бар.

На рис. 4 и 5 показаны изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе для исходных образцов сажи и для образцов сажи, обработанных при 1400°C. Изображения показывают, что структурные единицы ацетиленовой сажи четко различимы. Средний размер частиц исходной сажи, полученной при 2.5 бар составляет около 53 нм, при 5 бар — около 40 нм.

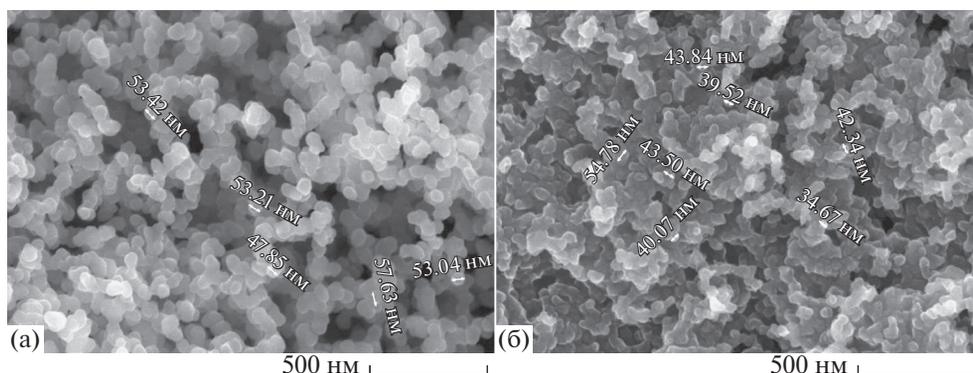


Рис. 4. СЭМ-снимки образца PA01 и PA02. PA01 и PA02 – образцы сажи, полученные при разложении ацетилена при начальном давлении 2.5 и 5 бар соответственно.

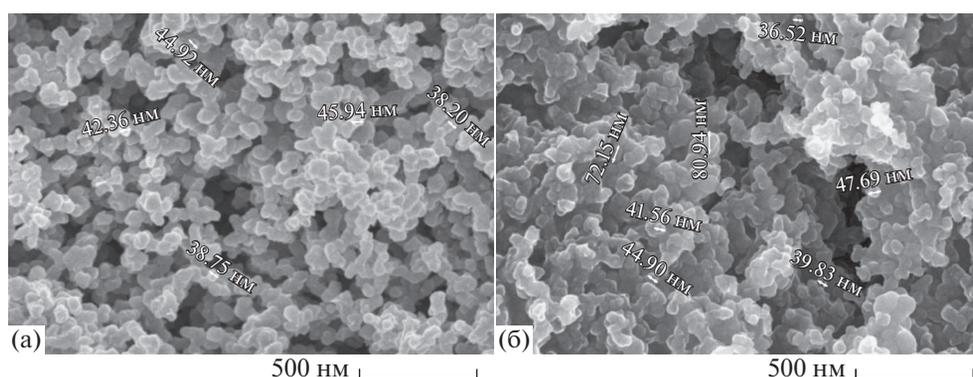


Рис. 5. СЭМ-снимки образца PA09 и PA16. PA09 и PA16 образцы сажи, полученные в результате термообработки в среде аргона при температуре 1400°C из образцов PA01 и PA02 соответственно.

На полученных изображениях видно, что при термообработке средний размер частиц существенно не меняется. При этом можно сказать, что применяемая термообработка не влияет также на форму частиц, а также на общую структуру поверхности.

В ходе работы были получены изотермы адсорбции азота для всех образцов сажи. На рис. 6 представлены изотермы адсорбции–десорбции азота для образцов сажи полученной при давлении ацетилена 2.5 бар (PA01) и 5 бар (PA02) и образцов, полученных их отжигом при температуре 1400°C (PA09 и PA16 соответственно). Видно, что изотермы как для первой, так и второй серии образцов сажи имеют типичную форму изотермы IV типа [15]. По полученным изотермам адсорбции были рассчитаны текстурные характеристики образцов, полученные результаты приведены в табл. 2.

При том, что значение удельной поверхности исходных образцов сажи близки и составляют 88 и 83 м²/г для 2.5 и 5 бар соответственно, термообработка приводит к различному поведению серий образцов. В первой серии при термообработке ве-

личины удельной поверхности снижаются, тогда как при увеличении давления при разложении ацетилена, удельная поверхность образцов сажи, полученных в результате термообработки, остается практически неизменной.

Объемы пор ($V_{\text{общ}}$) изменились незначительно. По-видимому, и удельная поверхность, и объем пор меняются исключительно из-за разницы в размерах и форме углеродных агрегатов и агломератов.

Полученные результаты говорят о том, что отжиг и его температура в целом имеют слабое влияние на текстурные характеристики сажи. Для образцов сажи, полученных путем термической обработки исходной сажи, полученной при разложении ацетилена при давлении 2.5 бар, минимальное и максимальное значение удельной поверхности получено для образцов сажи отожженных в инертной среде при температурах 400 и 600°C соответственно. Для образцов сажи, полученных путем термической обработки исходной сажи, полученной при разложении ацетилена при давлении 5 бар, минимальное и максимальное значение удельной поверхности получено для об-

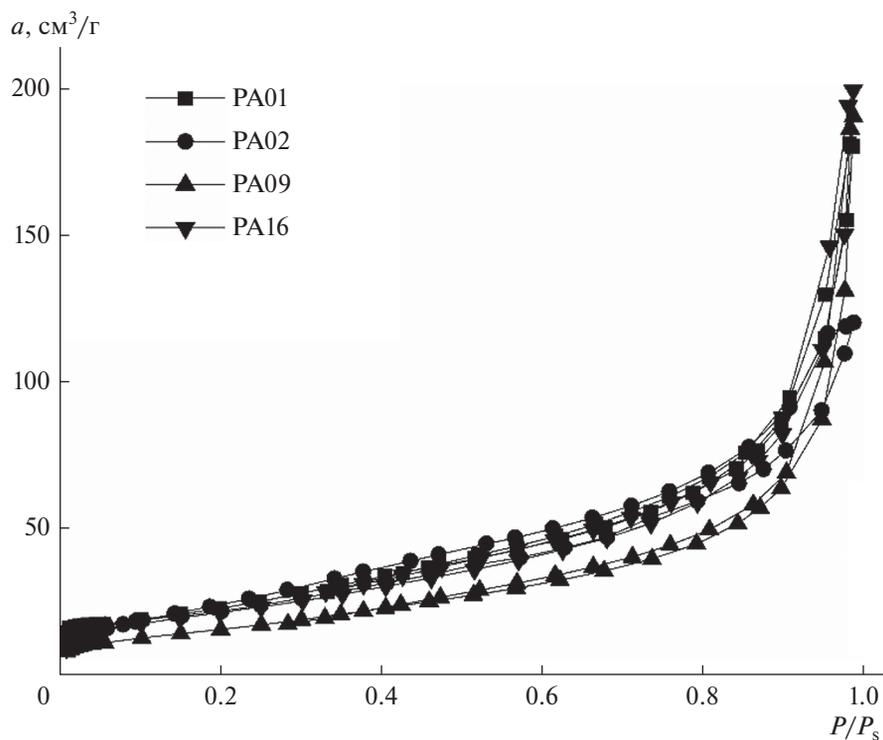


Рис. 6. Изотерма адсорбции азота при 77 К исходных образцов сажи, полученной при давлении ацетилена 2.5 бар (РА01) и 5 бар (РА02) и образцов, полученных их отжигом при температуре 1400°C (РА09 и РА16 соответственно).

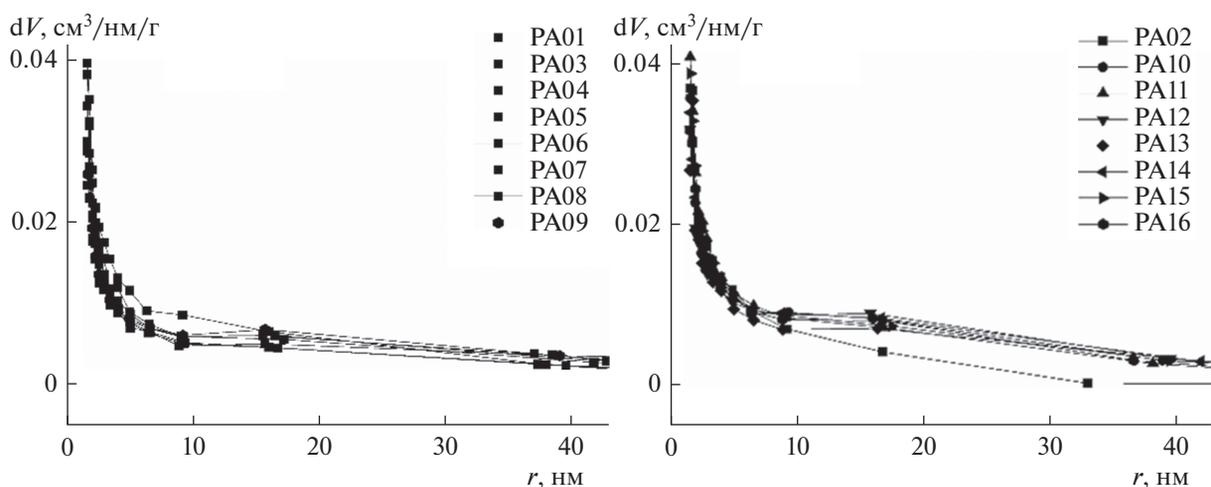


Рис. 7. Распределение объема пор по размерам методом ВЖН для образцов сажи, полученных при разложении ацетилена при давлении 2.5 бар (слева) и 5 бар (справа).

разцов сажи отожженных в инертной среде при температурах 1400 и 200°C соответственно.

Распределение объема пор по размеру приведены на рис. 7. Среднее значение радиуса пор, определенное методом ВЖН, составило 1.62 нм. Как видно из полученных данных, температура термообработки существенно не влияет на текстурные характеристики полученных образцов

сажи. Зарегистрированные изменения находятся в рамках погрешности.

Проведен ТГА анализ исходных образцов сажи РА01 и РА02 в инертной среде. На рис. 8 представлен график ТГА термообработки образца сажи РА01. График ТГА образца сажи РА02 имеет схожий вид.

Таблица 2. Текстульные характеристики образцов сажи. $S_{уд}$, W_o , $V_{общ}$, R_{cp} (ВН)

Образец	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	W_o , см ³ /г	$V_{общ}$, см ³ /г	R_{cp} (ВН), нм
РА01	88	0.03	0.28	1.62
РА03	59	0.02	0.23	1.62
РА04	45	0.01	0.22	1.62
РА05	65	0.02	0.28	1.62
РА06	64	0.02	0.28	1.63
РА07	61	0.02	0.30	1.62
РА08	50	0.01	0.30	1.61
РА09	61	0.02	0.29	1.62
РА02	83	0.03	0.29	1.62
РА10	91	0.03	0.33	1.62
РА11	89	0.03	0.30	1.62
РА12	84	0.03	0.33	1.62
РА13	86	0.03	0.31	1.62
РА14	89	0.03	0.35	1.62
РА15	84	0.03	0.34	1.62
РА16	80	0.03	0.31	1.62

Результат ТГА эксперимента показал, что в результате нагрева образца ацетиленовой сажи РА01 в инертной среде до 400°С вес сажи увеличивается приблизительно на 4%, что вероятно может быть связано с наличием связанного водорода в ее структуре, который в процессе нагрева высвобождается из структуры сажи. В результате того, что из образца сажи уходит легкий газ, вес образца увеличивает. При нагреве от 400 до 1150°С вес сажи практически не меняется, а при нагреве от

1150 до 1400°С вес падает приблизительно на 1%, что в свою очередь может быть связано с разрушением ПАУ структур. При этом на пористую структуру образцов ацетиленовой сажи, как показали представленные выше результаты, значительного влияния это не оказывает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что дополнительная термообработка при температуре в интервале 200–1400°С существенно не влияет на текстульные характеристики ацетиленовой сажи, полученной в результате разложения ацетилена в постоянном объеме с искровым поджигом. Наиболее существенным образом изменяется удельная поверхность образцов сажи, полученных при давлении 2.5 бар, относительно сажи, которая не подвергалась термообработке в инертной среде. В остальных случаях изменения носят незначительный характер. Для образцов сажи полученных путем термообработки сажи, полученной при давлении 2.5 бар, получены $S_{уд}$ по БЭТ от 45 до 65 м²/г. Для образцов сажи полученных путем термообработки сажи, синтезированной при давлении 5 бар, $S_{уд}$ по БЭТ составила от 80 до 91 м²/г.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 21-19-00390, <https://rscf.ru/project/21-19-00390/>).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- T температура, °С, К
- P давление, бар
- r радиус пор, нм
- d средний размер частиц, нм
- Δm изменение массы, %
- D диаметр, мм, см
- L длина, мм, м
- E энергия, Дж
- U напряжение, В
- ϑ_1 скорость нагрева, °С/мин
- ϑ_2 скорость продувки газа, л/мин
- $S_{уд}$ удельная поверхность, м²/г
- W_o объем микропор, см³/г
- V_s суммарный сорбционный объем мезо- и микропор, см³/г
- R_{cp} среднее значение радиуса пор, нм
- m масса образца, мг

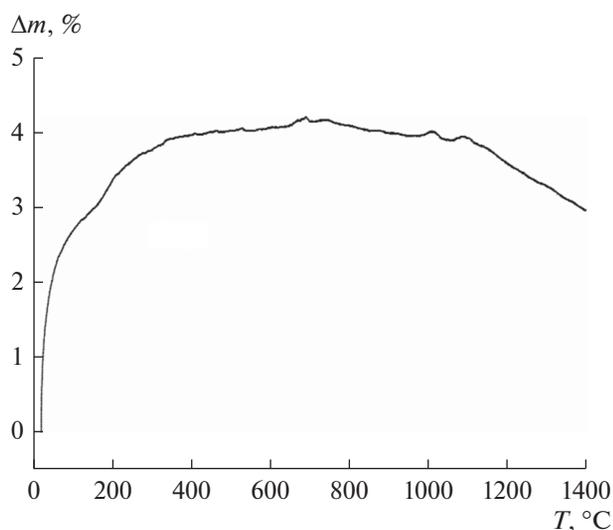


Рис. 8. График ТГА образца сажи РА01.

ИНДЕКСЫ

уд	удельная
общ	общее
ср	среднее

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Singh M., Vander Wal R.L.* Nanostructure Quantification of Carbon Blacks // *J. Carbon Res.* 2019. V. 5(1). P. 2.
2. *Ahmadzadeh Tofighy, Maryam, Mohammadi Toraj.* Barrier, Diffusion, and Transport Properties of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers // *Fundamentals and Applications.* 2019. P. 253.
3. *Lee SM., Lee SH., Kim SH. et al.* Analysis of pore formation and development in carbon blacks activated in a CO₂ gas atmosphere through microstructural observation // *Carbon Lett.* 2021. V 31. P. 1317.
4. *Voll M., Kleinschmit P.* Carbon, 6. Carbon Black / In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Ed.). 2010.
5. *Surovikin Yu.V., Shaitanov, A.G., Lavrenov A.V., Shlyapin D.A.* New approaches to the production of acetylene carbon black // *AIP Conference Proceedings.* 2020. 2301. 040015. [Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Лавренов А.В., Шляпин Д.А. Новые подходы к производству ацетиленовой сажи // *Материалы конференции AIP.* 2020. 2301. 040015.]
6. *Park S.M., Yasuda E., Park Y.D.* The influence of graphitic structure on oxidation reaction of carbon materials // *J. Korean Ceram Soc.* 1996. V. 33. P. 816.
7. *Walker P.L. Jr, Rusinko F. Jr, Austin L.G.* Advances in catalysis: gas reactions of carbon // *Academic Press.* 1959. V. 11. P. 133.
8. *Kinoshita K.* Carbon: electrochemical and physico-chemical properties / *Electrochim Acta.* 1989. V. 34. P. 593–594.
9. *Lee S.M., Lee J.H., Nam G., Kim S.H., Kim J., Roh J.S.* Surfaces hape and pore size change in carbon blacks isothermally oxidized in air atmosphere according to burn-off ratio // *Carbon Lett* 2019. V. 29. P. 613.
10. *Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E.* OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms // *Comput Phys Commun.* 2015. V. 192. P. 237.
11. *Khodabakhshi, Saeid, Fulvio, Pasquale, Andreoli, Enrico.* Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing // *Carbon.* 2020. V. 162. P. 604.
12. *Zu C., Su Y.-S., Fu Y.* Improved lithium–sulfur cells with a treated carbon paper interlayer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 2291.
13. *Miao L.-X., Wang W.-K., Wang M.J., Wang A.-B., Yuan K.-G., Yang Y.-S.* Carbyne polysulfide as a novel cathode material for lithium/sulfur batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 11659.
14. *Jin G., Mingang Z., Shijian Y., Xiaoyan Y., Shiwei W.* Electrochemical properties of modified acetylene black/sulfur composite cathode material for lithium/sulfur batteries // *Ionics.* 2018. V. 24. P. 2219.
15. *Kruk M., Jaroniec M.* Gas adsorption characterization of ordered organic–inorganic nanocomposite materials // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 3169.

УДК 561.42

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОРОШКА LiCoO_2 В ГЛУБОКОМ ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ХЛОРИД ХОЛИНА–СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© 2022 г. О. М. Градов^а, *, И. В. Зиновьева^а, Ю. А. Заходяева^а, А. А. Вошкин^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 30.07.2022 г.

Рассмотрено применение ультразвука для интенсификации растворения оксида лития-кобальта(III) в глубоком эвтектическом растворителе хлорид холина–сульфосалициловая кислота на основе механизма перемешивания жидкости под воздействием акустических течений и ускоренного проникновения жидкости в поры и трещины оксида металлов. Получены формулы, описывающие кинетику процесса и устанавливающие взаимосвязь его основных параметров и характеристик. Выявлены условия, в которых применение ультразвука оказывается наиболее эффективным. Получены экспериментальные данные кинетики растворения порошка LiCoO_2 в глубоком эвтектическом растворителе хлорид холина–сульфосалициловая кислота. Обнаружено хорошее совпадение экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов, подтверждающее адекватность развшиваемых представлений о физико-химической сущности исследуемых процессов в рассматриваемой реальности.

Ключевые слова: распространение волн, акустика, оксид лития-кобальта(III), глубокий эвтектический растворитель, частота, ультразвук, пространственное распределение поля, интенсификация

DOI: 10.31857/S0040357122060069

ВВЕДЕНИЕ

Растворение оксидов металлов в жидкости используется во многих технологиях и производственных процессах для самых разнообразных целей [1–3]. Из них большая группа приложений ставит целью интенсификацию процесса. Последняя может быть реализована разными способами, но к наиболее эффективным стимуляторам можно отнести применение адаптированных методов ультразвукового (УЗ) воздействия [4–11]. Оно обладает такими свойствами и особенностями, которые весьма точно соответствуют задачам ускорения взаимодействия молекул растворителя и оксидов металлов. Во-первых, своими осциллирующими во времени микропотоками ультразвук увеличивает возможности молекул растворителя приблизиться к атому металла и захватить его. Во-вторых, создаваемые им стационарные течения способствуют перемещению насыщенного металлом раствора, открывая доступ к металлу свежим порциям растворителя. Это является одним из решающих факторов стимуляции.

Многочисленные исследования нелинейных свойств ультразвука, обобщенные, например, в работах [4–11], указывают на следующие важные особенности этого явления. Акустические течения возникают как в свободном неоднородном УЗ поле, так и вблизи препятствий разного рода или в окрестности колеблющихся тел. При этом они всегда имеют вихревой характер и возникают только в вязкой среде. Скорость этих потоков возрастает с увеличением мощности ультразвука, но даже при наибольших интенсивностях, полученных в настоящее время, остается меньше амплитуды колебательной скорости в УЗ волне. Существующее разделение акустических течений на три вида оказывается полезным в целом ряде ситуаций, в частности, позволяет оценить возможные проявления нелинейности в большинстве практических схем использования ультразвука и внести соответствующие коррективы для достижения поставленных целей [12, 13]. К первому типу относят мелкомасштабные течения, возникающие вблизи препятствий или в вязком погранич-

ном слое под воздействием ультразвука. Они впервые были исследованы Шлихтингом [14], обнаружившим их вихревой характер. Масштаб второго типа акустических течений сравним с длиной УЗ волны, они реализуются, например, между двумя плоскостями или в цилиндрической трубке. Их подробное описание принадлежит Рэлею [15] для стоячей УЗ волны. В свободном неоднородном УЗ поле возникающие акустические течения третьего типа имеют масштаб неоднородности, определяемый объемом, который занимает ультразвук, т.е. значительно превышает длину волны. Этот тип течений изучался Эккартом [16] и поэтому его иногда называют эккартовским по имени первого своего исследователя так же, как и течения первых двух типов называют по именам их первооткрывателей. Таким образом, практически в каждом рабочем объеме любой формы реализуются акустические течения того или иного типа в процессе использования мощного ультразвука для достижения самых разнообразных целей [17].

В настоящей работе выявлены основные закономерности растворения порошка оксида лития-кобальта(III), как самого распространенного типа катода литий-ионных аккумуляторов [18], в глубоком эвтектическом растворителе хлорид холина—сульфосалициловая кислота под воздействием ультразвука для любого вида возникающего в рабочем объеме акустического течения. При этом учет конкретных особенностей пространственного распределения акустического поля в каждом отдельном устройстве оказывается возможным с помощью численных коэффициентов, входящих в общую формулу, величина которых рассчитывается, исходя из особенностей выбранной схемы применения ультразвука. Выявленные различия в кинетике растворения отдельной частицы оксида металла и их скопления связаны с изменением свойств растворителя, проходящего сквозь слой частиц, в результате взаимодействия с ними. При этом случай растворения отдельной частицы применим для описания также и режима обработки разреженного скопления частиц в случае, когда плотность их пространственного распределения и скорость акустического течения не выходят за рамки установленных ограничений. Результаты выполненных экспериментов полностью подтверждают выводы теории.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ И АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворение цельного куска оксида металла отличается от случая использования порошка та-

кой же массы тем, что жидкость окружает каждую частицу и суммарная поверхность взаимодействия значительно увеличивается. При этом все частицы оксида металла в равной степени находятся под влиянием внешних факторов, например, одинаково испытывают УЗ воздействие. В результате интенсивность процесса оказывается существенно выше [19].

Применение ультразвука приводит к тому, что каждую частицу, представляющую собой сферу радиуса R , окружает осциллирующий с частотой ω во времени t поток жидкости, скорость которого $u(t)$, направленная вдоль оси OX , меняется по закону

$$u(t) = u_m \sin(\omega t). \quad (1)$$

Хорошо известно [20–22], что воздействие на шар радиусом R , оказываемое таким осциллирующим потоком, характеризуется силой F_s , являющейся обобщением известной формулы Стокса [21, 22] для стационарного обтекания на случай переменного во времени внешнего течения

$$F_s = 6\pi\eta R \left\{ 1 + \frac{R}{\delta} \right\} u + 3\pi R^2 \sqrt{\frac{2\eta\rho_0}{\omega}} \left\{ 1 + \frac{2R}{9\delta} \right\} \frac{du}{dt}, \quad (2)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\omega\rho_0}}.$$

Здесь ρ_0 — исходная плотность жидкости, η — ее коэффициент вязкости.

Под воздействием силы (2) частица оксида металла движется с некоторой скоростью $u_p(t)$, величину которой можно вычислить из уравнения движения для нее. При этом относительная скорость $u_p(t) - u(t)$ позволяет определить амплитуду осцилляционного движения ξ_m частицы оксида металла в жидкости. В УЗ диапазоне частот, когда для обычно применяемых при растворении жидкостей и порошков выполняется условие

$$\eta \ll R^2 \omega \rho_m, \quad (3)$$

можно приближенно использовать соотношение $\xi_m \approx u_m/\omega$. Здесь ρ_m — плотность оксида металла.

Следует отметить, что рассмотрение поведения частиц в растворе под УЗ воздействием, выполненное в работе [20], существенно отличается от представляемого в настоящей работе тем, что в [20] исследовался процесс УЗ дробления капель несмачиваемой жидкости, которые под воздействием микропотоков (2) меняли форму и разбивались на более мелкие частицы. Здесь же анализируется возвратно-поступательное движение твердых сфер относительно жидкости в условиях, когда их радиус постепенно уменьшается из-за растворения оксида металла с их поверхности.

Другой вид поведения частиц изучался в [23], где под влиянием акустического давления капли в несмачиваемой жидкости периодически сжимались и расширялись, ускоряя процесс экстракции в методе жидких мембран.

Динамика растворения отдельной частицы оксида металла под воздействием ультразвука

Рассмотрим частицу оксида металла сферической формы радиусом R , которая находится в жидкой среде под воздействием УЗ. Последнее означает, что жидкость вокруг нее представляет собой переменный во времени поток, испытывая смещение $\xi(t)$, имеющее вид

$$\xi(t) = \xi_m \cos(\omega t). \tag{4}$$

Вызывающее этот процесс акустическое давление $P_a(t)$ связано со скоростью $u(t)$ согласно [21, 24] следующим соотношением, справедливым в линейном приближении

$$P_a(t) = P_m \sin(\omega t), \quad P_m = c_0 u_m r_0. \tag{5}$$

Здесь c_0 – скорость звука в жидкости.

Перемещение жидкости в УЗ поле вдоль оси OX в переменном направлении приводит к тому, что со сферой взаимодействует столб раствора объемом V , величина которого, согласно рис. 1, определяется формулой

$$V = \pi R^2 \xi_m. \tag{6}$$

На рис. 1 пунктиром обозначен край жидкости, близкий к поверхности сферы, который в процессе осцилляций перемещается из позиции “А” в положение “В”. Таким образом, пространство между “А” и “В” заполняется жидкостью, ламинарно обтекающей шар и поступающей с противоположной его стороны.

Количество молекул оксида металла ΔN , контактировавших с молекулой растворителя, описывается выражением

$$\Delta N = Vn \equiv \pi R^2 n \xi_m. \tag{7}$$

Здесь n – концентрация растворителя.

Если этот объем жидкости, обтекающий осцилляционно сферу оксида металла, не будет заменен свежим раствором, то количество извлеченного металла останется прежним и равным (7), так как все молекулы растворителя уже задействованы. Подобная замена осуществляется с помощью стационарных потоков, образуемых акустическими течениями, всегда сопровождающих воздействие ультразвука на те или иные жидкие объекты.

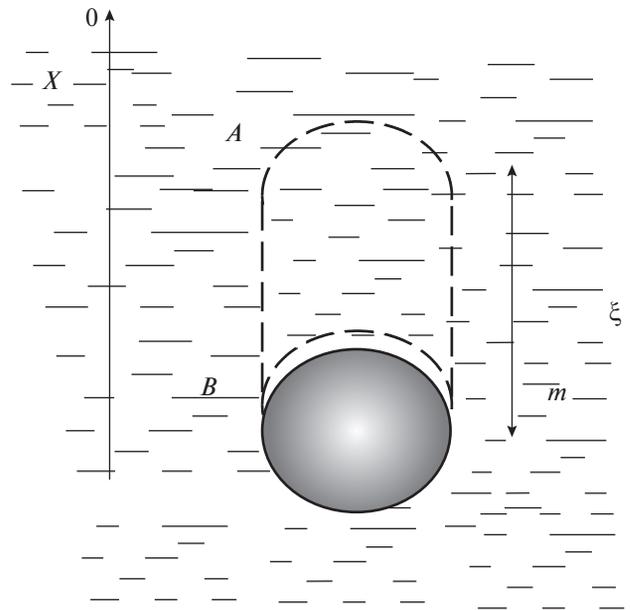


Рис. 1. Схема взаимодействия частицы оксида металла с микропотоками в жидкости под воздействием ультразвука.

Как показывают исследования [4–10, 14–16, 20, 21], скорость акустического течения V_a во всех известных случаях можно связать с амплитудой u_m некоторым универсальным соотношением, справедливым для всех типов акустических течений

$$V_a = q u_m^2 / c_0. \tag{8}$$

Входящий в (8) численный коэффициент q является структурным фактором, связанным с пространственным распределением ультразвука, и определяется геометрическими особенностями конкретного устройства, в котором акустическое течение возбуждается.

Время Δt , за которое жидкость, обтекающая сферу, будет заменена на свежую порцию растворителя, зависит от радиуса R сферы и скорости акустического течения V_a поперек осцилляторного потока

$$\Delta t = 2R / V_a. \tag{9}$$

Отрезок времени Δt значительно превышает период колебаний ультразвука ($T = 2\pi/\omega$) и определяет скорость уменьшения радиуса сферы на величину ΔR из-за того, что из ее кристаллической структуры удалено ΔN частиц в соответствии с формулой (7).

Если предположить, что растворенные атомы металла равномерно отдалялись от поверхности оксида металла, то изменение радиуса сферы ΔR связано, согласно (9), с изменением ΔN , произо-

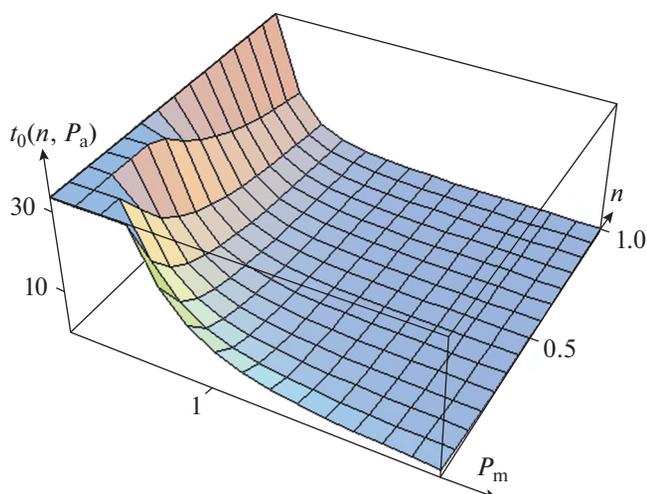


Рис. 2. Зависимость времени растворения частицы оксида металла от акустического давления и концентрации растворителя.

шедшим за отрезок времени Δt , следующим соотношением

$$4\pi R^2 \Delta R r_M / M_a = \Delta N = \pi R^2 V_a n \xi_m \Delta t / 2R. \quad (10)$$

Здесь M_a – масса уходящих в раствор частиц металла.

Из (10) вытекает следующая зависимость радиуса частицы от времени

$$R(t) = \sqrt{R_0^2 - 0.25 \xi_m V_a n \lambda^3 t}; \quad R_0 = R(t=0). \quad (11)$$

Здесь λ – характерный размер кристаллической решетки оксида металла. Время t_0 , за которое частица полностью растворится, с помощью (11) можно записать в следующем виде

$$t_0 = \frac{4R_0^2}{\xi_m V_a n \lambda^3}. \quad (12)$$

Вполне понятно, что это время растет с увеличением размера частиц и падает с увеличением мощности УЗ воздействия и повышением концентрации растворителя. Графически эти зависимости показаны на рис. 2 для некоторых типичных значений характеристик процесса растворения.

Согласно (12), время t_0 сильно зависит от интенсивности ультразвука, концентрации растворителя и параметров решетки оксида металла. Его кубическая зависимость от амплитуды акустического давления говорит о достаточно высокой чувствительности продолжительности процесса к изменениям в прикладываемой мощности внешнего воздействия. Рис. 2 дает некоторое общее представление о характере такой зависимости

времени исчезновения частиц от значений этих двух исходных данных.

Особенности растворения скопления частиц оксида металла в поле ультразвука, действующего в кислотной среде

В случае поступления в раствор скопления частиц оксида металла, каждую из которых беспрепятственно и ламинарно обтекает акустическое течение, процесс растворения оксида металла получает определенные отличия от кинетики растворения отдельной частицы. Если ширина скопления частиц L в направлении, перпендикулярном вектору скорости осцилляторного движения жидкости, меньше характерного размера акустического вихря, т.е. четверти длины волны ультразвука, то все его области находятся в идентичных условиях, что упрощает получение исходного уравнения, описывающего кинетику растворения такого оксида металла. Для скопления частиц оксида металла с большой шириной L при относительно невысоких скоростях V_a акустического течения и сравнительно коротком времени растворения, когда растворитель в объеме жидкости, равном тому, который занимают частицы, успевает полностью прореагировать с оксидом металла за время прохождения сквозь него, можно проследить с использованием некоторых упрощений кинетику растворения оксида металла вплоть до полного исчезновения частиц. С этой целью следует определить, прежде всего, дистанцию l_t вдоль направления акустического течения (ось OX), на которой поступающий в скопление частиц оксида металла поток растворителя с площадью сечения S прореагирует с оксидом металла. В реальности концентрация растворителя падает от края скопления частиц к точке $x = l_t$ из-за взаимодействия с оксидом металла. Но для упрощения расчетов можно допустить пространственную однородность концентрации n на отрезке $0 \leq x \leq l_t$, так что на этом участке оксид металла полностью растворится за время t_0 согласно формуле (12). Для определения значения l_t нужно приравнять количество молекул оксида металла в объеме $S l_t$, содержащихся в частицах, числу молекул растворителя, которые пересекли площадку с размером сечения S в течение времени t_0 . В результате для l_t получается выражение

$$l_t = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\lambda}{R_0} \right)^3 \frac{n t_0 V_a}{N_p}. \quad (13)$$

Здесь N_p – количество частиц в единице объема раствора для исходной концентрации.

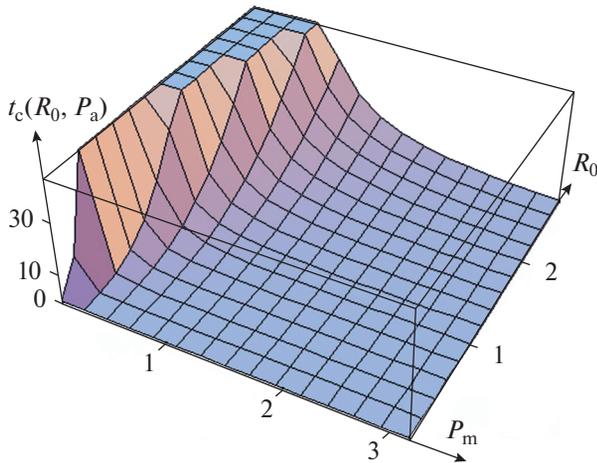


Рис. 3. Связь величины времени исчезновения скопления частиц из порошка оксида металла вследствие растворения в растворителе с размером частиц и с силой составляющей УЗ воздействия.

Если часть скопления частиц оксида металла с шириной l_r растворяется в растворителе за время t_0 , то все скопление шириной L растворится за время t_c , определяемое согласно (13) формулой

$$t_c = t_0 \frac{L}{l_r} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^3 \frac{N_p}{n} \frac{1}{QP_m^2}, \quad Q = \frac{q}{c_0 \rho_0^2}. \quad (14)$$

Сравнение выражений (13) и (14) показывает разную зависимость времени t_0 растворения отдельной частицы и скопления частиц оксида металла из них t_c от их радиуса R_0 и интенсивности акустического давления P_m , но связь с концентрацией растворителя у них одинакова.

На рис. 3 представлена зависимость времени растворения частиц оксида металла от их радиуса R_0 и величины акустического давления P_m для тех же параметров, которые были использованы при построении рис. 2. Следует отметить, что характеристики растворения отдельной частицы (11), (12) применимы также и для скоплений таких частиц при выполнении определенных ограничений на их разреженность, когда все параметры удовлетворяют условию

$$\pi R_0^2 N_p L < 1. \quad (15)$$

Таким образом, выполненный анализ позволяет охватить количественными характеристиками практически все реальные режимы растворения порошка оксида металла в глубоком эвтектическом растворителе под воздействием ультразвука для их дальнейшего использования с целью повышения эффективности технологического процесса. Для случаев же, когда значения параметров

выходят за рамки принятых приближений, представленные вычисления могут оказаться полезными при выполнении соответствующих конкретных расчетов.

Зависимость от времени концентрации металла $N_m(t)$ в растворе можно представить в виде очевидного соотношения

$$N_m(t) = 4\pi N_p r_M [R_0^3 - R^3(t)] / 3M_a. \quad (16)$$

Соответствующие теоретические и экспериментальные закономерности кинетики растворения оксида лития-кобальта(III) в глубоком эвтектическом растворителе хлорид холина-сульфосалициловая кислота (7 : 3) представлены на рис. 4. Экспериментальные данные были получены с использованием методики, описанной в статье [25].

Из рисунка видно, что применение УЗ воздействия значительно увеличивает скорость растворения LiCoO_2 в растворителе. Тенденция увеличения концентрации металла в глубоком эвтектическом растворителе наблюдалась как для Li, так и для Co. Рассмотренная схема растворения порошка оксида металлов применима к докавитационному режиму воздействия ультразвука. Использование УЗ кавитации существенно меняет картину процесса [26]. Характер, направление, мощность микропотоков и течений становятся совершенно другими, возникают ударные волны от схлопывающихся кавитационных пузырьков, меняется способ воздействия на кристаллическую структуру [5, 27]. Для количественного описания этого процесса требуется проведение самостоятельного детального исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможности ультразвука создавать осциллирующие микропотоки и стационарные вихревые течения позволяют с наибольшей эффективностью решать проблему стимуляции растворения оксидов металлов путем построения наиболее выгодных практических схем реализации процесса в каждой конкретной ситуации. В рассмотренном в настоящей работе варианте растворения оксида металлов, когда используется порошкообразный материал, можно выделить два различных режима реализации процесса, создаваемых путем изменения концентрации порошка. На практике таких режимов может быть гораздо больше из-за наличия огромного количества вариантов построения взаимодействия скоплений частиц оксида металла в растворе (которые могут быть различной формы и по-разному доставляться в рабочий объем), с очень разнообразными структурами акустических полей. Последние также могут

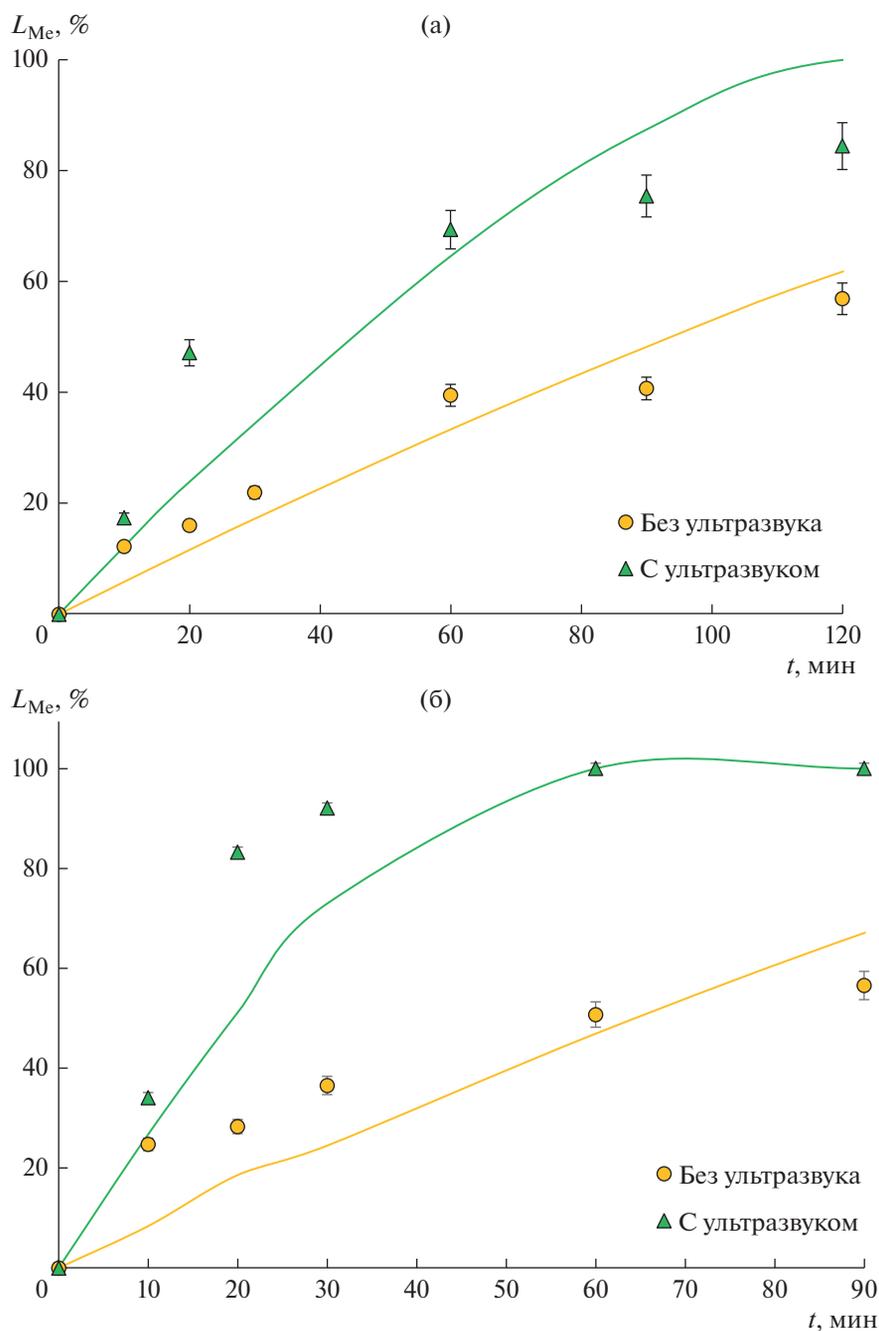


Рис. 4. Влияние ультразвука на растворение (а) – Со и (б) – Li в глубоком эвтектическом растворителе хлорид холина–сульфосалициловая кислота (7 : 3) с добавлением 10% воды. Линии – теория, маркеры – эксперимент.

сильно отличаться друг от друга в зависимости от требований каждой конкретной технологии. Таким образом, в действительности всегда можно подобрать условия и реализовать схему УЗ растворения порошка оксида лития-кобальта(III) с теми выходными данными, которые максимально приближены к требуемым значениям. Приведенные в настоящей работе примеры расчета параметров растворения порошка допускают отно-

сительно несложное обобщение на другие конкретные ситуации и могут оказаться полезными при разработке инновационных технологий УЗ растворения оксидов металлов.

Для ускорения процесса растворения можно эффективно использовать способность ультразвука разрушать кристаллическую решетку не только прямым силовым воздействием, но также с помощью усталостного механизма разрушения.

В этом случае большое значение приобретает достижение выгодной взаимной ориентации между геометрической формой объекта растворения и направлением изменения УЗ давления. Кроме того, способность ультразвука в кавитационном режиме очищать поверхность металла от загрязнения, адгезионных пленок, окислов также может при надлежащем использовании оказаться весьма полезной для применения в технологиях растворения металла.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Theory of unimolecular reactions / Eds. N.B. Slater. New York: C. U. Press, 1959.
2. Wellens S., Vander Hoogerstraete T., Möller C., Thijs B., Luyten J., Binnemans K. Dissolution of metal oxides in an acid-saturated ionic liquid solution and investigation of the back-extraction behaviour to the aqueous phase // Hydrometallurgy. 2014. V. 144–145. P. 27.
3. Richter J., Ruck M. Dissolution of metal oxides in task-specific ionic liquid // RSC Adv. 2019. V. 9. № 51. P. 29699.
4. Gradov O.M., Voshkin A.A., Zakhodyaeva Yu.A. Analysis of the possible applications of the acoustic flow effect for the breakup and transfer of liquid substances in a cylindrical volume // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 5. P. 876.
5. Flynn H.G. Physics of acoustic cavitation in liquids // In Physical Acoustics. John Wiley & Sons, New York, 1964. P. 595.
6. Gradov O.M., Voshkin A.A., Zakhodyaeva Yu.A. Estimating the parameters of ultrasonically induced mass transfer and flow of liquids in the pseudomembrane method // Chem. Eng. Process.: Process Intensification. 2017. V. 118. P. 54.
7. Nyborg W.L. Acoustic streaming // Physical acoustics. New York, Academic Press: 1965. P. 265.
8. Medwin H., Rudnik I. Surface and volume sources of vorticity in acoustic fields // JASA. 1953. V. 25. № 3. P. 538.
9. Gradov O.M., Voshkin A.A., Zakhodyaeva Yu.A. Break-up of immiscible liquids at the interface using high-power acoustic pulses // Chem. Eng. Process.: Process Intensification. 2018. V. 131. P. 125.
10. Westervelt P.J. The theory of steady rotational flow generated by sound field // JASA. 1953. V. 25. № 1. P. 60.
11. Gradov O.M., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Some features of the ultrasonic liquid extraction of metal ions // Molecules. 2019. V. 24. Article 3549.
12. Prandtl L. The mechanics of viscous fluids // Aerodynamic Theory III. London, 1935. P. 34.
13. Запембо Л.К. Акустические течения. // Физика и техника мощного ультразвука. Мощные ультразвуковые поля. М.: Наука, 1968. Т. 2. С. 87.
14. Schlichting H. Grenzschicht-Theorie. Carlsruhe, Brann, 1951.
15. Rayleigh J.W.S. The theory of sound. V. 2, 352, 1954.
16. Eckart C. Vortices and streams caused by sound waves // Phys. Rev. 1948. V. 73. № 1. P. 68.
17. Dauphinee T.M. Acoustic air pump // Rev. Scient. Instrum. 1957. V. 28. № 6. P. 452.
18. Or T., Gourley S.W.D., Kaliyappan K., Yu A., Chen Z. Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook // Carbon Energy. 2020. V. 2. P. 6.
19. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 262 с.
20. Voshkin A.A., Gradov O.M. Parametric splitting and transfer of liquid cuts for the intensification of mass exchange in a cylindrical volume // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 3. P. 274.
21. Hydrodynamics / Eds. Birkshoff G. New Jersey: Princeton, 1960.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
23. Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Ultrasonic intensification of mass transfer in organic acid extraction // Processes. 2021. V. 9. Article 15.
24. Руденко О.В., Солуян С.И. Теоретические основы нелинейной акустики. М.: Наука, 1975. 288 с.
25. Gradov O.M., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Modelling of the erosive dissolution of metal oxides in a deep eutectic solvent—choline chloride/sulfosalicylic acid—assisted by ultrasonic cavitation // Metals. 2021. V. 11. Article 1964.
26. Акуличев В.А. Пульсации кавитационных полостей. — В кн.: Физика и техника мощного ультразвука. Мощные ультразвуковые поля. Под редакцией проф. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. Т. 2. С. 129–166.
27. Willard G.W. Ultrasonically induced Cavitation in Water: A Step-by-Step Process // JASA. 1953. V. 25. № 4. P. 669.

УДК 532.529.5

О ТЕПЛООТДАЧЕ ТРУБЧАТОГО ВОДО-ВОДЯНОГО ТЕПЛООБМЕННИКА И ЕЕ ОЦЕНКАХ ПО НЕКОТОРЫМ КРИТЕРИАЛЬНЫМ МОДЕЛЯМ

© 2022 г. А. А. Коноплев^а, *, Б. Л. Рытов^а, Ал. Ал. Берлин^а, С. В. Романов^б

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

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

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

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 25.06.2022 г.

Принята к публикации 03.07.2022 г.

Поскольку известно, что результаты расчетов по различным критериальным моделям конвективно-теплообмена могут отличаться между собой, проведено сравнение экспериментальных данных по теплоотдаче, полученных в экспериментах на лабораторных водо-водяных трубчатых теплообменниках с гладкими трубками трех различных диаметров при нормальном давлении и умеренных температурах с результатами расчетов по критериальным моделям Б.С. Петухова, С.С. Кутателадзе, Нуссельта и М.А. Михеева. Эксперименты проводились на двумерной сетке расходов трубного и межтрубного канала, что позволяет, в соответствии с разработанной ранее методикой построить продольные профили теплообменных параметров. Результаты обработки экспериментальных данных по методу средних значений и по продольным профилям сравниваясь между собой, демонстрируют хорошее совпадение. Обнаружено, что отклонения данных экспериментов от результатов расчетов по критериальным моделям носят систематический характер, зависят от области определяющих параметров, т.е., чисел Рейнольдса и Прандтля $Re-Pr$, в которых они сравниваются, возрастают с ростом числа Re , а в зависимости от числа Pr имеют экстремум.

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

DOI: 10.31857/S0040357122060082

ВВЕДЕНИЕ

Трубчатые теплообменники, обладают, как известно, некоторыми определенными преимуществами перед другими видами теплообменного оборудования, что делает их применение, по крайней мере, для некоторых технологических задач теплообмена, предпочтительным.

Поэтому задача создания современного высокоэффективного и экономичного трубчатого теплообменного оборудования является сегодня весьма актуальной задачей. Для своего решения эта задача требует, с одной стороны разработки высокоэффективных и технологичных методов интенсификации конвективного теплообмена, с другой — достаточно точных методов ее оценки и расчета теплообменных характеристик.

В настоящее время большинство теплотехнических расчетов конвективного теплообмена осуществляется с помощью критериальных моделей конвективного теплообмена, точность которых в пределах 15–25% считается допустимой.

Будучи по сути своей моделями эмпирическими, т.е., когда соотношения между критериями определяемыми (например, критерий Нуссельта Nu) и критериями определяющими (например, критериями Рейнольдса Re и Прандтля Pr) находятся из экспериментов. Желая, по-видимому, добиться большей универсальности выстраиваемых моделей, эксперименты, которые проводятся для установления значений эмпирических модельных коэффициентов осуществляются с разными средами и при различных условиях. Таким образом, удалось построить несколько критериальных моделей для достаточно больших диапазонов изменения определяющих критериев, сужение же этих диапазонов позволяет несколько упростить модельные выражения (см., напр., [1, 2]). При этом, достаточно большие ошибки в расчетах по критериальным моделям считаются результатом плохо контролируемых условий проведения экспериментов — состоянием теплообменной поверхности, влиянием условий ввода потоков, начальных участков и т.п.

Поэтому, целью нашей работы являлось проведение экспериментов в водо-водяном трубчатом теплообменнике при нормальных давлениях и температурах, и сравнении полученных результатов с результатами расчетов по некоторым хорошо известным критериальным моделям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплотехнические эксперименты проводились на лабораторных трубчатых теплообменниках типа “труба в трубе” с гладкими медными трубками трех различных диаметров и длин. В том числе теплообменник с трубкой с внутренним диаметром $D = 0.008$ м, длиной $L = 0.53$ м и безразмерной длиной $L/D = 66.25$ (Т08), теплообменник с трубкой $D = 0.014$ м и безразмерной длиной $L/D = 78$ (Т14), теплообменник с трубкой $D = 0.02$ м и $L/D = 76.2$ (Т20).

Греющими каналами могли быть как трубные, так и межтрубные. Входную температуру теплоносителей греющих каналов стремились поддерживать постоянной и равной приблизительно 70°C , а входная температура теплоносителей нагреваемых каналов определялась температурой воды в водопроводной сети.

Измерения экспериментальных параметров проводили по разработанной нами ранее методике в узлах двумерной сетки расходов трубного $G_{\text{тр}}$ и межтрубного $G_{\text{мт}}$ каналов, что в конечном итоге позволяет построить (точнее, приблизить) продольные профили теплотехнических параметров. Сущность этой методики, вкратце, заключается в следующем. Зафиксировав входные температуры теплоносителей трубного $t_{\text{тр, вх}}$ и межтрубного $t_{\text{мт, вх}}$ каналов (т.е., две из четырех независимых переменных теплообмена), для двух других независимых переменных, а именно, расходов каналов $G_{\text{тр}}$ и $G_{\text{мт}}$ можно построить уравнение теплового потока $Q = Q(G_{\text{тр}}, G_{\text{мт}})$. Анализ которого, позволяет из коэффициента теплопередачи K выделить коэффициенты теплоотдачи трубного $\alpha_{\text{тр}}$ и межтрубного $\alpha_{\text{мт}}$ каналов, а в предположении, что изменения коэффициентов теплоотдачи каналов по их длине могут быть приближены какой-либо подходящей функцией, например, полиномом, позволяет найти коэффициенты этой самой функции и построить продольные распределения искомых теплотехнических параметров. Средние значения параметров, при этом, могут быть получены осреднением этих самых распределений.

Таким образом, построение зависимостей теплотехнических параметров от расходов, например, $\alpha_{\text{тр}} = f(G_{\text{тр}}, G_{\text{мт}})$, или, произведя замену переменных, $\alpha_{\text{тр}} = f(\text{Re}_{\text{тр}}, \text{Re}_{\text{мт}})$, позволяет построить математическую модель процесса теплообмена, теплотехнические параметры которого могут быть представлены как средними их значениями,

так и распределениями по длине. Подробнее о методике смотри в [1], а о ее применении, например, в [2].

Распределения параметров по длине канала позволяют более детально описать процесс теплообмена, увеличив при этом и объем определяемых данных, и область их определения $\text{Re}-\text{Pr}$. Очевидно, что использование распределений параметров наиболее эффективным может быть для длинных теплообменных каналов, т.е., таких, у которых безразмерная длина L/D достаточно велика, и может составлять величину вплоть до нескольких сотен единиц. Обычно, это промышленные, а не лабораторные теплообменники.

Конструктивные параметры теплообменных аппаратов Т08, Т14 и Т20 представлены в табл. 1. Там же приведены режимные и расходные параметры проведенных экспериментов, а также расчетов характеристик теплообмена для условий турбулентного режима течения теплоносителя трубного канала.

На рисунке 1 в качестве иллюстрации приведены зависимости тепловых потоков $Q = Q(G_{\text{тр}}, G_{\text{мт}})$ для случаев греющего и нагреваемого трубных каналов теплообменника Т20 при минимальных и максимальных расходах теплоносителей по межтрубному каналу. В каждой точке экспериментальной сетки расходов проводились по три измерения, среднее значение из которых представлено на графиках. Среднее среднеквадратичное относительное отклонение oQ теплового потока Q определялось по этим осредненным значениям. Значения oQ для всех шести проведенных экспериментов с разными теплообменниками представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для представления экспериментальных данных с помощью решения уравнения для теплового потока мы использовали сетку задаваемых расходов $G_{\text{тр}} \times G_{\text{мт}}$, состоящую из 5×5 равноотстоящих узлов, что принято с целью не слишком большого увеличения объема рассматриваемых данных. При этом, все задаваемые расходы принадлежали непосредственно областям изменения расходов, имевших место быть в эксперименте, но выбирались такими образом, чтобы получаемые значения теплообменных параметров принадлежали только турбулентному режиму течения теплоносителя в трубном канале. Средние значения рассчитываемых таким образом параметров, определялись как значения, получаемые осреднением продольных распределений параметров по длине канала теплообменника.

Рассчитывались также значения параметра $(\text{Pr}/\text{Pr}_w)^{0.25}$, который, как это предполагается (напр., в [5]), достаточно хорошо учитывает зави-

Таблица 1. Параметры конструктивные теплообменников, режимные¹⁾ эксперимента и расходные для расчета турбулентного режима

№ п/п	Теплообменник	L, м	D, м	D _н , м	D _к , м	Трубный канал	t _{вх} , °С	Эксперимент				Расчет		
								G _{min} , л/с	G _{max} , л/с	Сетка расходов G _{тр} × G _{мт}	oQ, кВт	G _{min} , л/с	G _{max} , л/с	Сетка расходов G _{тр} × G _{мт}
1	2	3	4		5	6	7	8	9	10	11	12	13	15
1	Т08	0.53	0.008	0.01	0.022	Греющий	70.2	0.012	0.111	8 × 8	0.0229	0.038	0.11	5 × 5
							9.6	0.062	0.214			0.11	0.21	
						Нагреваемый	3.3	0.034	0.218	8 × 8	0.0175	0.11	0.21	5 × 5
							70.7	0.02	0.112			0.038	0.11	
2	Т14	1.092	0.014	0.016	0.022	Греющий	69.9	0.025	0.332	8 × 8	0.0149	0.17	0.33	5 × 5
							3.5	0.107	0.365			0.18	0.36	
						Нагреваемый	3.4	0.052	0.364	8 × 8	0.016	0.18	0.36	5 × 5
							70	0.09	0.332			0.17	0.33	
3	Т20	1.524	0.02	0.024	0.035	Греющий	70	0.04	0.25	8 × 8	0.0128	0.11	0.25	5 × 5
							4.8	0.108	0.377			0.23	0.37	
						Нагреваемый	7.6	0.074	0.377	7 × 7	0.0141	0.23	0.37	5 × 5
							70	0.102	0.25			0.11	0.25	

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

симось теплоотдачи от направления теплового потока. Полученные результаты для случаев минимальных и максимальных расходов теплоносителей представлены в качестве иллюстрации в табл. 2.

Найденные по экспериментальным данным значения критериальных чисел $Nu = Nu(Re, Pr)$ соотносились со значениями $Nu_{KM} = Nu_{KM}(Re, Pr)$ рассчитываемыми по критериальным моделям, в качестве которых рассматривались следующие.

Критериальная модель 1 (**КМ1**) – модель Б.С. Петухова-Кириллова, область применения которой определена как $-4 \times 10^3 < Re < 5 \times 10^6$ и $0.5 < Pr < 5 \times 10^5$ [см., напр., 3]:

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

Критериальная модель 2 (**КМ2**) – модель С.С. Кутателадзе, которая может быть использована для газов и неметаллических жидкостей в стабилизированном потоке при $Pr > 0.5$ [4]:

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

где функция $f(Pr)$ может быть представлена графически.

Критериальная модель 3 (**КМ3**) – модель Нуссельта–Кроуссоляда, которая, по мнению [4], дает неплохие результаты при $0.5 < Pr < 5$:

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

Критериальная модель 4 (**КМ4**) – модель академика М.А. Михеева, получившая ныне, пожалуй, наиболее широкое распространение для проведения теплотехнических расчетов (см., напр., [3, 4, 6]):

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

Кроме того, значения Nu , найденные из экспериментов, мы непосредственно аппроксимировали степенной функцией, той самой, которая послужила основой для двух последних рассматриваемых нами моделей (3)–(4):

$$Nu(a, b, c) = a Re^b Pr^c, \quad (5)$$

коэффициенты a , b и c для которой находились с точностью до 2-х, и с точностью до 5-ти значащих цифр. Эти аппроксимации обозначим как аппроксимационная модель 2 (**АМ2**), и аппроксимационная модель 5 (**АМ5**) соответственно.

Значения чисел Nu , найденные из экспериментальных данных посредством расчетов как по средним значениям параметров теплообмена, так и по значениям их продольных профилей, соотносились со значениями Nu_{KM} , рассчитываемым по моделям (1)–(5), в соответствующих для каждого проведенного эксперимента областях определения ($Re_{min} \leq Re \leq Re_{max}$)–($Pr_{min} \leq Pr \leq Pr_{max}$) искомым параметрам. Полученные результаты $Nu/Nu_{KM} = Nu/Nu_{KM}(Re, Pr)$ представлены в табл. 3 в виде соответствующих средних значений Srd и

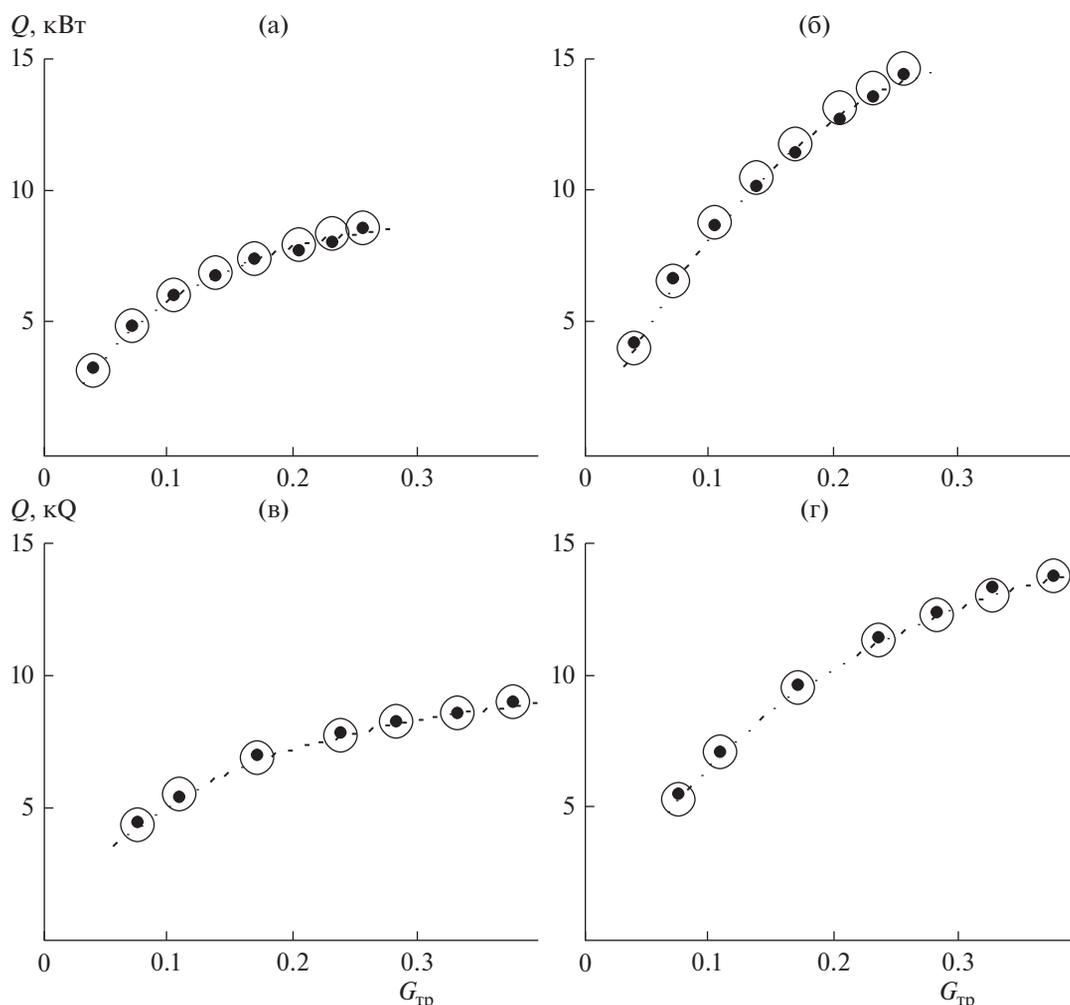


Рис. 1. Теплообменник Т20, тепловой поток $Q(G_{\text{тр}}, G_{\text{мт}})$, в зависимости от расходов $G_{\text{тр}}$ при минимальных и максимальных расходах $G_{\text{мт}}$: осредненные по трем измерениям экспериментальные значения трубного (точки) и межтрубного (кружки) каналов, и аппроксимирующие (штрих-пунктирные) кривые; (а) – трубный канал греющий, $G_{\text{мт}} = 0.108$, (б) – то же, $G_{\text{мт}} = 0.376$, (в) – трубный канал нагреваемый, $G_{\text{мт}} = 0.102$, (г) – то же, $G_{\text{мт}} = 0.25$ л/с.

среднеквадратичных отклонений σS от среднего значения $S_{\text{рд}}$, а также среднеквадратичных отклонений σI от значения, равного 1. Кроме того, эти результаты были аппроксимированы двумерной параболой, и среднеквадратичное отклонение аппроксимации σa также приведено в табл. 3.

Вычисление продольных распределений теплообменных параметров по длине трубного канала позволяют увеличивать не только объем получаемых из эксперимента данных (см., табл. 2), но и области их определения $Re-Pg$ (см. табл. 3). Так даже для наших теплообменников при сравнительно небольших длинах теплообменных каналов, увеличение, как это следует из приведенных в таблице 3 данных, диапазона по числу Рейнольдса составляет для греющих каналов 1.11–1.24, для нагреваемых – 1.19–1.51 раза. По числу же Прандтля увеличение диапазона изменения

гораздо больше, и составляет для греющих каналов 3.26–4.41, для нагреваемых – 3.06–3.93 раза.

Из приводимых в таблице 3 данных следует, что результаты расчетов по средним значениям параметров теплообмена и по продольным их профилям весьма близки. Несколько возрастают средние значения $S_{\text{рд}}$, на доли процента, а также отклонения σS от значения $S_{\text{рд}}$, величины которых при этом не превышают 7% (см. табл. 3). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о применимости методики построения продольных профилей к оценке экспериментальных данных.

Наименьшее расхождение с результатами экспериментов во всех случаях имеют результаты расчетов по модели КМ1, наибольшее – по модели КМ4, результаты же расчетов по моделям КМ2 и КМ3 занимают промежуточное положение, а

Таблица 2. Распределения параметров теплообмена по длине трубного канала теплообменника¹⁾ и средние их значения при минимальных и максимальных расходах теплоносителей

Теплообменник	Трубный канал греющих										Трубный канал нагреваемый									
	l/L	$G_{гр}$, л/с	$G_{лт}$, л/с	t , °C	K , кВт/(м ² К)	$Re \times 10^{-3}$	Pr	α , кВт/(м ² К)	Nu	$Pr/P_{гв}$	$G_{гр}$, л/с	$G_{лт}$, л/с	t , °C	K , кВт/(м ² К)	$Re \times 10^{-3}$	Pr	α , кВт/(м ² К)	Nu	$Pr/P_{гв}$	
Т08	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
	0	0.038	0.11	58.73	2.11	12.42	3.02	5.84	71.09	0.899	0.11	0.038	3.3	1.77	10.91	12.09	9.13	131	1.12	
	0.25			61.54	2.06	12.96	2.89	5.68	68.74	0.898			4.21	1.8	11.23	11.7	9.52	136.1	1.119	
	0.5			64.38	2.02	13.51	2.76	5.52	66.52	0.896			5.17	1.83	11.57	11.3	9.94	141.5	1.118	
	0.75			67.26	1.97	14.07	2.64	5.36	64.42	0.895			6.17	1.87	11.94	10.9	10.37	147	1.117	
	1			70.2	1.93	14.65	2.53	5.22	62.45	0.894			7.23	1.9	12.34	10.5	10.82	152.7	1.116	
	<i>Srd</i>			64.41	2.02	13.52	2.77	5.52	66.61	0.897			5.2	1.83	11.59	11.3	9.95	141.6	1.118	
	0	0.11	0.21	62.71	3.83	38.16	2.83	14.65	177.1	0.926	0.21	0.11	3.3	3.15	20.83	12.09	18.21	261.3	1.116	
	0.25			64.59	3.75	39.21	2.75	14.41	173.7	0.927			4.2	3.19	21.44	11.7	18.91	270.3	1.113	
	0.5			66.46	3.67	41.28	2.67	14.18	170.5	0.928			5.13	3.23	22.07	11.31	19.62	279.4	1.11	
0.75			68.32	3.59	41.34	2.6	13.96	167.5	0.928			6.09	3.26	22.74	10.94	20.35	288.6	1.107		
1			70.2	3.51	42.4	2.53	13.75	164.6	0.929			7.1	3.29	23.43	10.56	21.1	297.9	1.104		
<i>Srd</i>			66.45	3.67	40.28	2.68	14.19	170.6	0.928			5.15	3.23	22.09	11.32	19.63	279.5	1.11		
Т14	0	0.17	0.18	58.68	2.65	31.73	3.03	7.47	159	0.898	0.18	0.17	3.4	2.7	10.24	12.04	5.71	143.3	1.243	
	0.25			61.5	2.63	33.11	2.86	7.35	155.7	0.9			6.06	2.79	11.13	10.94	6.04	149.9	1.229	
	0.5			64.31	2.61	34.5	2.76	7.23	152.7	0.902			8.82	2.89	12.1	9.94	6.39	156.6	1.215	
	0.75			67.12	2.6	35.9	2.65	7.12	149.8	0.904			11.69	2.98	13.14	9.02	6.75	163.4	1.201	
	1			69.9	2.59	37.33	2.54	7.02	147.2	0.905			14.67	3.07	14.26	8.2	7.12	170	1.188	
	<i>Srd</i>			64.31	2.62	34.51	2.77	7.24	152.8	0.902			8.9	2.89	12.15	10	6.4	156.6	1.215	
	0	0.33	0.36	59.85	4.51	62.7	2.97	13.32	283	0.902	0.36	0.33	3.4	4.76	20.47	12.04	10.75	269.8	1.233	
	0.25			62.38	4.47	65.11	2.85	13.13	278	0.904			5.79	4.89	22.07	11.05	11.3	280.8	1.221	
	0.5			64.9	4.44	67.53	2.74	12.96	273.3	0.906			8.25	5.03	23.79	10.13	11.87	291.9	1.209	
	0.75			67.41	4.42	69.98	2.64	12.79	268.9	0.907			10.79	5.17	25.62	9.29	12.46	302.9	1.197	
1			69.9	4.39	72.46	2.54	12.63	274.8	0.909			13.42	5.3	27.57	8.53	13.07	313.8	1.185		
<i>Srd</i>			64.89	4.45	67.55	2.74	12.96	273.5	0.906			8.31	5.03	23.87	10.19	11.89	291.9	1.209		
Т20	0	0.11	0.23	52.39	1.34	13.02	3.37	2.82	86.6	0.863	0.23	0.11	7.6	1.31	10.43	10.37	3.33	117.1	1.169	
	0.25			56.55	1.33	13.91	3.14	2.75	83.92	0.861			9.39	1.35	11	9.74	3.47	121.2	1.169	
	0.5			60.87	1.32	14.86	2.92	2.69	81.45	0.859			11.35	1.39	11.64	9.12	3.62	125.4	1.168	
	0.75			65.36	1.31	15.86	2.72	2.63	79.18	0.857			13.47	1.43	12.35	8.52	3.79	129.8	1.167	
	1			70	1.3	16.93	2.54	2.58	77.13	0.855			15.76	1.47	13.13	7.93	3.96	134.5	1.166	
	<i>Srd</i>			60.99	1.32	14.9	2.93	2.69	81.6	0.859			11.47	1.39	11.69	9.13	3.63	125.5	1.168	
	0	0.25	0.37	56.14	2.3	31.41	3.16	5.81	177.4	0.884	0.37	0.25	7.6	2.21	16.77	10.37	5.22	183.9	1.195	
	0.25			59.5	2.3	33.07	2.99	5.72	173.7	0.884			9.63	2.27	17.82	9.66	5.46	190.6	1.189	
	0.5			62.93	2.3	34.8	2.82	5.63	170.2	0.885			11.79	2.34	18.96	8.99	5.71	197.4	1.183	
	0.75			66.43	2.3	36.6	2.67	5.55	167	0.885			14.06	2.4	20.19	8.36	5.97	204.3	1.177	
1			70	2.29	38.47	2.54	5.48	164.1	0.885			16.46	2.47	21.5	7.76	6.24	211.3	1.171		
<i>Srd</i>			62.98	2.3	34.85	2.83	5.64	170.4	0.885			11.87	2.34	19.03	9.02	5.72	197.5	1.183		

Примечания. ¹⁾ Начало координат совмещено со входом в теплообменник нагреваемого теплоносителя.

Таблица 3. Сравнение данных, полученных из экспериментов, с расчетами по критериальным моделям Nu/Nu_{KM} для грубого канала в турбулентном режиме

Теплообменник	Грубый канал	Критериальная модель	Расчет по средним значениям параметров теплообмена						Расчет по значениям продольных профилей параметров теплообмена							
			n	$10^{-3} Re$	Pr	Srd	αS	αl	αa	n	$10^{-3} Re$	Pr	Srd	αS	αl	αa
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Т08	Трубный	КМ1	25	13.3–40.79	2.63–2.82	1.009	0.008	0.012	0.0029	125	12.02–42.41	2.52–3.14	1.009	0.054	0.055	0.0071
		КМ2				1.021	0.012	0.024	0.0022				1.022	0.054	0.058	0.0042
		КМ3				1.094	0.013	0.095	0.0010				1.097	0.059	0.113	0.0015
		КМ4				1.163	0.014	0.164	0.0010				1.165	0.061	0.176	0.0016
		AM2 ¹⁾				1.003	0.009	0.010	0.0008				0.995	0.052	0.052	0.0013
		AM5 ⁷⁾				1.0000	0.0011	0.0011	0.0003				1.0000	0.010	0.010	0.0009
		Межтрубный		25	11.58–22.1	10.85–11.64	1.25	0.053	0.255	0.0078	125	10.9–23.43	9.68–12.1	1.246	0.069	0.256
Т14	Трубный	КМ1	25	33.69–68.96	2.67–2.85	1.06	0.013	0.061	0.0082	125	30.24–72.46	2.53–3.19	1.068	0.05	0.085	0.0117
		КМ2				1.085	0.011	0.086	0.0047				1.092	0.05	0.104	0.0069
		КМ3				1.177	0.013	0.177	0.0005				1.18	0.059	0.189	0.0017
		КМ4				1.25	0.014	0.25	0.0005				1.253	0.061	0.26	0.0018
		AM2 ³⁾				0.997	0.009	0.009	0.0004				0.996	0.047	0.047	0.0014
		AM5 ⁹⁾				1.0000	0.0007	0.0007	0.0003				1.0000	0.015	0.015	0.0014
		Межтрубный		25	12.14–23.87	9.48–10.7	1.269	0.02	0.269	0.0048	125	10.23–27.58	7.41–12.05	1.276	0.03	0.278
		КМ2				1.325	0.027	0.327	0.0038				1.334	0.027	0.335	0.0067
		КМ3				1.402	0.035	0.403	0.0003				1.408	0.05	0.411	0.0013
		КМ4				1.432	0.035	0.434	0.0003				1.439	0.055	0.442	0.0013
		AM2 ⁴⁾				0.996	0.018	0.018	0.0002				1.001	0.033	0.033	0.0009
		AM5 ¹⁰⁾				1.0000	0.0002	0.0002	0.0001				1.0000	0.015	0.015	0.0008

Таблица 3. Окончание

Теплообменник	Греющий канал	Критерияльная модель	Расчет по средним значениям параметров теплообмена					Расчет по значениям продольных профилей параметров теплообмена								
			n	10^{-3} Re	Pr	$Strd$	αS	αl	αa	n	10^{-3} Re	Pr	$Strd$	αS	αl	αa
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Т20	Грубый	КМ1	25	14.65–35.44	2.77–2.99	1.152	0.01	0.153	0.0041	125	12.6–38.47	2.53–3.5	1.165	0.069	0.179	0.0094
		КМ2				1.169	0.009	0.169	0.0029				1.179	0.069	0.192	0.0057
		КМ3				1.26	0.013	0.26	0.0008				1.266	0.08	0.277	0.0017
		КМ4				1.337	0.014	0.337	0.0009				1.343	0.081	0.352	0.0018
		АМ2 ⁵⁾ АМ5 ¹¹⁾				0.998	0.006	0.007	0.0006				0.992	0.06	0.061	0.0013
					1.0000	0.0007	0.0007	0.0004				1.0000	0.0013	0.0012	0.0012	
	Межгрубый	КМ1	25	11.68–19.02	8.65–9.47	1.103	0.016	0.105	0.0054	12.5	10.42–21.51	7.16–10.38	1.109	0.025	0.111	0.0072
		КМ2				1.141	0.019	0.142	0.0041				0.022	0.148	0.0048	
		КМ3				1.212	0.024	0.214	0.0001				0.037	0.219	0.0010	
		КМ4				1.243	0.024	0.244	0.0001				0.04	0.25	0.0011	
		АМ2 ⁶⁾ АМ5 ¹²⁾				1.003	0.016	0.016	0.0001				0.03	0.031	0.0009	
						1.0000	0.0003	0.0003	0.0001				0.0013	0.0013	0.0008	

Примечания.

расчет по средним значениям:

- 1) – $Nu_{AM2} = 0.022Re^{0.81}Pr^{0.43}$;
- 2) – $Nu_{AM2} = 0.023Re^{0.82}Pr^{0.45}$;
- 3) – $Nu_{AM2} = 0.021Re^{0.82}Pr^{0.44}$;
- 4) – $Nu_{AM2} = 0.022Re^{0.83}Pr^{0.44}$;
- 5) – $Nu_{AM2} = 0.023Re^{0.82}Pr^{0.43}$;
- 6) – $Nu_{AM2} = 0.021Re^{0.82}Pr^{0.44}$;
- 7) – $Nu_{AM5} = 4.3231 \times 10^{-3}Re^{0.8712}Pr^{1.442}$;
- 8) – $Nu_{AM5} = 6.7622 \times 10^{-3}Re^{1.0561}Pr^{0.008289}$;
- 9) – $Nu_{AM5} = 4.5366 \times 10^{-3}Re^{0.87692}Pr^{1.3407}$;
- 10) – $Nu_{AM5} = 1.0709 \times 10^{-2}Re^{0.91431}Pr^{0.39338}$;
- 11) – $Nu_{AM5} = 5.7577 \times 10^{-3}Re^{0.87746}Pr^{1.19111}$;
- 12) – $Nu_{AM5} = 8.625 \times 10^{-3}Re^{0.92685}Pr^{0.37831}$;

расчет по значениям продольных профилей:

- $Nu_{AM2} = 0.022Re^{0.81}Pr^{0.44}$;
- $Nu_{AM2} = 0.023Re^{0.82}Pr^{0.45}$;
- $Nu_{AM2} = 0.023Re^{0.81}Pr^{0.46}$;
- $Nu_{AM2} = 0.022Re^{0.83}Pr^{0.44}$;
- $Nu_{AM2} = 0.023Re^{0.82}Pr^{0.44}$;
- $Nu_{AM2} = 0.021Re^{0.82}Pr^{0.44}$;
- $Nu_{AM5} = 4.114 \times 10^{-3}Re^{0.87164}Pr^{1.4886}$;
- $Nu_{AM5} = 6.4301 \times 10^{-3}Re^{1.0633}$;
- $Nu_{AM5} = 5.0777 \times 10^{-3}Re^{0.87176}Pr^{1.2869}$;
- $Nu_{AM5} = 1.2693 \times 10^{-2}Re^{0.91914}Pr^{0.30126}$;
- $Nu_{AM5} = 6.2645 \times 10^{-3}Re^{0.87185}Pr^{1.1692}$;
- $Nu_{AM5} = 1.0034 \times 10^{-2}Re^{0.93229}Pr^{0.28686}$

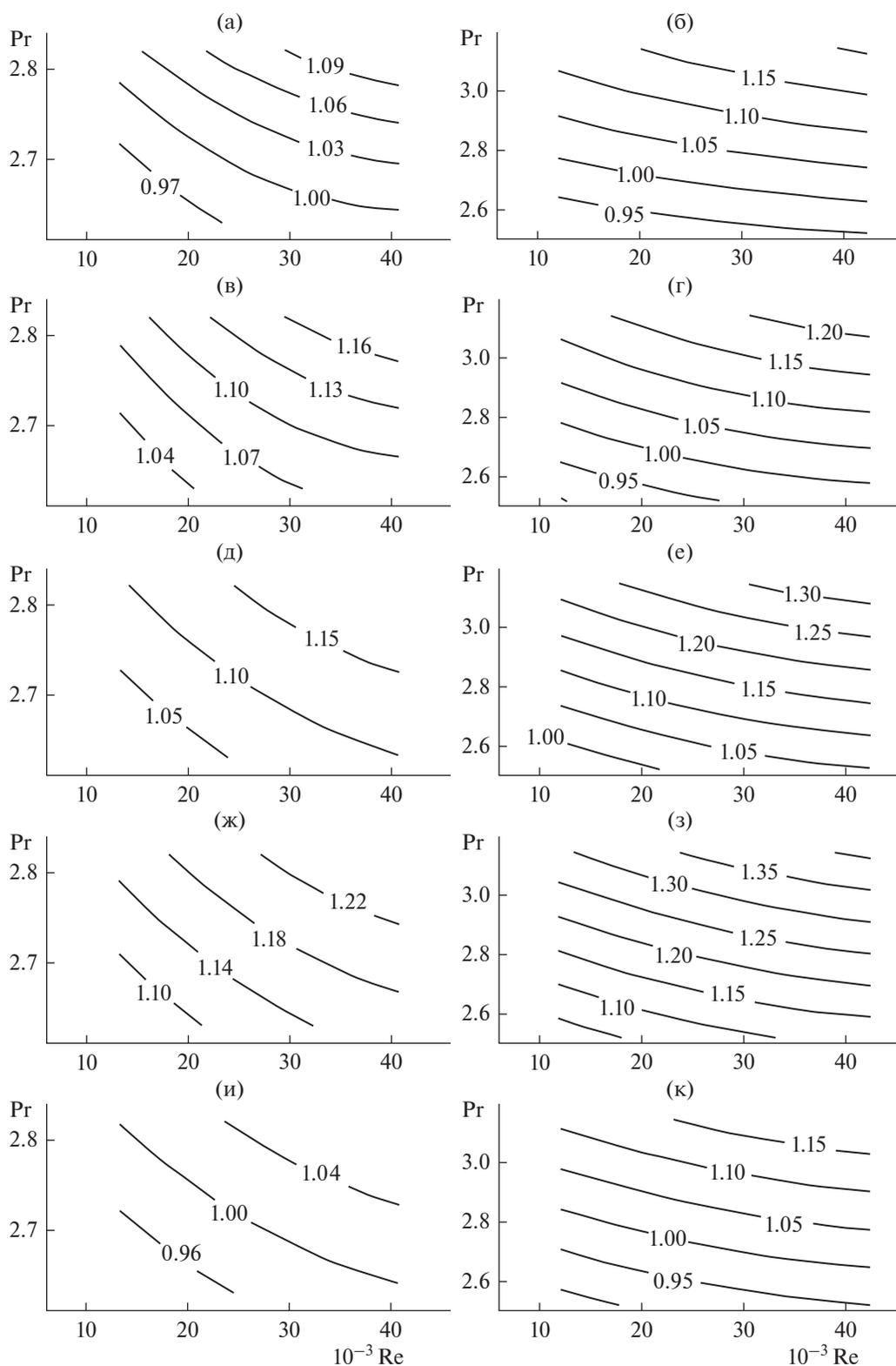


Рис. 2. Теплообменник Т08, трубный канал греющий. Теплоотдача относительная Nu/Nu_{KM} : (а, в, д, ж, и) – расчет по средним значениям параметров теплообмена, область их определения – $10^{-3} Re = 13.3-40.79$, $Pr = 2.63-2.82$; (б, г, е, з, к) – расчет по значениям продольных профилей параметров теплообмена, область их определения – $10^{-3} Re = 12.02-42.41$, $Pr = 2.52-3.14$; (а, б) – Nu/Nu_{KM1} , (в, г) – Nu/Nu_{KM2} , (д, е) – Nu/Nu_{KM3} , (ж, з) – Nu/Nu_{KM4} , (и, к) – Nu/Nu_{AM2} .

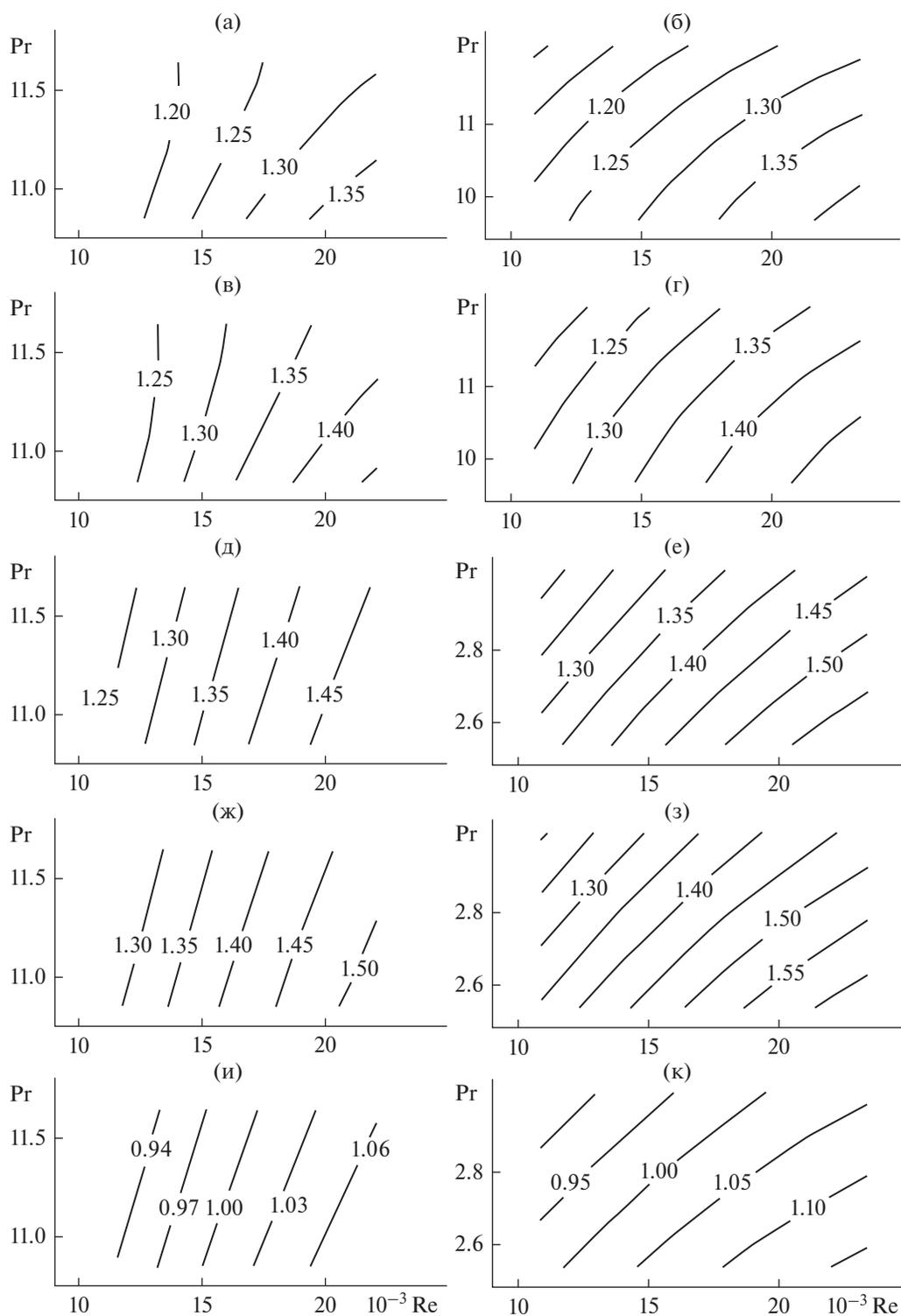


Рис. 3. Теплообменник Т08, трубный канал нагреваемый. Теплоотдача относительная Nu/Nu_{KM} : (а, в, д, ж, и) – расчет по средним значениям параметров теплообмена, область их определения – $10^{-3} Re = 11.58–22.1$, $Pr = 10.85–11.64$; (б, г, е, з, к) – расчет по значениям продольных профилей параметров теплообмена, область их определения – $10^{-3} Re = 10.9–23.43$, $Pr = 9.68–12.1$; (а, б) – Nu/Nu_{KM1} , (в, г) – Nu/Nu_{KM2} , (д, е) – Nu/Nu_{KM3} , (ж, з) – Nu/Nu_{KM4} , (и, к) – Nu/Nu_{AM2} .

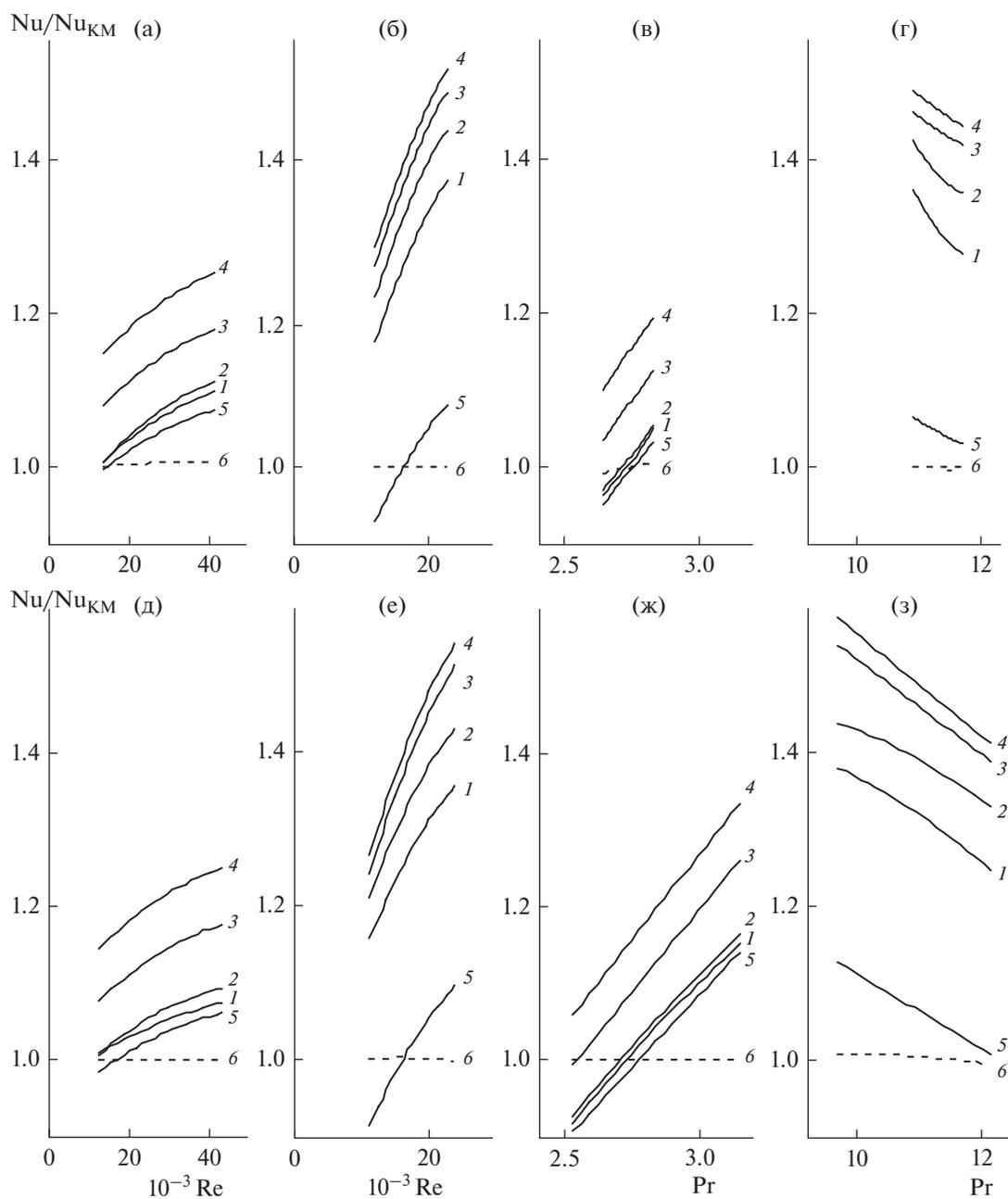


Рис. 4. Теплообменник Т08. Теплоотдача относительная Nu/Nu_{KM} трубного канала зависимости от чисел Re и Pr : (а–г) – расчет по средним значениям параметров теплообмена; (д–з) – расчет по значениям продольных профилей параметров теплообмена; (а, в, д, ж) – греющий канал; (б, г, е, з) – нагреваемый канал; (а, д) – $Pr = 2.8$; (б, е) – $Pr = 11$; (в–г, ж–з) – $10^{-3} Re = 20$; 1 – Nu/Nu_{KM1} ; 2 – Nu/Nu_{KM2} ; 3 – Nu/Nu_{KM3} ; 4 – Nu/Nu_{KM4} ; 5 – Nu/Nu_{AM2} ; 6 – Nu/Nu_{AM5} .

среднеквадратичные отклонения от среднего значения составляют лишь несколько процентов (см. табл. 3).

Аппроксимации экспериментальных данных моделями AM2 и AM5 приводят, естественным образом, к повышению точности при определении средних значений параметра Nu/Nu_{KM} , что отражается в уменьшении величины параметра σI , характеризующего расхождение между экспери-

ментом и расчетами. Коэффициенты модели AM2 весьма близки по величине к коэффициентам моделей KM3–KM4, в то время, как коэффициенты модели AM5 отличаются достаточно сильно, но они же и значительно точнее описывают эксперимент (см. табл. 3).

На рис. 2 и 3 в виде контурных графиков приведены аппроксимации значений Nu/Nu_{KM} для

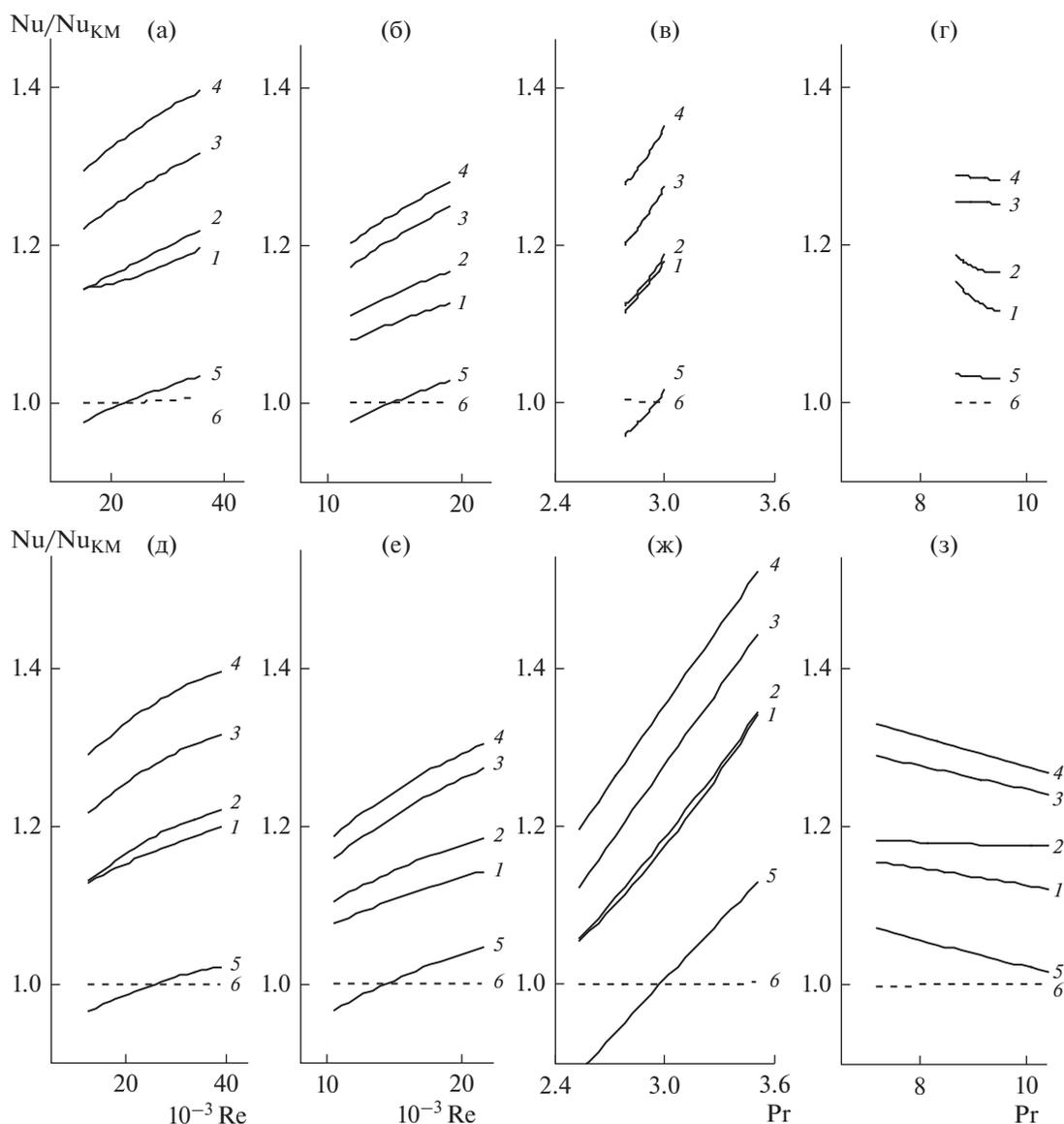


Рис. 5. Теплообменник Т20. Теплоотдача относительная Nu/Nu_{KM} трубного канала зависимости от чисел Re и Pr : (а–г) – расчет по средним значениям параметров теплообмена; (д–з) – расчет по значениям продольных профилей параметров теплообмена; (а, в, д, ж) – греющийся канал; (б, г, е, з) – нагреваемый канал; (а, д) – $Pr = 2.9$; (б, е) – $Pr = 9$; (в–г, ж–з) – $10^{-3} Re = 18$; 1 – Nu/Nu_{KM1} ; 2 – Nu/Nu_{KM2} ; 3 – Nu/Nu_{KM3} ; 4 – Nu/Nu_{KM4} ; 5 – Nu/Nu_{AM2} ; 6 – Nu/Nu_{AM5} .

критериальных моделей КМ1–КМ4 и модели АМ2 двумерной параболой.

Из анализа приводимых данных следует, что рассогласования между экспериментом и расчетами по моделям носят скорее системный, а не случайный характер. Так во всех экспериментах и с греющим, и с нагреваемым трубными каналами, и для всех моделей, включая АМ2, с ростом числа Re расхождения увеличиваются. Это означает, что в нашем эксперименте теплоотдача растет быстрее, чем это следует из рассматриваемых моделей, в том числе и из модели АМ2.

С ростом числа Прандтля ситуация в случае греющего канала аналогична, а в случае нагреваемого – противоположна (см. рис. 2–3). Это означает, что с ростом числа Прандтля при малых его значениях теплоотдача в эксперименте растет быстрее, а при больших – медленнее, чем в расчетах по моделям, а также то, что зависимость $Nu/Nu_{KM} = Nu/Nu_{KM}(Re = \text{const}, Pr)$ имеет экстремум.

Эти обстоятельства указывают на то, значения коэффициентов критериальных моделей конвективного теплообмена, определяемых из экспери-

ментов, зависят от условий проведения этих экспериментов и способов обработки их данных.

На рисунках 4–5 приведены сечения аппроксимаций Nu/Nu_{KM} для теплообменников T08 и T20, еще более наглядно демонстрирующие сделанные выше заключения. Для сравнения приводятся сечения модели AM5, демонстрирующие, практически, отсутствие зависимости значений Nu/Nu_{KM5} от изменений чисел Рейнольдса или Прандтля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из представленных результатов можно сделать вывод о том, что из рассмотренных критериальных моделей теплоотдачу трубчатых водо-водяных теплообменников при нормальном давлении и умеренных температурах наиболее точно описывает критериальная модель Б.С. Петухова-Кириллова, а наименее точно – модель М.А. Михеева. Связано это, по-видимому, с тем, что на определение эмпирических коэффициентов модели влияние оказывают не только условия проведения экспериментов (начальные участки, штуцеры, состояние теплообменной поверхности и т.д.), но и с областью их определения $Re-Pr$.

Как показывает сравнение результатов аппроксимации одних и тех же данных одной и той же функцией, но с различной точностью искомых коэффициентов (модели AM2 и AM5) повышение точности коэффициентов аппроксимации и, по-видимому, учет их зависимостей от определяющих критериев может заметно повысить точность расчетов параметров конвективного теплообмена по критериальным моделям.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	диаметр трубки внутренний, характерный размер, м
D_n	диаметр трубки наружный, м
D_k	диаметр кожуха внутренний, м
G	расход теплоносителя, л/с
K	коэффициент теплопередачи, кВт/(м ² К)
L	длина теплообмена, м
l	текущая длина теплообмена, м
n	число точек
Nu	критерий Нуссельта

oa	среднеквадратичное отклонение аппроксимации
oQ	среднеквадратичное относительное отклонение теплового потока
oS	среднеквадратичное отклонение от среднего значения
oI	среднеквадратичное отклонение от значения, равного 1
Pr	критерий Прандтля
Q	тепловой поток, кВт
Re	критерий Рейнольдса
Srd	среднее значения
t	температура, °С
α	коэффициент теплоотдачи, кВт/(м ² К)
ζ	коэффициент гидродинамического сопротивления

ИНДЕКСЫ

max	максимальное значение
min	минимальное значение
w	значение на стенке
KM	критериальная модель
mt	межтрубный канал
tr	трубный канал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коноплев А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л., Берлин Ал.Ал. Расчет локальных параметров интенсифицированного теплообмена // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 6. С. 692.
2. Коноплев А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л., Берлин Ал.Ал. Об эффективности интенсификации теплообмена глубоким профилированием // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 24.
3. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Под Ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. М.: Энергоиздат, 1982.
4. Кутателадзе С.С. Теплопередача и гидравлическое сопротивление: Справочное пособие. М.: Энергоатомиздат, 1990.
5. Михеев М.А. Теплоотдача при турбулентном движении жидкости в трубах. Известия АН СССР, ОТН. 1952. № 10. С. 1448–1454.
6. Михеев М.А. Средняя теплоотдача при движении жидкости в трубах: Сборник “Теплопередача и тепловое моделирование”. М.: Изд-во АН СССР, 1959.

УДК 66.081.6

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИНАТРИЙФОСФАТ

© 2022 г. С. И. Лазарев^а, О. А. Абоносимов^а, С. И. Котенев^а, К. В. Шестаков^а, *^аТамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

*e-mail: kostyanshestakov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2021 г.

После доработки 08.05.2022 г.

Принята к публикации 03.07.2022 г.

Целями настоящей работы были математическое описание процесса образования слоя осадка на поверхности мембран за счет концентрационной поляризации на основе полуинтегрального метода решения уравнения конвективной диффузии, оптимизация процесса ультрафильтрации и определение слоя осадка на поверхности мембраны, расчет времени работы мембраны и объема фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации. Результаты минимизации показали, что наименьшее значение функции получено с помощью пакета Wolfram Mathematica, и оно составило 1.32583 и 1.32112 для концентраций Na_3PO_4 0.5 и 1 кг/м³ соответственно. Установлено, что через 2.43 и 2.52 с после начала процесса разделения в конце канала КП достигнет максимально допустимого значения в 1.32583 и 1.298 для растворов с концентрацией 0.5 и 1 кг/м³ соответственно. Для того, чтобы концентрационная распространилась по всей длине канала, потребуется соответственно 5500 и 5710 с. После этого для поддержания требуемого уровня очистки потребуется регенерация мембран. За данные отрезки времени образуется 0.191 и 0.173 литров отфильтрованной жидкости.

Ключевые слова: полунтегральный метод, ультрафильтрация, мембрана, концентрационная поляризация, тринатрийфосфат, оптимизация

DOI: 10.31857/S0040357122060094

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых вызовов, стоящих перед предприятиями химической промышленности, является непрерывно возникающие экологические проблемы и загрязнение водного бассейна. Для решения данных проблем проводится поиск оптимальных режимов процесса очистки конкретных сточных вод и промышленных растворов, проводится подбор композиций химических реагентов, разрабатываются и совершенствуются очистные сооружения.

Среди множества очистных методов широкое распространение получила и ультрафильтрация. Как и другие методы, ультрафильтрация имеет свои преимущества и недостатки. Существенное негативное влияние на процесс фильтрации через ультрафильтрационную мембрану оказывает концентрационная поляризация (КП), представляющая собой слой загрязняющих веществ, скапливающихся на поверхности мембраны. С течением времени этот слой увеличивается, и происходит рост трансмембранного давления (ТМД) ΔP при постоянной удельной производительности. Таким образом расход фильтрующего продукта через мембрану зависит от гидродинамиче-

ского сопротивления мембраны ТМД и толщины слоя осадка, возникшего за счет КП:

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

$$\Delta P(\tau) = f(\delta).$$

Применение для удаления скопившихся загрязнений гидравлически обратной промывки малоэффективно. Наиболее эффективным способом удаления этих слоев с поверхности мембран являются специально подобранные композиции химических реагентов, но в этом случае нужен точный расчет КП.

Расчет КП обычно проводят в соответствии с моделями процесса массопереноса растворенного вещества через мембрану. Автором работы [1] предложена математическая модель процесса ультрафильтрации раствора высокомолекулярного соединения, в которой учитывается изменение положения точки начала образования геля, загрязняющего поверхность мембраны. В работе [2] представлен расчет КП согласно модели, описывающей перенос растворенного вещества в пограничном слое за счет молекулярной диффузии и конвекции. Эмпирическое выражение зависимо-

сти КП от проницаемости мембран и турбулентности потока применительно к ультрафильтрации молочного сырья получены в работе [3]. Авторами работы [4] показана математически возможность адаптации однопараметрической диффузионной модели к мембранному процессу разделения за счет учета проницаемости одной из стенок рассматриваемого канала прямоугольного сечения. В работе [5] рассматривается тупиковый режим нестационарного процесса фильтрации суспензии в канале, характерной для трубчатых и полволоконных мембранных элементов, а также аппаратов с тангенциальной фильтрацией. Другим научным коллективом [6, 7] предложен полуинтегральный метод определения нестационарной КП при ламинарной ультрафильтрации в плоском канале. В этих работах распределение концентрации в диффузионном пограничном слое определяется непосредственно из уравнения конвективной диффузии. В данном распределении неизвестным параметром является не произвольная величина, например, толщина диффузионного пограничного слоя, которая является определяющим параметром в чисто интегральном подходе, а физически четкий параметр потока.

Учитывая важность определения КП в процессах ультрафильтрации промышленных растворов и преимуществ полуинтегрального метода в ее определении, целями в настоящей работе были:

- 1) Математическое описание процесса образования слоя осадка на поверхности мембран за счет КП на основе полуинтегрального метода решения уравнения конвективной диффузии.
- 2) Оптимизация процесса ультрафильтрации и определение слоя осадка на поверхности мембраны.
- 3) Расчет времени работы мембраны и объема фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На основе полуинтегрального метода решения уравнения конвективной диффузии (1) при крайних условиях (2.1)–(2.3) получена инженерная формула (3), справедливая в широком диапазоне чисел $Re\nu$ для мембран с неидеальной селективностью:

$$\frac{dKП}{dt} + u \frac{dKП}{d\xi} + \frac{dKП}{d\eta} = \frac{1}{Pe} \frac{d^2 KП}{d\eta^2} \quad (KП = \theta), \quad (1)$$

$$\nu KП + \frac{1}{Pe} \frac{dKП}{d\eta} = 0 \quad (\eta = 0), \quad (2.1)$$

$$\frac{dKП}{d\eta} = 0 \quad (\eta = 1), \quad (2.2)$$

$$KП = 1 \quad (\xi = 0), \quad (2.3)$$

$$\min KП = 1 + \varphi \sqrt[3]{2 (Pe\nu)^2 \nu \xi}. \quad (3)$$

Следует отметить, что при $\varphi = 1$ выражение переходит в уравнение для расчета КП на стенке мембраны.

Для оптимизации процесса ультрафильтрации и определения слоя осадка на поверхности мембраны необходимо было организовать процесс очистки промышленных растворов в аппаратах плоскокамерного типа таким образом, чтобы за счет минимизации негативного воздействия КП можно было бы определить время до проведения регенерации мембран и максимальный объем фильтрата. Для минимизации КП формулу (3) представили в виде (4) с ограничениями (5):

$$\min KП = 1 + x_2 \sqrt[3]{2x_3^2 x_1}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \min x_1 \leq x_1 \leq \max x_1; \quad \min x_2 \leq x_2 \leq \max x_2; \\ \min x_3 \leq x_3 \leq \max x_3, \end{aligned} \quad (5)$$

где $x_1 = \nu \xi_{\max}$; $x_2 = \varphi$; $x_3 = Re\nu$ при $\nu = \text{const}$.

Безразмерную толщину диффузионного слоя δ , необходимую для расчета $\bar{\delta}$, определяли по формуле (6):

$$\delta = \frac{\ln KП}{Pe\nu}. \quad (6)$$

Толщину диффузионного слоя $\bar{\delta}$ определяли по формуле (7):

$$\bar{\delta} = \delta h. \quad (7)$$

Коэффициент массоотдачи рассчитывали по формуле (8):

$$k = \frac{D}{\delta}. \quad (8)$$

Расчет времени работы мембраны и объема фильтрата V , который можно получить до начала процесса регенерации мембраны, производился в зависимости от длины канала разделения. При расчете времени работы мембраны применительно к каналам малой ($l \leq 0.13$ м) использовали следующие выражения (9)–(12):

$$KП = 1 + \sqrt{2Pe\nu^2 \tau} \leq [KП], \quad (9)$$

$$\tau = \frac{(KП - 1)^2}{2Pe\nu^2}, \quad (10)$$

$$t_{ct} = \frac{\tau h}{w}, \quad (11)$$

$$t_{н.р} = t_{ct} \frac{l}{\delta}. \quad (12)$$

Количество отфильтрованной жидкости V определяли по уравнению (13):

$$V = al\tilde{v}t_{н.р}. \quad (13)$$

Расчет t_{ct} , $t_{н.р}$ и V относительно каналов большой длины ($l \geq 0.29$ м) так же возможно по выра-

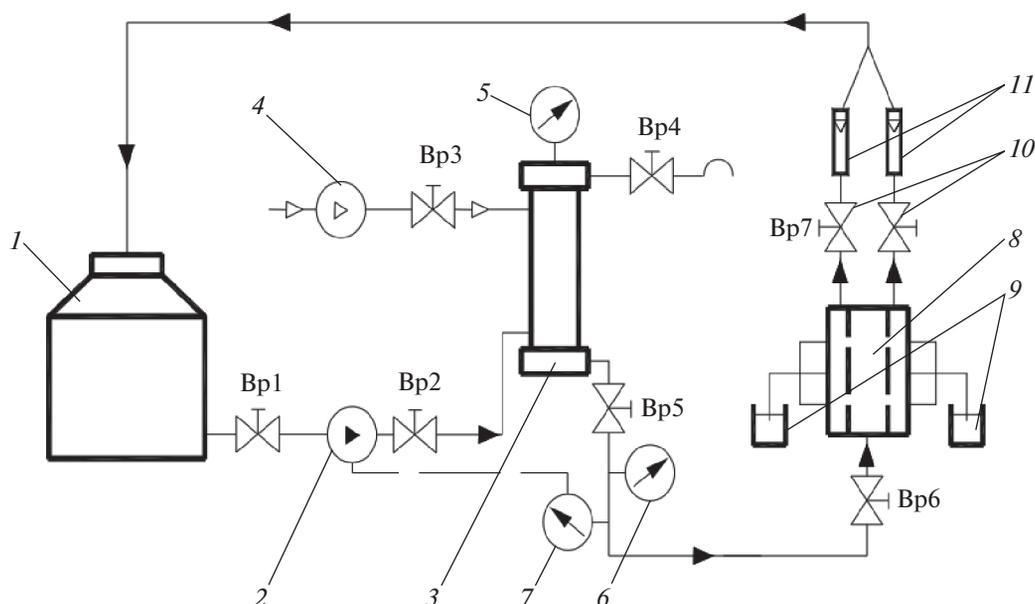


Рис. 1. Лабораторная установка: 1 – емкость исходного раствора; 2 – насос-дозатор; 3 – гидроаккумулятор; 4 – воздушно-поршневой компрессор; 5 – манометр; 6 – образцовый манометр; 7 – электроконтактный манометр; 8 – плоскокамерный мембранный аппарат; 9 – емкости пермеата; 10 – дроссели; 11 – ротаметры.

жениям (11)–(13), однако определение τ необходимо производить по формулам (14) и (15):

$$\text{КП} = \text{Re} \nu^2 \tau \leq [\text{КП}], \quad (14)$$

$$\tau = \frac{\text{КП}}{\text{Re} \nu^2}. \quad (15)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Один из этапов данного исследования был направлен на получение экспериментальных данных по очистке технологических растворов от Na_3PO_4 на лабораторной плоскокамерной баромембранной установке (рис. 1) с помощью мембран УАМ-150. Концентрация Na_3PO_4 в растворах составляла 0,5 и 1 кг/м³. Габаритные размеры камеры разделения – 0,13 × 0,06 × 0,001 м.

При разделении технологического раствора, содержащего Na_3PO_4 , установка работала следующим образом: технологический раствор из емкости исходного раствора 1 при помощи насоса-дозатора 2 нагнетался в гидроаккумулятор 3, далее он попадал в плоскокамерный мембранный аппарат 8. Технологический раствор, содержащий Na_3PO_4 , вышедший из плоскокамерного обратноосмотического аппарата 8 в виде ретентата, проходил через дроссели 10 и ротаметры 11 и возвращался обратно в емкость исходного раствора 1. Для снижения влияния пульсаций давления ультрафильтрационная установка оснащалась гидроаккумулятором 3 с установленным в специальном штуцере манометром 5. Гидроаккумулятор 3 заполнялся сжатым воздухом от 30 до 40% от ра-

бочего давления при помощи воздушно-поршневого компрессора 4, что визуально фиксировалось показаниями манометра 5. Контроль давления в экспериментальной установке производился образцовым манометром 6, а для автоматического регулирования подачи раствора конструкция установки была оснащена электроконтактным манометром 7, который при помощи реле отключал насос дозатора 2 при превышении давления в установке выше рабочего. Пермеат, прошедший сквозь поры мембраны и выходящий из плоскокамерного аппарата 8, отводился самотеком в емкости пермеата 9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные по удельному потоку растворителя, коэффициенту задержания мембраны УАМ-150 и другим кинетическим характеристикам процесса разделения при ультрафильтрационной очистке технологических растворов от Na_3PO_4 были использованы для расчета КП, времени работы мембраны и объема фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации.

Процесс минимизации функции (4) был произведен двумя способами – с помощью программного математического пакета Wolfram Mathematica и методом штрафных функций [8]. Ограничения переменных x_1 , x_2 и x_3 , использованные при минимизации, не отличались между собой у обоих способов для одинаковой концентрации раствора. Для концентрации 0,5 кг/м³ они составили $0,00189 \leq x_1 \leq 0,01$; $0,938 \leq x_2 \leq 0,96$;

Таблица 1. Минимизация функции

Метод	Wolfram Mathematica	Штрафных функций
	0.5 кг/м ³	
КП	1.32583	1.37067
x_1	0.00189	0.00278
x_2	0.938	0.93811
x_3	3.33	3.3301
	1 кг/м ³	
КП	1.298	1.3993
x_1	0.00189	0.00278
x_2	0.929	0.93811
x_3	2.955	3.25811

Таблица 2. Расчет параметров

Параметр	0.5 кг/м ³	1 кг/м ³
l , м	0.13	0.13
h , м	0.0005	0.0005
a , м	0.06	0.06
ξ_{\max}	260	260
D , м ² /с	0.493×10^{-9}	0.504×10^{-9}
Re	0.115×10^7	0.112×10^7
ν	0.290×10^{-5}	0.263×10^{-5}
$\bar{\nu}$, м/с	0.328×10^{-5}	0.298×10^{-5}
\bar{w} , м/с	1.13186	1.13186
φ	0.938	0.929
τ	5500	5710
$t_{\text{ст}}$, с.	2.43	2.52
$t_{\text{н.р.}}$, с.	7450	7430
$\bar{\delta}$, м	4.235×10^{-5}	4.413×10^{-4}
δ	0.0847	0.08827
КП	1.32583	1.298
k , м/с	0.116×10^{-4}	0.114×10^{-4}
V , дм ³	0.191	0.173

$3.33 \leq x_3 \leq 100$, а для концентрации 1 кг/м³ – $0.00189 \leq x_1 \leq 0.01$; $0.929 \leq x_2 \leq 0.96$; $2.955 \leq x_1 \leq 100$.

Результаты минимизации (табл. 1) показали, что наименьшее значение функции получено с помощью пакета Wolfram Mathematica, и оно составило 1.32583 и 1.32112 для концентраций 0.5 и 1 кг/м³ соответственно. Максимальное расхождение между значениями КП, рассчитанными разными способами, не превышает 7.2%.

На основе полученного минимального значения КП были рассчитаны время работы мембраны и объем фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации (табл. 2) для канала малой длины ($l \leq 0.13$ м). По данным расчета через 2.43 и 2.52 с после начала процесса разделения в конце канала КП достигнет максимально допустимого значения в 1.32583 и 1.298 для растворов с концентрацией Na₃PO₄ 0.5 и 1 кг/м³ соответственно. Для того, чтобы КП распространилась по

всей длине канала, потребуется соответственно 5500 и 5710 с. После этого для поддержания требуемого уровня очистки потребуется регенерация мембран. За данные отрезки времени образуется 0.191 и 0.173 литров отфильтрованной жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе математически описан процесс образования слоя осадка на поверхности мембран за счет КП на основе полуинтегрального метода решения уравнения конвективной диффузии, произведена оптимизация процесса ультраfiltrации методом штрафных функций и с помощью программного пакета Wolfram Mathematica, рассчитан слой осадка на поверхности мембраны. Максимальное расхождение между значениями КП, рассчитанными разными способами, не превышает 7.2%.

2. Произведен расчет времени работы мембраны и объема фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации. Установлено, что через 2.43 и 2.52 с после начала процесса разделения в конце канала КП достигнет максимально допустимого значения в 1.32583 и 1.298 для растворов с концентрацией Na_3PO_4 0.5 и 1 кг/м³ соответственно. Для того, чтобы КП распространилась по всей длине канала, потребуется соответственно 5500 и 5710 с. После этого для поддержания требуемого уровня очистки потребуется регенерация мембран. За данные отрезки времени образуется 0.191 и 0.173 литров отфильтрованной жидкости.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	ширина канала, м
C	концентрация целевого вещества, кг/м ³
D	коэффициент диффузии, м ² /с
H	полувысота плоского канала, мм
J	поток фильтрата через мембрану, м ³ /с
k	коэффициент массоотдачи, м/с
l	длина канала, м
ΔP	трансмембранное давление, Па
Re	критерий Пекле
t	время, с
$u = w/\bar{w}$	безразмерная продольная составляющая скорости
v	безразмерная трансмембранная скорость
$\tilde{v} = v\bar{w}$	трансмембранная скорость, м/с
w	продольная составляющая скорости в канале, м/с
\bar{w}	средняя скорость на входе в канал, м/с
x	текущая длина плоского канала, мм
y	текущая ширина плоского канала, мм
δ	безразмерная толщина слоя осадка, накопившегося до достижения критического значения $\Delta P_{\text{кр}}$
$\eta = y/h$	безразмерная поперечная координата мембраны
$\xi = x/h$	безразмерная продольная координата мембраны
τ	безразмерное время выхода на стационарный режим
v	поперечная составляющая скорости в канале, м/с
$\dot{v} = v/\bar{w}$	безразмерная поперечная составляющая скорости
φ	коэффициент задержания (селективность) мембраны

ИНДЕКС

исх	в исходном растворе
кр	критическое значение

м	в мембране
н.р	до начала регенерации
ст	выход на стационарный режим

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-4774.2022.4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов А.Г. Развитие гелевого загрязнения мембраны при тангенциальной ультрафильтрации раствора высокомолекулярного соединения // Техн. и технол. пищ. произв. 2011. № 1(20). С. 79.
2. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986.
3. Полянский К.К., Родионова Н.С. Концентрационная поляризация при ультрафильтрации молочного сырья // Изв. ВУЗов. Пищ. технол. 1992. № 2. С. 43.
4. Антипов С.Т., Ключников А.И. Математическое моделирование процесса микрофильтрации в канале прямоугольного сечения // Теор. осн. хим. технологии. 2019. Т. 53. № 1. С. 87 [Antipov S.T., Klyuchnikov A.I. Mathematical modeling of microfiltration in a rectangular channel // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 1. P. 83].
5. Давыдова Е.Б., Ильин М.И., Тарасов А.В. Моделирование нестационарного процесса фильтрации суспензий в тупиковом канале // Теор. осн. хим. технологии. 2013. Т. 47. № 3. С. 352 [Davydova E.B., Il'in M.I., Tarasov A.V. Simulation of the unsteady-state filtration of suspensions in a dead-end channel // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 3. P. 295].
6. Байков В.И., Бильдюкевич А.В. Нестационарная концентрационная поляризация при ламинарной ультрафильтрации в плоском канале // Инж.-физ. журн. 1994. Т. 67. № 1–2. С. 103 [Baikov V.I., Bil'dyukevich A.V. Nonstationary concentration polarization in laminar ultrafiltration in a plane channel // J. Eng. Phys. Thermophys. 1994. V. 67. P. 773].
7. Байков В.И., Лучко Н.Н., Сидорович Т.В. Влияние гелеобразования на процесс ламинарной проточной ультрафильтрации // Инж.-физ. журн. 1998. №1. С.166 [Baikov V.I., Luchko N.N., Sidorovich T.V. Effect of gel formation on the process of laminar continuous-flow ultrafiltration // J. Eng. Phys. Thermophys. V. 71. P. 166].
8. Банди Б. Методы оптимизации. М.: Радио и связь. 1988.

УДК 533.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШИВАЮЩЕГОСЯ РЕЖИМА ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ ИЗ НИЗКОПРОНИЦАЕМЫХ ПЛАСТОВ ТЕРРИГЕННОГО ТИПА

© 2022 г. А. В. Радаев^{а, *}, А. Н. Сабирзянов^б^аАкадемия наук Республики Татарстан, Казань, Республики Татарстан^бФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Казанский национальный исследовательский технологический университет”, Казань, Россия

*e-mail: radaev_neftianic@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2021 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 03.07.2022 г.

Проведены исследования растворимости сверхкритического CO₂ в углеводороде и процесса вытеснения модельной нефти сверхкритическим CO₂ из модели терригенного пласта проницаемостью 0.18 и 0.038 мкм² при давлениях до 12 МПа на изотерме 313. Показано исчезновение границы раздела фаз в системе “керосин–сверхкритический CO₂” на изотерме 313 К при давлениях выше 9.3 МПа. Выявлено, что снижение значения абсолютной проницаемости пористой среды (в эксперименте – (0.18–0.038) мкм²) не приводит к снижению значения конечного коэффициента вытеснения нефти сверхкритическим CO₂ в пределах погрешности эксперимента, что связано с осуществлением процесса вытеснения нефти сверхкритическим CO₂ в смешивающемся режиме. Показано, что применение сверхкритического CO₂ интенсифицирует процесс вытеснения нефти по сравнению с заводнением. Показано, что в смешивающемся режиме вытеснения маловязкой нефти время прорыва вытесняющего нефть агента увеличивается в 2–3 раза по сравнению с несмешивающимся режимом. Выявлено, что применение сверхкритических флюидных систем позволяет увеличить добычу нефти по сравнению с газовыми и жидкими вытесняющими агентами за счет в смешивающемся режиме вытеснения.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, коэффициент вытеснения нефти, физическая модель нефтяного пласта, трудноизвлекаемая нефть, смешивающийся режим вытеснения, интенсификация добычи нефти, однофазная область

DOI: 10.31857/S004035712206015X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основная доля нефти в России относится к трудноизвлекаемой [1]. Для их освоения применяются традиционные технологии, такие как заводнение, потокотклонение, паротепловое воздействие, которые имеют пороговые ограничения по вязкости пластовой нефти и проницаемости пористой среды [2]. Для преодоления пороговых ограничений требуется разработка третичных методов увеличения нефтеотдачи (МУН), в качестве которого предлагается использовать закачку диоксида углерода. При этом закачка углекислого газа известна, и широко применялась ранее на месторождениях в Башкортостане, Татарстане и Самарской области, а так же за рубежом [3–5] – в Турции, Венгрии, Хорватии, США и Канаде. Первые промышленные эксперименты по нагнетанию CO₂ в нашей стране были проведены на Александровской площади

Туймазинского месторождения на территории Оренбургской области, на Радаевском, Козловском, Сергиевском и Елабужском месторождениях в 1960–1980-х годах 20 в. [6–8]. Закачка углекислого газа осуществлялась в высокопроницаемые нефтяные пласты (проницаемостью 0.1 мкм² и выше), что и определило относительно высокую технологическую эффективность применения метода CO₂-вытеснения – в среднем около 0.25 т дополнительно добытой нефти на 1 т закачанного диоксида углерода. Наиболее поздними промышленными экспериментами по закачке диоксида углерода в нефтяной пласт являются работы [9, 10]. Результаты промышленных экспериментов показали, что диоксид углерода – эффективный вытесняющий агент при вытеснении нефти из проницаемых и высокопроницаемых пластов. В ходе промышленных экспериментов было закачено 300 т жидкого диоксида углерода, что позволило снизить динамическую вязкость пластовой

нефти с 1187 до 12 мПаc. Все описанные промышленные эксперименты были проведены путем закачки углекислого газа в газовом состоянии, либо в жидком, что сопряжено с высокими материальными затратами на добычу 1 т нефти, которые увеличиваются при снижении проницаемости пористой среды.

Для повышения технологической эффективности метода CO_2 -вытеснения предлагается закачивать диоксид углерода при сверхкритических (СК) параметрах состояния и исследовать метод в лабораторных условиях так как на конечный коэффициент вытеснения нефти оказывает влияние большое количество факторов: динамическая вязкость пластовой нефти, проницаемость нефтяного пласта, термобарические условия в пласте и ряд других, исследование которых позволяет обеспечить наиболее технологически эффективный режим вытеснения нефти из пластов низкой проницаемости.

В этой связи лабораторные исследования указанных факторов на коэффициент вытеснения нефти (КВН) сверхкритическим CO_2 на физических моделях нефтяного пласта являются актуальными и позволяют выдать технологические рекомендации на проведение опытно-промышленных испытаний в смешивающемся режиме. При этом необходимо провести исследования на низкопроницаемых пористых средах (при значениях проницаемости ниже 0.05 мкм^2 , которая является пороговой для традиционных МУН [2]) по вытеснению модельной маловязкой нефти с использованием сверхкритических флюидных систем, которые позволят не только получить значения коэффициента вытеснения нефти, но и объяснить полученные эффекты с точки зрения термодинамики и гидродинамики. В качестве маловязкой нефти используется керосин вязкостью 1.2 мПа с, который является изовязкой моделью маловязкой нефти, насыщающей девонские пласты терригенного типа Республики Татарстан. Вытеснение маловязкой нефти вторичными вытесняющими агентами сопряжено со значительными трудностями вследствие низкой проницаемости пористой среды вследствие

Таким образом, целью работы было исследовать влияние термодинамических параметров процесса вытеснения нефти на конечное значение коэффициента вытеснения нефти сверхкритическим CO_2 и объяснить механизм преодоления пороговых ограничений традиционных МУН по проницаемости пористой среды и вязкости пластовой нефти, так как в известной автору научной литературе имеется ограниченное число публикаций, посвященных применению сверхкритических флюидных систем в процессах нефтедобычи [11–15], а описание механизма увеличе-

ния КВН в соответствующей научной-технической литературе отсутствует.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка для физического моделирования закачки диоксида углерода и методика проведения эксперимента

Схема экспериментальной установки, позволяющей проводить исследования процесса нестационарной фильтрации потока “нефть—сверхкритический CO_2 ” в смешивающемся и несмешивающемся режимах приведена в работе [16]. Методика проведения эксперимента, описанная в [16], была модернизирована. Она позволяет получать термодинамически согласованные результаты по растворимости сверхкритического CO_2 в нефти и коэффициента вытеснения нефти сверхкритическим CO_2 из однородной и неоднородной пористой среды. Методика насыщения нефти сверхкритическим CO_2 позволяет осуществить фазовый переход сверхкритического CO_2 из свободного состояния в растворимое в нефти. Схема модернизированной установки приведена на рис. 1.

Экспериментальные результаты по растворимости сверхкритического CO_2 в нефти позволяют определить, в каком режиме осуществляется процесс вытеснения нефти и объяснить результаты по коэффициенту вытеснения нефти сверхкритическим CO_2 . Такой подход к проведению исследований позволяет выдать технологические рекомендации по давлению и температуре под каждое конкретное нефтяное месторождение и тип углеводорода и позволяет избежать закачки диоксида углерода в пластовых условиях в газообразном или жидком состоянии, что существенно образом снижает материальные затраты.

Основным узлом экспериментальной установки является экспериментальная ячейка с пористой средой – физическая модель нефтяного пласта, которая представляет собой цилиндрический сосуд высокого давления, набиваемый пористой средой и насыщаемый нефтью. В корпусе экспериментальной ячейки предусмотрены девять отверстий для ввода внутрь пористой среды термодинамического пар и присоединения в каждом из девяти сечений образцовых манометров. Кроме того, на входе и выходе из модели пласта установлены образцовые манометры с целью измерения градиента давления по длине модели пласта. Таким образом, конструкция экспериментальной ячейки предусматривает возможность одновременного измерения температуры и давления внутри модели пласта, а так же градиента давления. Длина его составляет 2 м.

Методика физического моделирования процесса закачки углекислого газа в нефтяной пласт.

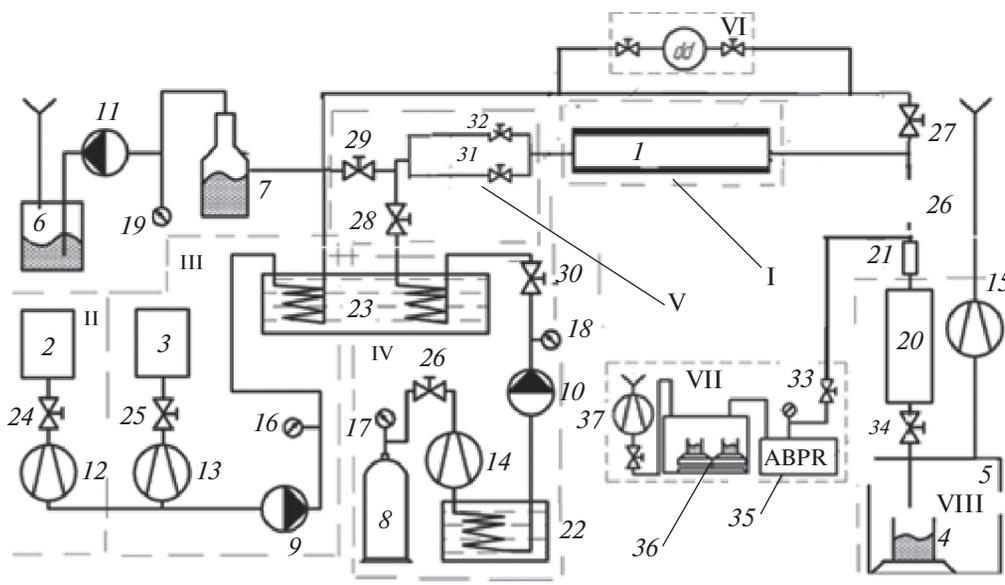


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования процесса вытеснения нефти сверхкритическим CO_2 и оторочками сверхкритического CO_2 и воды из однородного пласта: 1 – модель пласта; 2 – бак питательный с водой; 3 – бак питательный с нефтью; 4 – сосуд отбора пробы нефти; 5 – приемная емкость газов; 6 – приемная емкость масла; 7 – колба Бунзена; 8 – баллон с газом; 9 – насос высокого давления для закачки жидкого диоксида углерода; 11 – вакуумный насос; 12 – расходомер воды; 13 – расходомер нефти; 14, 15 – CO_2 -расходомеры 16–19 – манометры; 20 – сепаратор; 21 – фильтр; 22 – криотермостат; 23 – термостат нагревающий; 24–34 – вентили запорные, 35 – АВРР (обратный регулятор давления); 36 – сосуд газожидкостного равновесия; 37 – сосуд отбора пробы газа. Системы и узлы: I – модель пласта, II – система насыщения модели пласта водой, III – система насыщения модели пласта нефтью, IV – система закачки CO_2 в модель пласта, V – система создания оторочек сверхкритического углекислого газа и воды, VI – система измерения градиента давления, VII – система газожидкостного равновесия; VIII – система отбора проб газа.

Методика проведения эксперимента предусматривает использование уравнений материального баланса по CO_2 и нефти по всей экспериментальной установке для определения КВН СК CO_2 и по системе газожидкостного равновесия – для расчета растворимости CO_2 в нефти.

Исследование процесса вытеснения нефти СКФ проводится при постоянном расходе вытесняющего агента, и начинается с задания расхода вытесняющего агента с помощью насоса высокого давления. После этого экспериментальная установка выводится на стационарный режим по температуре и давлению, для чего осуществляется контроль за показаниями цифрового милливольтметра В7-35, манометров, которые устанавливаются на входе и выходе из модели пласта и дифференциального манометра.

В ходе проведения эксперимента смесь (CO_2 –нефть) поступает в сепаратор (20) через специально разработанный дроссельный вентиль (26), в котором осуществляет сброс давления до (5–6) избыточных атмосфер. Температура и давление в сепараторе контролируются установленными на нем манометром и двумя хромель-капельными термопарами, погружаемыми в поток.

В начале эксперимента СК CO_2 поступает в экспериментальную ячейку, в которой происходит процесс фильтрации системы “нефть–СК CO_2 ”. Из экспериментальной ячейки смесь углекислого газа и нефти поступает в сепаратор (20), в котором давление и температура контролируются установленными образцовым манометром класса точности 0.4 и двумя хромель – алюмельовыми термопарами, откуда газ нефть с растворенным газом поступает в систему газожидкостного равновесия (VII), для чего открывается вентиль (32). Нефть накапливается в сосуде газожидкостного равновесия (36). Из сосуда газожидкостного равновесия нефть выливается в мерные цилиндры, взвешиваемые на электронных весах с погрешностью ± 0.05 г. Растворимость диоксида углерода рассчитывается по экспериментальным данным по известному уравнению А.И. Брусиловского [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Перед фильтрационными экспериментами было проведено измерение растворимости СК CO_2 в нефти на различных изотермах и расчет растворимости по уравнению А.И. Брусиловского. Результаты измерения и расчета представлены на рис. 2.

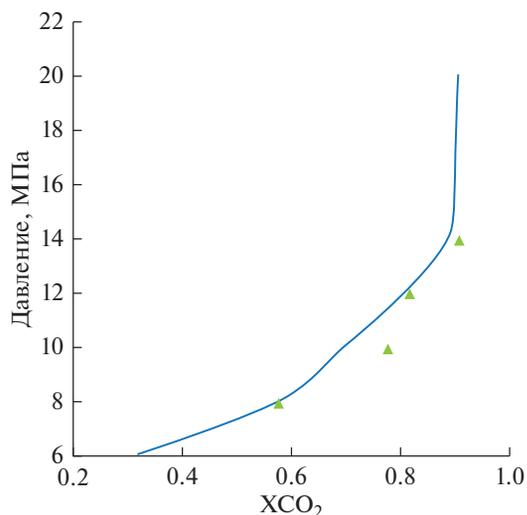


Рис. 2. Результаты измерения и расчета растворимости сверхкритического CO_2 в нефти на изотерме 313 К: точки – эксперимент; линия – расчет.

Измерения и расчет показали, что растворимость CO_2 в керосине при давлении 12 МПа при температуре 313 К достигает 0.9 доли и асимптотически стремится к значению 1.0, что говорит о том, что наблюдается полная смешимость диоксида углерода в углеводороде: при давлении выше 9.3 МПа на изотерме 313 К в системе “керосин–сверхкритический CO_2 ” наблюдается образование единой фазы с исчезновением границы раздела фаз. Значения коэффициентов вытеснения нефти сверхкритическим CO_2 из однородной модели терригенного пласта при двух значениях проницаемости пористой среды – 0.18 и 0.038 мкм² представлены на рис. 3.

Основным результатом настоящих исследований является то, что в них было выявлено отсутствие влияния значения абсолютной проницаемости пористой среды на конечное значение коэффициента вытеснения нефти (остаточную нефтенасыщенность) при температуре 313 К и

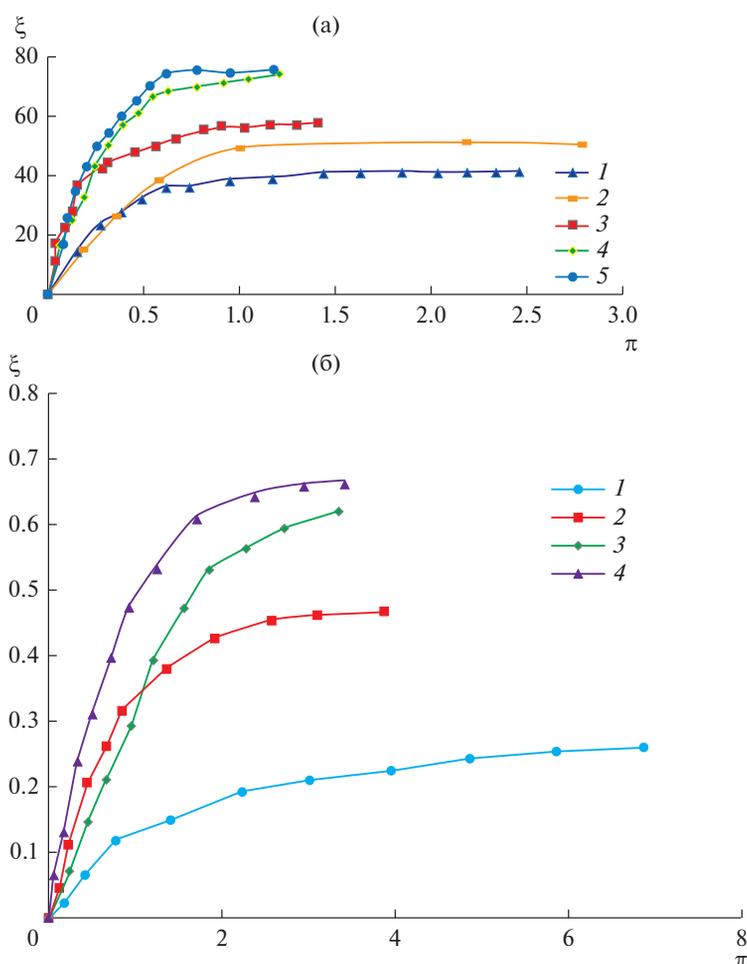


Рис. 3. Результаты исследования процесса вытеснения керосина сверхкритическим CO_2 из однородной модели терригенного пласта проницаемостью а) 0.18 и б) 0.038 мкм² на изотерме 313 К. (а) 1 – закачка CO_2 при давлении 7.5 МПа; 2 – закачка воды при давлении 16 МПа; 3 – закачка СК CO_2 при давлении 9 МПа; закачка СК CO_2 при давлении 11 МПа; закачка СК CO_2 при давлении 12 МПа. (б) 1 – закачка CO_2 при давлении 7.5 МПа; 2 – закачка СК CO_2 при давлении 9 МПа; 3 – закачка СК CO_2 при давлении 11 МПа; 4 – закачка СК CO_2 при давлении 12 МПа.

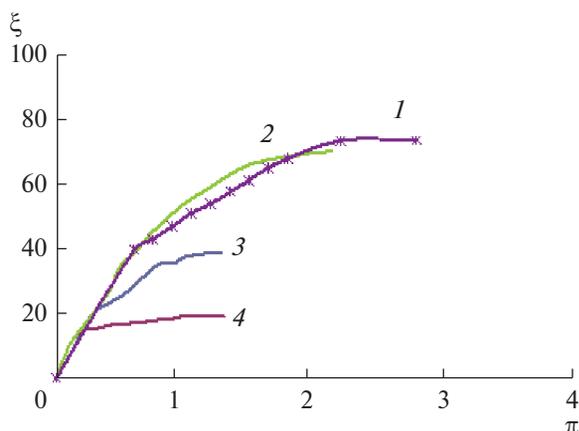


Рис. 4. Технологическая эффективность методов увеличения нефтеотдачи при температуре 313 К: 1 – заводнение 21 МПа; 2 – закачка сверхкритического CO_2 ; 3 – закачка метана 21 МПа; 4 – закачка азота 21 МПа.

давлении 11 и 12 МПа, что не характерно для вытеснения нефти углекислым газом в жидком и газовом состоянии, то есть при докритических параметрах состояния. Значения КВН сверхкритическим CO_2 были равны 72% при проницаемости 0.18 мкм^2 и 68% соответственно при проницаемости пористой среды 0.038 мкм^2 , то есть разница в значениях КВН равна 3%, что ниже погрешности проведения эксперимента (6.2%). Результаты исследований так же показали, что при снижении давления с 12 до 9 МПа, то есть на 3 МПа значение КВН снижается значительно – до 50%, а в низкопроницаемом пласте – до 45%.

Исследование кинетики процесса вытеснения нефти сверхкритическим CO_2 показало, что при увеличении давления с 9 до 12 МПа время до прорыва диоксида углерода увеличивалось примерно с 12–13 до 24 ч при проведении экспериментов на обоих значениях проницаемости. Причиной описанных выше результатов фильтрационных экспериментов является то, что переходные процессы при давлениях выше 9.3 МПа прекращаются, в пласте образуется единая фаза без границы раздела фаз, как это было выявлено в работах [18]. Образование единой фазы приводит к увеличению времени прорыва вытесняющего агента и исключению эффекта проскальзывания, характерного как для газовых, так жидких вытесняющих агентов.

Полученный результат показал, что разработку низкопроницаемых пластов следует вести в смешивающемся режиме вытеснения, а практическая значимость полученных результатов заключается в том, что получены термобарические условия, обеспечивающие смешивающийся режим вытеснения. Такой результат практически

важен еще и потому, что вторичные МУН не позволяют обеспечить высокие значения КВН даже при значительно более высоких давлениях. Для сравнения на рис. 4 представлены значения КВН водой при соответствующих термобарических условиях, и результаты исследований процесса вытеснения маловязкой модельной нефти метаном и азотом при давлении 21.4 МПа, выполненные в работе [13].

Как видно из рис. 2 и 4, значения КВН водой, метаном и азотом не превышают 40, 38 и 24% соответственно. Эти значения КВН имеют более высокие значения, чем при вытеснении маловязкой нефти углекислым газом при докритических параметрах состояния, но значительно ниже, чем при сверхкритических.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее важным научным результатом, полученным в настоящей работе, является возможность преодоления пороговых ограничений вторичных методов увеличения нефтеотдачи по проницаемости пористой среды путем проведения закачки СК CO_2 в смешивающемся режиме: значения КВН при снижении проницаемости пористой среды в 5 раз не привело к снижению КВН в пределах погрешности эксперимента. Переход системы “углеводород–сверхкритический CO_2 ” в однофазное состояние приводит к изменению кинетики процесса вытеснения нефти: время прорыва вытесняющего агента увеличивалось в 2 раза при увеличении давления в системе “углеводород–сверхкритический CO_2 ” с 9 до 12 МПа на изотерме 313 К. Выявлен механизм вытеснения маловязкой нефти из низкопроницаемой пористой среды в смешивающемся режиме который заключается в том, что при образовании однофазной области в нефтяном пласте исключается проскальзывание газовых и жидких вытесняющих агентов, характерное для вторичных методов увеличения нефтеотдачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Муслимов Р.Х.* Пути совершенствования моделирования процессов разведки и разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти / Р.Х. Муслимов // Материалы Международной научно – практической конференции “Моделирование геологического строения и процессов разработки – основа успешного освоения нефтяных и нефтегазовых месторождений”. Казань: Изд-во Слово, 2018. С. 508.
2. *Сургучев М.Л.* Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1985.
3. *Domitrovic D.* Numerical Simulation of Tertiary CO_2 Injection at Ivanic’ Oil Field, Croatia / D. Domitrovic, S. Sunjerga, J. Jelic – Balta // SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 2004. 659 p.

4. *Novosel D.* Thermodynamic Criteria and Final Results of WAG CO₂ Injection in a Pilot Project in Croatia // SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. Bahrain, 2009. 155 p.
5. *Sahin S.* Bati Raman Field Immiscible CO₂. Application—Status Quo and Future Plans // In: SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2008. 778 p.
6. *Баллинт В.* Применение углекислого газа в добыче нефти. М.: Недра, 1977.
7. *Лысенко В.Д.* Проблемы разработки залежи нефти при газовом заводнении и чередующейся закачке воды и газа // Нефтепромышленное дело. 2007. № 2. С. 4.
8. *Трухина О.С.* Опыт применения углекислого газа для повышения нефтеотдачи пластов // Успехи современного естествознания. 2016. № 3. С. 205–209.
9. *Ибатуллин Р.Р.* Технологические процессы разработки нефтяных месторождений, Фэн АН РТ. Альметьевск, 2010 .
10. *Волков В.А.* Технологические аспекты реализации газоциклической закачки диоксида углерода для увеличения добычи высоковязких нефтей // Нефть. Газ. Новации. 2018. № 8. С. 20.
11. *Волков В.А.* Газоциклическая закачка диоксида углерода в добывающие скважины для интенсификации добычи высоковязкой нефти // Нефть. Газ. Новации. 2017. № 4. С. 62.
12. *Филенко Д.Г.* Экспериментальная установка для извлечения углеводородов из пористой среды методом сверхкритической флюидной экстракции // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. 2012. № 1. С. 40.
13. *Лян М.* Физическое моделирование вытеснения нефти газом (растворителем) с использованием керновых моделей пласта и slim tube. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Москва, 2017.
14. *Телков В.П.* Определение условий смешиваемости нефти и газа в различных условиях при газовом и водогазовом воздействии на пласт // Бурение и нефть. 2012. № 12. С. 39.
15. *Хлебников В.Н.* Использование слим — моделей пласта (slim tube) для физического моделирования процессов вытеснения нефти смешивающимися агентами: Ч. 2. Оценка возможности применения стандартного фильтрационного оборудования для осуществления слим — методики // Нефтепромышленное дело 2014. № 6. С. 32 .
16. *Радаев А.В.* Экспериментальный стенд для исследования процесса вытеснения нефти из модели неоднородного нефтяного пласта с использованием сверхкритического CO₂ и оторочек сверхкритического CO₂ и воды // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2019. № 1. С. 42.
17. *Брусилковский А.И.* Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002.
18. *Ahmed A.S.* Experimental and simulation studies to evaluate the improvement of oil recovery by different modes of CO₂ injection in carbonate reservoirs Дис. ... канд. техн. наук., Texas A&M University, 2010.

УДК 66.011

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА МАССООБМЕНА В РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ АППАРАТАХ ДЛЯ РЕЖИМОВ ПРЯМО- И ПРОТИВОТОКА ФАЗ

© 2022 г. Н. Н. Симаков*

*Ярославское высшее военное училище противовоздушной обороны, Ярославль, Россия***e-mail: nik_simakov@mail.ru*

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 03.06.2022 г.

Принята к публикации 03.07.2022 г.

В статье проведено сравнение результатов расчета гидродинамики двухфазного потока, образующегося при форсуночном распыливании жидкости в газе, с использованием в численной модели двух способов учета раннего кризиса сопротивления каплей: 1) зависимости их коэффициента сопротивления $C_d(r, z)$ от координат точек в свободном факеле распыла, 2) его зависимости $C_d = 2000/Re^2$ от числа Рейнольдса, более предпочтительной при расчете распылительных аппаратов. Представлены также результаты расчета межфазного массообмена в распылительных аппаратах в режимах прямо- и противотока фаз с использованием ранее предложенной модели гидродинамики и массообмена фаз в факеле распыла. Получены распределения скоростей фаз и концентрации газовой примеси в потоке, а также интегральные характеристики массообменных аппаратов, которые приводят к выводу об отсутствии существенных преимуществ противоточных аппаратов перед прямоточными.

Ключевые слова: форсунка, распыливание жидкости, двухфазный поток, ранний кризис сопротивления каплей, коэффициент сопротивления, межфазный массообмен, расчет

DOI: 10.31857/S0040357122060161

ВВЕДЕНИЕ. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАЗ В ФАКЕЛЕ РАСПЫЛА ФОРСУНКИ

В таких отраслях экономики, как: химические технологии, энергетика, транспорт, — используют распыливание жидкости в газе, например, с помощью форсунок. Это делается для увеличения межфазной поверхности и интенсификации тепло-массообмена фаз в процессах: сжигания и пиролиза жидких углеводородов, сушки и гранулирования полимеров, мокрой очистки воздуха от пыли и вредных газовых примесей и т.п.

Актуальность данной работы также, как работ [1–3], обусловлена тем, что удовлетворительные методы расчета таких процессов до недавнего времени не были разработаны. Возможной причиной представляется то, что при расчете межфазного взаимодействия в сильнотурбулентном потоке факела распыла не учитывалось обнаруженное в эксперименте возникновение раннего кризиса сопротивления каплей [1].

В работах [2] и [3, Sect. 7.2] в качестве основы описания указанных сложных процессов изложена модель гидродинамики факела распыла, сочетающая в себе два известных подхода: метод взаи-

мопроникающих континуумов [4] и теорию турбулентных струй [5].

При моделировании газок капельного потока гидродинамическую силу сопротивления капли обтекающему ее газу обычно вычисляют по формуле

$$F = C_d S \rho V_r^2 / 2, \quad (1)$$

где $V_r = |\mathbf{u} - \mathbf{w}|$ — модуль относительной скорости капли и газа, C_d — коэффициент ее гидродинамического сопротивления, $S = \pi d^2 / 4$ — площадь миделева сечения сферической капли, d — ее диаметр, ρ и μ — плотность и динамический коэффициент вязкости газа, соответственно.

Для ламинарного обтекания шара (капли) газом при малых числах Рейнольдса $Re = V_r d \rho / \mu \ll 1$ справедлива формула Стокса

$$C_d = 24 / Re, \quad (2)$$

а для обтекания в переходном диапазоне $2 < Re < 700$ часто используют формулу Клячко

$$C_d = 24 / Re + 4 / Re^{1/3}, \quad (3)$$

достаточно хорошо аппроксимирующую данные эксперимента, обобщенные кривой Рэлея [6–8].

Согласно экспериментальным данным [1] в сильнотурбулентном потоке при Re порядка 100 величина C_d для капель может уменьшаться в 4–7 раз по сравнению с известными и соответствующими формуле (3) значениями.

Это открытое новое явление было названо ранним кризисом сопротивления по аналогии с известным кризисом сопротивления шара, обтекаемого потоком при $Re = Re_{кр} \approx (2-3) \times 10^5$ [9, 10]. Установлено, что с увеличением степени турбулентности потока значение критического числа Рейнольдса $Re_{кр}$ уменьшается [9]. Наименьшими ранее известными были значения $Re_{кр} = 400-2200$ [11, 12].

В экспериментальной работе [1] самый ранний кризис сопротивления капель в факеле распыла форсунки обнаружен при еще меньших значениях $Re_{кр} = 40-120$, за что и назван ранним. Ранний кризис сопротивления наблюдался также на одиночном твердом шарике, обтекаемом газовой струей в конфузоре [3, Sect. 5.1].

Несмотря на давнюю известность вышеупомянутых работ [11, 12] о кризисе сопротивления шара в турбулентном газовом потоке и более поздние работы [1–3] о самом раннем кризисе сопротивления, сопровождаемом кризисом теплообмена, эти критические явления никак не учитываются в относительно свежих работах [13, 14] по близкой к данной статье тематике. Используемые в них аппроксимации коэффициентов сопротивления и теплообмена относятся к случаю ламинарного обтекания шара газовым потоком.

Описанная в работах [2] и [3, Sect. 7] модель гидродинамики факела распыла с учетом раннего кризиса сопротивления капель, будучи дополненной уравнениями, учитывающими их массообмен с газовым потоком, позволила рассчитать в согласии с опытными данными двухфазный поток, а также межфазный массообмен в нем.

При расчете факела распыла экспериментальные данные о величине C_d капель аппроксимировались двумя способами в виде функций: 1) $C_d(r, z)$ – от координат точек в факеле распыла и 2) $C_d(Re)$ – от числа Рейнольдса.

Для капель, движущихся по оси факела, в качестве хорошего приближения при $40 < Re < 110$ в работе [1] предложена формула

$$C_d = 2000/Re^2. \quad (4)$$

В работах [2] и [3, Sect. 7] приведены результаты расчетов факела распыла с использованием полученных из данных эксперимента [1] формул

$$C_d(r, z) = C_d(0, z)(0.45 \exp(-6r/r_m(z)) + 0.55), \quad (5)$$

$$C_d(0, z) = 0.45 (z/0.1)^{-3/4}. \quad (6)$$

Причем на оси факела распыла уменьшение C_d с увеличением расстояния z от форсунки вполне удовлетворительно аппроксимировалось формулой (6).

Граница факела $r_m(z) = z \operatorname{tg} \alpha_m$ в виде поверхности конуса определяется наиболее удаленными от оси траекториями капель, образующими с ней угол $\alpha_m = 32.5^\circ$, равный половине корневого угла факела. На границе при $z > 0.1$ м скорость газа согласно эксперименту [1] пренебрежимо мала по сравнению со скоростью капель: $w \ll u = u_z/\cos \alpha_m \approx V_r$. С учетом этого для нескольких поперечных сечений факела ($z = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ м) были получены значения $C_d(r_m(z))$, которые оказались, примерно, вдвое (в 1.8 раза) меньше, чем $C_d(0, z)$ в том же сечении на оси факела. В расчетах это уменьшение C_d по радиусу r факела учитывалось вторым множителем в правой части формулы (5).

Поле скоростей газа в аппарате из-за влияния стенок его корпуса может сильно отличаться от поля скоростей в свободном факеле. Это не учитывается в способе определения $C_d(r, z)$ как функции координат, что является его недостатком при расчете факела распыла в аппарате. Заметим, что обычно в расчетах изменение коэффициента сопротивления учитывается в виде функции $C_d(Re)$ от числа Рейнольдса, аналогично уравнениям (2)–(4).

Целями данной работы было, во-первых, устранение указанного недостатка, во-вторых, выполнение нового расчета гидродинамики и межфазного массообмена в распылительном аппарате для сравнения прямо- и противоточного режимов его работы.

АППРОКСИМАЦИЯ КОЭФФИЦИЕНТА СОПРОТИВЛЕНИЯ КАПЕЛЬ ФУНКЦИЕЙ $C_d(Re)$ В РАСЧЕТЕ СВОБОДНОГО ФАКЕЛА РАСПЫЛА

Формула, рекомендуемая для расчета коэффициента сопротивления капель с учетом его раннего кризиса. Для определения зависимости $C_d(Re)$, справедливой не только на оси свободного факела, но и в других частях занимаемого им пространства, необходимо учесть следующие обстоятельства и соображения.

В работе [1] представлены некоторые результаты экспериментального исследования факела распыла воды в воздухе, создаваемого центробежно-струйной форсункой типа ВТИ с диаметром выходного отверстия $d_h = 2$ мм при избыточных давлениях воды $P_L = 0.3, 0.5, 0.9$ МПа.

В этом эксперименте наиболее подробные данные для скоростей фаз были получены в точках на оси факела и в нескольких его поперечных

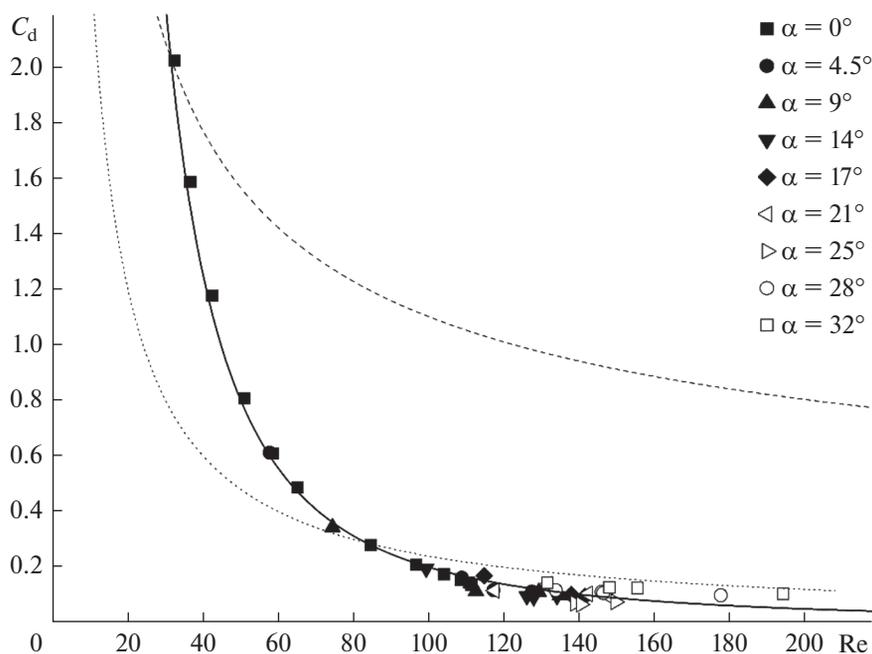


Рис. 1. Зависимости $C_d(Re)$: символы – обобщение экспериментальных данных [1] для капель воды в факеле распыла форсунки, сплошная кривая – аппроксимация этих данных по формуле (4), штриховая линия – расчет по формуле (3) Клячко, пунктирная – по формуле (2) Стокса.

(радиальных) сечениях: $z = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ м. У капль измерялась только осевая компонента скорости u_z , у газа – модуль вектора \mathbf{w} полной скорости и его угол $\alpha(r, z)$ с осью факела. Причем оказалось, что направление вектора \mathbf{w} в точке измерения (r, z) примерно совпадало с направлением луча, идущего через нее из центра выходного отверстия форсунки, т.е. с направлением движения капль, увлекающих газ.

С учетом этого обстоятельства в работе [15] для факела в целом (при $z > 0.1$ м) была подтверждена зависимость $C_d(Re)$ вида (4), представленная на рис. 1, воспроизведенном и аналогичном рисунку 2 из [15].

Очевидно, экспериментальные точки, полученные в разных частях факела при $P_L = 0.5$ МПа, расположены вблизи одной общей кривой, соответствующей формуле (4). Это значит, что ранний кризис сопротивления капль в факеле распыла форсунки действительно возникает и обнаружен для всей совокупности капль в объеме факела при $z > 0.1$ м. При $Re > 100$ величина C_d уменьшается не менее чем в 5–10 раз по сравнению с зависимостью (3) Клячко.

Заметим, что справедливость формулы (4), полученной в [1] сначала для капль на оси факела распыла при $P_L = 0.5$ МПа, подтвердилась и при других давлениях (0.3 и 0.9 МПа) в форсунке, соответствующих им разным расходам жидкости и разным средним размерам капль.

Таким образом, в расчетах факела распыла в целом можно использовать формулу (4) при разных P_L и, возможно, разных d_h .

Кроме того, стоит заметить, что в автомодельной зоне факела распыла при $z > 300$ мм

$$C_d(r, z) \approx 0.1, \tag{7}$$

с приблизительным отклонением ± 0.05 .

Результаты расчета гидродинамики свободного факела распыла с использованием $C_d(Re)$. Формула (4), полученная ранее только для точек на оси факела распыла и подтвержденная в работе [15] для всего занимаемого факелом пространства, совместно с ранее предложенной в работах [2] и [3, Sect. 7.2] моделью гидродинамики факела распыла была использована в новом его расчете, в котором для сравнения с экспериментом были получены пространственные распределения скоростей фаз.

Результаты расчета представлены на рис. 2–3.

На рис. 2 приведены в сравнении с экспериментом [1] для $P_L = 0.5$ МПа результаты расчета безразмерных скоростей фаз на оси факела при значениях C_d , рассчитанных по формулам (4) и (3). В первом случае очевидно согласие расчета с экспериментом. Во втором капль тормозятся, а газ разгоняется сильнее, чем по эксперименту. Значения безразмерных скоростей фаз получены делением действительных их значений на начальную скорость истечения струи жидкости из фор-

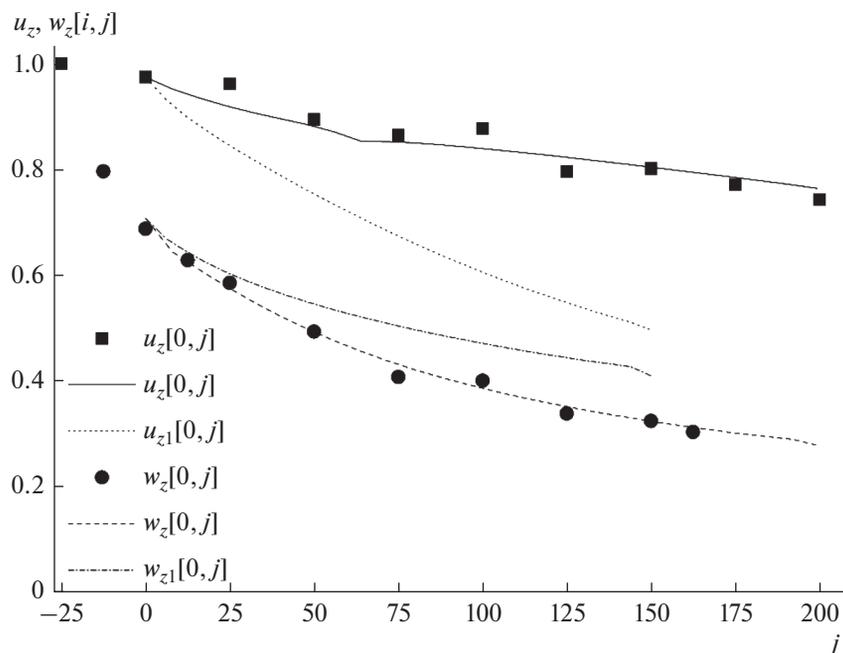


Рис. 2. Изменение безразмерных скоростей каплей u_z и газа w_z на оси факела: символы – эксперимент, кривые – расчет с учетом кризиса сопротивления по формуле (4); u_{z1} и w_{z1} – расчет без учета кризиса сопротивления с использованием формулы (3); $j = -25$ – положение выходного отверстия форсунки.

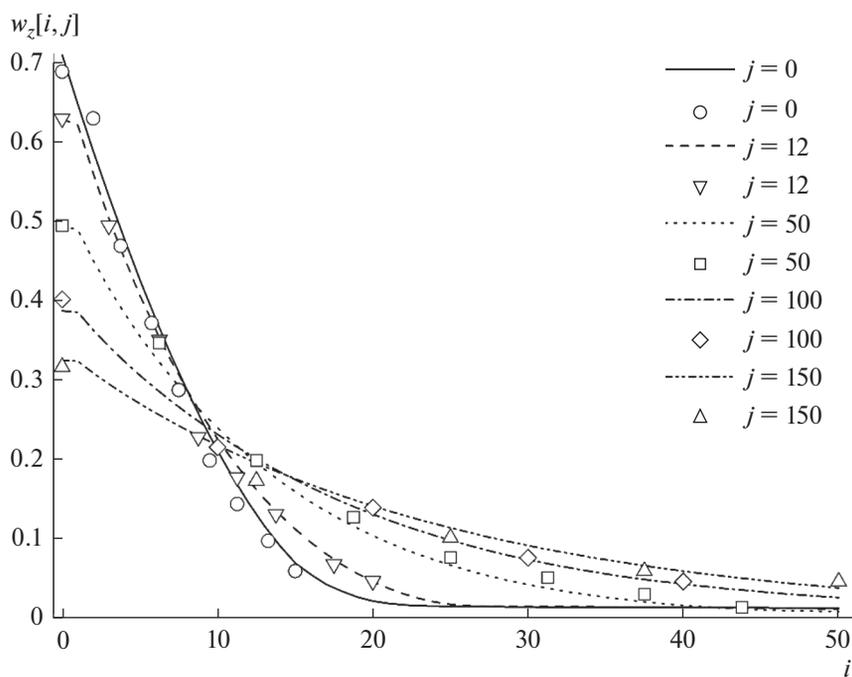


Рис. 3. Радиальные профили аксиальной скорости газа в свободном факеле распыла на различных расстояниях $z = (100 + 4j)$ мм от форсунки, линии – расчет, точки-символы – эксперимент; радиус точки измерения $r = 4i$, мм.

сунки $u_0 = k_V(2P_V/\rho)^{1/2} = 23.7$ м/с, где $k_V = 0.75$ – коэффициент расхода.

На рис. 3 представлены радиальные профили аксиальной скорости газа в факеле распыла на

расстояниях $z = 100, 150, 300, 500$ и 700 мм от форсунки. Точками показаны результаты эксперимента [1], кривыми – результаты расчета.

Очевидно, что приведенные на рис. 2–3 результаты расчета свободного факела распыла

форсунки с учетом кризиса сопротивления капель по формуле (4) в целом находятся в хорошем согласии с данными эксперимента для значительной по протяженности области факела: $z = 100\text{--}700$ мм от форсунки.

Заметим, что при расчете двухфазного потока в свободном факеле распыла результаты, полученные при использовании зависимостей: 1) $C_d(r, z)$ по формулам (5)–(6), или 2) $C_d(Re)$ по формуле (4), – практически одинаковы и в одинаковой степени согласуются с экспериментом, по данным которого эти разные зависимости были получены. Другое дело, расчет двухфазного потока, стесненного стенкой распылительного аппарата. В этом случае было бы предпочтительнее проводить расчет, используя зависимость вида $C_d(Re)$, учитывающую возможное изменение полей скоростей фаз из-за влияния стенки аппарата, в частности, путем трения газа о них.

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРЯМОТОЧНОГО И ПРОТИВОТОЧНОГО РЕЖИМОВ РАБОТЫ МАССООБМЕННОГО РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО АППАРАТА

Расчет массообмена фаз в распылительном аппарате. Межфазный массообмен чаще всего сопровождается параллельно и одновременно протекающим теплообменом, что осложняет моделирование и расчет совмещенного процесса.

В процессе мокрой газоочистки воздуха от вредных газовых примесей, например, от оксида серы SO_2 межфазный массообмен можно рассчитывать без учета теплообмена, как это сделано в работах [2] и [3, Sect. 7.3]. Этот подход использован также и в данной работе, включая ту же процедуру расчета массообмена, геометрию модели и соответствующие уравнения.

Ниже представлено исследование влияния каждого из двух вышеуказанных способов аппроксимации коэффициента сопротивления капель: 1) $C_d(r, z)$ или 2) $C_d(Re)$, – на результаты расчета профилей скорости газа, концентрации примесей в нем и ряда технологических характеристик прямооточного распылительного аппарата при изменении его конструктивных размеров: радиуса R_a и высоты H .

Все расчеты проведены для цилиндрического распылительного аппарата с вертикальной осью и одной центробежно-струйной форсункой, расположенной соосно в верхней части аппарата, в предположении, что из выходного отверстия форсунки, имеющего диаметр $d_h = 2$ мм, струя жидкости (воды) под избыточным давлением $P_L = 0.5$ МПа вытекала в воздух вертикально вниз.

На рис. 4–7 представлены некоторые результаты расчетов, полученные для прямооточного

режима распылительного аппарата радиусом $R_a = 140$ мм, высотой $H = 1100$ мм, при малом перепаде давлений газа $\Delta P = 0.7$ Па с использованием для аппроксимации коэффициента C_d сопротивления капель двух вышеуказанных способов: 1) $C_d(r, z)$ по формулам (5)–(6) и 2) $C_d(Re)$ по формуле (4).

Заметим, что вертикальная прямая при $i = 35$ на рис. 4 и 5 обозначает границу расчетной области на внутренней поверхности стенки аппарата.

На рис. 4 очевидно, скорости газа в верхней (для $j = 0, z = 100$ мм) части аппарата при аппроксимации $C_d(r, z)$ меньше, чем при $C_d(Re)$, но сближаются в его нижней части (при $j = 250, z = 1100$ мм).

На рис. 5 показаны профили безразмерной относительной концентрации $c(i, j)$ примеси газа, которая равна отношению ее абсолютных концентраций на выходе и входе газа в аппарат. Очевидно, концентрация газовой примеси, одинаковая $c(i, j) = 1$ во всех точках входного для газа сечения аппарата, к выходу из него уменьшается при $C_d(r, z)$ немного меньше, чем при $C_d(Re)$.

На рис. 6 представлены полученные при тех же двух способах аппроксимации величины C_d результаты расчета для технологических характеристик распылительного аппарата в прямооточном режиме, а, именно: зависимости максимального (при малом противодавлении ΔP) расхода газа V , средней концентрации $\langle c \rangle$ газовой примеси и убыли ее расхода $V(1 - \langle c \rangle)$ в выходном сечении аппарата от его радиуса R_a .

Объемный расход газа определялся в расчетах как интеграл

$$V = \int_0^{R_a} w_z(r, H) 2\pi r dr \quad (8)$$

по площади нижнего ($z = H$) сечения аппарата.

На рис. 7 показаны изменения тех же, что и на рис. 6, технологических характеристик распылительного аппарата от его высоты H при перепаде давления $\Delta P = 7$ Па, на порядок большем, чем в расчете для рис. 6, но среднем для прямооточного режима.

Различие результатов расчета на рис. 4–7 для двух вышеуказанных способов аппроксимации коэффициента C_d обусловлено тем, что значения $C_d(r, z)$ получены по экспериментальным данным для полей скоростей газа и капель в свободном факеле распыла, а значения $C_d(Re)$ вычисляются при расчете двухфазного потока с учетом поля скоростей газа, измененного влиянием корпуса аппарата, в частности, ограничением пространства движения газа и его трением о внутреннюю поверхность стенки корпуса.

Важным преимуществом формулы (4) явилось то, что для капель на оси свободного факела распы-

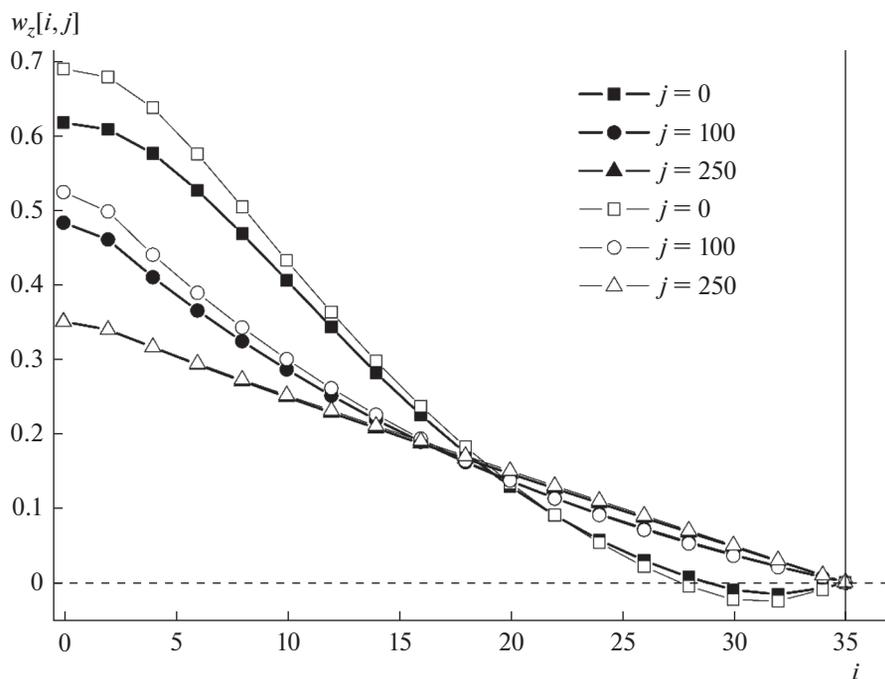


Рис. 4. Сравнение радиальных профилей аксиальной скорости газа $w_z(i, j)$ в различных сечениях ($z = 100 + 4j$, мм) прямоточного распылительного аппарата, темные символы – по формулам (5) и (6), светлые – по формуле (4).

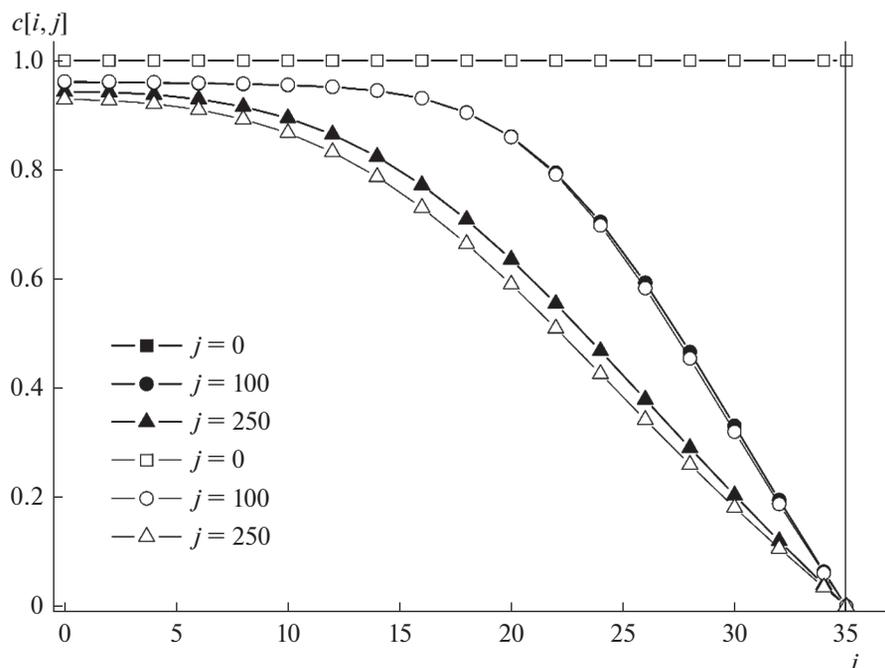


Рис. 5. Сравнение радиальных профилей концентрации газовой примеси $c(i, j)$ в тех же сечениях распылительного аппарата и при тех же условиях, как на рис. 4.

ла она оказалась справедливой при разных давлениях жидкости в форсунке $P_L = 0.3, 0.5, 0.9$ МПа, при соответствующих им разных расходах V_L жидкости, разных средних размерах d капель. С учетом

обобщения и подтверждения в работе [15] справедливости формулы (4) для всего занимаемого факелом пространства она может быть использована для расчета факела распыла при указанных

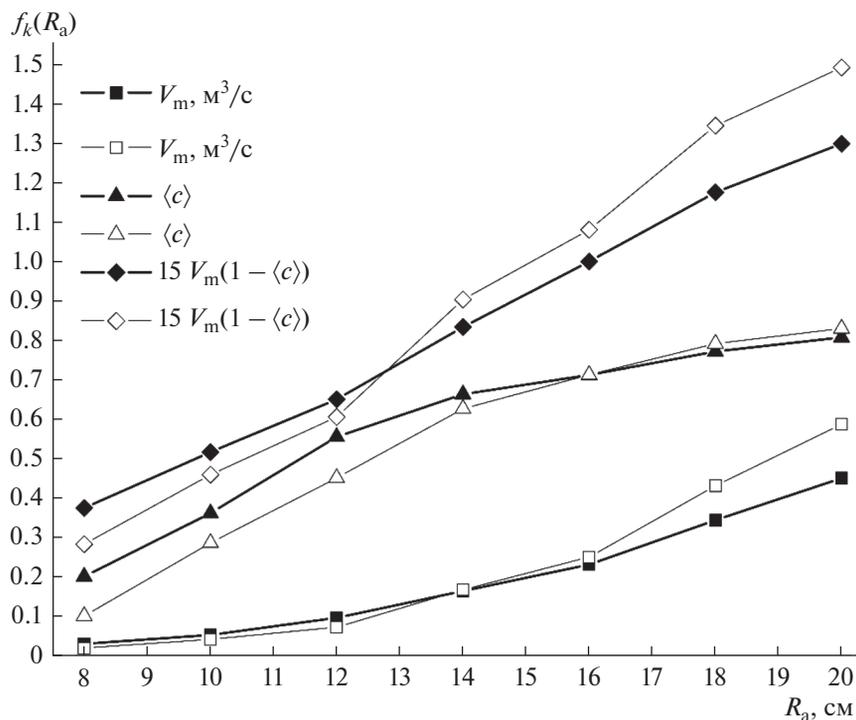


Рис. 6. Зависимости технологических характеристик V , $\langle c \rangle$, $V(1 - \langle c \rangle)$ распылительного аппарата от его радиуса R_a при $H = 110$ см, $\Delta P = 0.7$ Па, темные символы – для $C_d(r, z)$ по формулам (5), (6), светлые – для $C_d(Re)$ по формуле (4).

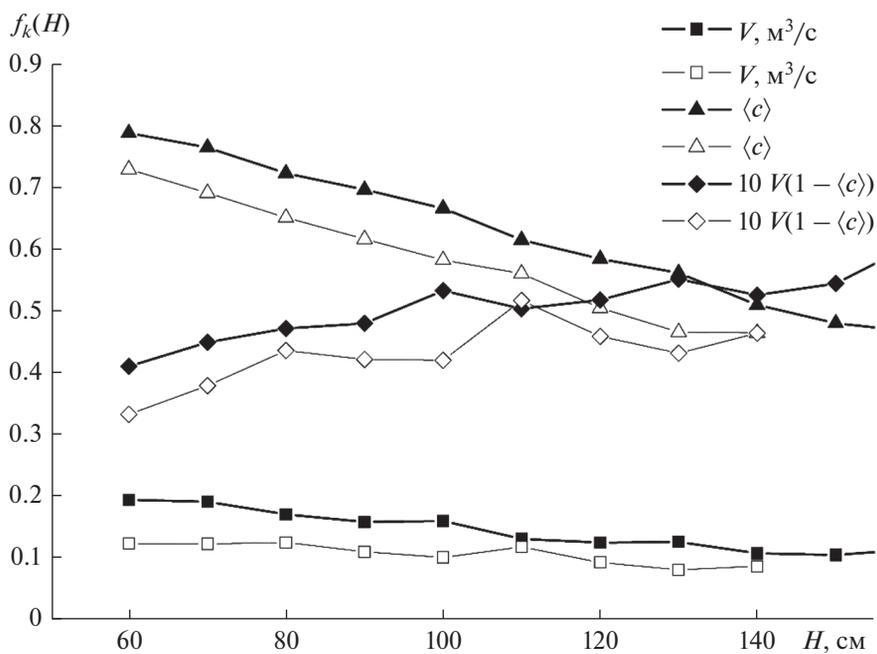


Рис. 7. Зависимости тех же, что на рис. 6, характеристик V , $\langle c \rangle$ и $V(1 - \langle c \rangle)$ от высоты H аппарата при $\Delta P = 7$ Па, $R_a = 14$ см, обозначения, как на рис. 6.

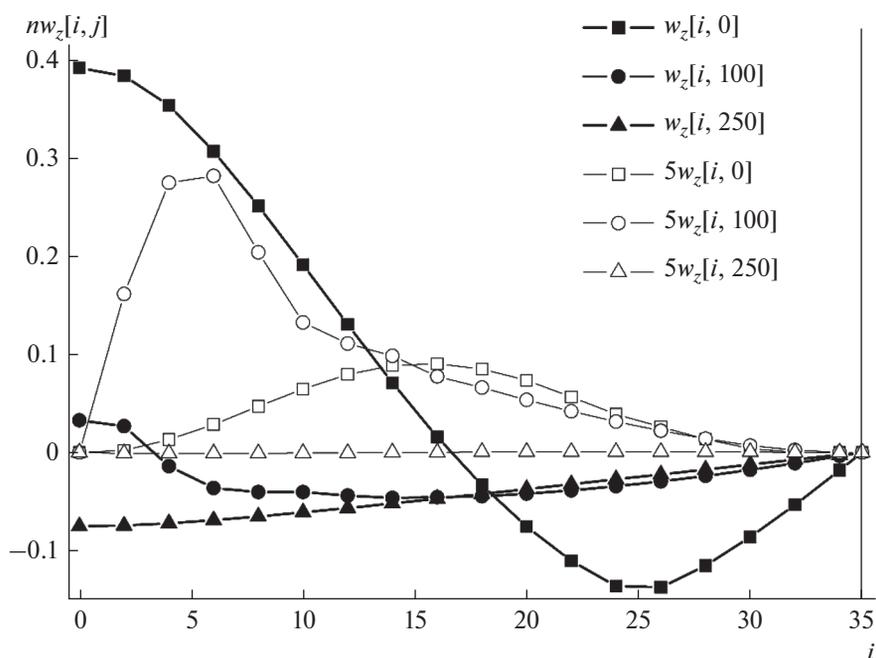


Рис. 8. Профили аксиальной $w_z(i, j)$ и радиальной $w_r(i, j)$ проекций скорости газа в режиме противотока фаз при $\Delta P = 24.5$ Па, $R_a = 14$ см, $H = 110$ см.

разных условиях и, возможно, при разных диаметрах d_h выходного отверстия форсунки, т.е. в более широких пределах, чем это сделано к настоящему времени.

В одном и том же распылительном аппарате в зависимости от величины созданного и поддерживаемого противодействия ΔP (т.е. встречного к движению каплей перепада давления газа) могут осуществляться режимы как прямотока фаз, т.е. усредненного по сечению аппарата движения газа в том же направлении, что и жидкость, так и противотока – при усредненном движении газа противоположно жидкости.

Еще одним важным преимуществом зависимости $C_d(Re)$ по формуле (4) перед зависимостью $C_d(r, z)$ по формулам (5), (6) является то, что она может быть с одинаковым основанием использована как для прямоточного, так и для противоточного режимов работы распылительного аппарата

На рис. 8 приведены профили аксиальной и радиальной скорости газа в режиме противотока фаз, когда $V < 0$.

Очевидно, осевая проекция $w_z[i, j]$ скорости газа отрицательна по знаку во всем нижнем ($j = 250$) сечении аппарата. Отрицательные значения $w_z[i, j]$ в части сечений $j = 0$ и $j = 100$ обусловлены вихревым движением газа в аппарате.

На рис. 9 показаны профили аксиальной скорости каплей $u_z(i, j)$ и концентрации $c(i, j)$ примеси газа в режиме противотока фаз.

Очевидно, первоначально (при $j = 0$) неравномерный профиль аксиальной скорости каплей выравнивается к выходу из аппарата при достаточной его высоте H . Концентрация газовой примеси в приосевой части аппарата в режиме противотока достигает минимальных значений на выходе газа из аппарата в его верхнем сечении $j = 0$. Интересно отметить, что эти значения $c[i, 0] \approx 0.23$ оказались одинаковыми при разных (использованных в расчетах) перепадах давления $\Delta P = 21-28$ Па газа на аппарате.

Заметим, что концентрация $c[i, j] = 0$ примеси газа принималась равной нулю на боковой границе ($i = n = 35$) расчетной области, которой служила внутренняя поверхность корпуса аппарата, смачиваемая жидкостью, поглощающей эту примесь.

Отличия характеристик прямо- и противоточного режимов работы массообменного распылительного аппарата. В работе [16] представлены результаты сравнительного расчета прямо- и противоточного режимов массообменных распылительных аппаратов.

В частности, на рис. 10, воспроизведенном здесь из работы [16] показан график расчетной зависимости $V(\Delta P)$ – расхода V газа от перепада его давления ΔP в аппарате радиусом $R_a = 140$ мм и высотой $H = 1100$ мм в режимах прямотока ($V > 0$) и противотока ($V < 0$).

На графике очевидно, что с ростом противодействия ΔP газа его расход V через аппарат

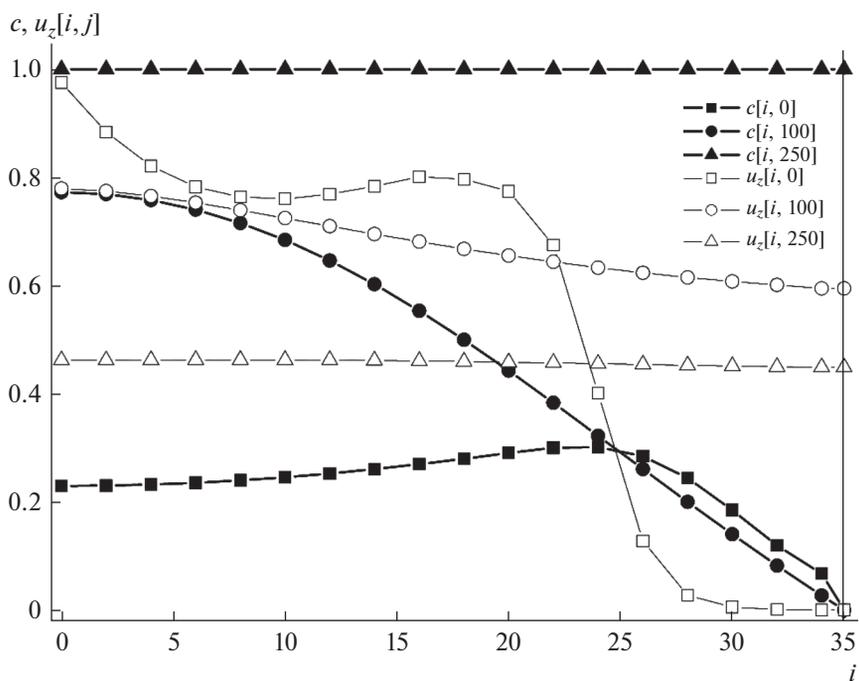


Рис. 9. Профили аксиальной скорости $u_z(i, j)$ капель и концентрации $c(i, j)$ газовой примеси в режиме противотока фаз при $\Delta P = 28$ Па, $R_a = 14$ см, $H = 110$ см.

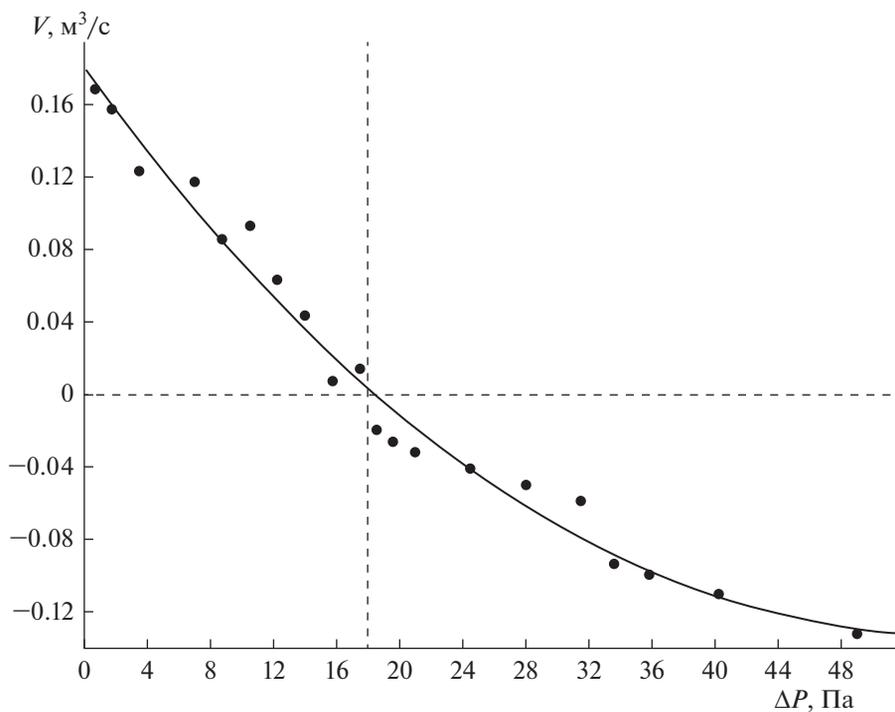


Рис. 10. Расчетные зависимости расхода V газа от перепада его давления ΔP на аппарате.

уменьшается, при $\Delta P \approx 18$ Па расход газа V изменяет знак, вместе с направлением интегрального течения, и затем растет по модулю вместе с ΔP .

Другие результаты работы [16] представлены в данной работе на рис. 11. Это – графики расчетных зависимостей от расхода V газа для средней (по

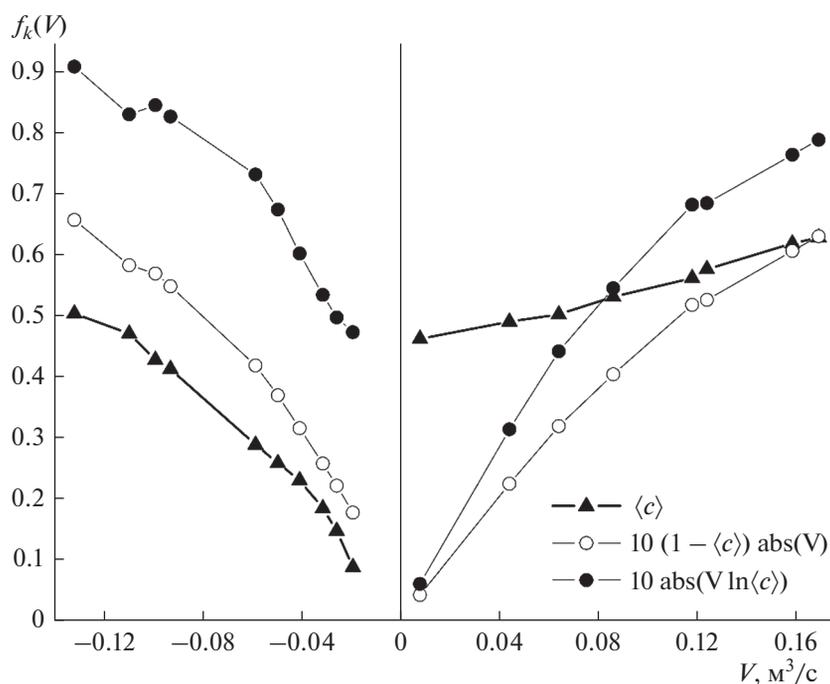


Рис. 11. Расчетные зависимости от расхода V газа через аппарат для величин $\langle c \rangle$, $(1 - \langle c \rangle)|V|$ и $|\ln \langle c \rangle|$, последняя из которых обратно пропорциональна затратам на проведение массообменного процесса.

выходному для газа сечению) концентрации $\langle c \rangle$ газовой примеси, ее количества $|V|(1 - \langle c \rangle)$, извлеченного жидкостью из газа, и величины $|V \ln \langle c \rangle|$.

На графике для $\langle c \rangle$ можно видеть, что в прямоточном режиме ($V > 0$) минимальная концентрация $\langle c \rangle \approx 0.46$ примеси газа на выходе обеих фаз из аппарата достигается при расходе $V \approx 0.008$ м³/с. А в противотоке ($V < 0$) в верхнем (выходном для газа) сечении минимальная концентрация $\langle c \rangle \approx 0.088$ — в 5 раз меньше при большем расходе $|V| \approx 0.019$ м³/с газа. Таким образом, при малом расходе газа степень его очистки в противоточном режиме значительно выше, чем в прямоточном, как и принято считать.

При одинаковом расходе $|V| \approx 0.14$ м³/с газа концентрация $\langle c \rangle$ примеси на выходе газа из аппарата в прямо- и противоточном режимах отличается незначительно — на 15%, т.е. при относительно больших расходах очищаемого воздуха преимущество противотока по степени очистки теряется. Из расчетных зависимостей количества $|V|(1 - \langle c \rangle)$ извлеченной газовой примеси (убыли ее расхода) от расхода $|V|$ газа следует тот же вывод.

Используя полученные расчетные данные, оказалось возможным рассмотреть вопрос об оптимизации и эффективности массообменного процесса в системе (установке) из нескольких распылительных аппаратов.

Для имеющих дело с тепломассообменом в распылительных аппаратах технологов привычно мнение, что противоточные аппараты эффективнее прямоточных. Умозрительно оно обосновано тем, что в противоточном аппарате относительная скорость фаз больше, чем в прямоточном, и вместе с ней больше коэффициенты межфазного тепломассообмена. Истинность этих представлений можно проверить на основании вышеприведенных расчетных результатов, полученных с учетом кризисов сопротивления капель и тепломассообмена фаз из-за сильной турбулентности факела распыла.

Для определенности попробуем рассмотреть массообменный (без теплообмена) процесс мокрой очистки воздуха от вредных газовых примесей, например, от SO_2 с использованием распылительных аппаратов [17].

Чтобы обеспечить требования по общему расходу V_N очищаемого воздуха и остаточной концентрации c_n примеси в нем может оказаться недостаточным использование одного конкретного аппарата с характеристиками V и $\langle c \rangle$, и тогда может потребоваться их несколько аналогичных.

Необходимое общее количество аппаратов равно произведению их количества $N = V_N/V$ на каждой ступени очистки, обеспечивающего общий расход V_N , и числа n этих ступеней. Из равенства $c_n = \langle c \rangle^n$ следует, что $n = \ln(c_n)/\ln \langle c \rangle$. Обозна-

чим величину эксплуатационных расходов (в основном – энергозатрат) на один аппарат как ϵ , а общие затраты на все аппараты очистной установки как E . Тогда

$$E = \epsilon N n = \epsilon V_N \ln(c_n) / (V \ln \langle c \rangle). \quad (9)$$

Из уравнения (9) очевидно, что общие затраты обратно пропорциональны величине $f(V) = V \ln \langle c \rangle$, характеризующей отдельно взятый аппарат и режим его работы.

На рис. 11 показана расчетная зависимость модуля $|f(V)|$ этой функции от расхода V газа через аппарат. Очевидно, в режиме прямого тока при малых значениях $|V| < 0.01$ достигается минимум функции $|f(V)|$ и, соответственно, максимум затрат E . На порядок меньшие затраты достигаются при значении функции $|f(V)| \approx 0.08$ и значениях ее аргумента $V \approx 0.17$.

В режиме противотока минимум функции $|f(V)|$ (и максимум затрат) достигается при малых значениях $|V| \approx 0.02$, а те же затраты что и в режиме прямого тока при $|f(V)| \approx 0.08$ будут при расходе $V \approx -0.08$, вдвое меньшем, чем в режиме прямого тока. Число аппаратов N на каждой ступени очистки при том же общем расходе V_N газа в установке будет, соответственно, вдвое большим.

Из формулы (9) следует, что при одинаковых общих расходах V_N газа и степени его очистки c_n в установках с прямоточным (индекс 1) и противоточным (индекс 2) режимами работы, отношение их общих энергозатрат будет равно

$$E_1/E_2 = \epsilon_1/\epsilon_2 |V_2|/V_1 \ln \langle c_2 \rangle / \ln \langle c_1 \rangle. \quad (10)$$

Для рассчитанных вариантов оценка ежесекундных энергозатрат e_1 на распыливание жидкости по энергии ее струи выражается произведением давления $P_L = 5 \times 10^5$ Па в форсунке и расхода жидкости

$$V_L = k_V \pi d_h^2 / 4 (2P_L/\rho)^{1/2} \approx 74.5 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с},$$

где $k_V \approx 0.75$ – коэффициент расхода, $d_h = 2$ мм – диаметр выходного отверстия форсунки, $\rho = 1000$ кг/м³ – плотность воды. Откуда получаем $\epsilon_1 = P_L V_L \approx 37.3$ Вт.

Аналогично, оценка дополнительных энергозатрат на создание противотока газа с помощью дополнительных устройств (вентиляторов) дает $\Delta\epsilon = |V| \Delta P$ и $\epsilon_2 = \epsilon_1 + \Delta\epsilon$. При максимальном расходе $|V_2| = 0.13$ м³/с и $\Delta P = 49$ Па (см. рис. 10) получим $\Delta\epsilon \approx 0.13 \times 49 = 6.4$ Вт, что составляет 17% от энергозатрат ϵ_1 на распыление жидкости. При $|V_2| = 0.08$ м³/с и $\Delta P = 32$ Па получим $\Delta\epsilon \approx 0.08 \times 32 = 2.6$ Вт или 7% от ϵ_1 .

Пользуясь изложенными представлениями, формулами (9)–(10) и данными расчетов (на рис. 10 и 11) можно провести сравнительные

оценки затрат на эксплуатацию распылительной установки в прямо- и противоточном режимах.

Подставляя в формулу (10) данные рис. 11, при одинаковом для обоих режимов значении критерия затрат $|f(V)| \approx 0.08$, разных $|V_2| = 0.08$, $V_1 = 0.17$, $\langle c_1 \rangle = 0.62$, $\langle c_2 \rangle = 0.4$ получим $E_1/E_2 = 0.84$, т.е. эксплуатационные затраты в прямоточном режиме на 16% меньше, чем в противоточном.

При разных максимально возможных расходах $|V_2| = 0.13$ м³/с и $V_1 = 0.17$ м³/с газа и соответствующих им концентрациях $\langle c_2 \rangle = 0.5$, $\langle c_1 \rangle = 0.62$, получим $E_1/E_2 = 0.94$. Заметим, что при этом $N_1/N_2 = |V_2|/V_1 = 0.76 \approx 3/4$, а $n_1/n_2 = \ln \langle c_2 \rangle / \ln \langle c_1 \rangle = 1.45 \approx 3/2$, отношение общего числа аппаратов в установке $N_1 n_1 / (N_2 n_2) \approx 9/8$.

Таким образом, вопреки общепринятому мнению энергетические затраты в прямоточном режиме могут быть на 6–16% меньше, а требуемое число аппаратов, примерно на 10% больше, чем в противоточном.

Кроме того, необходимо учитывать дополнительные капитальные затраты на оборудование каждого противоточного аппарата вентилятором.

Таким образом, приходим к выводу о том, что противоточный режим не имеет конструктивных, эксплуатационных и, как следствие, экономических преимуществ перед прямоточным.

Стоит отметить, что в противоточном режиме отношение энергозатрат при максимальном $|V_2| = 0.13$ м³/с и минимальном $|V_2| = 0.019$ м³/с расходах газа равно 0.6, т.е. при больших расходах энергозатраты на 40% меньше, чем при малых. Отношение требуемого числа аппаратов в установке $N_1 n_1 / (N_2 n_2) \approx 7/13$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследовано влияние способа аппроксимации коэффициента сопротивления капель в виде функции $C_d(r, z)$ по формулам (5) и (6) или функции $C_d(\text{Re})$ по формуле (4) на результаты расчета профилей скорости газа и концентрации газовой примеси, а также технологических характеристик прямоточного распылительного аппарата с учетом кризисов сопротивления капель и межфазного массообмена.

Отличие результатов расчета факела распыла в аппарате при двух разных способах аппроксимации коэффициента C_d объясняется разным влиянием трения газа о внутреннюю поверхность корпуса аппарата. Для расчета двухфазного потока в аппарате лучше использовать более точную зависимость $C_d(\text{Re})$ вида (4).

Эта рекомендация учтена при выполнении расчетов двухфазного потока в распылительном аппарате в режимах прямо- и противотока фаз.

Получены распределения скоростей фаз и концентраций газовой примеси, рассчитаны характеристики аппарата: расход $V = f(\Delta P)$ газа через него, а также $\langle c \rangle$, $(1 - \langle c \rangle) |I|$ и $|I \ln \langle c \rangle|$ как функции расхода V газа.

Сравнение этих характеристик для двух режимов работы распылительного аппарата позволило обоснованно сделать вывод о том, что противоточный режим не имеет конструктивных, эксплуатационных и экономических преимуществ перед прямоточным.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

c	концентрация газовой примеси в воздухе
C_d	коэффициент гидродинамического сопротивления капли
$d = d_{32}$	средний объемно-поверхностный диаметр каплей, м
d_h	диаметр выходного отверстия форсунки, мм
E	общие энергозатраты на все аппараты очистной установки
F	гидродинамическая сила сопротивления капли обтекающему ее газу
$f(x)$	общее обозначение функции аргумента x
H	высота аппарата, см
i, j	номера точек расчетной сетки по радиусу и по оси потока
$k_V = 0.75$	коэффициент расхода форсунки
N	число аппаратов на каждой ступени очистки
n	число ступеней очистки в газоочистной установке
P	давление, Па
R_a	радиус аппарата, см
r	радиальная координата точек в факеле распыла, мм
$S = \pi d^2/4$	площадь миделева сечения сферической капли
u	скорость струи или капли жидкости, м/с
V	объемный расход газа через аппарат, м ³ /с
$V_r = \mathbf{u} - \mathbf{w}$, V_r	вектор и его модуль относительной скорости капли в газе, м/с
\mathbf{w}	вектор полной скорости газа, w — его модуль, м/с
Δx	изменение величины x
$\langle x \rangle$	среднее значение величины x
z	аксиальная координата точек в факеле распыла, мм

α	угол между осью факела распыла и вектором скорости капли (газа), °
ε	величина энергозатрат на один аппарат
μ	динамический коэффициент вязкости газа, Па с
ρ	плотность жидкости, кг/м ³
$Re = Vd\rho/\mu$ и Re_{cr}	число Рейнольдса и критическое число Рейнольдса

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1	для прямоточного режима
2	для противоточного режима
k	переменное значение индекса у функций $f_k(x)$
L	для жидкости
m	максимальное значение
n	для общего числа ступеней очистки в газоочистной установке
N	для общего числа аппаратов на каждой ступени очистки
r	радиальная проекция вектора
z	аксиальная проекция вектора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simakov N.N.* Crisis of Hydrodynamic Drag of Drops in the Two-Phase Turbulent Flow of a Spray Produced by a Mechanical Nozzle at Transition Reynolds Numbers // *Tech. Phys.* 2004. V. 49. № 2. P. 188. [*Симаков Н.Н.* Кризис сопротивления каплей при переходных числах Рейнольдса в турбулентном двухфазном потоке факела распыла механической форсунки // *Журн. техн. физики.* 2004. Т. 74. № 2. С. 46.]
2. *Simakov N.N.* Calculation of Interphase Mass Transfer in a Spray Flow Produced by a Nozzle with Account of Crisis // *Tech. Phys.* 2020. V. 65 № 4. P. 534. [*Симаков Н.Н.* Расчет межфазного массообмена в факеле распыла форсунки с учетом кризиса // *Журн. техн. физики.* 2020. Т. 90. № 4. С. 560.]
3. *Simakov N.N.* *Liquid Spray from Nozzles.* Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2020.
4. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных систем. Ч. 1. М.: Наука, 1987.
5. *Абрамович Г.Н.* Теория турбулентных струй. М.: Наука, 1984.
6. *Torobin L.B., Gauvin W.H.* // *Can. J. Chem. Eng.* 1959. V. 37. № 4. P. 129–141.
7. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя / Пер. с немецкого. М.: Наука, 1974.
8. *Броунштейн Б.И., Фишбейн Г.А.* Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах. Л.: Химия, 1977.
9. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1978.

10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. IV. Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
11. Torobin L.B., Gauvin W.H. // Can. J. Chem. Eng. 1960. V. 38. № 6. P. 189–200.
12. Clamen A., Gauvin W.H. Effects of turbulence on the drag coefficients of spheres in a supercritical flow regime // AIChE J., 1969. V. 15. № 2. P. 184–189.
13. <http://www.nature.com/articles/srepl2304> (Duan Z., He B., Duan Y. “Sphere Drag and Heat Transfer”, Scientific Reports 5, Article number: 12304 (2015)). <https://doi.org/10.1038/srepl2304>
14. Шиляев М.И. Аэродинамика и тепломассообмен газодисперсных потоков. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2019.
15. Симаков Н.Н. Учет раннего кризиса сопротивления капель в численных моделях двухфазного потока распыленной в газе жидкости // Сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. симпозиума “Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”. Т. 1. М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А.Н. Косыгина”, 2021, С. 194–198. <https://doi.org/10.37816/eeste-2021-1-194-198>
16. Симаков Н.Н. Сравнительный расчет прямо- и противоточного режимов работы массообменного распылительного аппарата // Сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. симпозиума “Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”. Т. 1. М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А.Н. Косыгина”, 2021, С. 153–157. <https://doi.org/10.37816/eeste-2021-1-153-157>
17. Страус В. Промышленная очистка газов. М.: Химия, 1981. 616 с.

УДК 66.03+536

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ НА ОХЛАЖДАЕМЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2022 г. Ю. А. Таран^{a, b, *}^aМИРЭА – Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия^bМосковский политехнический университет, Москва, Россия

*e-mail: taran_yu@mirea.ru

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Для экологически безопасных, ресурсо-энергосберегающих процессов гранулирования кристаллизацией капель расплавов на охлаждаемых поверхностях предложено математическое описание. Оно включает процессы кристаллизации, энантиотропные полиморфные превращения, охлаждение, с учетом переменных по поверхности гранул условий отвода теплоты, усадочные явления, кинетические параметры и переменные коэффициенты модели, а также учитывает в отличие от ранее предложенных нами моделей не только радиальный, но и продольный перенос теплоты и динамику межфазных границ. Усовершенствован итерационный локально-одномерный алгоритм численного решения с подвижными узлами на межфазных границах на шести точечной, неявной, нелинейной, устойчивой консервативной конечно разностной схеме. Методом скоростной термографии подтверждена адекватность модели ходу реального процесса. В качестве научно-практической иллюстрации предложенного проведены вычислительные эксперименты и анализ работы ленточных, валковых, дисковых кристаллизаторов применительно к ряду промышленных продуктов: азотсодержащих минеральных удобрений, щелочей, серы, нитрата калия, ацетонанила, шлаков фосфорных печей и других. Предложенное математическое описание в рамках формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы может быть применено как для «классических» фазовых превращений (кристаллизация–плавления, энантиотропные полиморфные превращения) так и для некоторых формально аналогичных им процессов таких, как переходы гель–золь.

Ключевые слова: кристаллизация, гранулирование, полиморфные превращения, ленточные, валковые, дисковые, кристаллизаторы

DOI: 10.31857/S0040357122060173

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее экологически безопасным процессом гранулирования расплавленных веществ является кристаллизация их капель на охлаждаемых поверхностях. Процесс можно организовать с замкнутой по хладагенту схемой, утилизирував теплоту гранулирования с использованием тепловых насосов или других способов «съема» теплоты [1]. Включение в технологическую схему теплового насоса более эффективно при гранулировании из расплавов веществ, кристаллизующихся и претерпевающих энантиотропные полиморфные превращения при высоких (~200–400°C) температурах (нитрат калия, щелочи, аммиачная селитра, шлаки и другие) [1, 2]. Важными преимуществами данной технологии являются реализация замкнутой по потоку хладагента схемы, утилизация теплоты превращения, ста-

бильное качество гранулированного продукта (высокая статическая прочность, гладкая поверхность, монодисперсность, обеспечиваемая применением современного оборудования, например, ротационных диспергаторов фирмы “Sandvik”) [1–5]. Для токсичных, технологически опасных, высокотемпературных малотоннажных продуктов процесс безальтернативен [5–7]. Используемые в промышленности валковые (все), дисковые (в основном) и ленточные (иногда) аппараты выпускаются с замкнутой полостью для хладагента, что позволяет легко организовать замкнутый цикл по хладагенту. “Съем” теплоты, превращения и отсутствие контакта продукта с хладагентом обеспечивает экологическую и технологическую безопасность [1]. Эти аппараты являются многофункциональными, в промышленности они широко использовались, как кри-

сталлизаторы для получения чешуированного продукта (при наличии “насечки”) в виде плиток [8, 9]. Так же они используются, как грануляторы для кристаллизации капель расплавов на охлаждаемых поверхностях [1, 2, 5–7, 9]. Известны способы использования этих аппаратов для глубокой очистки веществ по технологии непрерывной зонной плавки [10–12] или фракционирования совмещенного с гранулированием.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Реализация таких разработок требует детального рассмотрения процессов кристаллизации полиморфных превращений, охлаждения, усадочных явлений, динамики межфазных границ и температурных полей при переменных по поверхности и во времени условиях отвода теплоты от лежащей на охлаждаемой поверхности несферической гранулы. Тепло – и массообменные процессы в подобных системах и их математическое описание рассмотрены в [13–16]. Начиная расчет процесса, каплю расплава считали сферической без сегмента, объем которого определяли по краевому углу смачивания $\varphi_{см}$ расплавом охлаждающей поверхности. Полагали, что условия переноса теплоты между кристаллизующейся каплей расплава и охлаждающей поверхностью кондуктивные (граничные условия IV рода), а “свободная” поверхность капли обменивается теплотой с окружающей средой конвективно (в граничных условиях III рода). С учетом симметрии задачи:

$$c_j(t)\rho_j(t)\frac{\partial t(r_i, \theta_i, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{r_i^2} \left[\frac{\partial}{\partial r_i} \left(\lambda_i(t) r_i^2 \frac{\partial t(r_i, \theta_i, \tau)}{\partial r_i} \right) \right] + \frac{1}{r_i^2 \sin \theta_i} \left[\frac{\partial}{\partial \theta_i} \left(\lambda_j(t) \sin \theta_i \frac{\partial t(r_i, \theta_i, \tau)}{\partial \theta_i} \right) \right], \quad (1)$$

$0 \leq \theta \leq \pi; \quad 0 \leq r_i \leq R_i.$

Уравнение переноса теплоты в плоской стенке аппарата:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_{ст}(t) \frac{\partial t(x, z, \tau)}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_{ст}(t) \frac{\partial t(x, z, \tau)}{\partial z} \right] - c_{ст}(t)\rho_{ст}(t) \frac{\partial t(x, z, \tau)}{\partial \tau} = 0. \quad (2)$$

Начальные условия

$$t(r_i, \theta_i, 0) = t_{жн} = \text{const}; \quad 0 \leq r_i \leq R_i; \\ 0 \leq \theta_i \leq \pi; \quad r_{\xi, j, i}(\theta_i, 0) \equiv R_i + 0; \quad r_{\Pi, i}(\theta_i, 0) \equiv 0; \quad (3) \\ t(x, z, 0) = t(x, z, \tau_{охл}) \vee t_c.$$

Условия начала фазового превращения (игнорируя не сферичность капли при контакте со стенкой):

$$2\pi \int_{\tau_{j,i}}^{\tau_{инд j, i}} \int_{r_{j,i}}^{R_i} \int_0^{\theta_{j,i}} w_{эj}(t(r_i, \theta_i, \tau)) r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i dr_i d\tau = 1; \quad (4)$$

$$t(r_{j,i}, \theta_{j,i}, \tau_{j,i}) = t_{фj},$$

$$t(x_{k,i}, \theta_{k,i}, \tau_{инд k, i}) = t_k. \quad (5)$$

Условие на границе сосредоточенной усадочной поры радиусом $r_{\Pi j, i}$

$$\overline{\text{grad}t}(r_{\Pi j, i}, \theta_{j,i}, \tau) = 0;$$

$$V_{\Pi i}(\tau) = V_{кi}(\tau) \frac{\rho_k(t_{фк}) - \rho_j(t_{фк})}{\rho_j(t_{фк})}; \quad (6)$$

$$\frac{S_{\Pi i}(\tau)\sigma(\tau)}{V_{\Pi i}(\tau)} \rightarrow \text{мин.}$$

Объем распределенной усадочной пористости $V_{\text{пр}, j, i}(\tau)$ в виде трещин, возникающих при термической усадке:

$$V_{\text{пр}, j, i}(\tau) = V_{j, i}(\tau) \frac{\overline{\rho_j} - \rho_j(t_{фj})}{\rho_j};$$

$$\overline{\rho_j} = \frac{1}{V_{j, i}(\tau)} 2\pi \int_{r_{j+1, i}}^{r_{j, i}} \int_0^{\pi} \rho_j(r_i, \theta_i, \tau) r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i dr_i = f(\tau); \quad (7) \\ \rho_j = f(t); \quad t = (r_i, \theta_i, \tau).$$

Объем распределенной усадочной пористости, возникающей при полиморфном превращении $j - j + 1$ (суммируется по всем $1 - J$ превращениям, которые претерпевает кристаллическая фаза):

$$V'_{\text{пр}, j+1, i}(\tau) = V_{j+1, i}(\tau) \frac{\rho_{j+1}(t_{фj}) - \rho_j(t_{фj})}{\rho_j(t_{фj})}. \quad (8)$$

Условия на межфазных (кристаллизации и энантиотропных полиморфных превращений) границах:

$$t_j(r_{\xi j, i}, \theta_{j, i}, \tau) = t_{j+1}(r_{\xi j, i}, \theta_{j, i}, \tau) < t_{фj}. \quad (9)$$

Граница раздела фаз смещается по нормали к границе со скоростью:

$$v_{\Lambda j} = \frac{d\xi_{j, i}(\theta, \tau)}{d\tau} \bar{n}_{j, i} \quad (10)$$

– проекция вектора скорости движения межфазной границы в пространстве $\theta_{j, i}$ и τ на единичный вектор нормали $\bar{n}_{j, i}$ к поверхности раздела фаз $j - j + 1$, (т.е. к локально-изотермической поверхности).

Зная вектор $\overline{\text{grad}t}(r_{j, i} = \xi_{j, i}(\theta, \tau), \theta_{j, i}, \tau)$ в этой области фазовой границы:

$$\begin{aligned} \overline{\text{grad}t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)} &= \\ = \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau))}{\partial r_i} \bar{i}_r + \frac{1}{r_i} \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau))}{\partial \theta_i} \bar{i}_\theta, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\bar{i}_r, \bar{i}_\theta$ – единичные векторы в пространстве координат (r_i, θ_i) (этот вектор ортогонален к локаль-

но изотермической поверхности), из него можно получить единичный вектор нормали $\bar{n}_{j,i}$ к поверхности раздела между j и $j+1$ фазами. Для этого делим вектор $\overline{\text{grad}t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}$ на модуль вектора $|\overline{\text{grad}t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}|$, т.е. его скалярную составляющую (длину):

$$\bar{n}_{j,i} = \frac{\frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial r_i} \bar{i}_r + \frac{1}{r_i} \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial \theta_i} \bar{i}_\theta}{\left[\left(\frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial r_i} \right)^2 + \left(\frac{1}{r_i} \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial \theta_i} \right)^2 \right]^{1/2}} = \frac{\overline{\text{grad}t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}}{|\overline{\text{grad}t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}|}. \quad (12)$$

Косинус угла между вектором скорости перемещения межфазной границы $d\bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)/d\tau$: $\bar{v}_{\Lambda,j} = \frac{d\bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{d\tau} = \frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \tau} \bar{i}_\xi + \frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \theta_{j,i}} \frac{\partial \theta_{j,i}}{\partial \tau} \bar{i}_\theta$ и единичным вектором нормали $n_{j,i}$ к межфазной поверхности $j-j+1$ равен:

$$\begin{aligned} \cos \left(\bar{n}_{j,i}, \frac{d\bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{d\tau} \right) &= \frac{1}{\left[\left(\frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial r_i} \right)^2 + \left(\frac{1}{r_i} \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial \theta_i} \right)^2 \right]^{1/2}} \times \\ &\times \frac{1}{\left[\left(\frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \tau} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \theta_{j,i}} \frac{\partial \theta_{j,i}}{\partial \tau} \right)^2 \right]^{1/2}} \times \\ &\times \left(\frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \tau} \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial r_i} \bar{i}_r + \frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \theta_{j,i}} \frac{\partial \theta_{j,i}}{\partial \tau} \frac{1}{r_i} \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial \theta_i} \bar{i}_\theta \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Проекция $\bar{v}_{\Lambda,j}$ линейной скорости движения фронта на единичный вектор нормали к этой поверхности $\bar{n}_{j,\tau}$ равна:

$$\begin{aligned} v_{\Lambda,j} = \frac{d\bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{d\tau} \bar{n}_{j,i} &= \left[\left(\frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \tau} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \theta_{j,i}} \frac{\partial \theta_{j,i}}{\partial \tau} \right)^2 \right]^{1/2} \cos \left(\bar{n}, \frac{d\bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{d\tau} \right) \times \\ &\times \frac{1}{\left[\left(\frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial r_i} \right)^2 + \left(\frac{1}{r_i} \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial \theta_i} \right)^2 \right]^{1/2}} \times \\ &\times \left(\frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \tau} \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial r_i} \bar{i}_r + \frac{\partial \bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{\partial \theta_{j,i}} \frac{\partial \theta_{j,i}}{\partial \tau} \frac{1}{r_i} \frac{\partial t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}{\partial \theta_i} \bar{i}_\theta \right) \times \\ &\times \frac{1}{|\overline{\text{grad}t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)}|} \left(\frac{d\bar{\xi}_{j,i}(\theta, \tau)}{d\tau} \overline{\text{grad}t(r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{j,i}, \tau)} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Сам вектор перемещения границы раздела фаз по нормали к поверхности межфазной границы $\bar{v}_{\Lambda,j}$ равен произведению проекции ли-

нейной скорости движения фронта $v_{\Lambda,j}$ (скалярная величина) на единичный вектор нормали к межфазной границе $\bar{n}_{j,i}$:

$$v_{\Lambda,j} = \frac{d\xi_{j,i}(\theta, \tau)}{d\tau} \bar{n}_{j,i} \bar{n}_{j,i} = \frac{1}{|\text{grad } t(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)|} \left(\frac{d\xi_{j,i}(\theta, \tau)}{d\tau} \overline{\text{grad } t(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)} \right) \times \frac{\overline{\text{grad } t(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)}}{|\text{grad } t(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)|} = \frac{\overline{\text{grad } t(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)}}{|\text{grad } t(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)|^2} \left(\frac{d\xi_{j,i}(\theta, \tau)}{d\tau} \overline{\text{grad } t(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)} \right). \quad (15)$$

Баланс теплоты на подвижных границах кристаллизации и полиморфных превращений:

$$\bar{q}_{j+1,i} = \bar{q}_{j,i} + r_{j+1} \rho_{j+1} \bar{v}_{\Lambda,j}, \quad (16)$$

где r_{j+1} – теплота $j + 1$ фазового превращения; $q_{j+1,i}, q_{j,i}$ – удельные потоки теплоты у межфазной j, i границы в соответствующие фазы, ρ_{j+1} плотность $j + 1$ фазы.

При кондуктивном переносе теплоты в фазах удельные потоки в них равны:

$$\bar{q}_{j+1,i} = \lambda_{j+1}(t) \overline{\text{grad } t_{j+1}(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)}, \quad (17)$$

$$q_{j,i} = \lambda_j(t) \text{grad } t_j(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau). \quad (18)$$

Тогда условие Стефана на межфазных границах имеет вид:

$$\lambda_{j+1}(t) \overline{\text{grad } t_{j+1}(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)} - \lambda_j(t) \overline{\text{grad } t_j(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)} = r_{\Phi,j+1} \rho_{j+1} \left(\frac{d\xi_{j,i}(\theta, \tau)}{d\tau} \overline{\text{grad } t_{j+1}(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)} \right) \frac{\overline{\text{grad } t_j(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)}}{|\text{grad } t_j(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)|^2} = v_{\Lambda,j} r_{\Phi,j+1} \rho_{j+1}; \quad (19)$$

$$v_{\Lambda,j} = \begin{cases} 0, r_{\xi_{j,i}}(\theta, \tau) = \xi_{j,i}(\theta, \tau) = R_i + 0; \tau < \tau_{\text{инд}}; \\ f_{\Lambda}(\Delta t_3) = f_{\Lambda}[t_{\Phi j} - t(r_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)], \\ r_{j,i} = \xi_{j,i}(\theta, \tau) < R_i; \tau \geq \tau_{\text{инд}}. \end{cases} \quad (20)$$

Условие устойчивости плоской межфазной границы имеет вид:

$$-\lambda_j(t) \overline{\text{grad } t_j(\tau_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)} \leq C \lambda_{j+1}(t) \lambda_{j+1}(t) \overline{\text{grad } t_{j+1}(\tau_{ji} = \xi_{j,i}(\theta, \tau), \theta_{ji}, \tau)}, \quad (21)$$

где C – постоянная, определенная в [1, 9].

Условие не появления новых центров новообразований в метастабильной области перед фазовой границей имеет вид, если считать, что коэффициент теплоотдачи разный в области контакта гранулы со стенкой и на свободной поверхности гранулы:

$$2\pi \int_0^{\tau_{j,i}} \int_{r_{j,i}}^{\theta_{j,i}} \int_0^{\theta_{j,i}} \omega_{3,j} [t(r_i, \theta_i, \tau)] r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i dr_i d\tau < 1; \quad (22)$$

$$t(r_{j,i}, \theta_{j,i}, \tau) \leq t_{\Phi,j}; \quad \tau_{v,j}(\theta_i) = \int_{r_{j,i}}^{\theta_{j,i}} \frac{dr_i(\theta_i)}{v_{\Lambda,j}}.$$

Если считать, что поверхность контакта капли расплава со стенкой мала, а коэффициент теплоотдачи постоянен по поверхности гранулы и равен его величине для свободной поверхности, то

условие не появления новых центров в метастабильной области имеет вид:

$$4\pi \int_0^{\tau_{j,i}} \int_{r_{j,i}}^{\theta_{j,i}} \omega_{3,j} [t(\tau_i, \tau)] r_i^2 dr_i d\tau < 1; \quad (23)$$

$$t(r_{j,i}, \tau) \leq t_{\Phi,j}; \quad \tau_{v,j} = \int_{r_{j,i}}^{\theta_{j,i}} \frac{dr}{v_{\Lambda,j}}.$$

Условие на внешней границе капли имеет вид:

$$\alpha_{c,i}(\theta_{i,\tau}) [t(R_i, \theta_i, \tau) - t_c(r_B, \tau)] = -\lambda_j(t) \text{grad } t_j(R_i, \theta_i, \tau); \quad \varphi_{\text{см}} \leq \theta_{j,i} \leq \pi, \quad (24)$$

где $\varphi_{\text{см}}$ – краевой угол смачивания расплавом продукта охлаждаемой поверхности.

Условие на границе капли расплава и плоской стенки имеет вид:

$$-\lambda_{\text{ст}}(t) \text{grad } t_{\text{ст}}(x', \theta, \tau) = -\lambda_j(t) \text{grad } t_j(R_j, \theta_{j,i}, \tau); \quad 0 \leq \theta_{j,i} \leq \varphi_{\text{см}}; \quad (25)$$

$$0 \leq x' \leq R_i \sin \varphi_{\text{см}}; \quad R_i' = R_i \cos \theta_{j,i}.$$

Условия на охлаждаемой внутренней поверхности стенки аппарата имеют вид:

$$\alpha_C(\tau) [t(x'', \delta_{CT}, \tau) - t_C] = -\lambda_{CT}(t) \frac{\partial t(x, \delta_{CT}, \tau)}{\partial n}; \quad (26)$$

$$0 \leq x \leq \delta/2,$$

где δ – шаг между гранулами, “выкладываемыми” роторным диспергатором по шестиграннику (четырёхугольнику).

Условие на охлаждаемой поверхности, не контактирующей с гранулами, имеет вид:

$$\alpha_C(\tau) [t(x'', 0, \tau) - t_C] = -\lambda_{CT}(t) \frac{\partial t(x'', 0, \tau)}{\partial n}; \quad (27)$$

$$R_i \sin \varphi_{cm} \leq x'' \leq \delta/2.$$

Система уравнений (1)–(27) замкнута и может быть решена численными методами.

МЕТОД ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ ПРЕДЛОЖЕННОГО МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ

В работе использовали консервативный, неявный, абсолютно устойчивый, нелинейный, решаемый лишь итерационно на n -временном слое разностный аналог системы (1)–(27):

$$(c\rho)_{j,n}^S \frac{T_{j,x,y,n}^{S+1} - T_{j,x,y,n-1}}{\Delta\tau} = \quad (28)$$

$$= \lambda_{j,n}^S \Lambda_{r_i}^2 T_{j,x,y,n}^{S+1} + \lambda_{j,n}^S \Lambda_{\varphi_i}^2 T_{j,x,y,n}^S,$$

$$(c_{CT}\rho_{CT})_n^S \frac{T_{m,l,n}^{S+1} - T_{m,l,n-1}}{\Delta\tau} = \quad (29)$$

$$= \lambda_{CT,n}^S \Lambda_z^2 T_{m,l,n}^{S+1} + \lambda_{CT,n}^S \Lambda_{x_i}^2 T_{m,l,n}^S,$$

где S – номер итерации; Λ^2 – разностный аналог оператора второй производной по соответствующим координатам.

Начальные условия:

$$T_{j,x,y,0} = t_C; r_{\zeta_i,j,i}(x, y, 0) = R_i + 0;$$

$$r_{\Pi_j,i}(x, y, 0) = 0; \quad x = 0, 1, 2 \dots X, \quad y = 0, 1, 2 \dots Y, \quad (30)$$

$$T_{m,l,0} = T_{m,l,n_{охл}} \vee t_C; \quad m = 0, 1, 2 \dots M;$$

$$l = 0, 1, 2 \dots L; \quad Mx = \delta/2; \quad Lz = \delta_{CT}; n_{охл} \tau = \tau_{охл}.$$

Условие начала фазового превращения имеет вид:

$$\frac{2}{3} \pi \sum_{n=n_1}^{n_2} \sum_{y=0}^Y \sum_{x=x_1}^X [\cos \Delta\theta_i y - \cos \Delta\theta_i (y+1)] \times$$

$$\times (r_{i,x+1,y,n}^3 - r_{i,x,y,n}^3) w_{3j}(T_{j,x,y,n}^{S+1}) \Delta\tau = 1, \quad (31)$$

$$n_1 = \tau(t_{\Phi_j}, R_i) / \Delta\tau; \quad n_2 = \tau_{инд,j,i} / \Delta\tau;$$

$$Y = \pi / \Delta\theta_i; \quad x_1 = r_i(t_{\Phi_j}, \theta_i, \tau) / \Delta r_i; \quad X = R_i / \Delta r_i.$$

Условие на границе сосредоточенной усадочной полости имеет вид:

$$\Lambda_{r_i} T_{j,x,y,n}^{S+1} = 0; \quad V_{\Pi_i,n}^{S+1} = V_{\kappa_i,n}^{S+1} \frac{\rho_{\kappa}(t_{\Phi_k}) - \rho_j(t_{\Phi_k})}{\rho_j(t_{\Phi_k})}, \quad (32)$$

$$\frac{S_{\Pi_i,n} \sigma_n}{V_{\Pi_i,n}} \rightarrow \text{мин.}$$

Объем распределенной усадочной пористости за счет образования трещин при термической усадке кристаллической фазы определяется зависимостями:

$$V_{\Pi j,i,n}^{S+1} = V_{j,i,n}^{S+1} \frac{\bar{\rho}_{j,i,n} - \rho_j(t_{\Phi_j})}{\bar{\rho}_{j,i,n}};$$

$$\bar{\rho}_{j,i,n} = \frac{1}{V_{j,i,n}^{S+1}} \frac{4}{3} \pi \sum_{x=x_2}^{x_1} (r_{j,i,x,n}^3 - r_{j+1,i,x,n}^3) \rho_{j,x,n}^{S+1}; \quad (33)$$

$$\rho_{j,x,n}^{S+1} = f(T_{j,x,n}^{S+1}).$$

Объем распределенной усадочной пористости за счет появления трещин при полиморфных превращениях определяется зависимостями:

$$V'_{\Pi j+1,i,n} = V_{j+1,i,n} \frac{\rho_{j+1}(t_{\Phi_j}) - \rho_j(t_{\Phi_j})}{\rho_j(t_{\Phi_j})}. \quad (34)$$

Условия на межфазных границах (кристаллизации и полиморфных превращений)

$$T_{j,x,y,n}^{S+1} = T_{j+1,x,y,n}^{S+1} < t_{\Phi_j}; \quad r_{j,i,y,n}^{s+2} = \Delta r_i x;$$

$$\theta_{i\zeta_i,j,i,n} = \Delta\theta_i y. \quad (35)$$

Граница раздела фаз смещается по нормали к границе со скоростью:

$$v_{\Lambda_j} = \Lambda_{\tau} \xi_{j,i,x,y,n} \bar{n}_{j,i}; \quad (36)$$

– разностный аналог проекции вектора скорости движения межфазной границы в пространстве x , y на единичный вектор нормали \bar{n}_i к поверхности раздела фаз $j - j_H$, (т.е. к локально изотермической поверхности).

Градиент сеточной функции температуры в конкретной области границы $j, j+1$ можно представить в виде:

$$\text{grad} T_{j,i,x_{\zeta_i},y,n} = \Lambda_{r_i} T_{j,i,x_{\zeta_i},y,n} \bar{i}_r +$$

$$+ \frac{1}{r_{j,i,x_{\zeta_i},y,n}} \Lambda_{\varphi_i} T_{j,i,x_{\zeta_i},y,n} \bar{i}_{\varphi} = \bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x_{\zeta_i},y,n}, \quad (37)$$

где $\bar{i}_r, \bar{i}_{\varphi}$ – единичные вектора в сеточном пространстве x, y .

Этот вектор ортогонален к локально-изотермическому, линейно интерполированному участку межфазной границы. Из него получили единичный вектор нормали $\bar{n}_{j,i}$ к элементу кусочно-аппроксимированной межфазной границы, деля вектор градиента сеточной функции температуры

у межфазной границы на его модуль. Единичный вектор нормали к аппроксимированной межфаз-

ной границе $\bar{n}_{j,i}$ в конечно-разностной форме можно определить:

$$\bar{n}_{j,i} = \frac{\bar{\Lambda}_{r_i} T_{j,i,x\xi,y,n} \bar{i}_r + \frac{1}{r_{j,i,x\xi,y,n}} \bar{\Lambda}_{\varphi_i} T_{j,i,x\xi,y,n} \bar{i}_\theta}{\left[(\bar{\Lambda}_{r_i} T_{j,i,x\xi,y,n})^2 + \left(\frac{1}{r_{j,i,x\xi,y,n}} \bar{\Lambda}_{\varphi_i} T_{j,i,x\xi,y,n} \right)^2 \right]^{1/2}} = \frac{\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}}{|\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}|}. \quad (38)$$

Косинус угла между вектором скорости смещения межфазной границы:

и единичным вектором нормали $\bar{n}_{j,i}$ к межфазной поверхности можно определить:

$$\bar{\Lambda}_\tau \xi_{j,i,x,y,n} = \Lambda_\tau \xi_{j,i,x,y,n} \bar{i}_\xi + \Lambda_\varphi \xi_{j,i,x,y,n} \Lambda_\tau \varphi_{j,i} \bar{i}_\varphi; \quad (39)$$

$$\cos(\bar{n}, \bar{\Lambda}_\tau \xi_{j,i,x,y,n}) = \frac{1}{\left([\bar{\Lambda}_{r_i} T_{j,i,x\xi,y,n}]^2 + \left[\frac{1}{r_{j,i,x\xi,y,n}} \bar{\Lambda}_{\varphi_i} T_{j,i,x\xi,y,n} \right]^2 \right)^{1/2}} \times \left[(\Lambda_\tau \xi_{j,i,x,y,n})^2 + (\Lambda_\varphi \xi_{j,i,x,y,n} \Lambda_\tau \varphi_{j,i} \bar{i}_\varphi)^2 \right]^{1/2} \times \Lambda_\tau \xi_{j,i,x,y,n} \bar{\Lambda}_{r_i} T_{j,i,x\xi,y,n} + \Lambda_\varphi \xi_{j,i,x,y,n} \Lambda_\tau \varphi_{j,i} \bar{i}_\varphi \frac{1}{r_{j,i,x\xi,y,n}} \bar{\Lambda}_{\varphi_i} T_{j,i,x\xi,y,n}. \quad (40)$$

Проекция $v_{\Lambda,j}$ линейной скорости движения фазового фронта на единичный вектор к поверх-

ности раздела фаз $\bar{n}_{j,i}$, рассчитывается с использованием разностного аналога:

$$v_{\Lambda,j} = \Lambda_\tau \xi_{j,i,x,y,n} \bar{n}_{j,i} = [(\Lambda_\tau \xi_{j,i,x,y,n})^2 + (\Lambda_\varphi \xi_{j,i,x,y,n} \Lambda_\tau \varphi_{j,i})^2]^{1/2} \cos(\bar{n}_{j,i}, \Lambda_\tau \xi_{j,i,x,y,n}) = \left((\Lambda_{r_i} T_{j,i,x\xi,y,n})^2 + \left(\frac{1}{r_{j,i,x\xi,y,n}} \bar{\Lambda}_{\varphi_i} T_{j,i,x\xi,y,n} \right)^2 \right)^{-1/2} \left(\Lambda_\tau \xi_{j,i,y,n} \Lambda_{r_i} T_{j,i,x\xi,y,n} + \Lambda_\varphi \xi_{j,i,x,y,n} \Lambda_\tau \varphi_{j,i} \frac{1}{r_{j,i,x\xi,y,n}} \bar{\Lambda}_{\varphi_i} T_{j,i,x\xi,y,n} \right) = \frac{1}{[\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}]} (\bar{\Lambda}_\tau \xi_{j,i,y,n} \bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}). \quad (41)$$

Вектор скорости движения фазовой границы по нормали к ее поверхности $\bar{n}_{j,i}$ $\bar{v}_{\Lambda,j}$ равен величине ее проекции на нормаль $v_{\Lambda,j}$ (скалярная величина) на единичный вектор нормали к межфазной поверхности $\bar{n}_{j,i}$, записанный через разностные аналоги производных по r_i , θ_i :

$$\bar{v}_{\Lambda,j} = v_{\Lambda,j} \bar{n}_{j,i} = \Lambda_\tau \xi_{j,i,y,n} \bar{n}_{j,i} \bar{n}_{j,i} = \frac{1}{[\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}]} (\bar{\Lambda}_\tau \xi_{j,i,y,n} \bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}) \times \frac{\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}}{[\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}]} = \frac{\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}}{[\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}]^2} (\bar{\Lambda}_\tau \xi_{j,i,y,n} \bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x\xi,y,n}). \quad (42)$$

Тепловой баланс удельных потоков теплоты у межфазной границы (условие Стефана), записанный в разностной форме, имеет вид:

$$\lambda_{j+1,n}^s \bar{\Lambda} \text{grad} T_{j+1,i,x,y,n}^{s+1} - \lambda_{j,n}^s \bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x,y,n}^{s+1} = r_{\Phi,j+1}^s \rho_{j+1}^s \left(\frac{\Delta \xi_{ijyn}^{s+2}}{\Delta \tau} \bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x,y,n}^{s+1} \right) \times \frac{\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x,y,n}^{s+1}}{[\bar{\Lambda} \text{grad} T_{j,i,x,y,n}^{s+1}]^2} = v_{\Lambda,j}^{s+2} r_{\Phi,j+1}^s \rho_{j+1}^s, \quad (43)$$

$$v_{\Lambda,j}^{s+2} = v_{\Lambda,j} = \begin{cases} 0, & r_{\xi_{ijyn}^{s+2}} = R_i + 0; \quad n\Delta\tau < \tau_{\text{инд}} \\ f_1 \left[t_{\Phi,j} - T_{j,x,y,n}^{s+1} \right], & r_{j,x,y,n}^{s+2} < R_i; \quad n\Delta\tau \geq \tau_{\text{инд}}, \end{cases} \quad (44)$$

где f_1 – функциональная зависимость линейной скорости роста фазы от термодинамического стимула (например, переохлаждения фазы).

Разностный аналог условия устойчивости межфазной границы имеет вид:

$$c\lambda_{j+1,n}^s \Lambda \text{grad} T_{j+1,x,y,n}^{S+1} \geq -\lambda_{jn}^s \Lambda \text{grad} T_{j,i,x,y,n}^{S+1} \quad (45)$$

Условие возникновения новых центров фазового превращения в метастабильной области перед межфазной границей:

$$\frac{2}{3} \pi \sum_{n=0}^{n_3} \sum_{y=0}^Y \sum_{x=x_1}^{x_{ij,y}} [\cos \Delta\theta_{i,y} - \cos \Delta\theta_i (1+y)] \times \\ \times [r_{i,x+1,y,n}^3 - r_{i,x,y,n}^3] w_{3j} (T_{j,x,y,n}^{S+1}) \Delta\tau < 1, \quad (46) \\ n_3 = \frac{r_{ij,i,y,n}^{S+2} - r_{i,y,n}^{S+2} (t_{\Phi j})}{V_{\Lambda j}}; \quad x_{ij,i,y} = r_{ij,i,y,n}^{S+2} / \Delta r_i.$$

Условие на внешней границе капли:

$$\alpha_{c'}(y,n) [T_{j,X,y,n}^{S+1} - t_{c'}] = -\lambda_{j,n}^s \Lambda_r T_{j,X,y,n}^{S+1}; \quad (47) \\ y' < y \leq Y; \quad y' = \frac{\Phi_{\text{см}}}{\Delta\theta_i}.$$

Условие на границе капля – стенка аппарата (гранулятора):

$$-\lambda_{\text{СТ},n}^s \Lambda_z T_{m',0,n}^{S+1} = -\lambda_{j,n}^s \Lambda_r T_{j,X',y,n}^{S+1}; \quad (48) \\ 0 \leq y \leq y'; \quad 0 \leq m' \leq M; \\ X' = \frac{R_i \cos \Phi_{\text{см}}}{r_i}; \quad M' = \frac{R_i \sin \Phi_{\text{см}}}{x}.$$

Условие на охлаждаемой поверхности, не контактирующей с гранулами:

$$\alpha_{c',i}(n) [T_{m'',0,n}^{S+1} - t_{c'}] = -\lambda_{\text{СТ},n}^s \Lambda_z T_{m'',0,n}^{S+1}; \quad (49) \\ M' < m'' \leq M.$$

Условие на внутренней охлаждаемой поверхности, омываемой хладагентом:

$$\alpha_c(n) [T_{m',L,n}^{S+1} - t_c] = -\lambda_{\text{СТ},n}^s \Lambda_z T_{m',0,n}^{S+1}; \quad (50) \\ 0 < m \leq M.$$

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ПОСТАВЛЕННОЙ ЗАДАЧИ

Учитывая, что математическое описание процесса имеет нелинейности I, II и III рода [17] и носит достаточно сложный характер, его решали численно [18–20]. Неявный (использовали в зависимости от удобства решения шести точечный (Кранка–Николсона) и трех точечный шаблоны), консервативный, устойчивый, нелинейный конечно-разностный аналог, решаемый лишь итерационно [17, 18]. С учетом этого предложена и использовалась локально-одномерная нелинейная итерационная на каждом шаге по времени схема решения с “подвижными узлами сетки”, отслеживающими положение межфазных фронтов после вычислений градиентов значе-

ний сеточной функции у подвижных границ, направлений, скорости перемещения последних, с совпадением с допустимой погрешностью материальных балансов, образующейся с учетом теплового баланса на границе новой фазы и “отсекаемой” переместившейся границей области старой фазы, с учетом всех видов усадки, контролем устойчивости межфазной границы и с оценкой вероятности зарождения центров новой фазы в метастабильном объеме старой фазы. Локально-одномерный сектор, отслеживающий изменение сеточной функции температуры и положения межфазных границ по радиусу (в пределах шага по углу $\Delta\theta$) перемещался по угловой координате θ шагами $\Delta\theta$ с учетом симметрии задачи в пределах $0 \leq \theta \leq \pi$. Т.е. на каждой итерации в пределах шага по времени можно учитывать изменения всех теплофизических коэффициентов, граничных условий и геометрии границ (от поверхности капли, межфазных границ до границы и формы сосредоточенной осадочной полости). Этот алгоритм, в отличие от предложенных и апробированных на практике ранее [1, 9, 21], кроме радиального переноса теплоты, учитывает продольный по углу θ тепловой поток и обеспечивает уточненный расчет положений межфазных границ. Он особенно значим в условиях резкого изменения условий отвода теплоты по поверхности, претерпевающей фазовые превращения, капли расплава. При оценочных расчетах отмечена экономичность алгоритма. Например, погрешность численного расчета, оцениваемая по методу Рунге [18–20], не превышала $5\% \pm 1\%$ с вероятностью 95% при разбивке пространственно-временного континуума на 10 шагов по координатам при 3–5 итерациях на каждом шаге по времени с использованием простых ускоряющих алгоритмов [20, 22]. Известным методом [18, 20] аппроксимировали граничные условия. На каждой итерации в пределах шагов по времени синхронизировали параметры пространственно-временных сеток в капле и охлаждающей стенке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адекватность вычислительного эксперимента физическому подтверждали сравнением с данными скоростного термического анализа (СТА). Каплю расплава выдавливали на рамку с 3-мя расположенными друг под другом термопарами Au–Au–Pt диаметром 0.05 мм, (т.о. один королек $d = 0.01$ мм термопары оказывался вблизи свободной поверхности капли, другой – в центре, третий – около границы с охлаждаемой поверхностью (проточная ячейка из нержавеющей стали 50×51 мм $\delta = 10$ мм).

Положение королек термопар контролировали с помощью оптико-вычислительной системы, описанной в [1]. Работу проводили с распла-

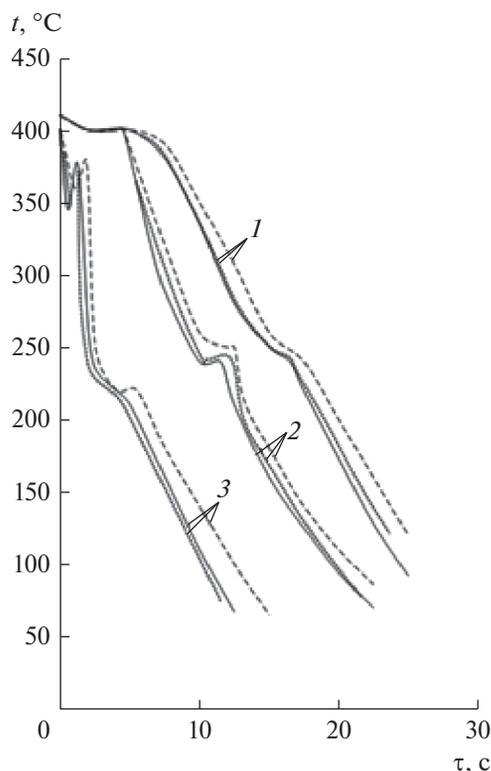


Рис. 1. Изменение во времени температур в кристаллизующейся на охлаждаемой поверхности капле расплава КОН: 1 – в центре; 2 – на внешней, не контактирующей с охлаждаемой поверхностью, поверхности; 3 – на внешней, контактирующей с охлаждаемой поверхностью, поверхности капли расплава. Сплошные линии – эксперимент СТА; штриховые линии – расчет по зависимостям [1], игнорирующим продольный перенос теплоты; пунктирные линии – расчет, учитывающий радиальный и продольный перенос теплоты ($R_i = 2$ мм; $\delta_{ст} = 1$ мм; $\lambda_{ст} = 16$ Вт/(м К); $\epsilon = 0.7$; $\alpha_c = 15$ Вт/(м² К); $\alpha_c = 250$ Вт/(м² К); $t_c = 20^\circ\text{C}$; $t_{жн} = 35^\circ\text{C}$).

вами ряда крупнотоннажных промышленных продуктов, которые условно разделили на вещества с высокой температурой кристаллизации (KNO_3 , NaOH , KOH , NH_4NO_3 , шлак доменных печей) и вещества с умеренной температурой кристаллизации (карбамид, сера, ацетонанил, ряд других органических веществ). Большинство расплавов были оптически прозрачными, поэтому динамику процесса наблюдали с помощью оптико-вычислительной системы [1, 12]. Фиксировали температуру в 3-х вышеназванных точках (рис. 1). Обращали внимание на продолжительность индукционного периода $\tau_{инд}$, который фиксировался оптико-расчетной системой [1] и термограммой рис. 1 (по времени появления верши-

ны пика на термограмме вблизи охлаждаемой поверхности). Процесс всегда начинался у охлаждаемой поверхности (на стальной полированной поверхности он был систематически на 15–20% короче, чем рассчитанный по уравнению (5) для гомогенного зародышеобразования. Такая близость ко времени гомогенного зародышеобразования наблюдалось в случае, если охлаждающая поверхность была полированная промывалась, сушилась, обезжиривалась. При учете в расчетах радиального и продольного потоков теплоты совпадение расчета и эксперимента по предложенному математическому описанию было лучшим, чем при игнорировании продольного переноса теплоты, как полагали в ранее предложенных нами моделях [1, 9]. Хорошее согласование, термограмм и расчета, а также полученных экспериментально и рассчитанных по математической модели (1)–(27) размеров и формы усадочной поры, распределенной усадочной пористости дало основание полагать, что оценки устойчивости межфазной границы, механизма превращения (последовательный), определения скоростей зарождения и роста кристаллов (кинетических параметров превращения), теплообмена (параметров переноса при превращении) и описания в целом, адекватны ходу реального процесса.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применительно к вышеназванным веществам (в качестве примера на рис. 1–5 приедены данные по КОН) были проведены расчеты процесса, когда отвод тепла с внешней стороны близок к его интенсивности на охлаждаемой поверхности (обдув снаружи продукта, испарительное охлаждение, аппарат без кожуха и т.д.). Процесс производительный, но не всегда допустим и экологически опасен (рис. 2). Процесс, когда с внешней стороны гранул отвод теплоты минимален (аппарат закрыт кожухом), с позиций экологии и безопасности предпочтителен, но производительность ниже (рис. 3). Заметна разница в динамике параметров кристаллизующейся капли (положений межфазных границ, полей температур, структуры усадочной полости). При расчете процесса и при оценке качества гранул – это надо учитывать (рис. 2, рис. 3).

Схема процесса гранулирования отверждением капель расплава или кристаллизации (чешуирование) на охлаждаемых поверхностях с использованием теплоты гранулирования с применением теплового насоса включает валковые, ленточные, дисковые и другие кристаллизаторы, запитывае-

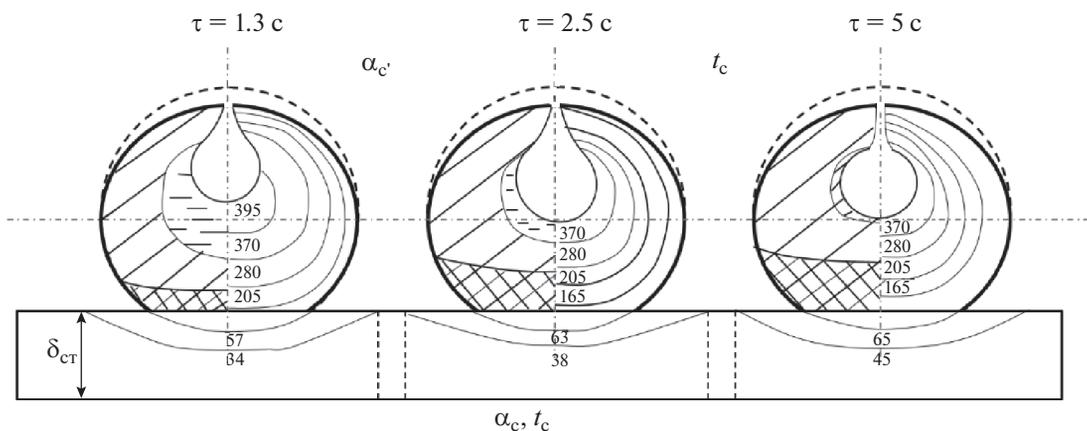


Рис. 2. Зависимость положения межфазной границы (заштрихована кристаллическая фаза модификация I(β) – косая редкая штриховая; II(α) – косая частая штриховая) при кристаллизации капли расплава КОН на стальной ленте ленточного кристаллизатора в различные моменты времени при двухстороннем воздушном охлаждении ($R_1 = 1.5$ мм; $\delta_{ст} = 1$ мм; $\lambda_{ст} = 16$ Вт/(м К); $\epsilon = 0.7$; $\alpha_{с'} = 150$ Вт/(м² К); $\alpha_c = 250$ Вт/(м² К); $t_c = 20^\circ\text{C}$; $t_{жн} = 415^\circ\text{C}$).

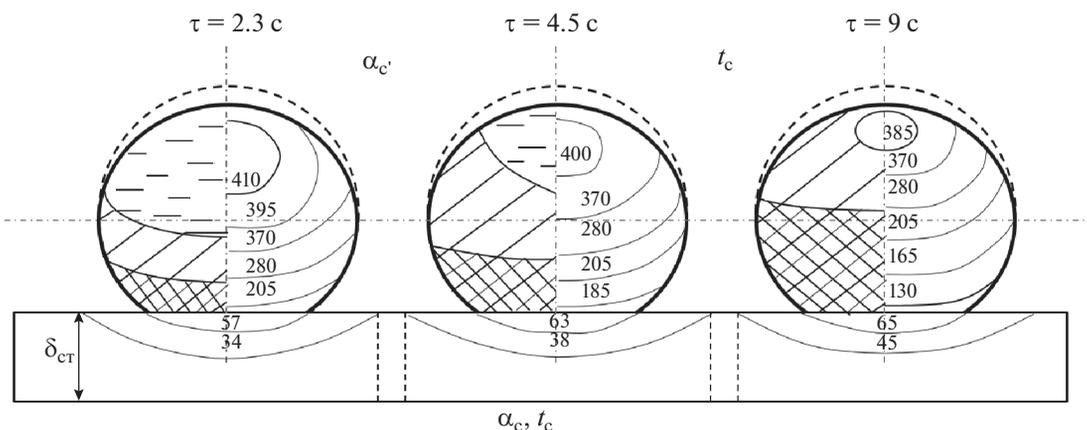


Рис. 3. Зависимость положения межфазной границы (заштрихована кристаллическая фаза модификация I(β) – косая штриховая; II(α) – двойная косая штриховая) и изотерм (цифры у кривых – значения температуры в $^\circ\text{C}$) при кристаллизации капли расплава КОН на стальной ленте ленточного кристаллизатора в различные моменты времени ($R_1 = 1.5$ мм; $\delta_{ст} = 1$ мм; $\lambda_{ст} = 16$ Вт/(м К); $\epsilon = 0.7$; $\alpha_{с'} = 15$ Вт/(м² К); $\alpha_c = 250$ Вт/(м² К); $t_c = 20^\circ\text{C}$; $t_{жн} = 415^\circ\text{C}$).

мые расплавом с последующим срезанием ножом чешуированного продукта. В случае гранулирования расплав “выкладывается” в виде капель ротационным монодисперсным гранулятором на охлаждаемую распыляемой форсункой водой поверхность. Горячие, со степенью кристалличности $\eta \sim 0.7$, предотвращающей их комкование [1, 9, 23] гранулы поступают в охладитель с псевдоожиженным слоем, охлаждающий их воздухом до температуры затаривания $\sim 50^\circ\text{C}$. Возможна схема капсулирования не успевших закристаллизоваться, но уже не комкующихся $\eta = 0.6\text{--}0.7$ гранул, полимерными оболочками, образующимися из растворов полимеров (мономеров с инициато-

рами полимеризации) [24, 25] или их “догранулирования” с удалением воды (растворителя) из связующего за счет аккумулированной в гранулах теплоты – один из вариантов предлагаемой технологии “fattening” [26]. Особенно интересен этот процесс для веществ, кристаллизующихся при высоких температурах. В нашем случае KNO_3 , NaOH , KOH , NH_4NO_3 , шлаки фосфорных и металлургических печей. Нами показано [1], что процесс можно использовать для гранулирования расплавов и более низкотемпературных веществ: карбамид, сера, NPK, NP, NS, NЦ, НК-удобрения, средства защиты растений, коагулянты, тугоплавкие парафины и др.

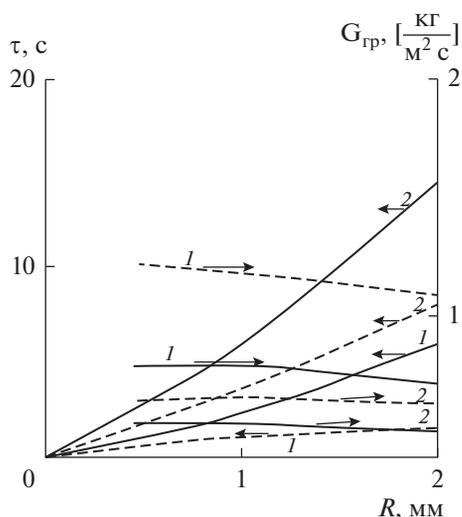


Рис. 4. Зависимости времени полной кристаллизации и соответствующей удельной производительности гранулятора – сплошные линии и аналогичные зависимости для степени кристалличности гранул $\eta = 0.7$ – штриховые линии от радиуса капель расплава КОН (1 – при наличии кожура $\alpha_{c'} = 15 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$; $\alpha_c = 250 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$; 2 – при внешнем охлаждении $\alpha_{c'} = \alpha_c = 250 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$; $t_c = t_{c'} = 80^\circ\text{C}$; $\varepsilon = 0.5$; $\varphi_{\text{см}} = 60^\circ$).

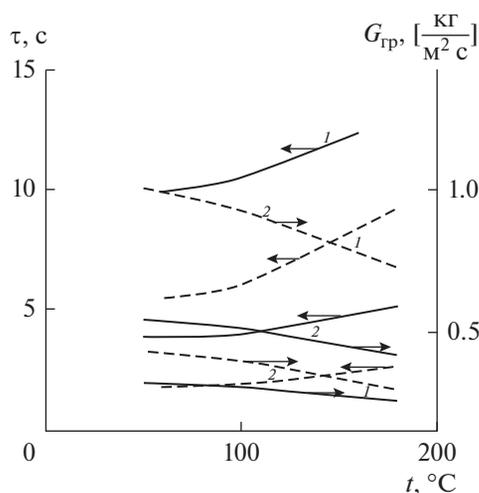


Рис. 5. Зависимости времени полной кристаллизации и соответствующей удельной производительности гранулятора – сплошные линии и аналогичные зависимости для степени кристалличности гранул $\eta = 0.7$ – штриховые линии от радиуса капель расплава КОН (1 – при наличии кожура $\alpha_{c'} = 15 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$; $\alpha_c = 250 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$; 2 – при внешнем охлаждении $\alpha_{c'} = \alpha_c = 250 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$; $R_i = 1.5 \text{ мм}$; $\varepsilon = 0.5$; $\varphi_{\text{см}} = 60^\circ$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для экологически безопасных ресурсосберегающих процессов гранулирования кристаллизации капель расплава на охлаждаемых поверхностях с энергосбережением за счет использования теплоты гранулообразования с применением тепловых насосов рассмотрены принципиальные схемы с замкнутыми потоками хладагента.

Поскольку для технологического расчета и выбора необходимой аппаратуры нужен детальный анализ стадии гранулирования и охлаждения продукта, математические описания этого процесса дополнены учетом продольного переноса теплоты и двухмерного движения межфазных и усадочных границ в условиях переменных по поверхности гранул условий охлаждения. Предложен и апробирован алгоритм решения этой двухмерной задачи локально-одномерным численным методом конечных разностей с “ловлей” в узел сетки положений межфазных и усадочных границ и итерационным уточнением нелинейности I, II, III рода на каждой итерации “внутри” каждого временного шага.

Адекватность предложенного математического описания ходу реального процесса подтверждена сравнением расчетов с данными скоростного термического анализа, положением и объемом усадочной полости, экспериментальным определением наиболее вероятной продолжительности индукционного периода.

Работа проведена с крупнотоннажными веществами, кристаллизующимися при высоких температурах (около 200°C и выше) KNO_3 , NaOH , KOH , NH_4NO_3 , NPK , NP , NS , NЦ , НК -удобрения, шлаки и веществами с температурами фазового перехода менее 150°C – карбамид, сера, ацетонанил и др.

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ

i	пространственная координата, м
j	номера фаз (название фаз)
q	удельный поток тепла, $\text{Вт}/\text{м}^2$
R, r	радиус гранулы, м
S	номер итерации
t	температура, град
V	объем, м^3
α	коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$
Δ	приращение физической величины
δ	толщина (линейный размер), м

$\delta_{ст}$	толщина стенки кристаллизатора, м
$\epsilon = V_n/V$	коэффициент объемной пористости
η	степень превращения
λ	коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)
c	теплоемкость, Дж/кг
ξ	координата подвижной межфазной границы, м
ρ	плотность, кг/м ³
σ	поверхностное натяжение, дж/м ²
τ	время, с
v_{Δ}	линейная скорость, м/с
$\Phi_{см}$	краевой угол смачивания, °
w_z	скорость зародышеобразования, [м ³ с] ⁻¹
Δ^2	разностный аналог оператора второй производной по соответствующим координатам
\vee	или
\wedge	и

ИНДЕКСЫ

г	газовая фаза
ж	жидкость (расплав)
з	зарождение
инд	индукционный
к	кристаллическая фаза, конечное значение параметра
кр	кристаллизация
н	начальное значение параметра
охл	охлаждение
П	порошок, полость
ПР	распределенная пористость
ПЗ	переходная зона
С	среда, охлаждающая (нагревающая) среда
СТ	стенка
ф	фаза
п	нормаль

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011.
2. Таран Ю.А. Mathematical description of phase transformations and their formally analogous processes for engineering design // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54 I. 3. P. 431–445 [Таран Ю.А. Математическое описание фазовых и формально аналогичных им превращений для инженерных расчетов // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 309–324.]
3. Бесков В.С., Гетманцев В.С., Гетманцев С.В. Гранулирование на ленточном формователе коагулянта для водоочистки // Хим. промышленность сегодня. 2008. № 9. С. 50–53.
4. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс // Под ред. Айнштейна В.Г. Санкт-Петербург: Лань, 2019.
5. Пестова Г.С., Рычков Г.С., Сырнев Б.В. Метод грануляции расплава фторида бериллия. Ч.1. Диспергирование // Цветные металлы. 2006. № 5. С. 54–57.
6. Пестова Г.С., Рычков Г.С., Сырнев Б.В. и др. Метод грануляции расплава фторида бериллия. Ч. 2. Охлаждение // Цветные металлы. 2006. № 6. С. 62–67.
7. Пестова Г.С., Рычков Г.С., Сырнев Б.В. и др. Метод грануляции расплава фторида бериллия. Ч. 3. Установка грануляции фторида бериллия // Цветные металлы. 2007. № 6. С. 69–71.
8. Классен П.В., Гришаев И.Г. Шомин И.П. Гранулирование. М.: Химия, 1991.
9. Таран А.Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков: Дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 2001.
10. Холин А.Ю., Таран А.Л. Способ кристаллизационной очистки веществ полунепрерывной зонной плавкой и аппарат для его осуществления (варианты). Пат. 2308555 РФ. 2005.
11. Таран Ю.А., Холин А.Ю. Таран А.Л. Кристаллизатор полунепрерывной зонной плавки. Пат. 24392213 РФ. 2012.
12. Таран Ю.А., Холин А.Ю. Crystal nucleation and growth rates in single-component and binary melts under conditions of growth in a polycrystalline layer and in the case of single crystals // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. I. 3. P. 272–283. [Таран Ю.А., Холин А.Ю. Исследование кинетики скорости зарождения и роста кристаллов в однокомпонентных и бинарных расплавах при их росте в поликристаллическом слое и в случае одиночных кристаллов. // Теор. основы хим. технол. 2011. Т. 45. № 2. С. 1–12.]
13. Koshelova M.K., Meshalkin V.P., Dorniyak O.R. Mathematical modeling of heat and mass transfer in the drying of granules used as a support for a nickel catalyst // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. P. 410–416. [Кохелева М.К., Мешалкин В.П., Дорняк О.Р. Математическое моделирование тепло- и массопереноса при сушке гранул носителя для никелевого катализатора. // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 2. С. 163–175.]
14. Флисюк О.М., Марцуневич Н.А., Шининов Т.Н. Гранулирование порошкообразных материалов в скоростном грануляторе // Мат. методы в технике и технологиях. 2016. № 2(84). С. 69–70.
15. Pokusaev B.G., Vyazmin A.V., Zakharov N.S., Khrantsov D.P., Nekrasov D.A. Unsteady Mass Transfer of Nutrients in Gels with Channels of Different Spatial Structures // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. I. 2. P. 277–288 [Покусаев Б.Г., Вязьмин А.В., Захаров Н.С., Храпцов Д.П., Некрасов Д.А. Нестационарный массоперенос питательных веществ в ге-

- лях с каналами различной пространственной структуры // Теор. основы хим. технол., 2020. Т. 54. № 2. С. 163–175.]
16. *Polyanin A.D., Sorokin V.G., Vyazmin A.V.* Reaction-Diffusion Models with Delay: Some Properties, Equations, Problems, and Solutions // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. P. 334–348. [*Полянин А.Д., Сорокин В.Г., Вязьмин А.В.* Нелинейные реакционно-диффузионные модели с запаздыванием: некоторые свойства, уравнения, проблемы и решения // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. С. 334–348.]
 17. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решений некорректных задач. М.: Наука. Главная редакция физико-матем. литературы, 1986.
 18. *Самарский А.А.* Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971.
 19. *Самарский А.А.* Теория разностных схем. М.: Наука, 1983.
 20. *Самарский А.А.* Введение в численные методы. М.: Наука, 1982.
 21. *Таран А.Л., Долгалев Е.В., Таран Ю.А.* Решение многомерных задач с фазовыми превращениями на локально-одномерном разностном аналоге // Математические методы в технике и технологиях ММТТ–20: сборник трудов XX Международной научной конференции. Изд-во ЯПУ, 2007. Т. 1. С. 150–154.
 22. *Химмельблау Д.М.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975.
 23. *Протодьяконов И.О., Марцулевич Н.А., Марков А.В.* Явления переноса в химической технологии. Л.: Химия, 1981.
 24. *Таран А.Л., Олевский В.М., Шмелев С.Л.* и др. Способ получения водоустойчивых гранул. Пат. 2038346 РФ. 1995.
 25. *Taran, Yu. A. Taran A.L.* Revamping Equipment and Technology of Existing Granulating Plants to Improve the Quality of Granulated Products // Chemical and Petroleum Engineering. 2016. V. 51. I. 9–10. P. 581–5891 [*Таран Ю.А., Таран А.Л.* Аппаратурно-технологическое оформление реконструкции существующих производств гранулированных продуктов с целью повышения их качественных показателей // Хим. и нефтегаз. машиностроение. 2015. № 9. С. 3–8.]
 26. *Taran Yu.A., Morozov R.V., Taran A.L.* Calculation of process of finish-granulation by fattening technology with random granule-wise distribution of finish-granulating flow // Chemical and Petroleum Engineering. 2017. V. 53 I. 5–6 P. 355–363 [*Таран Ю.А., Морозов Р.В., Таран А.Л.* Расчет процесса догранулирования по технологии “fattening” со случайным распределением по гранулам догранулирующего потока // Хим. и нефтегаз. машиностроение. 2017. № 6. С. 3–8.]

УДК 66.011

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ, БАЗИРУЮЩИХСЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ТЕОРИЯХ: ОБРАТИМОЙ РЕКТИФИКАЦИИ И ВНУТРЕННЕГО ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ В КОЛОННАХ

© 2022 г. М. К. Захаров*

*МИРЭА – Российский технологический университет Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия***e-mail: mkzakharov@gmail.com*

Поступила в редакцию 07.09.2021 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 03.07.2022 г.

Рассмотрены возможные способы снижения затрат теплоты при разделении жидких смесей методом ректификации. Приведены основные положения термодинамически обратимой ректификации и теории внутреннего энергосбережения при ректификации. Сравнены предлагаемые способы энергосбережения на основе этих теорий. Приведены результаты вычислительного эксперимента с использованием программного обеспечения Aspen Plus. Показано, что распределенный подвод теплоты по высоте отгонной части колонны, рекомендуемый теорией обратимой ректификации, не является эффективным способом энергосбережения. Этот факт подтверждается теорией внутреннего энергосбережения при ректификации. Теория внутреннего энергосбережения позволяет найти наиболее эффективные способы снижения затрат теплоты при ректификации бинарных смесей и подход к выбору оптимальных схем разделения многокомпонентных смесей.

Ключевые слова: ректификация, бинарные смеси, тройные смеси, флегмовое число, минимальный паровой поток, внутреннее энергосбережение при ректификации

DOI: 10.31857/S0040357122060197

ВВЕДЕНИЕ

Процессы перегонки (дистилляция и ректификация) наряду с выпариванием и сушкой относятся к числу наиболее энергоемких. Последнее обусловлено необходимостью испарять один или несколько компонентов смеси, затрачивая при этом энергию, соответствующую, как минимум, теплоте парообразования. Сушка влажных материалов требует наибольших затрат теплоты из-за необходимости попутно нагревать высушиваемый материал и значительных потерь теплоты с отработанным сушильным агентом. Значительные затраты теплоты при выпаривании объясняются большой теплотой парообразования при кипении, как правило, водных растворов. Несмотря на трудность разделения жидких смесей с полной взаимной растворимостью компонентов, методом ректификации можно получать продукты разделения любой чистоты за счет увеличения числа тарелок в колонне и потока флегмы. Увеличение потока флегмы требует, естественно, повышенных затрат теплоты в кипятильнике ректификационной колонны. Но при этом, что на первый взгляд кажется противоречащим предыдущему высказыванию, с увеличением флегмы повыша-

ется **энергосбережение на тарелках** ректификационной колонны за счет возможности паровому потоку **множественно** (по числу тарелок в колонне) конденсироваться и отдавать выделяющуюся при этом теплоту для испарения встречного потока жидкости. Поскольку речь идет об энергосбережении внутри колонны, то вполне разумно назвать его **внутренним энергосбережением** – в отличие от разных способов энергосбережения вне колонны. Рабочее флегмовое число всегда нужно выбирать с учетом технико-экономического расчета. Важно отметить, что при простой дистилляции (без флегмы) отсутствует внутреннее энергосбережение. Далее будет подробно рассмотрена сущность и количественная оценка внутреннего энергосбережения (эффективности использования парового потока в колонне) при ректификации, а также способы его увеличения за счет изменения парового и жидкостного потоков по колонне.

А пока рассмотрим традиционные способы уменьшения затрат теплоты при разделении жидких смесей методом ректификации:

- Рекуперация теплоты уходящих потоков пара и жидкости;

- Сжатие в компрессоре (как правило – в турбокомпрессоре) парового потока из верхней части колонны с целью последующего его использования в качестве греющего в кипятильнике (принцип теплового насоса);

- Разделение бинарной смеси в двух колоннах, работающих под разными давлениями, с возможностью использовать теплоту парового потока из колонны с большим давлением – в кипятильнике колонны с меньшим давлением.

В последние десятилетия ученые разных стран активно продолжают поиски способов уменьшения затрат теплоты на разделение жидких смесей ректификацией на основе двух теорий, учитывающих влияние изменяющихся по высоте колонны потоков жидкости и пара [1–24]:

- Приближение реальной ректификации к термодинамически обратимому процессу путем полного или частичного связывания материальных и тепловых потоков двух и более колонн, а также за счет отвода теплоты с тарелок укрепляющей части колонны и подвода теплоты к тарелкам отгонной [1–17];

- Создание условий для эффективного использования парового потока, позволяющих увеличить внутреннее энергосбережение в ректификационных колоннах [18–24].

Цель исследования – доказательство неэффективности некоторых способов снижения затрат теплоты при ректификации, базирующихся согласно теории обратимой ректификации, на распределенном подводе теплоты на тарелки отгонной секции колонны.

Для достижения этой цели:

- Проведен сравнительный вычислительный эксперимент с применением распределенного подвода теплоты на тарелки отгонной секции колонны (элемент обратимой ректификации) и традиционным подводом теплоты в кипятильник колонны для различных вариантов ректификации [20, 21];

- Использована разработанная нами теория внутреннего энергосбережения при ректификации [18, 19, 21], объясняющая причину увеличения затрат теплоты при распределенном ее подводе на тарелки отгонной секции колонны.

Для сравнения эффективности использования упомянутых выше теорий при поиске оптимальных (по минимальным затратам теплоты на ректификацию) вариантов ректификационных установок целесообразно напомнить их основные положения.

ОБРАТИМАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Первый теоретический подход к энергосбережению в ректификации отражен в исследовани-

ях, выполненных в середине XX века. Именно в этот период вводится понятие обратимая ректификация. Авторы [9, 10] дают определение: если равновесие фаз имеет место в каждом сечении колонны любого типа, то этот процесс термодинамически обратимый. Фоньо [10] перечислил условия, при которых ректификация может считаться обратимой:

- Число ступеней разделения в колонне бесконечно;

- Отвод бесконечно малых количеств теплоты из промежуточных сечений укрепляющей секции колонны и их подвод к промежуточным сечениям отгонной секции, что обеспечивает наличие фазового равновесия вдоль всей колонны;

- В каждой секции колонны может быть полностью выделен только один компонент;

- Перепад давления по колонне, содержащей бесконечное число тарелок, является бесконечно малым.

Очевидно, что уменьшить затраты теплоты реально можно лишь при реализации только второго условия – это распределенный отвод и подвод теплоты. Именно таким способом авторам работы [6] удалось максимально (с **минимальным приростом энтропии**) приблизить реальный процесс ректификации к термодинамически обратимому. Однако, при этом авторы в этой же работе [6] констатировали факт, что **затраты теплоты увеличились** по сравнению с традиционной ректификацией. Следовательно, это направление поиска вариантов энергосбережения при ректификации является тупиковым.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВНУТРЕННЕГО ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ РЕКТИФИКАЦИИ

При сравнении процессов разделения жидких смесей методами перегонки наихудшей с точки зрения затрат теплоты является простая дистилляция [18]. Полученный при дистилляции паровой поток сразу выводится из аппарата. В отличие от дистилляции, в процессах ректификации за счет **одновременно** протекающих процессов **теплообмена** на тарелках колонны (конденсация парового потока, поступающего с нижележащей тарелки, и испарение жидкости, стекающей с вышележащей тарелки) и **сопутствующего ему массообмена** (изменение составов пара и жидкости, а также их температур) создаются условия для **многократного** (по числу теоретических тарелок в колонне) **использования парового потока**. Эффективность многократного использования пара в колонне названа нами **внутренним энергосбережением** [18].

Сначала рассмотрим сущность внутреннего энергосбережения на тарелках ректификацион-

ных колонн. Насыщенный пар, снизу поступающий на тарелку, имеет более высокую температуру, чем жидкость на тарелке. Поэтому происходит его конденсация при температуре жидкости на тарелке. Эта температура устанавливается на тарелке в соответствии с балансовым смещением парового потока с вышерасположенной тарелки. Подчеркнем, что при непрерывной работе колонны находящаяся на тарелке жидкость не изменяет своих характеристик (состава, температуры), а лишь обеспечивает необходимую поверхность контакта между встречающимися на тарелке паровым и жидкостным потоками. Выделяющаяся при конденсации пара теплота расходуется на испарение поступающей сверху на тарелку жидкости при (опять же!) температуре жидкости на тарелке. Вновь образовавшийся пар, обогащенный низкокипящим компонентом, поступает на следующую тарелку. Здесь он вновь конденсируется, и процесс повторяется многократно (по числу тарелок в колонне). Чем большая доля парового потока конденсируется на каждой тарелке, тем более энергосберегающим становится процесс разделения методом ректификации.

Количественно оценить внутреннее энергосбережение (эффективность использования парового потока) в ректификационных колоннах возможно путем анализа тепломассообмена на теоретической тарелке (ступени), с которой уходящие потоки пара и жидкости равновесны как в тепловом процессе – равенство температур, так и в массообменном – равновесные составы жидкой и паровой фаз.

Для произвольной (n -ой тарелки) входящими являются потоки жидкости L_{n-1} состава x_{n-1} и пара V_{n+1} состава y_n , а уходящими (равновесными – при температуре t_n) потоки пара V_n состава y_{n-1} и жидкости L_n состава x_n (рис. 1). При **достижении равновесия** на теоретической тарелке (ступени) тепловые потоки (а с ними и массовые потоки переходящих компонентов из одной фазы в другую) определяются только пропускными способностями **стадий подвода и отвода теплоты** на тарелках [18].

Насыщенный пар состава y_n с ($n+1$ -ой тарелки является перегретым ($t_{n+1} > t_n$) по отношению к жидкости на n -ой тарелке. Он отдает теплоту перегрева $c_n^n(t_{n+1} > t_n)$ и конденсируется, выделяя при этом теплоту парообразования r_n . Пар может максимально передать теплоту на тарелке в количестве:

$$Q_{\text{подв}} = V_{(n+1)}[r_n + c_n^n(t_{(n+1)} - t_n)]. \quad (1)$$

Выделяющаяся при конденсации пара теплота расходуется (отвод ее с тарелки) на нагревание жидкостного потока L_{n-1} от температуры t_{n-1} до

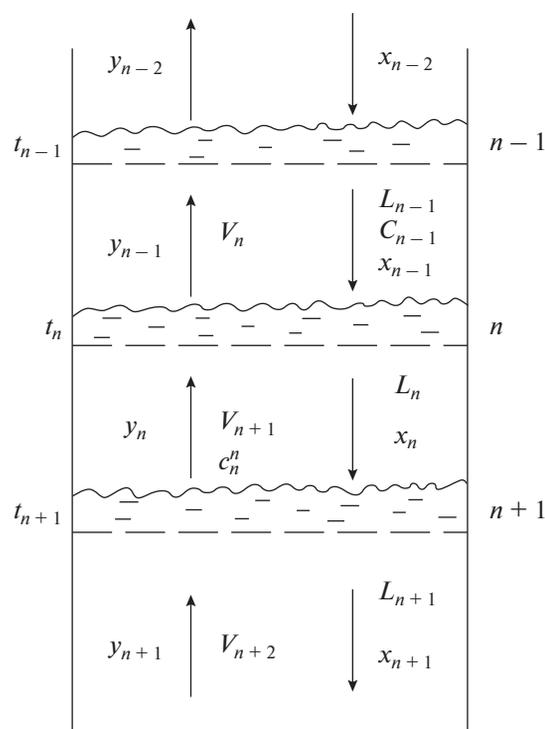


Рис. 1. Характеристики потоков на тарелках.

температуры t_n и его испарение при температуре t_n , забирая при этом теплоту парообразования r_{n-1} жидкости состава x_{n-1} . То есть максимально возможный отвод теплоты определяется выражением:

$$Q_{\text{отв}} = L_{n-1}[c_{n-1}(t_n - t_{n-1}) + r_{n-1}]. \quad (2)$$

Согласно тепловому балансу на теоретической тарелке тепловой поток, передаваемый от входящего на тарелку пара к поступающему на ту же тарелку жидкостному потоку, контролируется (лимитируется) наименьшим значением из двух: $Q_{\text{подв}}$ и $Q_{\text{отв}}$.

Анализ выражений (1) и (2) позволяет пренебречь теплотами на нагрев жидкости и охлаждение пара, поскольку теплоемкости компонентов и их смесей, как правило, на 2–3 порядка меньше теплот парообразования, а разности температур на тарелках составляют всего несколько градусов. С таким допущением:

$$Q_{\text{подв}} = V_{n+1}r_n, \quad (3)$$

$$Q_{\text{отв}} = L_{n-1}r_{n-1}. \quad (4)$$

Так как в **укрепляющей** части колонны поток жидкости по колонне всегда меньше поднимающегося навстречу парового потока V , то лимитирующим является отвод теплоты $Q_{\text{отв}}$. Тогда тепловой поток Q от пара к жидкости равен $Q = L_{n-1}r_{n-1}$, а конденсироваться будет лишь доля пара, равная:

$$\frac{Q}{Q_{\text{подв}}} = \frac{L_{n-1} r_{n-1}}{V_{n+1} r_n}. \quad (5)$$

Величины теплот парообразования r_{n-1} и r_n можно считать равными (даже в случае большой разницы в теплотах парообразования компонентов смеси) из-за незначительного изменения состава фаз на одной тарелке. Тогда доля сконденсировавшегося пара на каждой тарелке будет определяться отношением $\frac{L}{V}$ на каждой тарелке, и поскольку $L = DR$, а $V = L + D = DR + D = D(R + 1)$, то $\frac{L}{V} = \frac{R}{R + 1}$. То есть доля пара, “работающего” на каждой тарелке пара в *укрепляющей* колонне определяется флегмовым числом R . Напомним, что флегмовое число R есть отношение потока возвращаемой в колонну жидкости L к потоку дистиллята D . Чем больше R , тем больше отношение $\frac{R}{R + 1}$ и, следовательно, больше **внутреннее энергосбережение за счет более эффективного использования парового потока**.

Таким образом, паровой поток в *укрепляющей* колонне, пропорциональный величине $(R + 1)$ при контакте с потоком жидкости, пропорциональном флегмовому числу R , конденсируется лишь частично – его доля равна $R/(R + 1)$. При этом доля пара, не участвующая в тепломассообмене на тарелках *укрепляющей* секции колонны из-за меньшего жидкостного потока, равна $1/(R + 1)$. Эта доля парового потока (без использования его на тарелках) при флегмовых числах $R < 1$ превышает 50%. Наоборот, при $R > 10$ доля “неэффективного” парового потока становится менее 10%. Этим объясняется факт, что с увеличением флегмового числа процесс ректификации в *укрепляющей* секции колонны становится более энергосберегающим. Другими словами, увеличивается внутреннее энергосбережение при ректификации.

В *отгонной* части колонны поток жидкости по колонне, равный сумме потоков флегмы и исходной смеси (при условии ее подачи при температуре насыщения), всегда больше величины парового потока. Здесь передаваемый поток теплоты Q лимитируется величиной парового потока: $Q = V_{n+1} r_n$. В этом случае в максимальной степени “работает” весь пар и поэтому внутреннее энергосбережение на тарелках *отгонной* секции колонны принимается равным единице. Это теоретическое положение подтверждено вычислительным экспериментом при разделении различных смесей [18, 19]. Там же приведен более углубленный теоретический анализ тепломассообмена на тарелках ректификационных колонн с помощью диаграмм $t - x$, y и $y - x$.

Учитывая различие в величинах внутреннего энергосбережения на тарелках *укрепляющей* и

отгонной секций колонны, при расчете среднего внутреннего энергосбережения в полной колонне необходимо учитывать их численные значения (соответственно n_y и n_o). Так, при подаче в колонну исходной смеси при температуре кипения внутреннее энергосбережение (среднее по колонне) можно рассчитать по формуле [18]:

$$\text{Эн} = \frac{R}{R + 1} \frac{n_y}{n_y + n_o} + \frac{n_o}{n_y + n_o}. \quad (6)$$

При подаче в колонну на тарелку питания парожидкостной смеси с долей пара ψ требуется меньший паровой поток в *отгонной* части колонны. Поэтому внутреннее энергосбережение Эн ректификационной колонны уменьшается (в этом случае меньший паровой поток “работает” многократно), и также зависит от числа теоретических ступеней в *укрепляющей* (n_y) и *отгонной* (n_o) частях колонны. Для бинарных смесей оно может быть рассчитано по формуле [18]:

$$\text{Эн} = \frac{R}{R + 1} \frac{n_y}{n_y + n_o} + \left[1 - \frac{\psi}{(R + 1)} \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0} \right] \frac{n_o}{n_y + n_o}. \quad (7)$$

Количественная оценка внутреннего энергосбережения Эн (эффективности использования парового потока в полной ректификационной колонне) при заданной степени разделения смеси (x_1 , x_2 и x_0) и состояния исходной смеси на входе в колонну рассчитывается по формулам (6) и (7).

При разделении бинарных зеотропных смесей в колонне непрерывного действия паровой и жидкостной потоки постоянны. Тем не менее, потоки пара и жидкости в колонне можно варьировать энергетическим потенциалом исходной смеси при подаче на тарелку питания. Классическая схема ректификационной установки предполагает наличие подогревателя исходной смеси. В учебной и научной литературе формально доказано, что при подаче в колонну “холодной” исходной смеси (ниже температуры кипения) затраты теплоты в кипятильнике, естественно, возрастают, но всегда меньше суммарных затрат с учетом затрат теплоты в подогревателе. Разработанная нами [18] теория внутреннего энергосбережения дает физическое объяснение этого факта с помощью формулы (7). Поскольку величина ψ в случае “холодной” исходной смеси отрицательна (для кипящей жидкости она равна нулю), то, согласно формуле (7), энергосбережение в колонне повышается за счет увеличенного парового потока в ее *отгонной* секции. Варианты этого способа снижения суммарных затрат теплоты подробно рассмотрены в [24].

При подаче в колонну исходной смеси в виде пара внутреннее энергосбережение на тарелках *отгонной* секции уменьшается из-за уменьшенного парового потока и, естественно, суммарные

затраты теплоты увеличиваются. Это подробно рассмотрено в [18].

Среднее внутреннее энергосбережение Δn ректификационной установки, состоящей из двух колонн, можно рассчитать [18] по значениям внутреннего энергосбережения Δn_1 (в колонне 1) и Δn_2 (в колонне 2) по формуле, учитывающей долю паровых потоков в каждой колонне от суммарного в двух колоннах:

$$\Delta n = \Delta n_1 \frac{V_1}{V_1 + V_2} + \Delta n_2 \frac{V_2}{V_1 + V_2}. \quad (8)$$

Аналогичным образом может быть найдено среднее внутреннее энергосбережение любой ректификационной установки (с любым числом колонн).

Теория внутреннего энергосбережения при ректификации в полной мере применима при выборе оптимальных (по затратам теплоты) схем разделения многокомпонентных смесей [18, 23].

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ

Весьма перспективным способом снижения затрат теплоты на ректификацию представлялся вариант совместного применения теплового насоса и распределенного подвода и отвода теплоты по высоте колонны по принципу обратимой ректификации [5]. Прежде всего, следует отметить, что сжатие парового потока при передаче его из отгонной секции в укрепляющую часть колонны требует огромных энергозатрат и делает этот способ экономически необоснованным. Вычислительным экспериментом нами [21] доказано, что применение традиционного теплового насоса снижает энергозатраты почти в 2 раза (на 45%), а при совместном применении теплового насоса и распределенного подвода и отвода теплоты по высоте колонны – всего лишь на 15%. Этот, как и результат в работе [6], полностью объясняется теорией внутреннего энергосбережения при ректификации [18]. Дело в том, что при распределенном подводе теплоты к тарелкам отгонной секции колонны на самых нижних тарелках “работает” лишь малый паровой поток. Вблизи тарелки питания паровой поток достигает максимального значения, существенно превышающего практически постоянный поток по высоте колонны в случае традиционной ректификации. Именно этим объясняются повышенные затраты теплоты в кипятильнике и энергии на сжатие парового потока при разделении смеси до фиксированной чистоты получаемых продуктов.

Наиболее полный анализ затрат теплоты на разделение бинарной смеси бензол-толуол при распределенном подводе теплоты к тарелкам отгонной колонны и на традиционной ректифика-

ционной установке приведен в [20]. Выявлено, что при распределенном подводе теплоты к тарелкам отгонной колонны в количестве (точнее – мощности теплового потока), необходимом для традиционной ректификации, в кипятильнике потребовалась практически 50% добавка: вместо 40.5 МВт затраты возросли до 59.2 МВт. Увеличение числа тарелок в колонне в 2 раза (согласно теории обратимой ректификации должно быть бесконечно большим) позволило снизить затраты теплоты на 10%, а при 4-х кратном увеличении числа тарелок в колонне – менее 0.1%.

Варианты разделения бинарной смеси в двух колоннах, работающих под разными давлениями с целью использования теплоты парового потока из колонны с большим давлением – в кипятильнике колонны с меньшим давлением, рассмотрены в [16, 18].

Один из них был предложен нами [18] по аналогии с двухкорпусной выпарной установкой, а именно: теплоту парового потока первой колонны, в которой кубовый остаток является “полупродуктом” и подлежит разделению до требуемой чистоты во второй колонне под меньшим давлением, – использовать в кипятильнике второй. Проведенный нами [18] анализ показал, что значительно меньший энергосберегающий эффект при ректификации обусловлен нарушением внутреннего энергосбережения в отгонной секции первой колонны за счет снижения числа тарелок в ее отгонной части и, естественно, всей ректификационной установки. Конечно, этот способ снижения затрат теплоты не может быть рекомендован.

Лучшим способом снижения затрат теплоты является разделение исходной смеси на продукты заданной чистоты в двух параллельно работающих колоннах (рис. 2б), но при разных давлениях, что обеспечивает возможность использовать паровой поток из одной колонны в качестве греющего пара в кипятильнике другой. В работе [16] предлагается “усовершенствованный” вариант, а именно, с распределенным отводом теплоты с тарелок укрепляющей части колонны высокого давления ($P = 3$ ат) к тарелкам отгонной части колонны – с низким (атмосферным) давлением (рис. 2в). Это соответствует реально осуществимому приему приближения реальной ректификации к термодинамически обратимому процессу. В этом случае тепловой поток по колонне существенно изменяется от тарелки к тарелке. В работе [6] уже было показано, что даже оптимальная организация подвода теплоты к тарелкам отгонной части колонны и ее отвод с тарелок укрепляющей (с минимальным ростом энтропии при ректификации, а, значит, с повышенной термодинамической эффективностью процесса) не

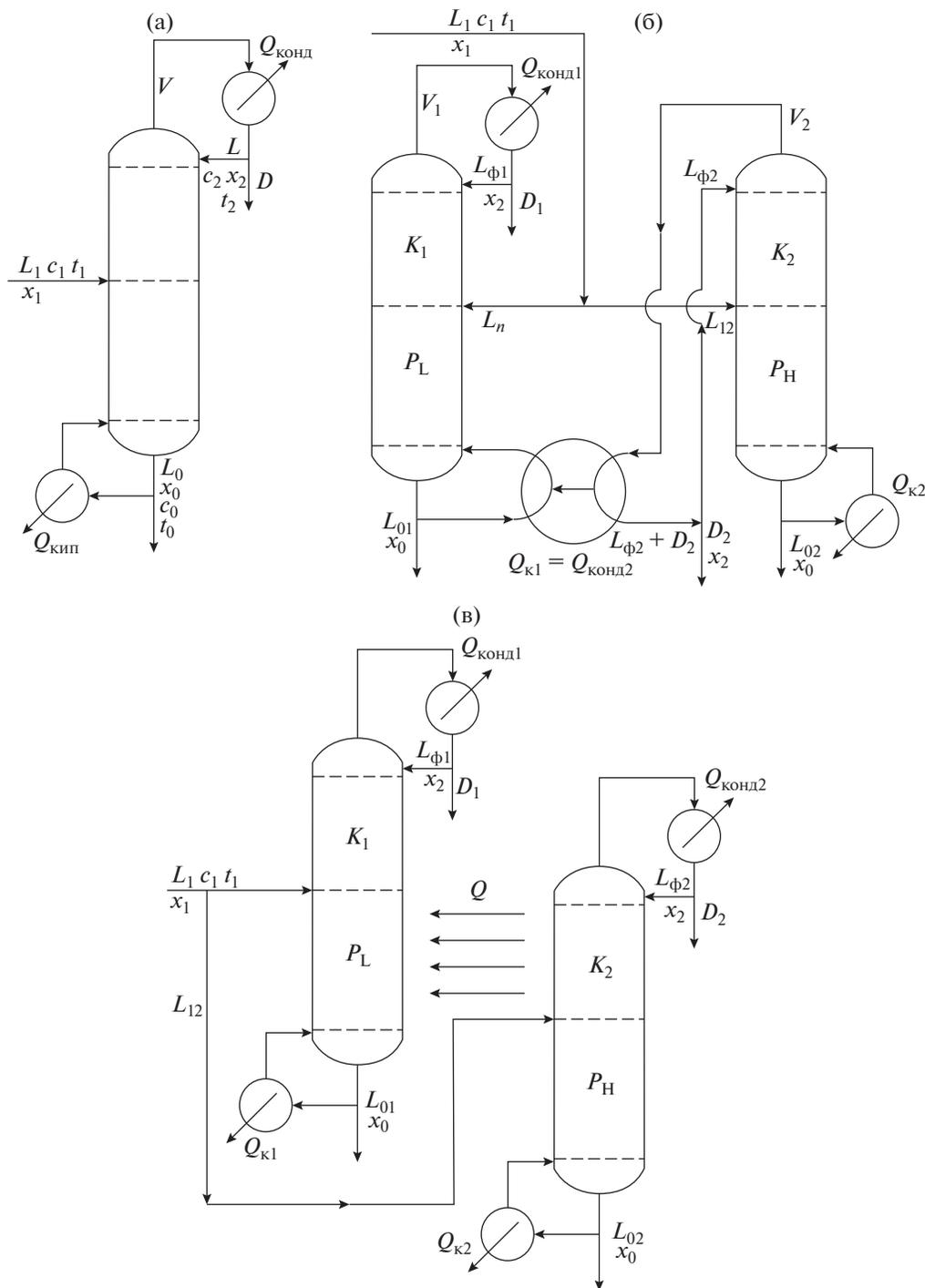


Рис. 2. Традиционная (а) и энергосберегающие (б, в) схемы ректификации.

обеспечила снижения затрат теплоты на процесс разделения.

Поэтому еще одной задачей данного исследования стало сравнение затрат теплоты при разделении бинарной смеси бензол–толуол с различными вариантами подвода теплоты:

- Полное использование теплоты конденсации всего парового потока из второй колонны в качестве греющего пара в кипятыльнике первой (рис. 2б);
- Распределенный подвод теплоты на тарелки отгонной секции колонны 1 с тарелок укрепляющей секции колонны 2 (рис. 2в);

Таблица 1. Результаты расчета разделения бинарной смеси бензол–толуол

Число тарелок, N		Флегмовое число, R		Внутреннее энергосбережение, Эн	Затраты теплоты, Q , МВт		Чистота продуктов	
							Б	Т
20		1.6		Схема “а” 0.819	41		0.98	0.98
Схема “б”				0.835			0.98	0.98
K_1	K_2	K_1	K_2		K_1	K_2		
20	20	1.6	2.1		–	25.3		
Схема “в”				0.679			0.98	0.98
K_1	K_2	K_1	K_2		K_1	K_2		
20	20	1.89	0.1		3.4	31.5		

• Традиционное разделение в одной колонне (рис. 2а).

Вычислительный эксперимент выполнен с помощью программного обеспечения Aspen Plus. Сравнивали затраты теплоты на разделение $L_1 = 1$ кмоль/с эквимольной смеси бензол-толуол с получением бензола и толуола 98% чистоты и отбором дистиллята $D = 0.5$ кмоль/с.

На схеме “2в” представлен распределенный подвод теплоты (как приведено в [16]) от укрепляющих тарелок второй колонны к отгонным тарелкам первой (8 потоков по 2.5 МВт).

Тарелки питания в колоннах подобраны с помощью модуля Sensitivity, а достаточная тепловая нагрузка в схемах “б”, “в” – с помощью модуля Optimization. Рабочие параметры колонн и результаты расчетов приведены в табл. 1. Внутреннее энергосбережение в отдельных колоннах рассчитано по формуле (6), а среднее значение в двухколонной установке – по формуле (8). При разделении бинарной смеси в двух колоннах по схеме “б” достигается существенное снижение затрат теплоты (25.3 МВт) по сравнению с разделением в одной колонне (41 МВт). Этот способ энергосбережения вполне может конкурировать с тепловым насосом; требуется лишь найти границы области его применения.

При **распределенном** подводе теплоты (схема “в”) суммарные затраты 34.9 МВт оказались больше, чем при полном подводе теплоты **в кипятильнике** – 25.3 МВт (схема “б”). Это объясняется меньшим внутренним энергосбережением (0.679 < 0.835), так как на нижних тарелках отгонной секции “работает” не весь паровой поток, а только малая часть из кипятильника.

Поскольку в отгонной секции величина парового потока является лимитирующей стадией тепломассообмена, то его снижение на нижних тарелках отгонной секции приводит к неэффективной работе всей установки. Постепенно уве-

личиваясь по высоте отгонной секции паровой поток достигает максимального значения вблизи тарелки питания. Этот максимальный паровой поток больше практически постоянного парового потока при обычной ректификации. Именно этим объясняется причина повышенных затрат теплоты в этом случае.

ВЫВОДЫ

1. Выполненное сравнение способов энергосбережения позволяет подтвердить, что наиболее эффективными являются способы, перечисленные в начале статьи, а именно: рекуперация теплоты, ректификационные установки с тепловым насосом и разделение бинарной смеси в двух колоннах, работающих под разными давлениями.

2. Во всех рассмотренных вариантах ректификации: классическая схема ректификации, ректификационная установка с тепловым насосом, установка из двух колонн под разными давлениями с возможностью рекуперировать теплоту парового потока, – предлагаемое многими учеными разных стран “усовершенствование” вариантов энергосбережения путем распределенного подвода теплоты на тарелки отгонной части колонны не только не снижает суммарных затрат энергии, а наоборот, повышает их.

3. Согласно теории внутреннего энергосбережения возможно снижение суммарных затрат теплоты на ректификацию путем отказа от подогревателя исходной смеси и подачи ее непосредственно в колонну [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поиск способов снижения затрат теплоты при ректификации с использованием одного из положений теории обратимой ректификации, а именно: распределенный подвод теплоты на тарелки отгонной секции колонны – бесперспективен,

так как приводит к увеличению затрат теплоты, а не к снижению (табл. 1).

Разработанная нами теория внутреннего энергосбережения дает направление поиску оптимальных схем ректификации многокомпонентных смесей согласно следующим правилам:

- Первое правило (известное и незываемое) – во всех колоннах режим работы должен быть близок к режиму с минимальной флегмой. Коэффициент избытка флегмы определяется, как обычно, технико-экономическим расчетом.

- Второе правило – работа первых колонн при разделении многокомпонентных смесей должна быть с большим внутренним энергосбережением, зависящим от доли тарелок в отгонной секции и флегмового числа – в укрепляющей.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

c	теплоемкость, кДж/(кмоль К)
D	поток дистиллята, кмоль/с
h	энтальпия пара кДж/кг
K_1	первая колонна
K_2	вторая колонна
L	поток жидкости по колонне, поток флегмы
L_1	поток исходной смеси, кмоль/с
L_0	нижний продуктовый поток, кмоль/с
N	количество тарелок в колонне, n -номер тарелки
P_H	высокое давление в колонне, ат
P_L	низкое (атмосферное) давление, ат
Q	тепловой поток, кВт или МВт
R	флегмовое число
r	теплота парообразования, кДж/кмоль
t	температура, °С
V	поток пара, кмоль/с
x	концентрация НКК в жидкости, кмоль НКК/кмоль смеси
y	концентрация НКК в паровой фазе, кмоль НКК/кмоль смеси
σ	коэффициент избытка флегмы
ψ	доля пара в исходной смеси
Эн	внутреннее энергосбережение
ВКК	высококипящий компонент
НКК	низкокипящий компонент

ИНДЕКСЫ

у	укрепляющая часть колонны
о	отгонная часть колонны

1	исходная смесь, первая колонна
2	верхний продукт, вторая колонна
0	нижний продукт; отгонная часть колонны
отв	отводимый
подв	подводимый
к	кипятильник
конд	конденсатор
ф	флегма

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Halvorsen I.J., Skogestad S.* Energy efficient distillation // *J. Natural Gas Science and Engineering*. 2011. V. 3. № 4. P. 571–580. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.06.002>
2. *Jana A.K.* (2018). A Novel Divided-Wall Heat Integrated Distillation Column: Thermodynamic and Economic Feasibility. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. V. 57. № 36. P. 12127–12135. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04748>
3. *Cui C., Sun J., Li X.* (2017). A hybrid design combining double-effect thermal integration and heat pump to the methanol distillation process for improving energy efficiency. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 119, 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.06.003>
4. *Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Рудаков Д.Г., Тимофеев В.С., Тацеевская Г.И., Матюшенкова Ю.В.* Энергосбережение в ректификации с использованием комплексов со связанными потоками // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6. № 4. С. 28–39.
5. *Nakaiwa M., Ohmori T.* Process intensification for energy savings through concept of “detuning” from ideal state // *Translation from Synthesiology*. 2009. V. 2. № 1. P. 51.
6. *Koeijer G., Rosjorde A., Kjelstrup S.*, Distribution of heat exchange in optimum diabatic distillation columns // *Elseviers, Energy*. 2004. № 29. P. 2425.
7. *Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Ohmori T., Akiya T., Takamatsu T.* Internally heat-integrated distillation columns: A review. *Chem. Eng. Res. Design*. 2003. 81(1) P. 162.
8. *Kiss A.A., Landaeta S.J.F., Ferreira C.A.I.* Towards energy efficient distillation technologies – Making the right choice // *Energy*. 2012. V. 47. P. 531.
9. *Benedict M.* Multistage separation processes // *Chem. Eng. Process*. 1947. V. 43. № 2. P. 41–60.
10. *Fonyo Z.* Thermodynamic analysis of rectification I. Reversible model of rectification. *Inter. Chem. Eng.* 1974. V. 14. № 1. P. 18–27.
11. *Petlyuk F.B.* *Distillation Theory and its Application to Optimal Design of Separation Units*. New York: CUP. 2004.
12. *Qi J., Tang J., Zhang Q., Wang Y., Chen H., Zhao H., Zhang, L.* (2019). Heat-integrated azeotropic distillation and extractive distillation for separating heterogeneous ternary azeotrope of diisopropyl ether / isopropyl alcohol / water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58.

- № 45. P. 20734–20745.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03846>
13. *Shamsuzzoha M., Seki Hiroya, Lee Moonyong.* Design and Analysis of Divided wall column. Proceeding of the 6 th International conference on Process Systems Engineering (PSE ASIA). 2013. P. 25.
 14. *Sun L., Li J., Liu X.* Research on configuration of the thermally integrated distillation columns (TiDC) // Advanced Research on electronic Commerce. 2011. V. 143. P. 335–339.
 15. *Lukac G., Halvorsen I.J., Olujić Z., Dejanovic I.* On controllability of four-product dividing wall columns. *CET*. 69, 259–264, 2018.
<https://doi.org/10.3303/CET1869044>
 16. *Kim Y.H.* Design and control of energy-efficient distillation columns // *Korean J. Chem. Eng.*, 33, 2016.
 17. *Li X., Geng X., Cui P., Yang J., Zhu Z., Wang Y., Xu D.* (2019). Thermodynamic efficiency enhancement of pressure-swing distillation process via heat integration and heat pump technology. *Applied Thermal Engineering*. 2019. V. 154. P. 519–529.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019>
 18. *Захаров М.К.* Энергосберегающая ректификация: учебное пособие / М.К. Захаров. Санкт-Петербург: Лань, 2018. 252 с. ISBN 978-5-8114-2823-6.
 19. *Захаров М.К., Егоров А.В., Подметенный А.А.* Разделение жидких смесей и затраты теплоты при ректификации // *Тонкие химические технологии*. 2021. 16(1): 7–15.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-1-7-15>
 20. *Zakharov M.K., Nosov G.A., Pisarenko Yu.A., Zhil'tsova L.M., Shvets A.A.* Comparison of distributed heat supplies along the height of fractionating columns with conventional fractionation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 5. P. 708.
 21. *Захаров М.К., Писаренко Ю.А., Сычева О.И.* Сравнение способов энергосбережения при ректификации жидких смесей // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 85–92.
 22. *Захаров М.К.* Анализ затрат теплоты и внутреннего энергосбережения при ректификации // *Химическая технология*. 2020. Т. 21. № 1. С. 41.
 23. *Захаров М.К., Бойчук А.А.* Выбор оптимального варианта разделения многокомпонентных смесей с учетом внутреннего энергосбережения в колоннах // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13. № 3. С. 23.
 24. *Zakharov M.K., Boichuk A.A.* Influence of internal energy saving on selection of optimal scheme of heating for mixture separation in fractionating column // *Chem. Petrol. Eng.* 2019. V. 54. № 11–12. P. 901–909.

УДК 66.063.8:532.73-3

ОСЕВАЯ СИЛА, ДЕЙСТВУЮЩАЯ НА ОСЕВУЮ МЕШАЛКУ В СМЕСИТЕЛЕ С ПЕРЕГОРОДКАМИ

© 2022 г. И. В. Доманский^{а, *}, А. И. Мильченко^б, Е. А. Максимова^б,
С. А. Кубышкин^б, В. А. Некрасов^а

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

^бАО «ПОЛИМЕТАЛЛ ИНЖИНИРИНГ», Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: domanskij.iv@gmail.com

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 26.05.2022 г.

В работе на основе уравнения импульса для смесителя с отражательными перегородками и осевой мешалкой при турбулентном режиме перемешивания установлена зависимость критерия осевой гидродинамической силы от критерия мощности и геометрических параметров смесителя. Показано, что осевая сила лишь частично уравнивает силу инерции циркулирующего потока жидкости. Экспериментально подтверждена справедливость уравнения для расчета осевой силы. Предложена формула для расчета насосного коэффициента полезного действия, позволяющая в ряде задач провести теоретически обоснованный выбор типоразмера осевой мешалки.

Ключевые слова: смеситель, осевая мешалка, отражательные перегородки, поток импульса, критерии: осевой силы, расхода жидкости через зону мешалки, циркуляционного расхода смесителя, мощности

DOI: 10.31857/S0040357122050049

ВВЕДЕНИЕ

Смеситель, представляющий собой цилиндрическую емкость с отражательными перегородками емкостью до 5000 м³ и с механическим перемешивающим устройством (МПУ), рис. 1, является основой крупнотоннажных производств в гидрометаллургии, химической, биотехнологической и других отраслях промышленности [1–6].

Круглогодичное, надежное и экономное функционирование таких аппаратов обеспечивается не только правильным выбором типоразмера МПУ, но и прочностью всех элементов конструкции. Выполнение этого условия требует знания действующих сил.

Равнодействующую сил, воздействующих на лопасти осевой мешалки, можно представить в виде суммы окружной силы, определяемой моментом на валу МПУ, и осевой силы F . Для осевых мешалок величина осевой силы соизмерима с окружной силой.

Знание F становится особенно важным при проектировании МПУ промышленных смесителей. Для таких аппаратов осевая сила становится определяющей при выборе подшипниковых узлов привода смесителя, а с учетом окружной силы

позволяет выполнить расчеты на прочность, жесткость и виброустойчивость всех узлов и деталей МПУ [7].

Знание F также важно и при анализе некоторых технологических задач.

Так, например, правильный выбор типоразмера мешалки в ряде случаев возможен при наличии η – насосного КПД осевой мешалки. Однако для расчета η необходимо знать, как показано ниже, величину осевой силы F .

Отметим, что в работах [9–14] показано, что размер каверны (области, в которой наблюдается сдвиговое течение вязкой неньютоновской жидкости) существенно зависит от величины F .

В технической гидромеханике широко применяются безразмерные переменные, или критерии подобия. При решении задачи расчета F используются следующие критерии: осевой силы N_F [3, 4, 9–14, 16], мощности N_p [2–6], расхода жидкости через зону мешалки N_{Q_M} [3–6, 17], циркуляционного расхода жидкости N_Q [17], потока импульса через зону мешалки N_{J_M} [15] (Формулы для их расчета см. в “условных обозначениях”).

Приведем результаты некоторых исследований, имеющиеся в литературе.

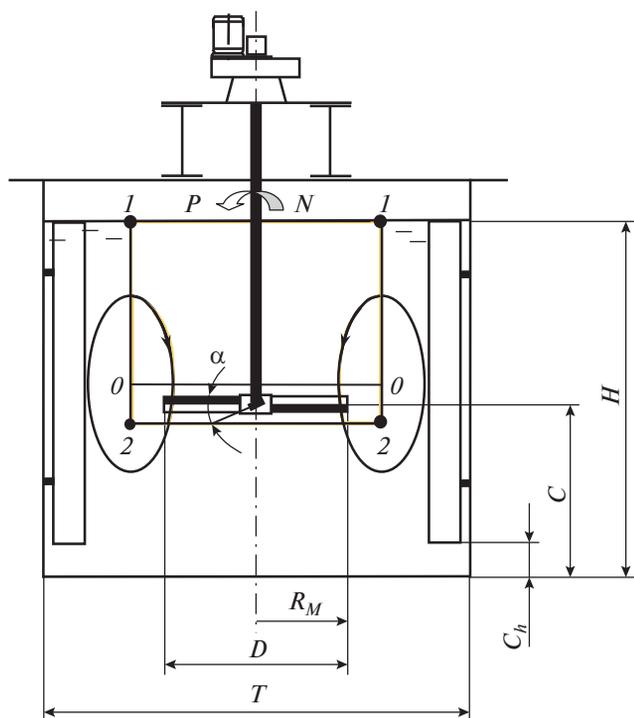


Рис. 1. Типовой смеситель большого объема с отражательными перегородками и осевой мешалкой с жестким виброустойчивым валом.

В работе [8] показано, что для осевой силы всегда выполняется условие

$$F < F_{\max}, \quad (1)$$

в котором осевая сила F_{\max} определена при выполнении условия равенства нулю касательных напряжений на поверхности лопасти. Для ее расчета в работе [8] предложено уравнение

$$F_{\max} = \frac{P}{2\pi N r_c} \operatorname{ctg}(\alpha). \quad (2)$$

Условие (1) с учетом N_F , N_P и уравнения (2) можно представить в виде

$$N_F \leq \frac{N_P D}{\pi 2r_c} \operatorname{ctg}(\alpha). \quad (3)$$

В [8] экспериментально показано, что при турбулентном режиме перемешивания жидкости в гладкостенном смесителе выражение (3) можно считать равенством, поскольку расхождение опытных и рассчитанных по (2) величин не превышает 15%.

В работе [19] для расчета N_F предложено уравнение

$$N_F = N_{J_M} \quad (4)$$

и проведена опытная проверка его справедливости. Проверка дала отрицательный результат для некоторых типов осевых мешалок. Аналогичные

результаты показали наши опытные данные (рис. 11). Это нетрудно понять, если сравнить (4) с уравнением (27) после подстановки в него равенства (18).

В работах [17, 18] для ряда типов осевых мешалок с применением лазерной техники приведены результаты измерений поля скоростей с помощью лазерной техники и получена эмпирическая зависимость критерия потока импульса N_{J_M} от критерия расхода жидкости N_{Q_M} через зону мешалки

$$N_{J_M} = 1.45 N_{Q_M}^2. \quad (5)$$

Уравнение (4) с учетом (5) позволяет найти N_F в виде

$$N_F = 1.45 N_{Q_M}^2, \quad (6)$$

т.е. связать критерий N_F с критерием расхода N_{Q_M} . Для расчета N_{Q_M} в работе [20] предложено уравнение

$$N_{Q_M} = \frac{1}{2\pi(0.31 + 0.065N_p)} \left(\frac{N_p Z}{\Gamma^D} \right)^{0.5}, \quad (7)$$

в котором параметр отражательных перегородок Z определяется посредством соотношения

$$Z = \frac{\pi \zeta k_B b}{2} \frac{\Gamma_n}{T(1 - b/T)}. \quad (8)$$

Уравнение для расчета потока импульса через произвольную поверхность S в проекции на ось z имеет вид [15]

$$J_z = \int_S \rho u_z u_n ds. \quad (9)$$

Если площадь S замкнутая, т.е. ограничивает некоторый объем жидкости V , то J_z – сила инерции в проекции на ось z .

При расчете потока импульса на выходе из зоны мешалки [17, 18], когда $u_n = u_z$, уравнение (9) принимает вид

$$J_M = \int_{r_1}^{r_2} u_r^2 2\pi r dr, \quad (10)$$

в котором $r_1 = 0$, $r_2 = D/2$.

Результаты измерения осевой силы F для смесителей с перегородками и осевыми мешалками отдельных типов приведены в работах [25–27, 34].

Цель работы. Найти уравнения для расчета критерия осевой силы N_F и тесно связанного с ним коэффициента полезного действия η мешалки, выполняющей функцию осевого насоса.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Постановка задачи. Нахождение зависимости для расчета осевой силы, исходя из уравнения импульса, основой которого является второй за-

кон Ньютона. Решение данной задачи требует предварительных знаний о поле скоростей в смесителе.

Уравнение импульса для смесителя с осевой мешалкой. При применении осевых мешалок в аппарате с перегородками создается один циркуляционный контур. При этом в работах [21–24] экспериментально показано, что в зоне расположения осевой мешалки площади поперечных сечений нисходящего и восходящего потоков примерно равновелики, и поэтому площадь сечения потока Q можно вычислить по формуле

$$S_{\Gamma} = \pi R_{\Gamma}^2 = \frac{\pi T^2}{8}, \quad (11)$$

где R_{Γ} – радиус границы зон восходящего и нисходящего потоков.

Уравнение импульса в случае его применения к описанию поведения жидкости, находящейся в произвольном по величине объеме V с площадью поверхности S , имеет вид [15]

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial t} + \mathbf{J} = \mathbf{F}_{\Sigma}. \quad (12)$$

В этом уравнении импульс \mathbf{L} и поток импульса \mathbf{J} рассчитываются соответственно по формулам [15]

$$\mathbf{L} = \int_V \mathbf{u} \rho dV, \quad (13)$$

$$\mathbf{J} = \int_S \mathbf{u} u_n \rho dS. \quad (14)$$

Поскольку при установившемся режиме перемешивания $\partial \mathbf{L} / \partial t = 0$, то уравнение (12) в проекции на вертикальную ось z имеет вид

$$J_z = F_{\Sigma z}, \quad (15)$$

где

$$J_z = \int_S \rho u_z u_n dS. \quad (16)$$

Осевая сила, воспринимаемая осевой мешалкой. Для нахождения осевой силы в случае циркуляции вниз (down-rimping) применим уравнение (15) к жидкости, заключенной в контрольном объеме V (рис. 2).

Объем V представляет собой круговой цилиндр. Основание этого цилиндра расположено в горизонтальной плоскости непосредственно под мешалкой, а площадь основания равна площади сечения нисходящего потока, т.е. $S_{22} = S_{\Gamma}$.

Боковая поверхность – совокупность точек, в каждой из которых осевая составляющая скорости циркулирующей жидкости $u_z = 0$. Эта поверхность с площадью S_{12} разделяет области восходящего и нисходящего течения в смесителе. Верхняя граница объема V с площадью $S_{11} = S_{\Gamma}$ – это свободная поверхность перемешиваемой жидкости.

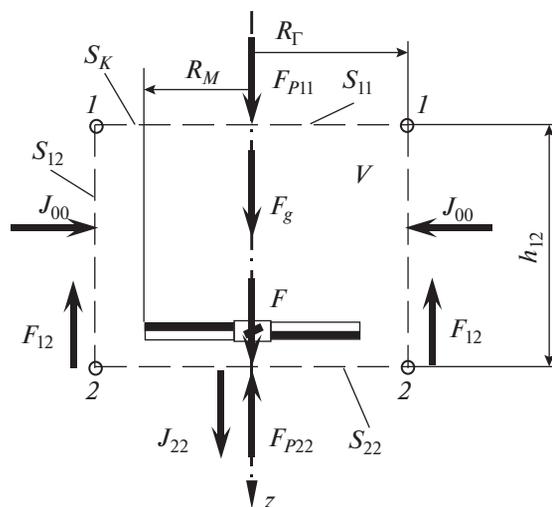


Рис. 2. Схема сил и потоков импульса в контрольном объеме V .

Схема проекций на вертикальную ось z сил, действующих на жидкость в объеме V , и потоков импульса через поверхности выделенного объема представлена на рис. 2.

Суммарный поток импульса J_z в уравнении (15)

На поверхностях S_{11} и S_{12} составляющие скорости циркуляции $u_z = 0$, т.е. с учетом уравнения (16) можно утверждать, что потоки импульсов J_{12} и J_{11} через боковую S_{12} и свободную S_{11} поверхности в проекции на ось z равны нулю. В таком случае при вычислении суммарного потока импульса по формуле (16) необходимо учитывать лишь поток импульса J_{22} через площадь S_{22} , т.е. в уравнении (15) суммарный поток импульса

$$J_z = J_{22}. \quad (17)$$

Поскольку для расчета потока импульса J_M через зону мешалки $S_M = \pi D^2 / 4$ уже имеется [17, 18] эмпирическое уравнение (5), то последнее равенство целесообразно принять в виде

$$J_z = J_{22} = J_M + J_K, \quad (18)$$

где J_K – поток импульса через кольцевое сечение $S_K = S_{22} - S_M$.

Для расчета величины J_K необходимо иметь уравнение, описывающее поле осевых составляющих скоростей для кольцевой области $R_V > r > R_M$.

Воспользуемся для этого соотношением, недавно опубликованным в [20]

$$\frac{u_z}{w} = 3.3 \left(\frac{r}{R_V} \right)^3 - 1.17. \quad (19)$$

Это уравнение получено на основе обработки опытных данных работы [22], где приведены ре-

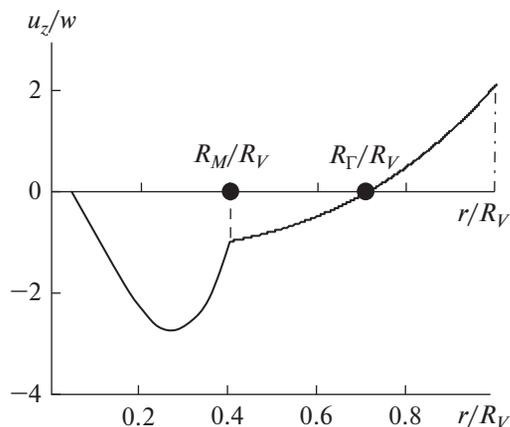


Рис. 3. Поле осевых скоростей на уровне расположения мешалки.

зультаты измерений осевых составляющих поля скоростей на уровне расположения мешалки. Опыты показали [22], что для осевых мешалок различных конструкций поля скоростей в безразмерных координатах практически совпадают. Количество лопастей в этом исследовании изменялось от 2 до 6 (5 значений), а угол их наклона составлял от 20° до 45° (6 значений). Поле осевых скоростей в безразмерном виде (в качестве масштаба скорости принята средняя расходная скорость в циркуляционном контуре $w = Q/S_{22}$) представлено на рис. 3.

Вычисления, выполненные согласно (10) при $r_1 = D/2$ и $r_2 = R_\Gamma$ с учетом эмпирической зависимости (19), приводят к следующему соотношению для расчета потока импульса через кольцевое сечение S_K

$$N_{J_K} = (2.05 - 3.6\Gamma) \Gamma_D^2 N_D^2, \quad (20)$$

$$N_Q = \frac{N_{Q_M}}{0.32 + 2\Gamma_D^2}. \quad (21)$$

Следует отметить, что коэффициент при $\Gamma_D^2 N_D^2$ в уравнении (20) – это результат аппроксимации полинома, который получается при интегрировании (19), в диапазоне Γ_D от 0.25 до 0.5.

Поле осевых скоростей, представленное на рис. 3 по опытным данным [22], позволяет вычислить также расход жидкости Q_M и поток импульса J_M для зоны мешалки при $r \leq R_M$. Полученная при этом связь между Q_M и J_M практически совпадает с (5), предложенным в [18].

Результирующая сила $F_{\Sigma z}$ уравнения (15)

Проекция на ось z составляющих силы $F_{\Sigma z}$, которые действуют на выделенный объем жидкости V , можно представить в виде уравнения

$$F_{\Sigma z} = F + F_g + F_{p11} - F_{p22} - F_{12}, \quad (22)$$

где слагаемые F_g , F_{p11} , F_{p22} , F_{12} представляют собой соответственно силу веса, силы давления, действующие на площади сечений 1–1 и 2–2, и силу трения.

Приведем соотношения, характеризующие три первых слагаемых уравнения (22)

$$F_g = \rho g h S_\Gamma; \quad F_{p11} = p_1 S_\Gamma; \quad (23)$$

$$F_{p22} = (p_2 - \Delta p_{CB}) S_\Gamma.$$

Здесь Δp_{CB} – средний перепад давлений в сечении 2–2 относительно давления в точке 2, вызванный вращательным движением жидкости под мешалкой.

В свою очередь, учитывая, что проекция скорости u_z на ось z на образующей линии 12 равна нулю, давления в точках 1 и 2 можно связать между собой соотношением

$$p_2 = p_1 + \rho g h - F_{12}/S_\Gamma. \quad (24)$$

Тогда после подстановки уравнений (23)–(24) в (22) получим

$$F_{\Sigma z} = F + F_{pc}, \quad (25)$$

где $F_{pc} = \Delta p_{CB} S_\Gamma$.

С учетом (25) уравнение импульсов (15) преобразуется к виду

$$J_{22} = F + F_{pc}. \quad (26)$$

Уравнение (26) показывает, что поток импульса в смесителе (сила инерции) уравновешивается как осевой силой, воспринимаемой мешалкой, так и силой давления, связанной с понижением давления под мешалкой, вызванного вращательным течением перемешиваемой жидкости.

Представим уравнение (26) в безразмерном виде, разделив его на $\rho N^2 D^4$

$$N_F = N_{J_{22}} - N_{F_{pc}}, \quad (27)$$

в котором

$$N_{F_{pc}} = \frac{F_{pc}}{\rho N^2 D^4}. \quad (28)$$

Уравнение (27) можно представить в виде

$$N_F = \kappa N_{J_{22}}. \quad (29)$$

В уравнении (29) коэффициент κ характеризует долю потока импульса (силы инерции), которая уравновешивается осевой силой F . Очевидно, что $0 < \kappa \leq 1$. С учетом ранее установленных зависимостей N_{Q_M} (N_p , Γ_D), $N_Q(N_{J_{22}}$, Γ_D) можно предположить, что и коэффициент κ зависит от тех же переменных. Выражение для расчета κ в виде

$$\kappa = f(\Gamma_D, N_p) \quad (30)$$

будет далее установлено экспериментально.

Коэффициент полезного действия осевой мешалки

Осевую мешалку можно представить, как осевую насос вызывающий циркуляционное течение жидкости. Для нахождения *полезного напора мешалки* H_M применим уравнение (15) к контрольному объему жидкости V , заключенному между поверхностями $0-0$ и $2-2$ (рис. 1). Поскольку расходы жидкости через сечения $0-0$ и $2-2$ равны, то допустимо принять $J_{00z} = -J_{22z}$. Тогда суммарный поток импульса $J_z = 0$. Равнодействующая сил (25) F_z включает в себя осевую силу F и силы давления $P_0 = p_{00cp}S_\Gamma$ и $P_2 = p_{22cp}S_\Gamma$. Статический напор такого насоса – это $H_M = (p_{00cp} - p_{22cp})/(\rho g)$. После подстановки этих уравнений в (15) найдем

$$\rho g H_M = F/S_\Gamma. \quad (31)$$

КПД осевой мешалки ($\eta = \rho g Q H_M / P$) с учетом (1), (2), (4) примет вид

$$\eta = \frac{8\Gamma_D^2 N_F N_Q}{\pi N_p}. \quad (32)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачи экспериментального исследования:

1. проверка баланса сил в уравнении (25);
2. проверка неравенства (1);
3. нахождение зависимости для расчета κ – уравнение (30).

Экспериментальная установка. При проведении исследования был применен смеситель, внутренний диаметр которого составлял $T = 390$ мм. Высота слоя жидкости $H = T$. Корпус смесителя оснащен четырьмя вертикальными отражательными перегородками шириной $0.1T$ и высотой H . Перегородки устанавливались на расстоянии от днища 0, 39, 78 и 117 мм, то есть относительный клиренс для перегородок C_b/H составлял 0, 0.1, 0.2 и 0.3.

Для перемешивания жидкости в опытах применялись лопастные мешалки, диаметр которых при угле наклона лопастей к горизонту $\alpha = 24^\circ$ составлял $D = 108, 130, 163, 173$ и 193 мм; при $\alpha = 30^\circ$ $D = 160$ мм; при $\alpha = 45^\circ$ $D = 160$ мм и при $\alpha = 40^\circ$ $D = 100$ мм. Последняя из перечисленных мешалок нагнетала жидкость вверх по оси аппарата, остальные – вниз. Лопастей всех мешалок представляли собой прямоугольные пластины шириной $0.2D$. Вал мешалки жестко соединялся с валом универсального современного привода ИКА STARVISC 200-2.5, который позволял изменять и измерять в широких пределах частоту вращения мешалки, а также крутящий момент, что позволяло рассчитать мощность $P = 2\pi N M$.

Привод был установлен на стойке, несвязанной со смесителем. Изменение высоты располо-

жения привода позволяло изменять клиренс C расположения мешалки в смесителе. Относительное значение клиренса C/H в опытах составляло 0.2, 0.33 и 0.5. Емкость смесителя была установлена на платформе электронных весов типа ГОСМЕТР ВПС-60-10, что позволяло измерить осевую силу с погрешностью 50 мН. В качестве перемешиваемой жидкости применялась вода при температуре 20°C . Опыты проводились при частотах, обеспечивающих турбулентный режим перемешивания. Число Рейнольдса составляло $Re = (0.5-2.2) \times 10^5$.

Выполненные измерения позволяют найти $N_p, N_{Q_M}, N_Q, N_{J_M}, N_{J_K}, \Gamma_D$ по формулам, приведенным в “условных обозначениях”, а $N_{J_{22}}$ по формуле (26).

Для измерения поля давлений в сечении $2-2$ (рис. 1) в опытах применялась трубка статического давления, соединенная с пьезометром. Трубка располагалась радиально в сечении $2-2$ и имела возможность перемещаться вдоль радиуса. Поскольку в сечении $2-2$ радиальная составляющая скорости практически отсутствует, то разность уровней жидкости в аппарате и пьезометре – это статический напор в точке расположения устья трубки.

Приведем результаты экспериментальных исследований.

1. Проверка баланса сил $J_{22} = F + F_{pc}$

На рис. 4 приведено опытное поле давлений, измеренное при перемешивании воды мешалкой $D = 0.163$ м с углом наклона лопастей к горизонту $\alpha = 24^\circ$, клиренсе $C = 130$ мм и частоте вращения мешалки $N = 6.5$ с⁻¹. Опытное значение осевой силы было равно $F_{Op} = 7.25$ Н, а крутящий момент на валу привода $M_{Op} = 0.24$ Н м.

В результате вычислений получено $J_{22} = 11.8$ Н. Расчет силы давления F_{pc} проводился по уравнению

$$F_{pc} = 2\pi \int_0^{R_\Gamma} \Delta p r dr,$$

с учетом аппроксимации опытной зависимости $\Delta p(r)$ полиномом 3-ей степени – $F_{pc} = 3.8$ Н. Относительное расхождение баланса сил составило $(J_{22} - F - F_{pc})/J_{22} = 0.065$, что соответствует погрешности измерения. Серия подобных опытов подтвердила, что в уравнении (26) учтены все значимые силы.

2. Проверка неравенства $F < F_{max}$

Результаты измерений позволили найти мощность, а также отношение $f = F_{Op}/F_{max}$ при $r_C = 0.39D$ и F_{max} , рассчитанной согласно (2), рис. 5. Величина F_{max} в ряде случаев существенно превышает опытные значения.

3. Уравнение для расчета κ

Опытные значения κ_{Op} вычислим по формуле

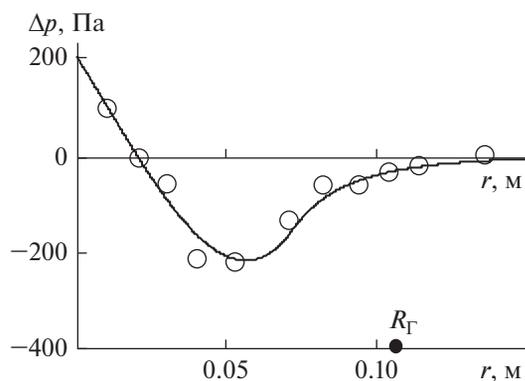


Рис. 4. Распределение давлений Δp по радиусу.

$$\kappa_{\text{оп}} = N_{F_{\text{оп}}} / N_{J_{22}}. \quad (33)$$

С учетом того, что диапазон изменения переменных уравнения (30) для осевых мешалок не велик ($\Gamma_D = 0.25-0.5$, $N_p = 0.31-1.5$) в качестве формы связи переменных в уравнении (30) был принят степенной одночлен.

В результате обработки опытных данных с применением метода наименьших квадратов получено уравнение для расчета коэффициента κ в виде

$$\kappa = 1.82\Gamma_D^{1.5}N_p^{-0.14}. \quad (34)$$

На рис. 6 представлено сопоставление опытных значений $\kappa_{\text{оп}}$, полученных согласно (33), с вычисленными по (34).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отметим, что для расчета осевой силы F следует последовательно рассчитать N_{Q_M} – (6), N_Q – (21), N_{J_M} – (10), N_{J_K} – (20), κ – (34), N_F – (29).

Поскольку все эти уравнения записаны в явном виде, то путем последовательных подстановок с учетом Z нетрудно получить одно уравнение для расчета критерия осевой силы в виде

$$N_F = \Pi_1 \Pi_2 Z, \quad (35)$$

где

$$\Pi_1 = 1.87\Gamma_D^{0.5} \left[1.45 + \frac{(2.05 - 3.6\Gamma_D)\Gamma_d^2}{(0.32 + 2\Gamma_D^2)^2} \right], \quad (36)$$

$$\Pi_2 = \frac{N_p^{0.86}}{4\pi^2(0.315 + 0.065N_p)^2}. \quad (37)$$

Следует отметить, что в формуле (36) Π_1 зависит только от Γ_D . Эту зависимость с высокой точностью в диапазоне $0.25 < \Gamma_D < 0.5$ можно аппроксимировать уравнением прямой

$$\Pi_1 = 1.35(1 - \Gamma_D). \quad (38)$$

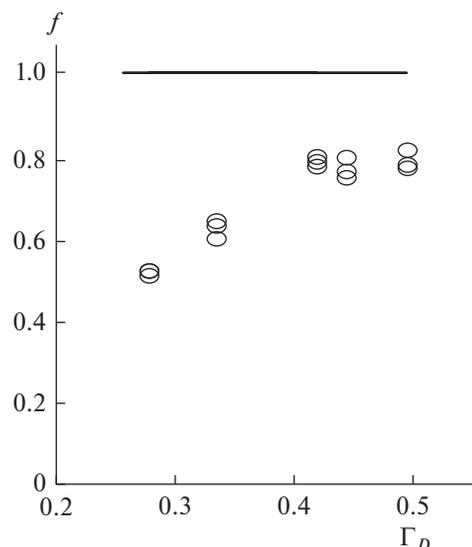


Рис. 5. Зависимость отношения $f = F/F_{\text{max}}$ от симплекса Γ_D при $C = 0.33$, $C_b = 0$ и $\alpha = 24^\circ$.

Вид этой зависимости представлен на рис. 7.

В результате такого упрощения расчетное уравнение (35) принимает окончательную форму, которая в явном виде отражает влияние N_p , Γ_D и Z на N_F .

$$N_F = \frac{0.36(1 + \Gamma_D)}{(1 + 0.21N_p)} N_p^{0.86} Z. \quad (39)$$

Общая корреляция опытных и расчетных данных приведена на рис. 8.

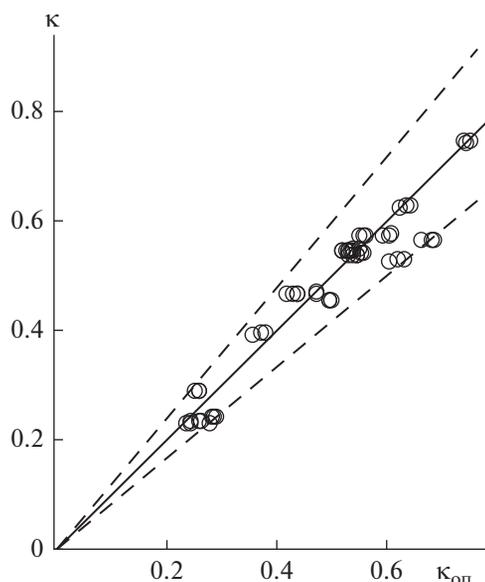


Рис. 6. Общая корреляция опытных и рассчитанных по (34) данных. Пунктирные линии – коридор отклонений $\pm 0\%$.

Данные представленные на рис. 8 свидетельствуют о том, что уравнение (39) с погрешностью, не превышающей 12%, (рис. 8) описывает опытные данные, полученные при перемешивании воды стандартными трехлопастными мешалками.

Уравнение (39) прямо не отражает влияние клиренса C и отражательных перегородок C_b на N_F (рис. 9 и 10). Очевидно, что степень влияния этих параметров в достаточной мере учитывается косвенно, через критерий мощности N_p .

На рис. 11 приведено сопоставление экспериментальных значений N_F и результатов расчета по уравнениям (39) и (6) для мешалки с углом наклона лопастей $\alpha = 24^\circ$. Из анализа рис. 11 следует, что уравнение (6) удовлетворительно описывает опытные данные лишь при значениях симплекса $\Gamma_D > 0.4$.

Приведем сопоставление опубликованных опытных данных и результатов расчета по (39) для осевых мешалок, конструкции которых отличаются от приведенной в данном исследовании.

Все далее приведенные опыты проводились в смесителях с четырьмя стандартными отражательными перегородками при перемешивании воды.

В работе [25] для смесителя $T = 0.3$ м с пропеллерной мешалкой диаметром 100 мм (шаговое отношение равно единице) опытным путем получено $N_p = 0.35$. Приведенное в работе соотношение $N_F^{1.5}/N_p = 0.25$ позволяет найти $N_F = 0.2$. Расчет по (39) – $N_F = 0.24$. Погрешность расчета составила 17%.

Данные, приведенные в работе [26] для смесителя диаметром $T = 0.222$ м с шестилопастной мешалкой типа Prochem Maxflo T (PMT) диаметром $D = 0.078$ м, позволяют найти, что при $Re = 10^4$ критерии мощности и силы равны $N_p = 1.1$ и $N_F = 0.71$. Расчет по (39) дает значение 0.64, т.е. погрешность расчета составила 11%.

В работе [27] для смесителя диаметром 290 мм со стандартной 4-х лопастной мешалкой получено $N_p = 1.34$ и $N_F = 0.47$. Расчет по (39) дает $N_F = 0.53$, т.е. погрешность расчета составляет 12%.

Хорошая сходимость приведенных опытных данных с расчетными по (39) подтверждает универсальность профиля осевых скоростей и уравнений для расчета расходов, принятых при выводе уравнения (39). Отметим, что условие (3) выполняется для всех приведенных смесителей.

На рис. 12 приведены зависимости насосного η от угла наклона лопастей α и симплекса Γ_D . При этом расчетные значения η по (32) определялись с учетом опытных значений критерия мощности N_p .

Представленные на рис. 12 данные свидетельствуют о несовершенстве осевых мешалок при выполнении ими функций осевого насоса. КПД

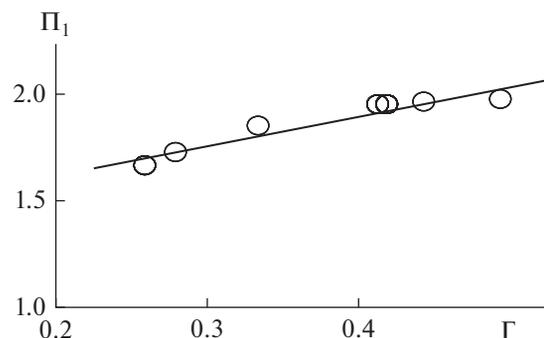


Рис. 7. Зависимость множителя Π_1 от Γ_D . Точки – расчет по (36), линия – расчет по (38).

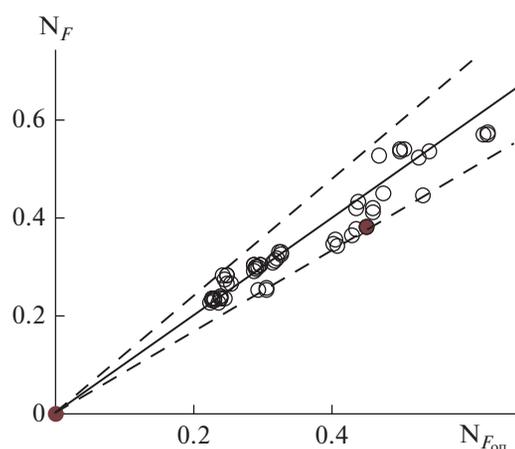


Рис. 8. Общая корреляция опытных и рассчитанных по (39) данных. Пунктирные линии – отклонения $\pm 20\%$.

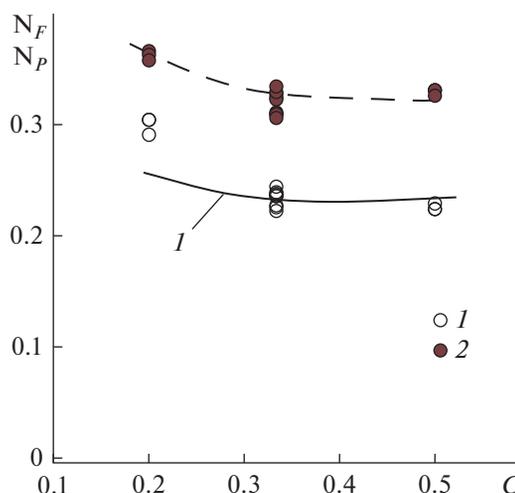


Рис. 9. Зависимости N_F и N_p от C при $\alpha = 24^\circ$, $C_b = 0$ и $\Gamma_D = 0.41$. Линия 1 – расчет по (39).

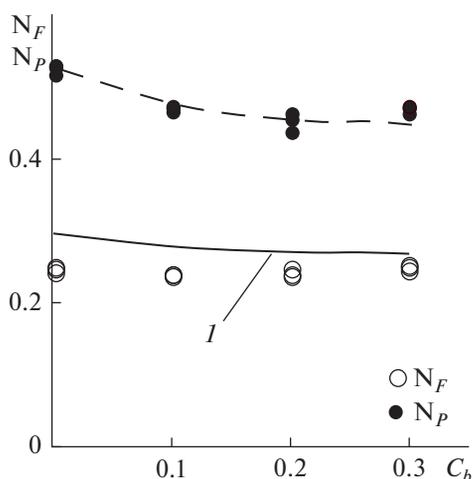


Рис. 10. Зависимости N_F и N_P от C_b при $\alpha = 30^\circ$, $C = 0.33$ и $\Gamma_D = 0.41$. Линия I – расчет по (39).

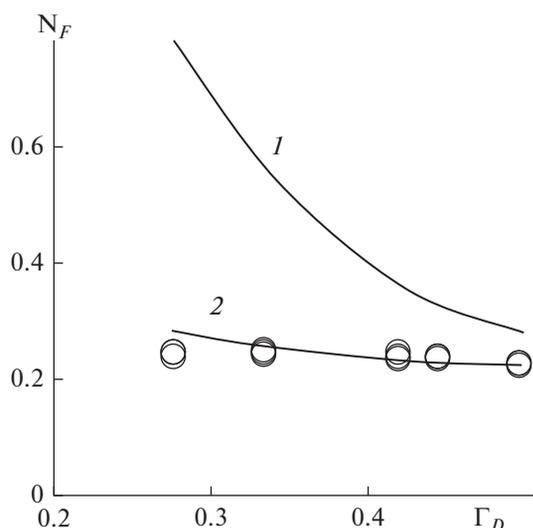


Рис. 11. Зависимость критерия силы N_F от симплекса Γ_D при $\alpha = 24^\circ$; $C = 0.33$; $C_b = 1$; линия I и 2 – результаты расчетов по уравнениям (6) и (39); точки – опытные данные.

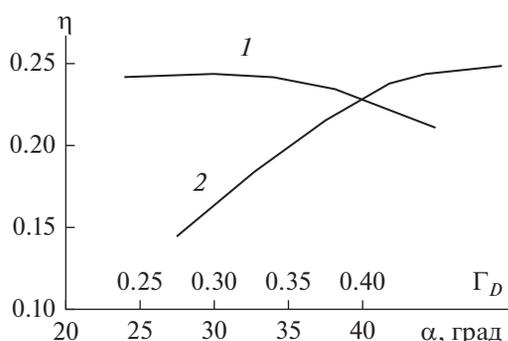


Рис. 12. Зависимость КПД (η) осевой мешалки от Γ_D – линия 2 (при $\alpha = 24^\circ$, $C = 0.33$) и от α – линия 1 (при $\Gamma_D = 0.41$, $C = 0.33$).

такого насоса не превышает 0.3. Частично это связано с созданием мешалкой скоростного напора, который не преобразуется в статический и не участвует в поддержании циркуляционного движения жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено уравнение (39), позволяющее вычислить гидродинамическую осевую силу F , действующую на осевую мешалку выбранного типа-размера, если для нее известен критерий мощности N_P .

При выполнении практических расчетов следует принять меньшую из величин F и F_{\max} , вычисленных на основе (39) и по формуле (2).

Знание критерия осевой силы позволяет по (32) определить η – насосный КПД.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	клиренс мешалки, м
D	диаметр мешалки, м
H	высота заполнения аппарата, м
J	поток импульса, Н
J_z	поток импульса в проекции на ось z , Н
J_{22}	поток импульса через сечение 2–2, Н
J_M	поток импульса через зону мешалки, Н
J_K	поток импульса через кольцевое сечение, Н
N	частота вращения, c^{-1}
$N_F = \frac{F}{\rho N^2 D^4}$	критерий осевой мешалки
$N_P = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$	критерий мощности мешалки
$N_Q = \frac{Q}{ND^3}$	критерий циркуляционного расхода
$N_{Q_M} = \frac{Q_M}{ND^3}$	критерий расхода жидкости через зону мешалки
$N_{J_M} = \frac{J_M}{\rho N^2 D^4}$	критерий потока импульса через зону мешалки
$N_{F_{pc}}$	критерий силы давления
$N_{J_{22}}$	критерий потока импульса через сечение 2–2
$\Gamma_C = C/T$, $\Gamma_D = D/T$	симплексы геометрического подобия
$\Gamma_H = H/D$	
P	мощность перемешивания, Вт

Q	циркуляционный расход жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$
Q_M	расход жидкости через зону мешалки, $\text{м}^3/\text{с}$
R_Γ	радиус границы раздела восходящего и нисходящего потоков жидкости, м
R_M	радиус мешалки, м
R_V	радиус сосуда, м
T	диаметр сосуда, м
b	ширина отражательных перегородок, м
h	высота отражательной перегородки, м
k_b	число перегородок
r	текущий радиус, м
r_C	радиус точки приложения равнодействующей силы сопротивления лопасти, м
u_z	осевая составляющая скорости жидкости, $\text{м}/\text{с}$
$w = Q/S_\Gamma$	средняя расходная скорость в циркуляционном контуре, $\text{м}/\text{с}$
α	угол наклона лопастей к горизонту, град
ζ	коэффициент сопротивления мешалки
ρ	плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nienow A.W.* Stirring and stirred-tank reactors // *Chem. Ing. Technik*. 2014. V. 86. № 12. P. 2063.
2. *Ekato*. The Book. Freiburg: Ekato holding Hmbh, 2012.
3. *Tanguy P.A., Fradette L., Ascanio G., Yatomi R.* Laminar mixing processes in stirred vessels. In: *Advances in industrial mixing*, edited by S.M., Kresta, A.W., Etchells III, D.S., Dickey, V.A., Atiemo-Obeng, Wiley, New Jersey, 2016.
4. *Amanula A.A., Buckland B.C., Nienow A.W.* Mixing in the Fermentation and Cell Culture Industries. In: *Handbook of industrial mixing*, edited by E.L. Paul, V.A. Atiemo-Obeng, S.M. Kresta, Wiley-Interscience, New Jersey, 2004.
5. *Strek F.* Michani a michaci zarizeni. Prelozili a dopolnili I. Fort, J. Kratky, J. Vlcek. Praha, 1977.
6. *Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М.* Перемешивание в жидких средах: Физические основы и инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1984.
7. *Мильченко А.И.* Прикладная механика. Часть 1, 2. М.: Академия, 2013.
8. *Доманский И.В., Мильченко А.И., Саргаева Ю.В., Кубышкин С.А., Воробьев-Десятовский Н.В.* Опыт проектирования и надежной эксплуатации прецессионных мешалок рудных пульп для аппаратов большого объема // *Теорет. основы хим. технологии*. 2017. Т. 51. № 6. С. 687.
9. *Elson T.R., Cheesman D.J., Nienow A.W.* X-ray studies of cavern sizes and mixing performance with fluids possessing yield stress // *Chem. Eng. Sci.* 1986. V. 41. № 10. P. 2555.
10. *Amanula A.A., Hjorth S.A., Nienow A.W.* A new mathematical model to predict cavern diameters in highly shear thinning, power law liquids using axial flow impellers // *Chem. Eng. Sci.* 1998. V. 53. № 3. P. 455.
11. *Adams L.W., Barigou M.* CFD analysis of caverns and pseudo-caverns developed during mixing of non-newtonian fluids // *Chem. Eng. Res. Des.* 2007. 85. № 5. P. 598.
12. *Bhole M., Ford C., Bennington C.* Characterization of axial flow impellers in pulp fibre suspensions // *Chem. Eng. Res. Des.* 2009. V. 87. № 4. P. 648.
13. *Xiao Qi, Yang N., Zhu J., Guo L.* Modeling of cavern formation in yieldstress fluids in stirred tanks // *AIChE J.* 2014. V. 60. № 8. P. 3057.
14. *Wang S., Wu J., Bong E.Y.* Reduced IMRs in mixing tank via agitation improvement // *Chem. Eng. Res. Des.* 2013. V. 91. № 6. P. 1009.
15. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды / Т. 1, 5 изд. испр., М.: Наука, 1994.
16. *Окулов В.Л., Соренсен Ж.Н., Г.А.М. ван Куик.* Развитие теорий оптимального ротора. К 100-летию вихревой теории гребного винта проф. Н.Е. Жуковского // *Труды ЦАГИ им. проф. Н.Е. Жуковского*. Вып. 2713. М., 2013. С. 72.
17. *Brown D.A.R.* Mixer performance characteristics: impeller and process efficiency // In: *Mixing XXII*. 2010. Victoria, BC Canada.
18. *Machado M.B., Nunhez J.R., Nobes D., Kresta S.M.* Impeller Characterization and Selection: Balancing Efficient Hydrodynamics with Process Mixing Requirements // *AIChE Journal*. 2012. V. 58. № 8. P. 2573.
19. *Fort I., Seichter P., Pesl L.* Axial Thrust of axial flow Impellers // *Chem. Eng. Res. Des.* 2013. V. 91. № 5. P. 789.
20. *Доманский И.В., Мильченко А.И., Некрасов В.А., Воробьев-Десятовский Н.В.* Производительность осевых мешалок в смесителях с отражательными перегородками // *Теорет. основы хим. технологии*. 2020. Т. 54. № 1. С. 97.
21. *Павлушенко И.С., Костин Н.М., Ячкула Б.Н.* Изучение процесса перемешивания. Сообщение 1 и 2 // *Труды ЛТИ им. Ленсовета*. Вып. XLI. Л.: Госхимиздат, 1957. С. 118.
22. *Wu J., Zhu Y., Pullum L.* The Effect of Impeller Pumping and Fluid Rheology on Solids Suspension in a Stirred Vessel // *Can. J. Chem. Eng.* 2001. V. 79. P. 177.
23. *Pianko-Oprych P., Nienow A.W., Barigou M.* Positron emission particle tracking (PEPT) compared to particle image velocimetry (PIV) for studying the flow generated by a pitched-blade turbine in single phase and multiphase systems // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. P. 4955.
24. *Kumaresan T., Joshi J.B.* Effect of impeller design on the flow pattern and mixing in stirred tanks // *Chem. Eng. J.* 2006. V. 115. P. 173.

25. *Seichter P., Pesl L.* Thrust Effect of Axial Impellers // Chemahazin. 2012 XXII, 2, 8-1113.
26. *Story A., Jaworski Z.* Influence of rheological properties of stirred liquids on the axial and tangential forces in a vessel with a PMT impeller // Chem. Eng. Res. Des. 2018. V. 138. P. 398.
27. *Story A., Jaworski Z.* A new model of cavern diameter based on a validated CFD study on stirring of highly shear-thinning fluid // Chem. Pap. 2017. V. 71. № 7. P. 1255.
28. *Fort I., Kysela B., Jirout T.* Flow characteristics of axial high speed impellers // Chem. Proc. Eng. 2010. V. 31. P. 661.
29. *Павлушенко И.С., Демьянова Е.М.* О движении потока жидкости при перемешивании // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 7. С. 1492–1499.
30. *Hruby M., Zaloudik P.* Axial Thrust of Mixers // Chemicky prumysl. 1965. V. 15/40. № 8. P. 469.
31. *Ranade V.V., Joshi J.B.* Flow generated by pitched blade turbines I: Measurements using laser Doppler anemometer // Chem. Eng. Com. 1989. V. 81. № 1. P. 197.
32. *Aubin J., Mavros P., Fletcher D.F., Bertrand J., Xuereb C.* Effect of axial agitator configuration (Up-pumping, down-pumping, reverse rotation) on flow patterns generated in stirred vessels // Trans. IChemE. 2001. V. 79. Part A845.
33. *Павлушенко И.С., Костин Н.М., Ячкула Б.Н.* Изучение процесса перемешивания. Сообщение 1 и 2 // Труды Ленинградского Технологического института имени Ленсовета. Вып. XLI. Л.: Госхимиздат, 1957. С. 118.
34. *Wu J., Pullum L.* Performance Analysis of Axial-Flow Mixing Impellers // AIChE Journal. 2000. V. 46. P. 489.
35. *Fort I., Medek J.* Hydraulic and energetic efficiency of impellers with inclined blades // 6th European Conference on Mixing. Pavia, Italy, 1988.

УДК 621.039.31

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ИЗОТОПОВ КСЕНОНА ПО МНОГОЭТАПНОЙ СХЕМЕ В ОРДИНАРНОМ КАСКАДЕ ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГ

© 2022 г. В. А. Палкин^а, С. С. Лубнин^{а, *}^аФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия*e-mail: stepalubnin@gmail.com

Поступила в редакцию 26.02.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Рассмотрены особенности многоэтапного концентрирования стабильных изотопов ксенона в каскаде с заданным числом газовых центрифуг в ступенях. Проведен вычислительный эксперимент по разделению ксенона в каскаде газовых центрифуг. Использована методика расчета по срезам парциальных потоков ступеней, учитывающая зависимость их коэффициентов разделения от потока питания и коэффициента деления потока. Определены параметры каскада и ступеней, обеспечивающие получение высококонцентрированных изотопов ксенона с разными массовыми числами по девятиэтапной схеме разделения.

Ключевые слова: газовая центрифуга, многокомпонентное разделение, стабильные изотопы, разделительный каскад

DOI: 10.31857/S0040357122050141

ВВЕДЕНИЕ

Стабильные изотопы широко используются в научных исследованиях, медицине, астрономии, лазерной технике, металлургии и других технических приложениях. Поэтому актуальным является решение расчетно-теоретических задач по их эффективному обогащению до высоких концентраций [1, 2]. Особенно это важно для химических элементов, имеющих большое число изотопов с малой распространенностью в природе. К таким элементам относится ксенон с девятью изотопами, среди которых четыре с природным содержанием от доли процента до нескольких процентов. Изотоп ^{124}Xe востребован в медицине в связи с производством из него радионуклидов $^{123}, ^{125}\text{I}$ [3]. Изотоп ^{126}Xe используется в химико-физических исследованиях и при получении радиоизотопа ^{128}Ba [3]. Природная концентрация этих изотопов самая малая и составляет 0.10 и 0.09% соответственно. Другие изотопы ксенона находят применение в спектроскопических исследованиях и характеризуются более высоким содержанием от 1.91% ^{128}Xe до 26.9% ^{132}Xe [3]. В связи с этим возникает задача эффективного концентрирования стабильных изотопов ксенона в каскадах газовых центрифуг.

Для получения высоких концентраций изотопов с наибольшим и наименьшим массовыми числами можно использовать ординарный (трехпоточный) каскад. Если их концентрации малы в исходной изотопной смеси, то обогащение выполняется в несколько этапов. Обогащение изотопов с промежуточными массовыми числами в таком каскаде ограничено предельными значениями, что затрудняет получение высоких концентраций. Данная проблема может быть решена выбором режимов работы ступеней, которые обеспечивают увеличение концентрации промежуточного изотопа на внутренних ступенях каскада, и организацией дополнительного отбора из соответствующей ступени [4, 5]. Аналогичным образом можно одновременно обогащать два промежуточных изотопа в каскаде с двумя дополнительными отборами [6, 7]. При малом содержании целевых изотопов с промежуточными массовыми числами в исходной смеси, концентрация в дополнительных отборах будет невысокой. В совокупности с недостаточной высокой степенью извлечения из сырья применение многопоточного каскада не подходит для получения высококонцентрированных изотопов ксенона.

Другим подходом к разделению многокомпонентной смеси является многоэтапное разделение исходной смеси в системе взаимосвязанных

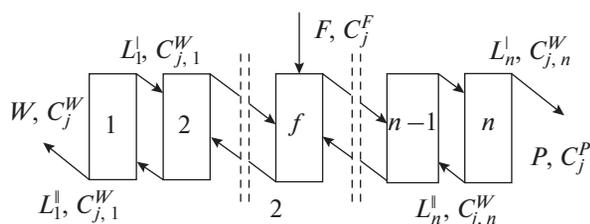


Рис. 1. Схема ординарного каскада: F, P, W – потоки питания, отбора легкой и тяжелой фракции; C_j^F, C_j^P, C_j^W – массовые концентрации j -го изотопа в потоках

питания, отбора легкой и тяжелой фракции; L_i^L, L_i^H – потоки отбора легкой и тяжелой фракции i -й ступени; $C_{j,i}^L, C_{j,i}^H$ – массовые концентрации j -го изотопа в потоках отбора легкой и тяжелой фракции i -й ступени; $1, 2, \dots, n$ – номера ступеней.

каскадов. Рассмотрение разделения четырех- и пятикомпонентных изотопных смесей показало возможность получения высоких концентраций компонентов с промежуточными массовыми числами в системе прямоугольных каскадов [8]. Такая схема получения промежуточных компонентов эффективнее ординарного каскада [9, 10] и получения целевых изотопов в схеме с дополнительными отборами [11]. На практике для получения стабильных изотопов системы каскадов не используются. Обычно, каждый этап проводится в отдельном ординарном каскаде, в отборах легкой или тяжелой фракции которого нарабатывается продукт для следующего этапа.

Настоящая работа посвящена определению эффективной схемы многоэтапной наработки всех стабильных изотопов ксенона с использованием одного ординарного каскада газовых центрифуг. Вычислительный эксперимент был проведен с использованием методики [10], учитывающей зависимость коэффициента разделения модельной газовой центрифуги от коэффициента деления потока и потока питания. В основе метода расчета каскада лежат соотношения для срезов парциальных потоков ступеней [6]. В данной работе рассмотрены особенности многоэтапной схемы концентрирования изотопов ксенона до 98–99%.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Параметры и уравнения ординарного каскада. На рис. 1 приведена схема ординарного каскада с тремя внешними потоками: F – питания, W – отбора тяжелой фракции, P – отбора легкой фракции. Каскад состоит из n ступеней, соединенных по противоточной симметричной схеме. В отборах легкой фракции ступеней и каскада обогаща-

ется самый легкий изотоп ^{124}Xe , в отборах тяжелой фракции ^{136}Xe . Промежуточные изотопы ксенона имеют концентрацию в выходящих потоках в зависимости от принятых параметров ступеней. На схеме обозначены концентрации j -го изотопа в соответствующих внешних потоках – C_j^F, C_j^W, C_j^P . При условии отсутствия потерь внешние параметры удовлетворяют уравнениям баланса вещества и каждого компонента в каскаде

$$F = W + P, \quad FC_j^F = WC_j^W + PC_j^P, \quad j = \overline{1,9}.$$

Аналогичные уравнения справедливы для внутренних параметров каскада, к которым относятся потоки питания, отборов тяжелой и легкой фракций ступеней – L_i, L_i^L, L_i^H и соответствующие концентрации изотопов – $C_{j,i}, C_{j,i}^L, C_{j,i}^H$, $i = \overline{1,n}, j = \overline{1,9}$. Каждая ступень питается потоками отбора легкой и тяжелой фракций соседних ступеней. Ступень f имеет дополнительный внешний поток питания. На основании этого можно также записать уравнения баланса вещества и изотопов для межступенных потоков.

Разделительные характеристики ступеней задаются полными коэффициентами разделения $q_{j,i}$. Изотопы можно пронумеровать в порядке возрастания массового числа. Тогда, принимая в качестве опорного тяжелый изотоп ^{136}Xe , получим связь коэффициентов разделения с концентрациями

$$q_{j,i} = \frac{C_{j,i}^L C_{9,i}^H}{C_{j,i}^H C_{9,i}^L}, \quad j = \overline{1,9}, \quad i = \overline{1,n}.$$

Для газовых центрифуг характерна зависимость коэффициентов разделения от потока питания $l_i = L_i/N_i$ и коэффициента деления потока $\theta_i = L_i^L/L_i$, $i = \overline{1,n}$. Здесь N_i – число газовых центрифуг в i -й ступени. В настоящей работе принимали указанную зависимость для полного коэффициента разделения ^{129}Xe относительно ^{136}Xe в виде

$$q_{4,i} = \exp(a_0 + a_1\theta_i - a_2\theta_i^2 - a_3 \ln l_i),$$

где $a_0 = 1.2, a_1 = 1.2, a_2 = 1.2, a_3 = 0.2$ – константы, выбранные с учетом потока питания газовой центрифуги, мг/с. Эта зависимость характеризуется увеличением коэффициента разделения с уменьшением потока питания газовой центрифуги и приближением коэффициента деления потока к 0.5. Коэффициенты разделения других изотопов относительно ^{136}Xe рассчитывали по формуле

$$q_{j,i} = (q_{4,i})^{\Delta M_{j9}/\Delta M_{49}},$$

где разницы массовых чисел равны $\Delta M_{j9} = M_9 - M_j$, $\Delta M_{49} = M_9 - M_4$.

Внешние и внутренние параметры каскада связаны также граничными условиями

$$W = L_1'', \quad P = L_n', \quad C_j^W = C_{j,1}'', \quad C_j^P = C_{j,n}', \quad j = \overline{1,9}.$$

Покомпонентная сумма концентраций в каждом потоке равна единице. С учетом уравнений баланса, граничных условий и принятых разделительных характеристик общее число независимых параметров каскада равно $2n + 11$.

Расчет параметров ординарного каскада. В расчетах задавали число ступеней n , номер ступени подачи питания каскада f , число газовых центрифуг N_i , $i = \overline{1,n}$, поток питания F и концентрации компонентов в питании C_j^F , $j = \overline{1,9}$. Число оставшихся независимых параметров составляет n переменных. В качестве них целесообразно выбрать коэффициенты σ_i , $i = \overline{1,n}$, представляющие собой отношения коэффициентов обогащения компонентов в отборе тяжелой и легкой фракций ступеней. Эти параметры не зависят от рассматриваемого компонента.

Расчетная схема методики [10] для каскада, схема которого приведена на рис. 1, позволяет определить последовательно все параметры ординарного каскада при заданных коэффициентах разделения ступеней. Вместе с тем, коэффициенты разделения должны удовлетворять принятым зависимостям q_{4i} от l_i и θ_i . В связи с этим необходимо организовать внешнюю итерационную процедуру сшивки задаваемых и рассчитываемых коэффициентов разделения. Для сходимости итерационного процесса в начале каждого следующего расчета задавали новые коэффициенты разделения ступеней как линейную комбинацию заданных и рассчитанных на предыдущей итерации. Расчеты проводили при погрешности итерационной сходимости 10^{-8} для коэффициентов разделения q_{4i} .

На каждом шаге итераций рассчитывали ($j = \overline{1,9}$, $i = \overline{1,n}$):

1. Срезы парциальных потоков

$$\varphi_{j,i} = \sigma_i q_{j,i} / (1 + \sigma_i q_{j,i}).$$

2. Парциальные потоки компонентов $W_j = WC_j^W$ в отборе тяжелой фракции каскада

$$W_j = FC_j^F A_j / B_j,$$

где коэффициенты A_j и B_j равны

$$A_j = 1 + \sum_{k=f+1}^n \prod_{i=k}^n \frac{\varphi_{j,i}}{1 - \varphi_{j,i}}, \quad B_j = 1 + \sum_{k=1}^n \prod_{i=k}^n \frac{\varphi_{j,i}}{1 - \varphi_{j,i}}.$$

3. Внешние параметры каскада

$$P_j = FC_j^F - W_j, \quad W = \sum_{j=1}^9 W_j, \quad P = \sum_{j=1}^9 P_j, \\ C_j^W = W_j / W, \quad C_j^P = P_j / P.$$

4. Транзитные потоки j -го компонента в сечении перед i -й ступенью

$$W_{j,i} = WC_j^W, \quad i \leq f, \quad W_{j,i} = WC_j^W - FC_j^F, \quad i > f.$$

5. Парциальные потоки отбора тяжелой фракции ступеней $L_{j,i}''$, отбора легкой фракции ступеней $L_{j,i}'$ и питания $L_{j,i}$ ($L_{j,0} = 0$) из определения средних и соотношений для транзитных потоков

$$\varphi_{j,i} = L_{j,i}' / L_{j,i}, \quad 1 - \varphi_{j,i} = L_{j,i}'' / L_{j,i}, \\ L_{j,i}'' - L_{j,i-1}' = W_{j,i}.$$

6. Потоки питания, отборов легкой и тяжелой фракций ступеней

$$L_i = \sum_{j=1}^9 L_{j,i}, \quad L_i' = \sum_{j=1}^9 L_{j,i}', \quad L_i'' = \sum_{j=1}^9 L_{j,i}''.$$

7. Концентрации компонентов в потоках

$$C_{j,i} = L_{j,i} / L_i, \quad C_{j,i}' = L_{j,i}' / L_i', \quad C_{j,i}'' = L_{j,i}'' / L_i''.$$

ОСОБЕННОСТИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Рассчитывали несколько вариантов девяти-этапного концентрирования стабильных изотопов ксенона. На рис. 2 представлена схема использования отборов легкой и тяжелой фракций каскада на разных этапах разделения. В каждом варианте рассматривали один ординарный каскад с фиксированным числом ступеней, распределением газовых центрифуг по ступеням и номером ступени подачи питания. Концентрацию изотопов в питании каскада на первом этапе разделения принимали природной, %: ^{124}Xe 0.10, ^{126}Xe 0.09, ^{128}Xe 1.91, ^{129}Xe 26.4, ^{130}Xe 4.1, ^{131}Xe 21.2, ^{132}Xe 26.9, ^{134}Xe 10.4, ^{136}Xe 8.9. Концентрации изотопов в потоке питания каскада на других этапах задавали в зависимости от полученных результатов на предыдущих этапах. Параметры ступеней каскада рассчитывали по срезам парциальных потоков компонентов, которые определяли в зависимости от рассматриваемого варианта и этапа разделения.

Целью каждого этапа являлось разделение смеси на две части с преимущественным попаданием более тяжелых изотопов в отбор тяжелой фракции и легких в отбор легкой фракции. Так, параметры разделения на первом этапе определяли таким образом, чтобы в отбор тяжелой фракции попали изотопы 134 , ^{136}Xe , в отбор легкой

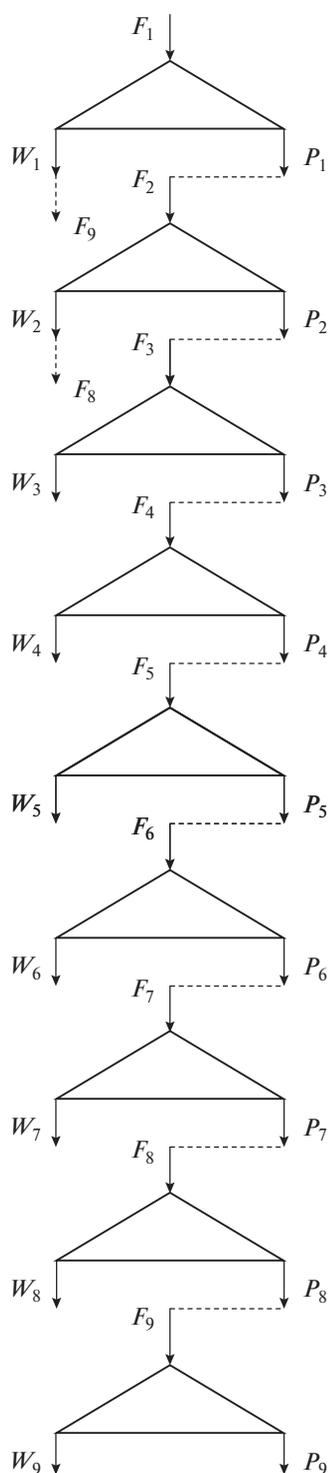


Рис. 2. Схема этапов разделения каскада: F_i , P_i , W_i – потоки питания, отбора легкой и тяжелой фракции i -го этапа разделения.

фракции $^{124-132}\text{Xe}$ с минимальным взаимным перекрытием. На втором этапе отбор легкой фракции первого этапа разделяли на части с преимущественным выделением $^{131, 132}\text{Xe}$ в отбор тяжелой

и $^{124-130}\text{Xe}$ в отбор легкой фракции. Такая схема разделения обусловлена целесообразностью поэтапного обогащения в отборе легкой фракции каскада легких изотопов, имеющих малую природную концентрацию. Расчет следующих этапов проводили с аналогичным разделением получаемых отборов легкой и тяжелой фракций до концентрирования отдельных изотопов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены расчетные концентрации высококонцентрированных изотопов ксенона в выходящих потоках каскадов с суммарным числом газовых центрифуг равным 240. Рассмотрено четыре варианта каскадов. Во всех вариантах концентрированные ^{130}Xe и ^{128}Xe получаются в отборе тяжелой фракции третьего и шестого этапов соответственно. Концентрированный ^{129}Xe отбирается в отвалах четвертого и пятого этапов. Эти два этапа введены для постепенного повышения концентраций $^{124, 126}\text{Xe}$ в отборах легкой фракции. На седьмом этапе концентрируются $^{124, 126}\text{Xe}$ в отборе легкой и тяжелой фракции соответственно, на восьмом аналогично $^{131, 132}\text{Xe}$, на девятом $^{134, 136}\text{Xe}$. Для каждого этапа в рассмотренных вариантах выбирали индивидуальные коэффициенты σ_1 для ступеней с 1-й по f -ю и σ_2 с $(f + 1)$ -й по n -ю.

В первом варианте разделения изотопов каскад имеет число ступеней 80 при подаче питания в 50-ю ступень. Ступени пронумерованы от отвала каскада к отбору. В каскаде два типа ступеней. Число газовых центрифуг равно четырем в ступенях с 21-ю по 60-ю и двум в остальных ступенях. Поток питания каскада на всех этапах разделения ксенона равен 4 мг/с. Наибольшие концентрации имеют изотопы с крайними массовыми числами $^{124, 136}\text{Xe}$: 99.73, 99.90% соответственно. Степень их извлечения по отношению к первоначальной концентрации в природном сырье также высока и составляет более 99.7%. Концентрация 99.79% рассчитывается для ^{134}Xe при соответствующей степени извлечения. Остальные изотопы характеризуются заметно меньшими концентрациями от 88.91% для ^{130}Xe до 96.43% ^{128}Xe . При этом степень извлечения $^{128, 130}\text{Xe}$ наименьшая – 69.9 и 69.3% соответственно.

Эффективность разделения изотопов можно повысить уменьшением потока питания каскада и соответствующим увеличением коэффициентов разделения ступеней. Во втором варианте рассматривали аналогичный каскад, как и в первом варианте, но поток питания задавали равным 3 мг/с на первом, шестом и седьмом этапах и 2 мг/с на остальных. Концентрации всех изотопов увеличились и составили от 95.09% ^{130}Xe до 99.98% ^{136}Xe . Концентрацию более 99% имеют

Таблица 1. Содержание высококонцентрированных изотопов ксенона в выходящих потоках каскада, %

Вариант	^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
1	99.73	95.09	96.43	94.90	88.91	92.12	95.68	99.79	99.90
2	99.89	99.10	97.00	97.02	95.09	96.60	97.02	99.91	99.98
3	99.87	99.82	97.60	97.66	97.24	97.51	98.03	99.97	99.98
4	99.91	99.94	98.51	98.52	98.01	98.13	98.13	99.99	99.99

Таблица 2. Концентрации изотопов ксенона в потоках каскада при числе ступеней 100 и подаче питания в 60-ю ступень (этапы 1–3), %

Изотоп	^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
Этап 1, $F_1 = 3$ мг/с, $\sigma_1 = 0.7$, $\sigma_2 = 0.6159$									
C_j^F	0.10	0.09	1.91	26.4	4.1	21.2	26.9	10.4	8.9
C_j^W	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	3.5×10^{-8}	1.9×10^{-3}	53.88	46.11
C_j^P	0.12	0.11	2.37	32.71	5.08	26.27	33.33	8.6×10^{-4}	3.8×10^{-8}
Этап 2, $F_2 = 2$ мг/с, $\sigma_1 = 0.47$, $\sigma_2 = 0.3943$									
C_j^F	0.12	0.11	2.37	32.71	5.08	26.27	33.33	8.6×10^{-4}	3.8×10^{-8}
C_j^W	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	3.3×10^{-10}	4.1×10^{-5}	0.16	43.94	55.90	1.4×10^{-3}	6.3×10^{-8}
C_j^P	0.31	0.28	5.86	81.04	12.35	0.17	2.2×10^{-4}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
Этап 3, $F_3 = 2$ мг/с, $\sigma_1 = 0.477$, $\sigma_2 = 0.4421$									
C_j^F	0.31	0.28	5.86	81.04	12.35	0.17	2.2×10^{-4}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^W	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	5.4×10^{-6}	0.56	98.01	1.43	1.9×10^{-3}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^P	0.35	0.31	6.63	91.53	1.18	4.0×10^{-5}	4.3×10^{-10}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$

также $^{124}, ^{126}, ^{134}\text{Xe}$: 99.89, 99.10 и 99.91% соответственно. Возросла и степень извлечения, наименьшая составляет 82.5% для ^{130}Xe . Еще лучшие результаты рассчитываются для третьего варианта каскада, в котором он имеет 90 ступеней при подаче питания в 55-ю ступень. В каскаде три типа ступеней. Число газовых центрифуг равно четырем с 26-й по 65-ю ступень, двум с 11-й по 25-ю и с 66-й по 80-ю ступень и одному в остальных ступенях. Потоки питания каскада на всех этапах заданы такие же, как во втором варианте. Расчетная концентрация изотопов $^{124}, ^{126}, ^{134}, ^{136}\text{Xe}$ составляет 99.87, 99.82, 99.98, 99.97% соответственно. Концентрации остальных изотопов находятся в пределах от 97.24% ^{130}Xe до 98.03 ^{132}Xe .

Дальнейшее увеличение числа ступеней при сохранении суммарного числа газовых центрифуг обеспечивает концентрацию изотопов ксенона в пределах от 98 до 99.99%. В четвертом варианте рассматривали каскад с числом ступеней 100 при подаче питания в 60-ю ступень. Число газовых центрифуг равно четырем с 31-й по 70-ю ступень, двум с 21-й по 30-ю и с 71-й по 80-ю ступень и од-

ному в остальных ступенях. В табл. 2–4 приведены результаты расчетов каждого этапа разделения изотопов в этом каскаде. Потоки питания каскада заданы такие же, как в третьем варианте. Концентрации $^{124}, ^{126}, ^{134}, ^{136}\text{Xe}$ в отборах легкой и тяжелой фракций седьмого и девятого этапов равна 99.91, 99.94, 99.99 и 99.99% соответственно. Наименьшую концентрацию среди остальных концентрированных изотопов имеет ^{130}Xe в отборе тяжелой фракции третьего этапа – 98.01%. Степень его извлечения 89.8%. Концентрации $^{128}, ^{129}, ^{131}, ^{132}\text{Xe}$ превышают 98% в отборных потоках легкой и тяжелой фракций шестого, четвертого, пятого и восьмого этапов. Степень их извлечения составляет 97% и более.

Изотопы ксенона концентрируются при характерных зависимостях изменения потока питания L и коэффициента разделения q_4 по ступеням. На рис. 3, 4 приведены соответствующие графики, полученные для первого этапа четвертого варианта каскада. Наибольший поток имеет ступень подачи питания каскада, наименьший концевые ступени. Число газовых центрифуг изменяется по

Таблица 3. Концентрации изотопов ксенона в потоках каскада при числе ступеней 100 и подаче питания в 60-ю ступень (этапы 4–6), %

Изотоп	^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
Этап 4, $F_4 = 3$ мг/с, $\sigma_1 = 0.53$, $\sigma_2 = 0.288$									
C_j^F	0.35	0.31	6.63	91.53	1.18	4.0×10^{-5}	4.3×10^{-10}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^W	$<1 \times 10^{-12}$	8.9×10^{-9}	7.0×10^{-2}	98.55	1.38	4.7×10^{-5}	5.1×10^{-10}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^P	2.45	2.20	46.27	49.08	8.2×10^{-4}	4.2×10^{-11}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
Этап 5, $F_5 = 2$ мг/с, $\sigma_1 = 0.46$, $\sigma_2 = 0.3396$									
C_j^F	2.45	2.20	46.27	49.08	8.2×10^{-4}	4.2×10^{-11}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^W	$<1 \times 10^{-12}$	2.3×10^{-8}	2.00	98.00	1.7×10^{-3}	5.7×10^{-11}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^P	4.83	4.35	89.47	1.35	6.9×10^{-8}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
Этап 6, $F_6 = 3$ мг/с, $\sigma_1 = 0.54$, $\sigma_2 = 0.158$									
C_j^F	4.83	4.35	89.47	1.35	6.9×10^{-8}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^W	3.4×10^{-8}	4.2×10^{-3}	98.51	1.49	7.6×10^{-8}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^P	52.65	47.34	9.6×10^{-3}	2.3×10^{-8}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$

Таблица 4. Концентрации изотопов ксенона в потоках каскада при числе ступеней 100 и подаче питания в 60-ю ступень (этапы 7–9), %

Изотоп	^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
Этап 7, $F_7 = 3$ мг/с, $\sigma_1 = 0.45$, $\sigma_2 = 0.217$									
C_j^F	52.65	47.34	9.6×10^{-3}	2.3×10^{-8}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^W	3.6×10^{-2}	99.94	2.0×10^{-2}	4.8×10^{-8}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$
C_j^P	99.91	8.6×10^{-2}	1.8×10^{-10}	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$				
Этап 8, $F_8 = 2$ мг/с, $\sigma_1 = 0.65$, $\sigma_2 = 0.5151$									
C_j^F	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	3.3×10^{-10}	4.1×10^{-5}	0.16	43.94	55.90	1.4×10^{-3}	6.3×10^{-8}
C_j^W	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	2.6×10^{-6}	1.87	98.13	2.6×10^{-3}	1.1×10^{-7}
C_j^P	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	7.5×10^{-10}	9.4×10^{-5}	0.36	98.13	1.51	4.5×10^{-10}	$<1 \times 10^{-12}$
Этап 9, $F_9 = 2$ мг/с, $\sigma_1 = 0.85$, $\sigma_2 = 0.7974$									
C_j^F	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	3.5×10^{-8}	1.9×10^{-3}	53.88	46.11
C_j^W	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	1.4×10^{-2}	99.99
C_j^P	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	$<1 \times 10^{-12}$	6.5×10^{-8}	3.5×10^{-3}	99.99	1.1×10^{-2}

каскаду ступенчато с наибольшими значениями в середине каскада. В результате минимальный поток питания газовой центрифуги имеют первая и последняя ступени, максимальный рассчитывается в ступени подачи питания. Это определяет

зависимость коэффициентов разделения от номера ступени. Для конечных ступеней коэффициенты разделения наибольшие, для ступени в точке питания наименьшие. Для первого этапа разделения средний по ступеням поток питания

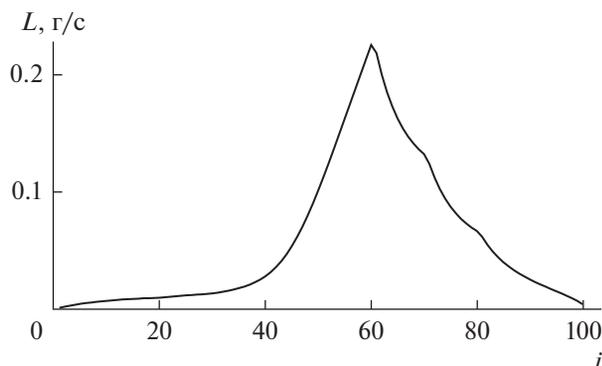


Рис. 3. Распределение потоков питания L по ступеням каскада.

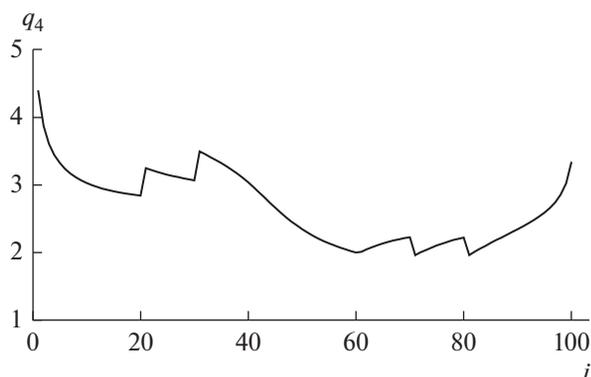


Рис. 4. Распределение коэффициентов разделения q_4 по ступеням каскада.

равен 58.2 мг/с, коэффициент разделения q_4 – 2.66. Разброс параметра q_4 составляет от 2.00 на 60-й ступени до 4.4 на 1-й.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод позволяет эффективно концентрировать изотопы ксенона с разными атомными массами в каскаде с заданным числом газовых центрифуг в ступенях. Это достигается в длинных каскадах, при выборе индивидуального отношения коэффициентов обогащения ступеней, большом числе типов ступеней и малых потоках питания каскада.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- C_j^F массовая концентрация j -го изотопа в потоке внешнего питания
- C_j^P массовая концентрация j -го изотопа в потоке отбора легкой фракции каскада

- C_j^W массовая концентрация j -го изотопа в потоке отбора тяжелой фракции каскада
- $C_{j,i}$ массовая концентрация j -го изотопа в потоке питания i -й ступени
- $C'_{j,i}$ массовая концентрация j -го изотопа в потоке отбора легкой фракции i -й ступени
- $C''_{j,i}$ массовая концентрация j -го изотопа в потоке отбора тяжелой фракции i -й ступени
- F поток питания каскада, г/с
- L_i поток питания i -й ступени, г/с
- L'_i поток отбора легкой фракции i -й ступени, г/с
- $L'_{j,i}$ парциальный поток j -го изотопа в отборе легкой фракции i -й ступени, г/с
- L''_i поток отбора тяжелой фракции i -й ступени, г/с
- $L''_{j,i}$ парциальный поток j -го изотопа в отборе тяжелой фракции i -й ступени, г/с
- l_i поток питания газовой центрифуги i -й ступени, мг/с
- M_j массовое число j -го изотопа
- n число ступеней каскада
- N_i число газовых центрифуг i -й ступени
- P поток отбора легкой фракции каскада, г/с
- P_j парциальный поток j -го изотопа в отборе легкой фракции каскада, г/с
- $q_{j,i}$ полный коэффициент разделения j -го изотопа i -й ступени
- W поток отбора тяжелой фракции каскада, г/с
- W_j парциальный поток j -го изотопа в отборе тяжелой фракции каскада, г/с
- $W_{j,i}$ транзитный поток j -го изотопа в сечении перед i -й ступенью, г/с
- θ_i коэффициент деления потока i -й ступени; отношение коэффициентов обогащения изотопов по отборам тяжелой и легкой фракции i -й ступени
- σ_i отношение коэффициентов обогащения изотопов по отборам тяжелой и легкой фракции i -й ступени
- σ_1, σ_2 отношение коэффициентов обогащения изотопов по отборам тяжелой и легкой фракции для ступеней каскада с 1-й по f -ю и σ_2 с $(f+1)$ -й по n -ю
- $\Phi_{j,i}$ срез парциального потока j -го изотопа i -й ступени

ИНДЕКСЫ

- i номер ступени каскада ($i = \overline{1, n}$)
- j номер изотопа ($j = \overline{1, 9}$)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Orlov A.A., Ushakov A.A., Sovach V.P.* Separation of nickel isotopes during the filling of a cascade of centrifuges with different numbers of stages // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 2. P. 193. [*Орлов А.А., Ушаков А.А., Совач В.П.* Разделение изотопов никеля в процессе заполнения каскада газовых центрифуг с различным количеством ступеней // *Теор. основы хим. технологии.* 2019. Т. 53. № 2. С. 146.]
2. *Orlov A.A., Ushakov A.A., Sovach V.P.* Change of external flows of a separating cascade to shorten the duration of a transient process // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 126. № 5. P. 294. [*Орлов А.А., Ушаков А.А., Совач В.П.* Изменение внешних потоков разделительного каскада для сокращения продолжительности переходного процесса // *Теор. основы хим. технологии.* 2019. Т. 126. № 5. С. 260.]
3. *Изотопы: свойства, получение, применение.* В 2 т. Т. 2 / Под ред. Баранова В.Ю. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
4. *Smirnov A. Yu., Sulaberidze G.A., Borisevich V.D.* Influence of Feed Flow Profile of Cascade Stages on the Mass Transfer of Intermediate Components // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. № 6. P. 888. [*Смирнов А.Ю., Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д.* Влияние профиля потока питания ступеней каскада на массоперенос промежуточных компонентов // *Теор. основы хим. технологии.* 2010. Т. 44. № 6. С. 672.]
5. *Zeng S., Jiang D.J., Zhang Y.N.* Enhancing the performance of Q-cascade for separating intermediate components // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2016. V. 751. 012004.
6. *Palkin V.A.* Multistream Cascades for Separation of Multicomponent Isotopic Mixtures // *Atomic Energy.* 2015. V. 119. № 2. P. 125. [*Палкин В.А.* Многопоточные каскады для разделения многокомпонентных изотопных смесей // *Атомная энергия.* 2015. Т. 119. № 2. С. 101.]
7. *Fomin D.N., Smirnov A. Yu., Sulaberidze G.A., Mustafin A.R.* Cascades with Flow Expansion for Simultaneous Concentration of Intermediate Components // *Atomic Energy.* 2019. V. 126. № 5. P. 300. [*Фомин Д.Н., Смирнов А.Ю., Сулаберидзе Г.А., Мустафин А.Р.* Каскады с расширением потока для одновременного концентрирования промежуточных компонентов // *Атомная энергия.* 2019. Т. 126. № 5. С. 264.]
8. *Azizov T.E., Smirnov A. Yu., Sulaberidze G.A., Mustafin A.R.* Optimization of a system of square cascades for efficient concentration of intermediate isotopes // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1696. 012010.
9. *Shmelev A.N., Smirnov A. Yu., Bonarev A.K., Borisevich V.D., Kulikov G.G., Sulaberidze G.A.* Isotopically modified molybdenum for safe nuclear power // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 6. P. 1049. [*Шмелев А.Н., Смирнов А.Ю., Бонарев А.К., Борисевич В.Д., Куликов Г.Г., Сулаберидзе Г.А.* Изотопомодифицированный молибден для безопасной ядерной энергетики // *Теор. основы хим. технологии.* 2016. Т. 50. № 6. С. 663.]
10. *Palkin V.A.* Obtaining Isotopically Modified Molybdenum in Ordinary and Double Cascades of Gas Centrifuges // *J. Eng. Phys. Termoph.* 2021. V. 94. № 4. P. 829. [*Палкин В.А.* Получение изотопомодифицированного молибдена в обычных и двойных каскадах газовых центрифуг // *Инж.-физич. журн.* 2021. Т. 94. № 4. С. 855.]
11. *Azizov T.E., Smirnov A. Yu., Sulaberidze G.A.* Comparison of the efficiency of square cascades with an additional product flow and double cascades to concentrate intermediate isotopes // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2022. V. 2147. 012006.