

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 55, номер 1, 2021

---

---

Ректификация воды как метод разделения изотопов водорода и кислорода:  
состояние и перспективы

*Э. П. Магомедбеков, И. Л. Растунова, Н. Н. Кулов* 3

Влияние гидродинамических условий в микрореакторе со сталкивающимися  
струями на формирование наночастиц на основе сложных оксидов

*Р. Ш. Абиев, О. В. Проскурина, М. О. Еникеева, В. В. Гусаров* 16

Термогидродинамические процессы при распылительной сушке в условиях  
конвективно-радиационного энергоподвода

*П. В. Акулч, Д. С. Слижук* 34

Анализ и моделирование движения частиц вблизи погруженной в кипящий слой  
поверхности теплообмена

*О. Ю. Милованов, Р. Л. Исьемин, Д. В. Климов, В. С. Кох-Татаренко, О. М. Ларина* 46

Сравнение способов управления теплообменным аппаратом

*Л. Г. Тугашова, А. В. Затонский* 58

Компьютеризированная система принятия решений по оптимальному управлению  
энергоресурсоэффективностью химико-энерготехнологической системы переработки  
отходов апатит-нефелиновых руд

*В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, М. И. Дли, А. С. Федулов, А. И. Шинкевич* 67

Алгоритмизация проектного расчета конвективно-радиационной сушки  
лакокрасочных покрытий

*Б. Б. Богомолов, В. В. Меньшиков, В. С. Болдырев, Ю. М. Аверина, А. М. Зубарев* 76

Теоретические и практические основы регенерации и утилизации мембранным  
и безмембранным электролизом сернокислых растворов травления меди, применяемых  
в производстве печатных плат

*Д. Ю. Тураев, В. А. Колесников, А. Н. Попов* 87

Математическое моделирование и оптимизация процесса гидроочистки дизельного топлива

*Н. А. Самойлов* 99

Экстракция молочной кислоты с использованием системы  
полиэтиленгликоль–сульфат натрия–вода

*И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин* 110

Синтез и вспенивание фосфатных стекломатриц для комплексных микроудобрений

*Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко* 116

Исследование состава осадка, выпадающего из растворов для синтеза катодных  
материалов, содержащих марганец и лимонную кислоту

*К. В. Нефедова, В. Д. Журавлев, Ш. М. Халиуллин, А. П. Тютюнник, Л. Ю. Булдакова* 126

---

---



УДК 621.039.3;66.01

## РЕКТИФИКАЦИЯ ВОДЫ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2021 г. Э. П. Магомедбеков<sup>а, \*</sup>, И. Л. Растунова<sup>а</sup>, Н. Н. Кулов<sup>б</sup>

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

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

\*e-mail: eldar@muctr.ru

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Ректификация воды под вакуумом является одним из наиболее экологически чистых и безопасных способов разделения изотопов водорода и кислорода. В статье представлен обзор литературных данных, описывающих современное состояние работ в области совершенствования процесса. Представлен анализ характеристик контактных устройств, используемых в процессе ректификации, и показаны способы повышения их эффективности. Представлены данные о новых разработках, направленных на оценку эффективности использования солевой ректификации воды для изотопного разделения. Рассмотрены аспекты практического применения ректификации воды для концентрирования тяжелых изотопов водорода и кислорода, а также для получения воды с пониженным содержанием дейтерия.

**Ключевые слова:** ректификация воды, изотопы водорода, изотопы кислорода, тяжелая вода, дейтерий, тритий, разделение изотопов, коэффициент разделения, солевая ректификация

**DOI:** 10.31857/S0040357121010097

### ВВЕДЕНИЕ

Методы ректификации, основанные на фазовом равновесии, находят широкое применение для разделения стабильных изотопов водорода, кислорода, углерода и азота. Несмотря на высокие значения коэффициента разделения, характерные для данных процессов, эти методы обладают целым рядом неоспоримых достоинств, таких как хорошо проработанная теоретическая основа, простота технологической реализации процесса, широкий диапазон возможностей масштабирования производства и ряд других [1].

В табл. 1 представлены сравнительные характеристики однократного разделительного эффекта при разделении изотопов водорода и кислорода методом ректификации.

Разработка технологии и создание установок для разделения изотопов водорода методом ректификации начались в 40-е гг. XX в. применительно к решению стратегической задачи получения тяжелой воды ( $D_2O$ ). Как видно из табл. 1, в качестве рабочих веществ при этом использовались водород, вода и аммиак. Несмотря на значительно более низкие значения коэффициента разделения, процессы ректификации оказываются во много раз экономичнее с точки зрения затрат энергии, вследствие чего они нашли доста-

точно широкое применение для разделения изотопов водорода [1–4].

Среди всех возможных ректификационных методов разделения изотопов водорода низкотемпературная ректификация водорода является наиболее привлекательной с термодинамической точки зрения вследствие аномально высокого коэффициента разделения [1–4]. Реализация процесса осложняется как его проведением при низких температурах (при 0.01 МПа температура кипения жидкого водорода нормального, *ortho*- и *para*-состава равна: для молекул  $H_2$  – 20.39 К; HD – 22.14 К;  $D_2$  – 23.67 К; HT – 22.92 К; DT – 24.38 К;  $T_2$  – 25.04 К), так и необходимостью осуществления каталитической реакции гомомолекулярного изотопного обмена. Кроме того, необходима предварительная глубокая очистка водорода от кислорода (до уровня  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  об. д.) во избежание образования в аппарате-разделителе взрывоопасной смеси [1–6]. Впервые в промышленном масштабе процесс был реализован в СССР, где стал основным способом производства тяжелой воды из природного сырья [2, 6]. Подобные установки получения тяжелой воды в XX в. работали в Индии, Франции и ФРГ [2–4]. Следует отметить, что низкотемпературная ректификация водорода является единственным методом, реа-

**Таблица 1.** Изотопный эффект при разделении изотопов водорода и кислорода методом ректификации [1]

Изотопная система	Рабочее вещество	T, К	$\alpha$
H–D	водород	23	1.47
	аммиак	253	1.036
	вода	333	1.047
$^{16}\text{O}$ – $^{18}\text{O}$	монооксид азота-14	120	1.037
	кислород	90	1.0047
	вода	333	1.0063

лизованным в промышленном масштабе для получения высококонцентрированного трития [2, 6, 7].

Использование в качестве рабочего вещества аммиака, несмотря на значительно более низкие значения коэффициента разделения, является перспективным за счет больших масштабов его производства, что позволяет осуществлять выделение дейтерия транзитным методом. Наиболее масштабное производство тяжелой воды методом ректификации аммиака было также осуществлено в СССР в 1955–1962 гг., однако вследствие существенных затрат энергии и малой эффективности эксплуатировавшихся тарельчатых контактных устройств в дальнейшем его использовали только на стадии конечного концентрирования [2, 8].

Рабочие системы, используемые для концентрирования кислорода-18 путем ректификации, характеризуются значительно более низкими значениями однократного разделительного эффекта (см. табл. 1). Исключением является криогенная ректификация монооксида азота, обладающая аномально высоким значением коэффициента разделения по сравнению с ректификацией воды и молекулярного кислорода. Поэтому, несмотря на отсутствие надежных источников чистого NO, разделительные установки были построены в СССР и Румынии [1, 9, 10]. Высокие значения изотопного эффекта при ректификации оксида азота связаны с димеризацией оксида азота(II) в жидкой фазе (~25% N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), и, таким образом, имеет место химобменная ректификация. К числу недостатков данной системы относятся необходимость использования катализатора для осуществления реакции гомомолекулярного изотопного обмена NO с целью получения продукта с высоким содержанием  $^{18}\text{O}$ , повышенная стоимость рабочего вещества, а также его большая коррозионная активность, взрывоопасность и токсичность [1].

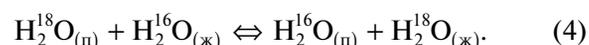
Криогенная ректификация молекулярного кислорода, несмотря на значительно более низкие значения коэффициента разделения, является достаточно простым и эффективным способом разделения изотопов кислорода. К недостаткам метода можно отнести отсутствие самопроизвольного про-

текания реакции гомомолекулярного изотопного обмена кислорода, что затрудняет получение высококонцентрированного  $^{18}\text{O}$ , а также сложность специального криогенного оборудования и взрывоопасность производства. Данный разделительный процесс наиболее выгодно комбинировать с работой воздухоразделительных установок с целью экономии затрат на сырье и поддержание криогенных температур [1, 11–13].

Наиболее экологически чистым и безопасным способом разделения изотопов как водорода, так и кислорода является ректификация воды. Несмотря на малые значения коэффициента разделения (см. табл. 1), ректификация воды стала одним из первых методов получения тяжелой воды в промышленном масштабе. Так, в США в 1943–1945 гг. работали три однотипные установки, каждая из которых включала в себя восьмиступенчатый ректификационный каскад начального концентрирования для повышения концентрации дейтерия от природного уровня до 90%, а также установку конечного концентрирования до 99.8% электролитическим методом [2–4]. В дальнейшем метод ректификации применялся на стадии конечного концентрирования тяжелой воды, для депротизации теплоносителя и замедлителя тяжеловодных реакторных установок [1, 2, 5, 14]. В настоящее время ректификация воды является основным способом получения тяжелоокислородной воды и воды с пониженным содержанием дейтерия [10, 15, 16].

#### ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ

Ректификация воды является самым отработанным способом разделения изотопов водорода. Вследствие близости к единице значений коэффициентов разделения (см. табл. 1), извлечение при однократном разделительном эффекте мало, что требует переработки больших потоков и большого числа теоретических ступеней разделения. Реакции изотопного обмена водорода и кислорода при ректификации воды описываются следующими уравнениями:



Для данных реакций, исходя из представлений о разделении бинарных смесей, значения коэффициентов разделения в системе пар–вода могут быть рассчитаны как отношение парциальных давлений ( $P^0$ ) изотопных модификаций молекул воды, а также с помощью эмпирических уравне-

ний, справедливых в диапазоне температур  $T = 273\text{--}400\text{ K}$  [1, 2, 17]:

$$\ln \alpha_{\text{H-D}} = \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{HDO}}^0} = \frac{26398.8}{T^2} - \frac{89.6065}{T} + 0.075802, \quad (5)$$

$$\ln(\alpha_{\text{H-T}}^2) = \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{T}_2\text{O}}^0} = \frac{68702.3}{T^2} - \frac{244.687}{T} + 0.224388, \quad (6)$$

$$\ln \alpha_{\text{D-T}} = \ln \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^0}{P_{\text{DTO}}^0} = \frac{9918.5}{T^2} - \frac{40.68}{T} + 0.0426, \quad (7)$$

$$\ln \alpha_{^{16}\text{O-}^{18}\text{O}} = \frac{1037}{T^2} - \frac{0.4156}{T} - 0.00207. \quad (8)$$

С учетом снижения коэффициента разделения с ростом температуры (рис. 1) процесс проводят под вакуумом, при этом оптимальным считается давление на уровне 0.02–0.03 МПа, что соответствует температуре 333–343 К [1, 2, 4].

Следует также отметить, что поскольку в воде в общем случае могут присутствовать три изотопа водорода (H, D, T) и кислорода ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ), то в общем случае разделению будут подвергаться молекулярные смеси, содержащие все возможные изотопные формы воды. В работах [18–20] изложен алгоритм расчета профиля концентрации нецелевого тяжелого изотопа при разделении трехкомпонентной смеси в установке ректификации воды “закрытого” типа с режимом отбора продукта. Алгоритм основан на принципах общей теории тонкого разделения смесей в области малых концентраций тяжелого компонента. Суть его сводится к расчету параметров процесса разделения бинарной смеси, содержащей легкий и целевой тяжелый изотоп одного из химических элементов, в результате которого определяют величины потоков, мольного отношения потоков  $\lambda$  и число теоретических ступеней разделения  $N$  в концентрирующей и исчерпывающей частях колонны. После этого, рассматривая бинарную смесь, содержащую легкий и нецелевой тяжелый изотоп второго химического элемента, с использованием рассчитанных значений потоков и числа теоретических ступеней разделения в концентрирующей части, методом последовательных итераций находят величину относительного отбора по нецелевому компоненту, соответствующему значению  $\lambda$ , найденному для целевого компонента. Далее рассчитывается значение  $N$ , необходимое для достижения значения концентрации нецелевого тяжелого изотопа в потоке отбора продукта, после чего из уравнений рабочих линий определяются концентрации компонента в потоке пара в сечении точки ввода пи-

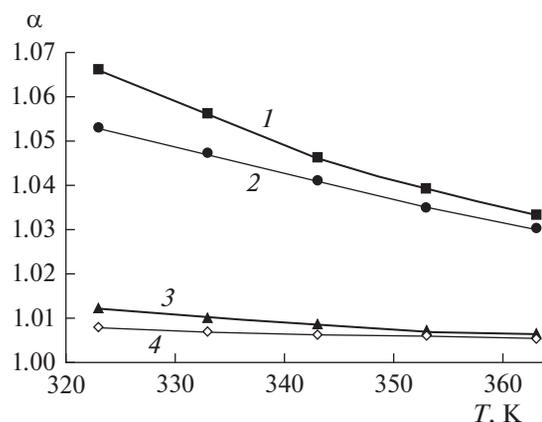


Рис. 1. Зависимость коэффициента разделения при ректификации воды от температуры: 1 –  $\alpha_{\text{H-T}}$ ; 2 –  $\alpha_{\text{H-D}}$ ; 3 –  $\alpha_{\text{D-T}}$ ; 4 –  $\alpha_{^{16}\text{O-}^{18}\text{O}}$ .

тания и в отвале. Затем определяют соответственно значения степени разделения и  $N$  в исчерпывающей части колонны. Расчет числа теоретических ступеней разделения проводится методом “от ступени к ступени”.

По результатам моделирования процесса авторы делают вывод об отличии профиля концентраций по высоте колонны для тяжелых изотопов целевого и нецелевого компонента при одновременном разделении трехизотопных смесей [18–20].

На рис. 2 представлен профиль концентраций дейтерия и кислорода-18 для модельной задачи при следующих значениях концентрации дейтерия: в питающем потоке 0.01, в концентрате 0.0125 и в отвале 0.07. При этом концентрация кислорода-18 в потоке питания равна 0.001966, а среднее давление в колонне составляет 0.03 МПа [18].

Нетрудно убедиться, что для дейтерия, являющегося целевым изотопом, наблюдается монотонное изменение концентрации по мере удаления от точки питания с достижением балансовых значений в верхнем и нижнем сечениях колонны. При этом для кислорода-18 (линия  $^{18}\text{O}_{\text{расч}}$ ) монотонный характер нарушается на некотором удалении от точки питания (начало расчета) и далее его концентрация, достигнув балансовых значений, перестает изменяться. Таким образом, часть ступеней как в концентрирующей, так и в исчерпывающей частях не участвует в процессе разделения. Линия  $^{18}\text{O}_{\text{прогноз}}$ , полученная при расчете от верха колонны без учета смешения концентраций, показывает, что в данном случае концентрирующая часть колонны не будет работать на разделение изотопов кислорода, а все возможное разделение по  $^{18}\text{O}$  будет обеспечиваться исчерпывающей частью [18]. Таким образом, различный характер изменения концентраций в колонне и происходящее вследствие этого смешение изо-

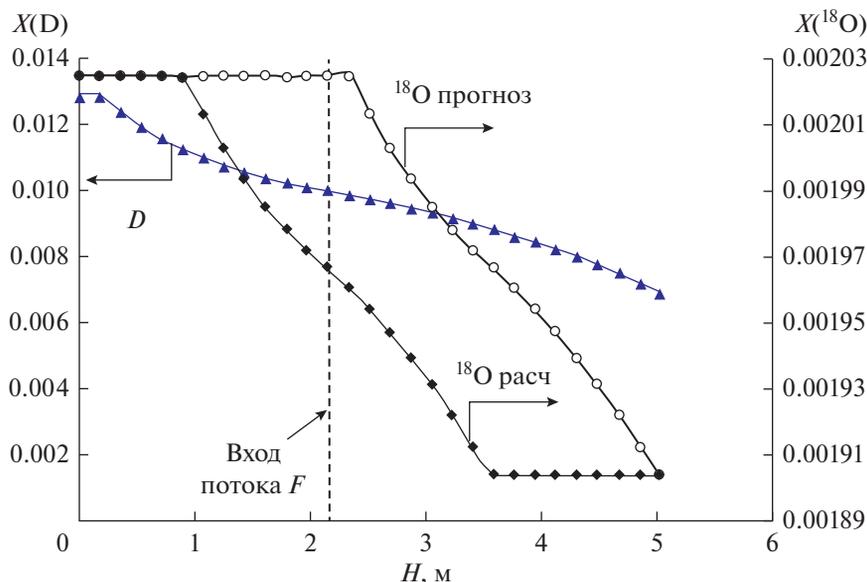


Рис. 2. Профили концентраций дейтерия и кислорода-18 по высоте колонны [18].

топных концентраций нецелевого компонента в точке ввода питания следует учитывать при расчете разделительных установок.

**Массообменные характеристики противоточного разделения изотопов методом ректификации воды.** Изотопный обмен методом ректификации воды характеризуется близкими к единице значениями коэффициента разделения, вследствие чего для обеспечения высокой степени разделения необходимо многократное умножение разделительного эффекта, требующее большого числа теоретических ступеней разделения в противоточных колоннах. Для обеспечения эффективного массопереноса между паром и жидкостью требуется создание развитой поверхности контакта фаз, что реализуется с помощью контактных устройств различного типа.

Для осуществления процесса ректификации воды находят применение колонны с тарельчатыми и насадочными контактными устройствами.

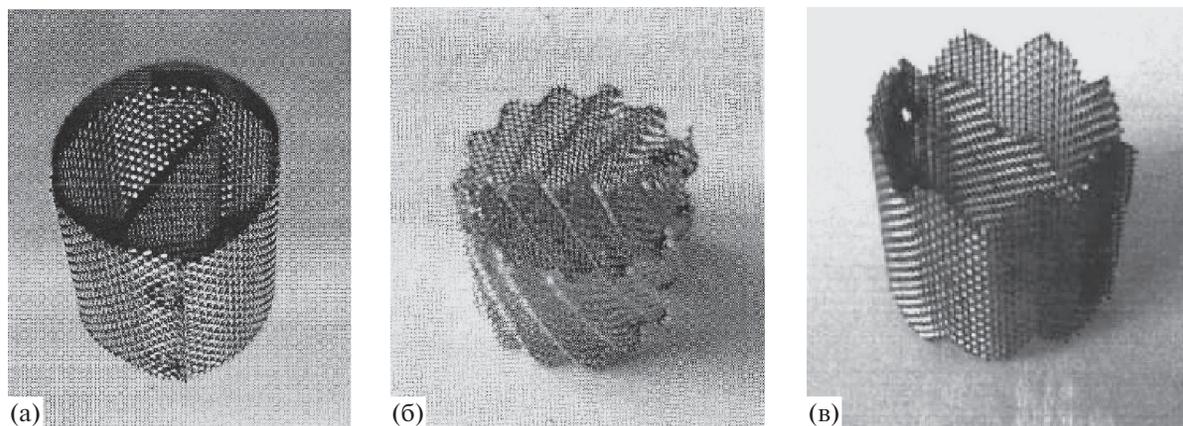
**Тарельчатые контактные устройства,** характеризующиеся высокой пропускной способностью, используются в крупнотоннажном производстве в различных отраслях промышленности. Для разделения изотопов водорода колонны с колпачковыми тарелками использовались при создании каскадов ректификационных колонн с диаметром от 0.25 до 4.6 м для получения тяжелой воды из природного сырья в США [2, 4]. В настоящее время в России такие контактные устройства работают в колоннах диаметром от 0.25 до 0.7 м каскада депротизации тяжеловодного реактора ЛФ-2 на Производственном объединении «Маяк», при этом высота, эквивалентная теоретиче-

ской ступени разделения (ВЭТС), для этих колонн составляет  $50 \pm 5$  см [14].

Кроме высоких значений ВЭТС, к недостаткам тарельчатых контактных устройств следует также отнести высокое гидравлическое сопротивление, приводящее к значительному градиенту температур по высоте колонны и, как следствие, снижению эффективности разделения в направлении от верха к низу колонны.

**Насадочные контактные устройства** также широко используются для разделения изотопов при ректификации. Их отличительной особенностью является непрерывный характер изменения состава разделяющихся смесей по высоте колонны за счет равномерного распределения элементов насадки в ее объеме. Различают регулярные насадки, образующие геометрически правильные каналы для прохода пара, и нерегулярные (насыпные), когда элементы насадки, располагаясь в слое стохастически, образуют извилистые каналы неправильной формы. В колоннах большой высоты слой насадки рекомендуется делить на несколько частей, устанавливая соответствующее число опорных решеток и распределителей орошения. Рекомендованная высота сплошного слоя насадки не должна превышать 2.5–3 диаметров колонны [1, 2, 21].

**Нерегулярные насадки** представляют собой элементы различной конфигурации, которые характеризуются большими значениями удельной поверхности и удерживающей способности жидкости. Обычно их подразделяют на промышленные (с размером элемента более 10 мм), предназначенные для переработки больших потоков



**Рис. 3.** Нерегулярные насадки из нержавеющей сетки [23, 24]: (а) — кольцо с вертикальной перегородкой Диксона; (б) — насадка из гофрированной нержавеющей сетки с перегородкой и двумя зубчатыми краями, (в) — насадка из гофрированной нержавеющей сетки с перегородкой и одним зубчатым краем.

(до  $100 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ ), и мелкие высокоэффективные насадки с размером элемента обычно не более 5–6 мм [1, 2, 21–28]. Кроме традиционных кольцевых и седлообразных промышленных насадок и мелкой спирально-призматической насадки Левина, для осуществления процессов разделения используют такие насадки, как кольца ГИАП [25], насадка “Инжехим” [28], а также насадки типа колец Диксона из гофрированной нержавеющей сетки [23, 24].

Сравнение параметров промышленных насадок затруднено вследствие того, что, в зависимости от задачи разделения, одни и те же насадки могут изготавливаться с использованием различных материалов (различные виды металла, керамика, фарфор, полимерные материалы и др.) при варьировании размерного ряда в широком диапазоне. Сведения о характеристиках промышленных нерегулярных насадок из различных материалов приведены в работе [2].

Попытка обобщения сведений о массообменных и гидравлических характеристиках различных насадок была предпринята в работе [21], однако приведенные данные без указания наименования, размера и материала насадок являются малоинформативными. Кроме того, учитывая специфику изотопного разделения, вопрос о возможности переноса данных, полученных с использованием других смесей, является весьма спорным.

В патентах [23, 24] приведены результаты сравнения крупных насадок из нержавеющей гофрированной сетки с перегородкой (рис. 3) с насадкой Диксона (рис. 3а), изготовленной из плоской сетки с близкими характеристиками — толщина проволоки 0.26 мм, просвет 0.26 мм. Размер элемента насадки для всех образцов составлял  $15 \times 15$  мм. Испытания, проведенные в процессе ректификации воды при  $P = 0.1$  МПа, показали, что величина

предельной пропускной способности для всех трех образцов одинакова и составляет  $18000 \text{ кг}/(\text{ч м}^2)$ , а при плотности орошения, равной 80% от предельной, в колоннах диаметрами 120, 200 и 300 мм значения ВЭТС составили: для насадки Диксона — 16, 20 и 28 см соответственно; для насадки из гофрированной сетки с одним зубчатым краем (рис. 3в) — 14, 16 и 20 см; а для насадки из гофрированной сетки с двумя зубчатыми краями (рис. 3б) — 12, 13 и 15 см [23, 24].

Применительно к процессу ректификации воды наибольшее использование находят насадки из нержавеющей стали, причем наиболее популярной является спирально-призматическая насадка (СПН). Данные об испытаниях мелкой высокоэффективной СПН в процессе ректификации воды относятся к разделению изотопов как водорода, так и кислорода [29–32].

В ряде работ отмечается значительное влияние способа предварительной подготовки насадки и способа заполнения и пуска колонны на эффективность массообмена [29–31]. В работе [29] показано, что в сопоставимых условиях для СПН из нержавеющей стали с размером элемента 2 мм при простой отмывке от масла с использованием поверхностно-активных веществ было получено значение ВЭТС, равное 6 см, в то время как ее последующее травление в разбавленном растворе смеси азотной и соляной кислот привело к снижению ВЭТС в 3 раза. Влияние способа заполнения колонны насадкой было исследовано в работе [31]. По данным работ [31, 32], наиболее предпочтительным является запуск заполненной мелкой нерегулируемой насадкой колонны в барботажном режиме с последующим постепенным переводом ее в пленочный режим или при предварительном затоплении насадки с последующим непрерывным ее орошением до окончания пускового периода.

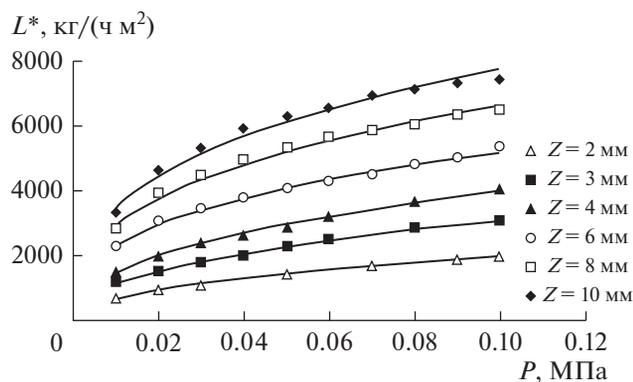


Рис. 4. Зависимость предельной пропускной способности СПН от давления в колонне диаметром 120 мм.

Наиболее полное исследование гидравлических и массообменных характеристик СПН из нержавеющей стали с размером элемента от 2 до 10 мм в колоннах диаметром 60 и 120 мм представлено в работе [32]. На рис. 4 приведена построенная на основании данных этой работы зависимость предельной пропускной способности  $L^*$  от давления в диапазоне 0.01–0.1 МПа. Показано, что для всех образцов увеличение давления в 10 раз приводит к росту пропускной способности колонны примерно в 2.5 раза, однако изменение диаметра колонны в 2 раза не приводит к изменению  $L^*$ .

Определение ВЭТС проводилось при давлении 0.02 МПа и потоке жидкости, равном  $0.8L^*$  в безотборном режиме. В работе показано, что в колонне диаметром 120 мм при увеличении размера элемента насадки от 2 до 10 мм значение ВЭТС возрастает более чем в 7 раз (с 1.9 до 14.2 мм). При этом авторы отмечают совпадение с высокой точностью ВЭТС, полученных для систем Н–D и  $^{16}\text{O}$ – $^{18}\text{O}$  [32]. Также в работе показана слабая зависимость ВЭТС от диаметра колонны – примерно в 1.1 раза при увеличении диаметра колонны с 60 до 120 мм, что, по мнению авторов, связано с

использованием оптимальных способов обработки и загрузки насадки, а также режима пуска колонны.

Безусловный интерес представляют результаты исследования влияния диаметра колонны на эффективность разделения, полученные для СПН  $3 \times 3 \times 0.2$  мм при давлении 0.02 МПа и плотности орошения  $830 \text{ кг}/(\text{ч м}^2)$  [31]. Заполнение колонн проводилось небольшими порциями с выравниванием и трамбовкой, а запуск осуществлялся в барботажном режиме с последующим медленным переводом в пленочный.

Данные по сравнению характеристик разделения при ректификации в традиционном пленочном и затопленном режимах представлены в работе [30] для СПН  $2 \times 2 \times 0.2$  мм и  $3.5 \times 3.5 \times 0.22$  мм при давлении  $P = 0.1$  МПа и различных плотностях орошения  $L_{\text{уд}}$  в колонне диаметром 40 мм и высотой 870 мм (табл. 2).

Следует отметить, что данные, полученные для пленочного режима в работе [30], хорошо согласуются с литературными данными для аналогичных насадок [15, 31, 32].

**Регулярные насадки** характеризуются упорядоченной структурой, обладают существенно большей пропускной способностью и меньшим гидравлическим сопротивлением по сравнению с нерегулярными и широко используются для осуществления различных тепло- и массообменных процессов.

Широкое применение нашли регулярные насадки различных типов (Rombopak, Mellapak, Gauze packing, Katarapak), выпускаемые фирмой Sulzer и предназначенные для проведения процессов разделения различных смесей абсорбционными методами и ректификацией [34–36]. Насадка изготавливается из вертикальных полос гофрированной сетки из нержавеющей стали, которые располагаются параллельно на определенном расстоянии друг от друга и скрепляются между собой точечной сваркой. Упаковка полос в блоки

Таблица 2. Зависимость ВЭТС от относительной нагрузки для пленочного режима и режима затопления [30]

Режим	Пленочный режим		Режим затопления	
Размер элемента СПН, мм	$2 \times 2 \times 0.2$	$3.5 \times 3.5 \times 0.22$	$2 \times 2 \times 0.2$	$3.5 \times 3.5 \times 0.22$
$L^*$ , кг/(ч м <sup>2</sup> )	1220	1920	1920	3210
$L_{\text{уд}}/L^*$	ВЭТС, см			
0.5	1.8	3.3	–	7.5
0.6	1.9	–	–	–
0.7	–	3.6	3.3	5.5
0.8	2.0	3.6	3.0	4.0
0.9	–	3.7	–	3.8
0.65	2.0	–	2.3	3.8

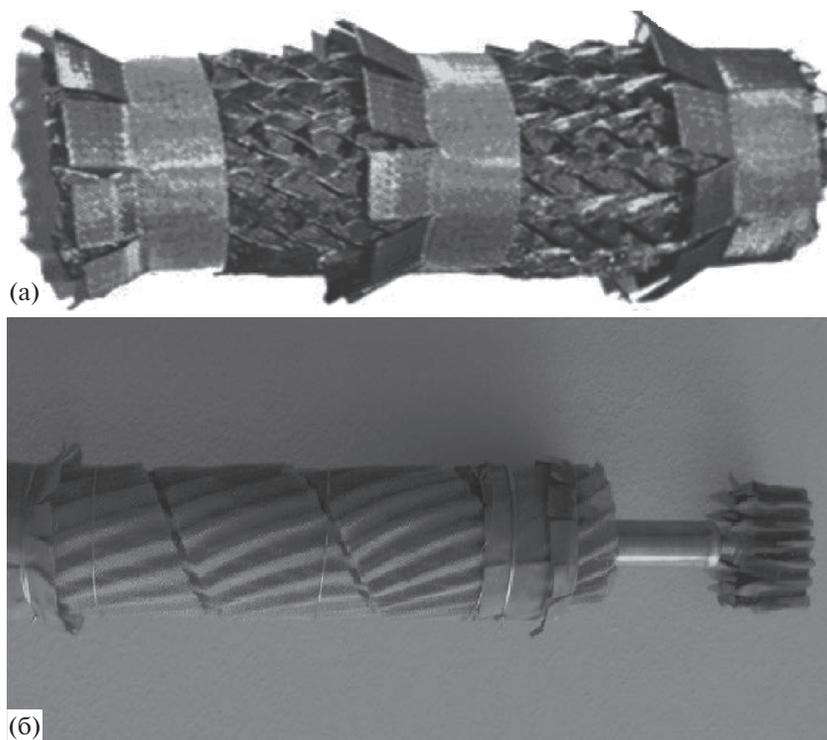


Рис. 5. Регулярные насадки [38]: (а) — Sulzer Mellapak типа Y; (б) — рулонная ленточно-винтовая.

осуществляется посредством жесткого бандажа из гладких лент или лент с “лепестками” (рис. 5).

Регулярная насадка Sulzer Mellapak 750 CY, изготовленная из гофрированных полос, с удельной поверхностью порядка  $800 \text{ м}^2/\text{м}^3$  была разработана для разделения смесей с близкими свойствами (изомеров) и успешно использовалась в составе промышленных установок по производству тяжелой воды в Канаде. По данным [1], значения ВЭТС в этих установках составляли 10 см. При этом для лабораторной колонны диаметром 108 мм с насадкой такого типа в работе [37] приводится значение ВЭТС, равное 8 см, которое при нанесении на ее поверхность цеолита 13X удалось снизить до 6 см.

Исследование эффективности разделения для насадки Sulzer Mellapak 750 CY из нержавеющей стали в процессе ректификации воды при атмосферном давлении проведено в работах [33, 38]. В колонне диаметром 60 мм и высотой слоя насадки 112 см (7 блоков по 16 см) проводилось сравнительное исследование влияния пусковых режимов на массообменные характеристики процесса при нагрузке по жидкости, равной  $5660 \text{ кг}/(\text{ч м}^2)$ , что составляло 80% от предельной пропускной способности насадки. Варианты пуска подразделялись на три группы, первая из которых включала режимы с захлебыванием колонны, вторая — пуск с предварительным заполнением всего слоя насадки жидкостью, а третья — с предварительным охлаждением насадки до температуры по-

рядка 268 К для создания на ее поверхности пленки конденсата при подаче пара. Было показано, что при традиционном трехкратном захлебывании насадки значение ВЭТС составило  $9.3 \pm 0.3 \text{ см}$  [33, 38], а в случае третьего варианта эта величина достигала  $20 \pm 0.7 \text{ см}$  [33]. При втором варианте с предварительным заполнением колонны жидкостью значения ВЭТС изменялись в интервале от 12 до 16.5 см в случае полного слива воды из колонны и последующей подачи пара [33, 38]. При этом обеспечение непрерывного орошения слоя насадки во время слива жидкости из колонны приводило к снижению ВЭТС до  $8.0 \pm 0.5 \text{ см}$  [33]. Также в работе отмечалось, что расчеты ВЭТС по результатам анализа по дейтерию и  $^{18}\text{O}$  в пределах точности совпадали. При этом следует отметить, что значения ВЭТС, полученные при ректификации и при фазовом изотопном обмене воды, в случае непрерывного орошения насадки во время пуска колонны в пределах точности совпали для насадки из нержавеющей стали, а для медной оксидированной насадки Sulzer Mellapak типа Y были получены значения ВЭТС на уровне 3.8 см [38].

Среди российских разработок в области регулярных насадок следует отметить рулонную ленточно-винтовую насадку (РЛВН) [39, 40]. Насадка изготавливается путем намотки под углом друг к другу гофрированных или поочередно гофрированных и плоских лент из нержавеющей сетки

(рис. 5). Основной отличительной особенностью РЛВН является то, что блоки могут быть изготовлены высотой, соответствующей высоте царги колонны, в отличие от насадки Sulzer, выпускающейся в виде блоков стандартных размеров. Отсутствие стыков в местах соединения блоков внутри царги для РЛВН обеспечивает ей более равномерное распределение и стекание жидкости, что приводит к увеличению (примерно в 1.5–2 раза) пропускной способности по сравнению с прототипом [39].

В работе [40] представлены результаты исследования рулонной ленточно-винтовой насадки в колоннах диаметром 60 и 120 мм при ректификации воды. Показано, что при давлении  $P = 0.02$  МПа предельная пропускная способность насадки составляет  $L^* = 6600$  кг/(ч м<sup>2</sup>), а значение ВЭТС возрастает с 16 до 18 см при увеличении диаметра колонны в 2 раза. При этом изменение плотности орошения от 80 до 30% от  $L^*$  на величину ВЭТС не влияет. Сравнение с насадкой Sulzer Mellapak 750 СУ в сопоставимых условиях показало, что значения ВЭТС для РЛВН оказались более чем в 2 раза выше (16 и 8 см соответственно), однако ее пропускная способность примерно в 1.5 раза выше, чем для насадки Sulzer [40]. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [38].

На основании приведенных данных можно считать, что, с учетом более высокой пропускной способности и практически полного отсутствия зависимости ВЭТС от потока жидкости и диаметра колонны, рулонная ленточно-винтовая насадка является перспективной для ее использования в процессе разделения изотопов методом вакуумной ректификации воды.

В работе [37] описана регулярная насадка, разработанная фирмой Tianjin SepTech Science and Technology Ltd. (Китай), которая при испытании в колонне диаметром 260 мм и высотой 12 м при давлении вверху 0.007 МПа показала значение ВЭТС, равное 16 см. Это, по мнению авторов, делает ее конкурентоспособной по сравнению с насадками, выпускаемыми фирмами Sulzer и Koch-Glitsch, а также с российской РЛВН. Следует отметить, что данная колонна рассматривается авторами как прототип промышленной установки детритизации водных потоков атомных электростанций.

#### НЕКОТОРЫЕ ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВАКУУМНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА

Как было отмечено выше, малые значения однократного разделительного эффекта обуславливают необходимость реализации больших значе-

ний питающего и внутренних потоков, следствием чего являются большие энергетические затраты на испарение воды.

Одним из способов снижения энергозатрат при ректификации является использование схемы рекуперации тепла [1]. В работах [16, 41] предлагаются некоторые способы рекуперации тепла на основе теплового насоса компрессионного типа применительно к процессу ректификации воды под вакуумом. Одним из вариантов является схема с рекомпрессией пара, где в качестве рабочего вещества используется водяной пар из ректификационной колонны, участвующей в процессе изотопного разделения. Эта схема характеризуется наиболее высоким значением коэффициента преобразования энергии COP (coefficient of performance), но требует специализированного компрессионного оборудования для работы под вакуумом. Вторым вариантом является применение компрессионного теплового насоса с фреоновым циклом и одним или несколькими дополнительными водяными контурами. По данным [41], схема теплового насоса с фреоновым циклом реализована в составе опытной установки с ректификационной колонной диаметром 300 мм и высотой 3 м с электронагревом испарителя. В работах [16, 41] показано, что применение теплового насоса позволяет снизить расход электроэнергии на испарение до 2.7 раз.

Другим способом снижения затрат на энергообеспечение процесса является использование низкопотенциального греющего пара.

В последние годы возрос интерес к процессу ректификации воды применительно к решению задач изотопной очистки тяжелой и легкой воды. В ряде работ рассматривается возможность использования ректификации воды для детритизации легкой и тяжелой воды как самостоятельного процесса, так и в сочетании с другими методами, такими как химический изотопный обмен водорода с водой, газовая диффузия и др. [2, 14, 37, 42–45].

В работе [44] представлен расчет комплексной трехступенчатой установки детритизации легкой воды производительностью 10 кг/ч с обеспечением степени очистки и концентрирования трития  $10^3$  и  $10^4$  соответственно. Очистка от трития осуществляется на первой ступени методом вакуумной ректификации воды, а концентрирование радионуклида проводится методом изотопного обмена между водородом и водой на второй и третьей ступенях установки. Авторы отмечают, что энергетические затраты на стадии ректификации воды составляют более 97% от общего количества потребляемой энергии, при этом их стоимость может быть снижена за счет использования относительно дешевого пара низких параметров.

В работе [46] представлен расчет установки детритизации легкой воды методом вакуумной ректификации воды с использованием в качестве теплоносителя низкопотенциального пара атомной электростанции. Установка рассчитана на переработку 100 кг/ч тритийсодержащей легкой воды. Предложенная схема представляет собой каскад ректификационных колонн с исчерпыванием. Исчерпывающая часть установки состоит из четырех колонн с последовательно-параллельным соединением и предназначена для очистки воды от трития в 187 раз. Концентрирующую часть представляет двухступенчатый каскад с сокращением потоков, обеспечивающий концентрирование трития в 1000 раз [46]. В работах [14, 47] вакуумная ректификация воды рассматривается как метод депротизации и детритизации тяжелодеводного теплоносителя.

Авторами [14] разработан алгоритм расчета каскада ректификационных установок, основанный на расчете бинарной смеси методом “от ступени к ступени” с учетом характеристик контактных устройств и предусматривающий вариант замены контактных устройств при переходе от одной колонны к другой. В рамках этого метода температура и величины потоков жидкости и пара принимаются постоянными в пределах одной теоретической ступени разделения, вследствие чего уравнения теплового баланса колонны не учитываются. Изотопные составы каждого из входящих и выходящих с теоретической ступени разделения потоков связаны соотношением материального баланса, а концентрации в потоках пара и жидкости, покидающих ступень разделения, находятся в термодинамическом равновесии. Моделирование каскада со ступенчатым сокращением потоков в итоге сводится к расчету одной колонны с промежуточными дефлегматорами и испарителями (рис. 6). При этом в качестве критерия разбиения колонны на ступени каскада может использоваться максимальная высота (если существенны ограничения по высоте) или максимальный перепад давления по высоте. Последний вариант является предпочтительным, когда наблюдается резкая зависимость коэффициента разделения от температуры.

Алгоритм расчета включает в себя два цикла. В первом цикле проводится расчет каскада без сокращения потоков, при этом величина коэффициента кратности потоков  $\sigma_{n,n-1}$  принимается равной 1. Затем с использованием выбранного критерия проводится разбиение на отдельные колонны. На втором этапе вводятся значения коэффициентов кратности потока (рекомендуемые или произвольные), которые при переходе от одной колонны к другой в исчерпывающей части каскада  $\sigma_{n,n-1} > 1$ , а в концентрирующей –  $\sigma_{n,n-1} < 1$ . После этого проводится расчет каскада с сокраще-

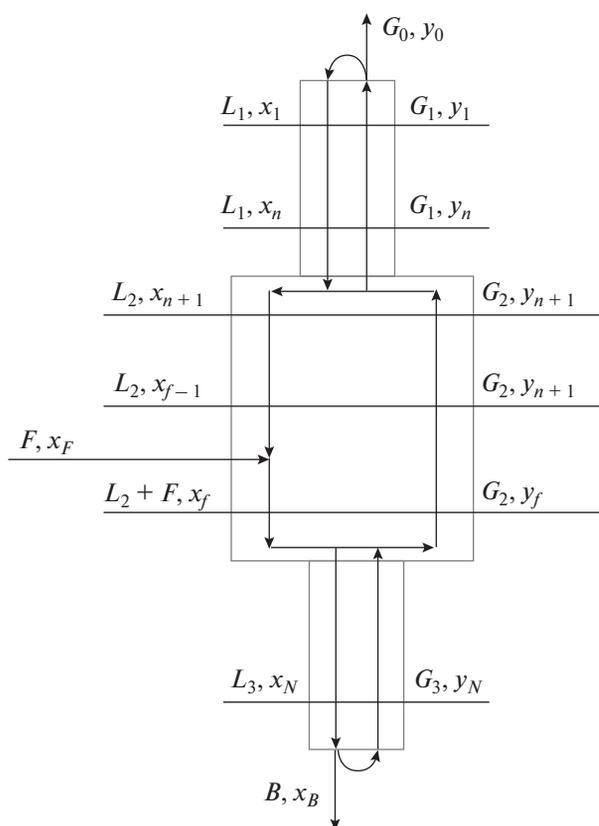


Рис. 6. Трехступенчатый каскад с сокращением потоков в концентрирующей и исчерпывающей части [14]:  $L$  – поток жидкости;  $G$  – поток пара;  $x_i, y_i$  – концентрация тяжелого изотопа в жидкости и паре соответственно, выходящих с  $i$ -й ступени разделения;  $F$  – поток питания;  $B$  – поток продукта.

нием потоков, сопровождающийся изменением формы каскада, в результате которого число колонн может увеличиться. Алгоритм предусматривает вариант замены контактных устройств при переходе от одной колонны к другой, а также изменение удельной нагрузки. Оптимизация проводится по критерию минимального объема разделительной части и осуществляется путем варьирования флегмового числа и коэффициентов кратности потока [14].

При верификации математической модели путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными, полученными на каскаде депротизации тяжелой воды, авторы [14] отмечают, что при выбранных значениях ВЭТС в тарельчатых и насадочных колоннах наблюдается хорошее согласие между теорией и экспериментом (различие не более 18%), что свидетельствует об адекватности выбранной модели расчета. В результате расчетной оптимизации каскада депротизации с заменой тарельчатых контактных устройств на регулярную насадку (РЛВН) была показана возможность уменьшения количества колонн с 5 до

4, при этом суммарный объем разделительной части установки снизился в 4.4 раза.

С использованием данного алгоритма в работе [47] был рассчитан ректификационный каскад тяжелодеводного замедлителя реакторной установки с обеспечением вывода трития в количестве 220 кКи/год. В качестве критерия определения количества ступеней каскада использовалась максимальная высота. В результате расчета был получен пятиступенчатый каскад с сокращением потоков, первая ступень которого имеет исчерпывающую и концентрирующую части, а остальные колонны работают в режиме концентрирования. В первых четырех колоннах с диаметрами 500, 400, 310 и 200 мм используется РЛВН, а в последней, диаметром 200 мм – СПН с размером элемента 4 мм. Высота первых четырех колонн составляла около 20 м, а последней – 4.6 м. По данным расчета, суммарный объем разделительной части каскада детритизации тяжелой воды составил примерно 16 м<sup>3</sup>.

Несмотря на относительно небольшое потребление тяжелодеводной воды (около 2000 кг/год с концентрацией <sup>18</sup>O 89–90%) [13], вследствие очень малого коэффициента разделения для ее получения требуется переработка больших исходных потоков воды. Ректификация воды была и остается в настоящее время основным методом получения Н<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Производство тяжелодеводной воды путем ректификации было реализовано в СССР, США, Израиле, странах Европы и Китае [1, 10, 48]. Прототипом современных установок получения тяжелодеводной воды является каскад Достровского, который представлял собой соединенные между собой прямым и обратным потоками два каскада – начального и конечного концентрирования – и позволял получать воду, обогащенную <sup>18</sup>O и <sup>17</sup>O. Первый каскад состоял из трех ступеней и включал в себя 20 и 6 концентрирующих колонн на первой и второй ступенях соответственно, а третья ступень представляла собой 2 концентрирующие и 1 исчерпывающую колонну. Второй каскад состоял из 11 колонн, связанных между собой в виде двух “ветвей”, и обеспечивал обогащение по <sup>18</sup>O и <sup>17</sup>O до 98 и 40% соответственно [1].

Учитывая большой объем разделительной аппаратуры, необходимой для реализации данного производства, ведутся работы по совершенствованию процесса. Так, например, в работе [49] предлагается вариант установки концентрирования кислорода-18 от природного уровня, предусматривающий сочетание вакуумной ректификации воды и химического изотопного обмена между углекислым газом и водой.

В работе [15] представлены результаты оптимизации работы установки кондиционирования

тяжелокислородных отходов, образующихся в центрах позитронно-эмиссионной томографии. Показана возможность переработки воды с концентрацией <sup>18</sup>O, равной 70%, в колонне высотой 6.7 м, заполненной СПН с размером элемента 1.5 или 3 см и работающей в периодическом режиме при давлении 0,015 МПа. Полученные в работе значения ВЭТС на уровне 1.2–1.3 см хорошо согласуются с данными работ [30, 32].

Среди подходов, направленных на совершенствование процесса вакуумной ректификации, весьма перспективным представляется использование для изотопного разделения метода солевой ректификации. По данным работ [50–53], введение в разделяемую изотопную систему разделяющего агента в виде растворимой в воде соли приводит к изменению равновесного состава пара и жидкости. Вследствие этого коэффициент разделения в системе водный солевой раствор–пар может отличаться от соответствующего значения для системы чистая вода–пар. Проведенные в работе [53] эксперименты по определению однократного разделительного эффекта в условиях фазового равновесия между водяным паром и соевыми растворами показали, что состав соли может оказывать как положительный, так и отрицательный эффект. В качестве одного из перспективных разделяющих агентов при разделении изотопов водорода использован карбамид, в присутствии которого наблюдалось наибольшее увеличение коэффициента разделения [53]. Однако для промышленной реализации противоточного процесса необходимо учитывать процесс частичной деградации карбамида при температурах выше 60°C. В работе [54] описывается теоретическая модель, позволяющая определить вклад различных разделяющих агентов в величину коэффициента разделения изотопов кислорода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в данной работе анализ литературных данных показывает широкое использование метода ректификации воды под вакуумом для разделения изотопов водорода и кислорода. Исследования по совершенствованию данного способа изотопного разделения и полученные положительные результаты свидетельствуют о возможности повышения эффективности и конкурентоспособности процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00475).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>V</i>	поток продукта, кмоль/ч
<i>F</i>	поток питания, кмоль/ч

$G$	поток пара, кмоль/ч
$L$	поток жидкости, кмоль/ч
$L_{\text{уд}}$	плотность орошения, кг/(ч м <sup>2</sup> )
$L^*$	предельная пропускная способность, кг/(ч м <sup>2</sup> )
$N$	число теоретических ступеней разделения
$P$	давление, МПа
$T$	температура, К
$x_i$	концентрация тяжелого изотопа в жидкости, ат. д.
$y_i$	концентрация тяжелого изотопа в паре, ат. д.
$\alpha$	коэффициент разделения изотопов
$\lambda$	мольное отношение потоков
$\sigma_{n, n-1}$	коэффициент кратности потоков
ВЭТС	высота, эквивалентная теоретической ступени разделения, м

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Raitman A.A., Rozenkevich M.B., Sakharovsky Yu.A., Khoroshilov A.V.* Separation of Isotopes of Biogenic Elements in Two-Phase Systems. Amsterdam: Elsevier, 2007.
2. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.* Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987.
3. Heavy Water Reactors: Status and Projected Development (Technical Reports Series No. 407). Vienna: International Atomic Energy Agency, 2002.
4. Производство тяжелой воды / Под ред. Зельвенского Я.Д. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961.
5. *Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б.* Современные технологии разделения изотопов водорода // Вопр. ат. науки тех. Сер.: Материаловед. нов. матер. 2014. № 3(78). С. 70.
6. *Малков М.П., Зельдович А.Г., Фрадков А.Б., Денисов И.Б.* Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения. М., 1960.
7. *Niculescu A., Constantin T., Ana G., Draghia M.* Dynamic simulation of a multicomponent distillation column for DT separation // Fusion Eng. Des. 2017. V. 124. P. 752.
8. *Розен А.М.* Производство тяжелой воды методом ректификации аммиака с тепловым насосом. Опыт пуска промышленной установки // Хим. пром-сть. 1995. № 4. С. 207.
9. *Gligan M., Radot A., Dronca S., Bidian C. et al.* Instalatie experimentala pentru separarea izotopilor oxigenului prin distilarea oxidului de azot la temperaturi joase // Rev. Chim. (Bucharest, Rom.). 1997. V. 48. № 4. P. 335.
10. *Полевой А.С.* Состояние работ в области производства стабильных изотопов кислорода // VII Всероссийская (Международная) научная конференция "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул". Сборник докладов (Звенигород, 2002). М.: ЦНИИАтоминформ, 2002. С. 280.
11. *Зельвенский Я.Д.* Выделение и концентрирование тяжелого изотопа кислорода криогенной ректификацией молекулярного кислорода // Хим. пром-сть. 1999. № 4. С. 236.
12. *Kambe T., Kihara H., Hayashida S., Kawakami H.* Development of oxygen-18 separation unit by oxygen distillation // Taiyo Nippon Sanso Tech. Rep. 2004. № 23. P. 20.
13. IMV Medical Information Division (2019) PET Imaging Market Summary Report 2019. <https://imvinfo.com/product/pet-imaging-market-summary-report-2019>. Cited 20 April 2019.
14. *Magomedbekov E.P., Belkin D.Yu., Rastunova I.L., Sazonov A.B., Selivanenko I.L., Kulov N.N.* Simulation and Optimization of the Deprotiation Cascade of a Heavy-Water Moderator // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 2. P. 133. [*Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н.* Математическое моделирование и оптимизация каскада депротизации тяжеловодного замедлителя // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 2. С. 131.]
15. *Magomedbekov E.P., Selivanenko I.L., Kulov N.N., Veretennikova G.V.* Conditioning heavy-oxygen water by rectification under vacuum // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. P. 719. [*Магомедбеков Э.П., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н., Веретенникова Г.В.* Кондиционирование тяжелоокислородной воды методом ректификации под вакуумом // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 5. С. 493.]
16. *Селиваненко И.Л., Тимаков А.А.* Устройство для получения воды с пониженным содержанием тяжелых молекул. Пат. 2612667 РФ. 2017.
17. *Van Hook W.A.* Vapor pressures of the isotopic waters and ices // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 2. P. 1234.
18. *Magomedbekov E.P., Rastunova I.L., Selivanenko I.L., Kulov N.N.* Distribution of heavy hydrogen and oxygen isotopes in water distillation // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 2. P. 151. [*Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н.* Распределение тяжелых изотопов водорода и кислорода при ректификации воды // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 2. С. 123.] <https://doi.org/10.1134/S0040579519020118>
19. *Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А.* Особенности распределения тяжелых изотопов водорода и кислорода при ректификации воды // Хим. пром-сть сегодня. 2018. № 4. С. 40.
20. *Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А.* Особенности распределения тяжелых изотопов водорода при детритизации легководных отходов методом ректификации воды // Вопр. ат. науки тех. Сер.: Материаловед. нов. матер. 2018. № 4. С. 62.
21. *Музафарова А.Р., Емельянычева Е.А.* Классификация, основные требования и конструктивные особенности современных насадочных контактных устройств // Вестн. технол. унив. 2016. Т. 19. № 2. С. 63.
22. *Фарахов М.М., Фарахов Т.М., Лантес А.Г.* Гидравлические характеристики хаотичной насадки "Ин-

- жехим” для контакта газа и жидкости // *Фундам. исслед.* 2018. № 3. С. 24.
23. *Магомедбеков Э.П., Селиваненко И.Л., Селиваненко О.И.* Насыпная насадка для массообменных колонн. Пат. 2641920 РФ. 2018.
  24. *Магомедбеков Э.П., Селиваненко И.Л., Селиваненко О.И.* Насыпная насадка для массообменных колонн. Пат. 2642572 РФ. 2018.
  25. *Каган А.М., Юдина Л.А., Пушинов А.С.* Активная поверхность элементов нерегулярных тепло- и массообменных насадок // *Теор. осн. хим. технол.* 2012. Т. 46. № 2. С. 199.
  26. *Крылова А.Н., Башаров М.М.* Сравнительные массообменногидравлические характеристики контактных устройств насадочных аппаратов // *Изв. высш. учебн. завед. Пробл. энерг.* 2010. № 11–12. С. 134.
  27. *Каган А.М., Пушинов А.С.* Сравнительные характеристики промышленных нерегулярных насадок из полимерного материала для осушения процессов абсорбции и ректификации // *Хим. пром-сть сегодня.* 2006. № 11. С. 30.
  28. *Фарахов Т.М., Фарахов М.М.* Обобщенные гидравлические и массообменные характеристики новых контактных насадок колонных аппаратов // *Хим. пром-сть сегодня.* 2016. № 2. С. 50.
  29. *Андреев Б.М., Селиваненко И.Л.* Ректификация воды как метод разделения изотопов водорода и кислорода // VII Всероссийская (Международная) научная конференция “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”. Сборник докладов (Звенигород, 2002). М.: ЦНИИАтомнинформ, 2002. С. 267.
  30. *Тхет М.А., Селиваненко И.Л.* Эффективность разделения изотопов водорода ректификацией воды в колоннах с пленочным и затопленным режимах работы насадки // *Хим. пром-сть сегодня.* 2017. № 2. С. 3.
  31. *Разумовский Г.Н., Селиваненко И.Л.* Масштабный фактор при разделении изотопов методом ректификации воды в колоннах диаметром до 300 мм // *Усп. хим. хим. технол.* 2017. Т. 31. № 10. С. 94.
  32. *Magomedbekov E.P., Belkin D.Yu., Selivanenko I.L., Rastunova I.L.* Mass-transfer characteristics of spiral prismatic packings in isotope exchange columns of vacuum water distillation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 5. P. 684. [*Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Селиваненко И.Л., Растунова И.Л.* Массообменные характеристики спирально-призматической насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // *Теор. осн. хим. технол.* 2016. Т. 50. № 5. С. 502.]
  33. *Тхет М.А., Селиваненко О.И., Мосеев П.С., Меланьин Ф.В., Селиваненко И.Л.* Влияние способа запуска колонны с регулярной насадкой из нержавеющей сетки на эффективность разделения модельной смеси протий-дейтерий методом ректификации воды // *Усп. хим. хим. технол.* 2014. Т. 28. № 9. С. 16.
  34. *Spiegel L., Meier W.* Distillation columns with structured packings in the next decade // *Chem. Eng. Res. Des.* 2003. V. 81. P. 39.
  35. *Rejl F.J., Cmelíková T., Valenz L., Haidl J., Moucha T., Kracík T.* Liquid phase axial mixing in distillation column packed with structured packing: Effect on column performance // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. V. 148. P. 129.
  36. *Valenz L., Rejl F.J., Linek V.* Effect of Gas- and Liquid-Phase Axial Mixing on the Rate of Mass Transfer in a Pilot-Scale Distillation Column Packed with Mellapak 250Y // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 4. P. 2262.
  37. *Fukada S., Miho Y., Katayama K.* Tritium separation performance of adsorption/exchange distillation tower packed with structured packing // *Fusion Eng. Des.* 2018. V. 133. P. 64.
  38. *Sumchenko A.S., Bukin A.N., Marunich S.A., Pak Y.S., Rozenkevich M.B., Selivanenko I.L., Aung T.M.* Influence of packing columns starting modes on effectiveness of processes of water rectification and detritiation of gases by the method of phase isotopic exchange // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. V. 49. № 3. P. 252. [*Сумченко А.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Селиваненко И.Л., Аунг Т.М.* Влияние способа запуска насадочной колонны на эффективность процессов ректификации воды и детритизации газов методом фазового изотопного обмена // *Теор. осн. хим. технол.* 2015. Т. 49. № 3. С. 267.]
  39. *Селиваненко И.Л., Суворкин К.Д.* Регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка. Пат. 2424052 РФ. 2011.
  40. *Magomedbekov E.P., Belkin D.Y., Selivanenko I.L., Rastunova I.L.* Characteristics of the mass transfer of structured rolled ribbon-screw packings in isotope exchange columns during vacuum water distillation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 4. P. 398. [*Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Селиваненко И.Л., Растунова И.Л.* Массообменные характеристики регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // *Теор. осн. хим. технол.* 2016. Т. 50. № 4. С. 408.]
  41. *Разумовский Г.Н., Селиваненко И.Л.* Применение компрессионного теплового насоса для рекуперации энергии в процессе ректификации воды под вакуумом // *Хим. пром-сть сегодня.* 2017. № 2. С. 17.
  42. *Egorov A.I., Tyunis V.M.* Tritium-containing water decontamination by rectification methods // *At. Energy (N.Y., NY, U. S.).* 2002. V. 92. № 5. P. 386. [*Егоров А.И., Тюнис В.М.* Дезактивация вод, содержащих тритий, ректификационными методами // *Ат. энерг.* 2002. Т. 92. № 5. С. 355.]
  43. *Bonnett I., Busigin A., Shapiro A.* Tritium Removal and Separation Technology Developments // *Fusion Sci. Technol.* 2008. V. 54. № 1. P. 209.
  44. *Kostylev A.I., Ledovskoi I.S., Magomedbekov E.P., Rozenkevich M.B., Sakharovsky Y.A., Selivanenko I.L., Sobolev A.I., Florya S.N.* Technical and economic characteristics of processes for water detritiation by chemical isotope exchange in the water-hydrogen system // *Radiochemistry.* 2014. V. 56. № 5. P. 529. [*Костылев А.И., Ледовской И.С., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Селиваненко И.Л., Соболев А.И., Флоря С.Н.* Техничко-экономиче-

- ские характеристики технологий очистки воды от трития методом химического изотопного обмена в системе вода-водород // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 5. С. 450.]
45. *Miho Y., Fukada S., Motomura T., Mizutani J., Hirano S., Arimoto M., Takeuchi T.* Tritium Water Distillation Assisted with Adsorption and Isotopic Exchange // Fusion Sci and Tech. 2017. № 3. V. 71. P. 326.
46. *Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л.* Обращение с тритийсодержащими водными отходами // Хим. пром-сть сегодня. 2019. № 3. С. 62.
47. *Magomedbekov E.P., Belkin D.Y., Rastunova I.L., Sazonov A.B., Selivanenko I.L., Kulov N.N.* Water distillation as a method of detritiation of heavy-water moderator // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 4. P. 384. [*Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н.* Ректификация воды как метод детритизации тяжеловодного замедлителя // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 4. С. 376.]
48. *Gao Y., Xu Zh., Wu K., Wang X., Yu Zh., Fei W.* The steady-state and dynamic simulation of cascade distillation system for the production of oxygen-18 isotope from water // Chin. J. Chem. Eng. 2016. V. 24. № 8. P. 979.
49. *Костылев А.И., Мазгунова В.А., Покровский Ю.Г., Аляпышев М.Ю.* Способ получения воды, обогащенной по кислороду-18, и установка для ее получения. Пат. 2632697 РФ. 2017.
50. *Jakli G., Van Hook W.A.* Isotope Effects in Aqueous Systems. 12. Thermodynamics of Urea- $h_4/H_2O$  and Urea- $d_4/D_2O$  Solutions // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 23. P. 3480.
51. *O'Neil J.R., Truesdell A.H.* Oxygen isotope fractionation studies of solute-water interactions // Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein (The Geochemical Society. Special Publication No. 3) / Eds. Taylor H.P.Jr., O'Neil J.R., Kaplan I.R. Washington, DC: Geochemical Society, 1991. P. 17.
52. *Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Растунова И.Л., Магомедбеков Э.П.* Фракционирование изотопов воды D/H и  $^{18}O/^{16}O$  в насадочной ректификационной колонне // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 267.
53. *Kulov N.N., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Voshkin A.A., Magomedbekov E.P.* Distribution of hydrogen isotopes between phases at vapor-liquid equilibrium in aqueous salt solutions // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. P. 132. [*Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Вошкин А.А., Магомедбеков Э.П.* Распределение изотопов водорода между фазами при парожидкостном равновесии водных солевых растворов // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 1. С. 3.]
54. *Покальчук В.С., Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Кулов Н.Н.* Оценка величины коэффициента разделения изотопов кислорода в водных солевых растворах // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 6. С. 1.

УДК 532.5.01:532.522.2:532.525.2:66.023.2:66.011:66.063.8

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В МИКРОРЕАКТОРЕ СО СТОЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

© 2021 г. Р. Ш. Абиев<sup>a, b, c, \*</sup>, О. В. Проскурина<sup>a, c</sup>, М. О. Еникеева<sup>a, c</sup>, В. В. Гусаров<sup>c</sup>

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

<sup>b</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>c</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: abiev.rufat@gmail.com

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 28.08.2020 г.

Изучено влияние гидродинамической обстановки (главным образом – условий смешения растворов реагентов) на состав и размеры наночастиц, формирующихся в микрореакторе со сталкивающимися струями (МРСС) при столкновении струй реагентов – водных растворов нитрата лантана и дигидроортофосфата аммония. В МРСС создаются уникальные условия, обеспечивающие кратковременный контакт струй растворов, движущихся с большой скоростью (порядка 10–20 м/с). Рассчитаны характеристики турбулентности в МРСС. Показано, что скорость диссипации кинетической энергии турбулентности в зоне столкновения струй может достигать  $10^7$ – $10^9$  Вт/кг, что сопоставимо с уровнем диссипации энергии в ультразвуковых ваннах и на несколько порядков выше, чем практически в любых других типах реакторов. Определено влияние области, имеющей размер минимального масштаба турбулентности Колмогорова, т.е. самоорганизующегося “нанореактора”, на размер формируемых частиц при осаждении частиц сложного состава. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными показало, что в ряде случаев объем “нанореактора” с учетом концентрации растворов определяет массу и размер образующихся частиц. Дано объяснение эффекту различного влияния скорости столкновения струй на размер формирующихся при микрореакторном смешении реагентов наночастиц в зависимости от особенностей механизмов химических реакций в условиях “мягкой” химии.

**Ключевые слова:** микрореактор со сталкивающимися струями, масштаб турбулентности Колмогорова, скорость диссипации турбулентности, формирование наночастиц, самоорганизующийся “нанореактор”, нанокристаллы, ортофосфат лантана

**DOI:** 10.31857/S0040357121010012

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений развития химических технологий является разработка высокоэффективной микромасштабной аппаратуры – одной из разновидностей микрофлюидных устройств [1–3]. Микроаппараты для проведения тонкого синтеза – микрореакторы – уже прекрасно зарекомендовали себя в процессах получения различных органических соединений, включая активные фармацевтические ингредиенты [4, 5]. Интенсификация процессов в микрореакторах посвящены недавно вышедшие работы [6–10].

Среди современных методов синтеза наноразмерных оксидных материалов привлекательными являются методы “мягкой” химии, в том числе с

применением средств, интенсифицирующих фазообразование [11–13].

Микрореакторы различных типов используются для синтеза наноразмерных частиц большого числа неорганических соединений, в том числе, например, таких как оксид магния, ферриты кобальта и висмута, сульфаты бария, свинца, цинка, никеля, меди, карбонат бария, фосфаты лантана, церия, железа, свинца и др. [14–18].

Микроаппараты, используемые для синтеза наноразмерных частиц, можно разделить на две группы по геометрическим и гидродинамическим признакам: первая – микроаппараты с течением жидких (одно- или двухфазных) сред в микроканалах, оборудованные микросмесителями различной гео-

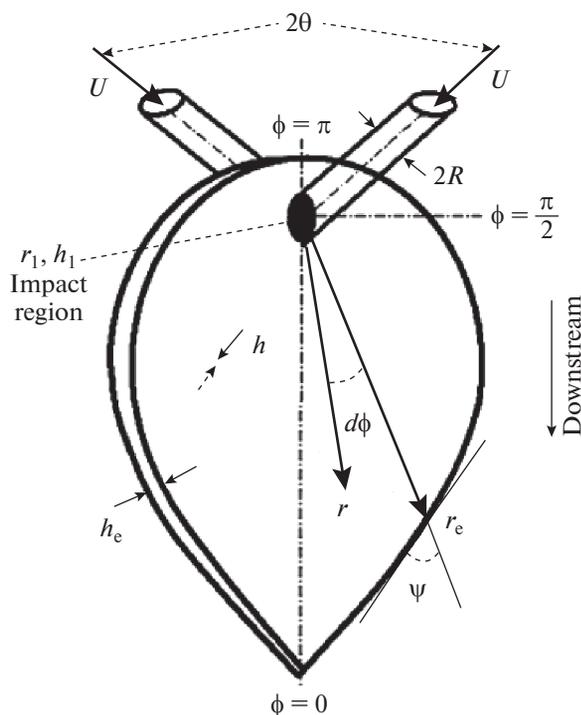


Рис. 1. Схема образования пелены при столкновении струй [30].

метрии; вторая – микроаппараты со сталкивающимися струями.

В первой группе микрореакторов подгруппу 1А образуют аппараты с перемешиванием растворов реагентов (как правило, в воде) в замкнутом микрообъеме с Т-образными микросмесителями [19], Y-образными [20] (или других), где происходит интенсивное смешивание водных растворов.

Подгруппу 1Б в первой группе микрореакторов образуют аппараты с применением двухфазного сегментированного потока в микроканалах [21] (тейлоровское течение), когда реагенты вводятся внутрь вытянутых капель дисперсной среды, движущихся в виде непрерывной цепочки в микроканале и сохраняющих свою идентичность вплоть до выхода из него. Эти аппараты использовались для синтеза квантовых точек, суперпарамагнитных оксидов железа и других соединений [22, 23].

Вторую группу микрореакторов – микрореакторы со сталкивающимися струями (МРСС) – логично разделить на две подгруппы: 2А – с затопленными струями и 2Б – со свободно сталкивающимися струями. В первом случае струи подаются в объем жидкости, во втором – в газ (чаще всего – воздух), формируя при столкновении пелену (пленку) жидкости.

МРСС подгруппы 2А исследованы для синтеза высокомолекулярных соединений, в том числе, для

смешения высокомолекулярных спиртов с отвердителями в производстве полимеров [14, 24].

Хотя МРСС подгруппы 2Б пока изучены недостаточно, существующие публикации демонстрируют их перспективность, как средство синтеза наноразмерных частиц [14, 17, 18, 25, 26] и органических соединений [14, 21].

Принципиальной особенностью МРСС со свободно сталкивающимися струями является крайне высокий уровень скорости диссипации энергии, достигающий  $10^7$ – $10^9$  Вт/кг [25, 27], что сопоставимо с уровнем энергонапряженности в ультразвуковых ваннах (УЗВ). При этом в МРСС вся диссипируемая энергия сосредоточена в малом объеме (порядка 150 нанолитров), формируемом при столкновении струй, тогда как в УЗВ механическая энергия акустических колебаний быстро затухает по нормали к излучателю, а в объеме обрабатываемой жидкости энергия диссипируется преимущественно в пучностях стоячих волн. Эти особенности МРСС способствуют тому, что в объеме жидкостной пелены (рис. 1), формирующейся в результате столкновения струй, происходит быстрое и эффективное микросмешение растворов контактирующих реагентов и, как следствие, быстрый процесс образования наноразмерных частиц.

Основы математического описания процесса формирования пелены, заложенные в работах [28, 29], были развиты в [30–32]. Выполненное в [32] численное моделирование позволило воспроизвести процесс образования пелены, формирование ободка вокруг нее, образование волн в пелене и последующий ее распад на капли.

Глобальная задача комплексных исследований, проводимых совместно специалистами по химико-технологическому оборудованию и специалистами по физикохимии наноструктурированных материалов, заключается в определении условий, способствующих получению наноразмерных частиц заданного состава и структуры при использовании микрореакторного смешения реагентов с последующей сепарацией образовавшегося продукта от жидкой фазы и с проведением при необходимости дальнейших технологических операций, в частности, термообработки. На готовый продукт, очевидно, влияет каждая из стадий процесса; по этой причине необходимо выявить адекватные показатели и исследовать роль каждой из стадий. Следует отметить сложность и многообразие факторов, влияющих на образование наночастиц, начиная от гидродинамической обстановки при микроперемешивании растворов, условий нуклеации, агрегации частиц и роста кристаллитов, включая влияние концентрации реагентов, рН растворов, температуры и скорости изменения температуры, длительности процесса, химического состава среды и других условий фазообразования. Для каж-

дой стадии процесса синтеза необходимо выделить наиболее значимые факторы и изучить их влияние на характеристики промежуточных продуктов и, в конечном счете, на свойства целевого продукта.

Целью данной работы является изучение влияния гидродинамической обстановки (главным образом – условий микросмешения реагентов) в зоне столкновения струй (в жидкостной пелене) в микрореакторе со сталкивающимися струями на состав и размеры образующихся наночастиц, в частности, наночастиц ортофосфата лантана.

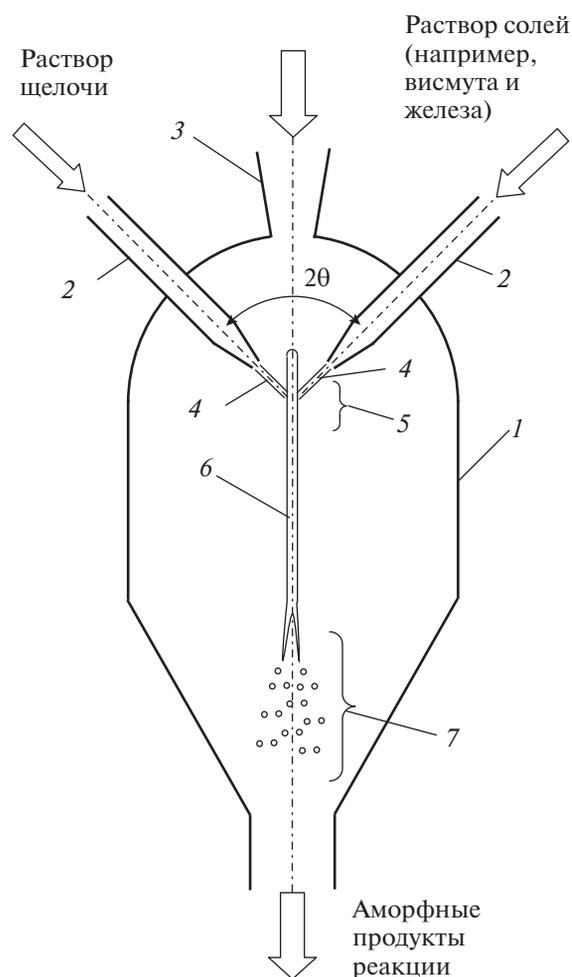
### МИКРОРЕАКТОР СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ: ОСНОВЫ РАСЧЕТА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

**Математическая модель процесса образования жидкостной пелены и перемешивания в ней.** В работах [30, 31] рассматривается модель столкновения двух струй, представленная на рис. 2. Отметим, что в [33] рассматривается аналогичный случай, отличающийся тем, что пелена образуется при натекании на плоскую твердую поверхность струи круглого сечения площадью  $A$  со скоростью  $U$ . При высокой скорости струи (точнее, при больших числах Фруда  $Fr = U^2/gd_{jet}$ , где  $g$  – ускорение силы тяжести,  $m/c^2$ ;  $d_{jet}$  – диаметр струи, м), влиянием гравитации по отношению к направлению струи можно пренебречь. Тогда жидкость будет растекаться по площадке (считаем, что ее размеры значительно превышают  $d_{jet}$ ), образуя плоскую пелену. В области пелены линии тока прямолинейны и, следовательно, давление в ней всюду равно атмосферному, как и в самой струе до соударения с плоской поверхностью. Тогда из теоремы Бернулли следует первый важный вывод о том, что для невязкой и несжимаемой жидкости (эйлерова жидкость) радиальная компонента скорости в пелене всюду равна скорости струи  $U$ . Движущей силой этого радиального течения является избыточное давление в непосредственной близости точки столкновения струи с поверхностью, где происходит полное торможение струи ( $U = 0$ ), а избыточное давление, согласно теореме Бернулли, равно  $\rho U^2/2$ . До тех пор, пока пленка сохраняет целостность, в ней соблюдается условие неразрывности – постоянство расхода при любом радиусе:

$$Q = AU = 2\pi rhU, \quad (1)$$

где  $h(r)$  – толщина пелены. Это означает, что площадь сечения пелены на радиусе  $r$  равна площади  $A$  поперечного сечения исходной струи.

Из (1) следует вторая важная зависимость – для зависимости толщины пелены от радиуса справедливо выражение

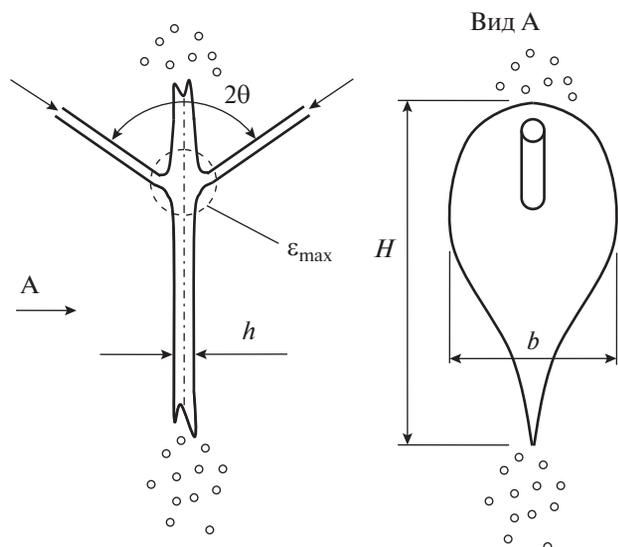


**Рис. 2.** Принцип действия микрореактора со сталкивающимися струями (на примере синтеза ортоферрита висмута): 1 – корпус микрореактора; 2 – сопла; 3 – воздушник; 4 – струи; 5 – зона столкновения струй; 6 – пелена жидкости; 7 – зона распада пелены на брызги и капли.

$$h(r) = \frac{A}{2\pi r}. \quad (2)$$

По мере расширения пелены ее толщина становится настолько малой, что любые флуктуации способны привести к ее распаду на капли под действием сил поверхностного натяжения (рис. 3). При превышении критического числа Вебера ( $We_j > We_{cr} \approx 150-200$ ) распадается жидкостный ободок вокруг пелены, а при струйном числе Рейнольдса выше 3500 происходит турбулизация пелены и ее распад [31].

Интересно отметить, что этот теоретический вывод, полученный для невязкой жидкости, подтвержден в экспериментальных исследованиях для сталкивающихся струй, с точностью до коэффициентов. Так, в работе [34] экспериментально, с использованием лазерной доплеровской аномо-



**Рис. 3.** Схема формирования и основные размеры жидкостной пелены в МРСС:  $2\theta$  – угол между струями;  $H$  – условная высота пелены;  $b$  – условная ширина пелены;  $h$  – толщина жидкостной пелены.

метрии выявлено, что радиальная скорость (а остальные компоненты скорости равны нулю) в пелене действительно довольно слабо зависит от радиальной координаты, а азимутальный угол влияет на скорость в пелене немного более существенно. Максимальная скорость направлена вниз, минимальная – вверх от точки столкновения; этот эффект, очевидно, обусловлен влиянием гравитации. Там же показано, что угол  $2\theta$  между струями (рис. 1) радикальным образом влияет на форму пелены и на распределение радиальной скорости в ней: чем ближе угол  $2\theta$  к  $180^\circ$ , тем меньше различие в скорости между верхней и нижней половинами пелены. Так, при  $2\theta = 140^\circ$  скорость по направлению вниз составила 3.5 м/с, а скорость по направлению вверх – 3.15 м/с, а при  $2\theta = 100^\circ$  аналогичные скорости были равны 3.7 и 2.9 м/с соответственно.

Авторы работ [30, 31] считают, что удельная мощность потерь в реакторе может быть использована для оценки времени смешения. Удельную скорость диссипации энергии для микрореактора со сталкивающимися струями можно оценить, используя соотношение

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho V}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  – удельная массовая скорость диссипации механической энергии (Вт/кг);  $P$  – скорость диссипации механической энергии (Вт), предполагается определяющейся кинетической энергией двух сталкивающихся струй;  $\rho$  – плотность жидкости (кг/м<sup>3</sup>),  $V$  – объем жидкости, в котором рассеивается энергия (м<sup>3</sup>).

В точке столкновения двух струй требуется равный импульс двух струй, чтобы сохранить вертикальную и центрированную пленку между ними. Скорость общей диссипации энергии рассчитывается по формуле [30]

$$P = \frac{1}{2}(m_1 w_1^2 + m_2 w_2^2), \quad (4)$$

где  $m_j$  – массовый расход  $j$ -й струи (кг/с);  $w_j$  – скорость  $j$ -й струи (м/с). Тот же результат легко получить, используя понятие удельной кинетической энергии струй (динамического напора, в Па):

$$E_j = \frac{\rho_j w_j^2}{2}. \quad (5)$$

Значение  $P$  равно сумме произведений динамических напоров на объемный расход жидкости  $Q_1, Q_2$  в каждой струе:

$$P = Q_1 E_1 + Q_2 E_2 = Q(E_1 + E_2), \quad (6)$$

где справа приведено соотношение для часто используемого случая равных расходов  $Q = Q_1 = Q_2$ . В результате найдем выражение, совпадающее с (4):

$$P = \frac{1}{2}(m_1 w_1^2 + m_2 w_2^2) = \frac{1}{2}(\rho_1 Q_1 w_1^2 + \rho_2 Q_2 w_2^2). \quad (7)$$

Для оценки объема жидкости в зоне столкновения струй воспользуемся представлениями о геометрии пленки, образующейся при столкновении струй, полученными в работах [29, 31, 35].

Ключевыми гидродинамическими параметрами являются струйные числа Рейнольдса

$$Re_j = \frac{w_j d_j \rho_j}{\mu_j}, \quad (8)$$

и струйные числа Вебера

$$We_j = \frac{\rho_j w_j^2 d_j}{\sigma_j}, \quad (9)$$

где  $\sigma_j$  – поверхностное натяжение жидкости (раствора прекурсора) в  $j$ -й струе;  $d_j$  – диаметр  $j$ -й струи (м).

Толщина пелены, образующейся при столкновении струй, согласно результатам [29], определяется следующими ключевыми значениями (рис. 1).

На краях пелены

$$h_e = \frac{4R}{We \sin^2(\psi)}, \quad (10)$$

где  $R$  – радиус струи ( $R = d/2$ );  $\psi$  – угол между вектором скорости  $w$  на краю пелены и локальной касательной к контуру края пелены [30, 31, 35] (см. рис. 1).

Поскольку диаметры струй  $d_j$  в проведенных нами экспериментах отличались незначительно (550 и 650 мкм), в качестве расчетного значения

радиуса было принято среднее арифметическое значение  $R = (d_1 + d_2)/4 = 300$  мкм, по средним значениям рассчитывался и критерий Вебера:  $We = (We_1 + We_2)/2$ .

На границе между зоной столкновения струй и образующейся пленки толщина пленки определена в [29, 35] как функция азимутального угла  $\varphi$ :

$$h_i = \frac{\beta e^{\beta(1-\frac{\varphi}{\pi})}}{e^\beta - 1} R \sin \theta, \quad (11)$$

где  $\theta$  – полуугол между струями. Важно отметить, что толщина пленки уменьшается по направлению снизу вверх.

Значение коэффициента затухания в [29] предлагается находить как корень трансцендентного уравнения

$$\cos \theta \left[ 1 + \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^2 \right] = \frac{e^\beta + 1}{e^\beta - 1}. \quad (12)$$

В качестве объема  $V$ , в котором диссипируется энергия струй (см. формулу (3)), следует принять ту часть жидкостной пленки, в которой давление выше атмосферного, т.е. зону, ограниченную радиусом столкновения струй. Для расчета объема зоны столкновения струй  $V_i$  запишем уравнение (13), которое связывает указанный объем со средней толщиной пленки  $h_{i,av}$  (на практике интегрирование удобно заменять суммированием по  $J$  сегментам):

$$\begin{aligned} V = V_i &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} h_i r_i^2 d\varphi = \\ &= \pi r_i^2 \sum_{j=0}^J (h_i)_j = \pi r_i^2 h_{i,av}, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $r_i$  – радиус зоны столкновения струй, которую в работах [29, 35] предлагается приближенно считать имеющей круглую форму радиусом

$$r_i = \frac{R}{\sin \theta}. \quad (14)$$

Предполагая, что кинетическая энергия сталкивающихся струй преимущественно диссипируется в объеме  $V_i$  зоны их столкновения, найдем удельную скорость диссипации энергии:

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho_{av} V_i} = \frac{P(Q_1 + Q_2)}{(\rho_1 Q_1 + \rho_2 Q_2) V_i}, \quad (15)$$

где  $\rho_{av}$  – средняя плотность жидкости в зоне столкновения, кг/м<sup>3</sup>. Для одинаковых расходов струй

$$\varepsilon = \frac{P}{0.5(\rho_1 + \rho_2) V_i}. \quad (16)$$

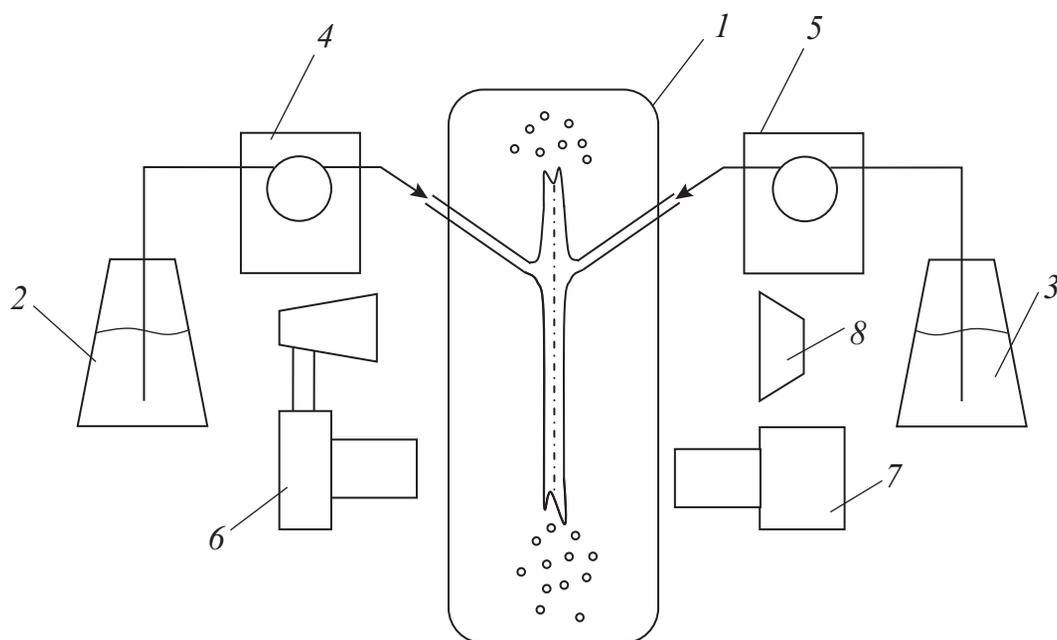
Для примера приведем результаты расчета по указанным выше формулам случая формирования гидроксидного прекурсора для синтеза нанокристаллов феррита висмута  $BiFeO_3$ , полученного в [25, 26] с использованием МРСС в установке, описанной в [36]. В указанных работах реагенты в виде растворов подавали в МРСС (рис. 1, 4) через сопла с диаметрами  $d_1 = 550$  мкм,  $d_2 = 650$  мкм при помощи перистальтических насосов Heidolph 5201 с пятироликовой головкой SP Quick. Один из исходных растворов – водный раствор эквимольной смеси нитратов висмута и железа, второй реагент – 4 М водный раствор КОН. Внутренний диаметр МРСС составлял 48 мм, высота его цилиндрической части 80 мм, угол при вершине конического дна 90°. Исходные растворы подавали с фиксированным расходом 250 мл/мин в виде тонких струй со скоростями  $w_1 = 17.5$  м/с и  $w_2 = 12.6$  м/с в вертикальной плоскости при  $2\theta \approx 85^\circ$ , при температуре 20°C и атмосферном давлении в аппарате. Плотность и вязкость первого раствора была близка к свойствам воды при соответствующей температуре (ввиду малых значений концентраций):  $\rho_1 = 998$  кг/м<sup>3</sup>, динамическая вязкость  $\mu_1 = 1.004 \times 10^{-3}$  Па с. Для раствора КОН плотность и вязкость были взяты из [37]:  $\rho_2 = 1216$  кг/м<sup>3</sup>,  $\mu_2 = 1.81 \times 10^{-3}$  Па с.

Числа Рейнольдса при этом составили  $Re_1 = 9588$ ,  $Re_2 = 5483$ , что соответствует турбулентному режиму обеих струй. Числа Вебера  $We_1 = 2313$ ,  $We_2 = 1707$  много больше единицы, характеризуют преобладание инерционных сил над капиллярными в обеих струях.

Для рассматриваемых условий были получены следующие значения величин:  $We = 2010$ ;  $\beta = 5.15$ ;  $r_i = 444$  мкм;  $h_{i,av} = 218$  мкм;  $V_i = 0.135$  мкл;  $P = 1.04$  Вт,  $\varepsilon = 6.96 \times 10^6$  Вт/кг.

Следует иметь в виду, что  $P \propto Q^3$ , и при увеличении расходов всего в 1.128–2.431 раз несложно достичь значений  $\varepsilon \sim 10^7$ – $10^8$  Вт/кг ( $1.128^3 \times 6.96 \times 10^6 = 10^7$ ;  $2.431^3 \times 6.96 \times 10^6 = 10^8$ ), которые многократно превышают уровень скорости диссипации энергии в традиционно используемых в промышленной практике аппаратах, и сопоставимы только с уровнем  $\varepsilon$  для ультразвуковых излучателей.

Как было показано в [25, 26], достижение указанных уровней удельной скорости диссипации энергии позволило в отличие от традиционно используемых методов смешения реагентов получить нанокристаллический феррит висмута  $BiFeO_3$  без примесей других фаз, реализующихся в системе  $Bi_2O_3$ – $Fe_2O_3$ . При этом размер частиц гидроксидного предшественника нанокристаллов  $BiFeO_3$  был сопоставим с размером частицы, которая может сформироваться в вихре масштаба



**Рис. 4.** Схема установки для исследования гидродинамики и процессов синтеза наноразмерных частиц в МРСС: 1 – аппарат; 2, 3 – колбы с исходными растворами; 4, 5 – перистальтические насосы Heidolph PD 5201; 6 – фотокамера Canon 20D с макрообъективом 60D и вспышкой Speedlight 580 EX; 7 – видеокамера Evercam 2000-8-M; 8 – светодиодный источник света MultiLed LT white 15°.

Колмогорова, образующегося при диссипации энергии столкновения струй в микрореакторе. Т.е. такой вихрь можно рассматривать как самоорганизующийся нанореактор при синтезе наночастиц  $\text{BiFeO}_3$ .

**Временные и частотные характеристики смешения реагентов в пелене.** Одной из основных временных характеристик турбулентных потоков является колмогоровский микромасштаб времени  $\tau_k$ :

$$\tau_k = \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2}, \quad (17)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость жидкости,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Наряду с масштабом времени Колмогорова (и на его основе) в [38] предложены еще два характерных масштаба времени:

– время “поглощения”, характеризующее период вовлечения вихрем окружающей его жидкости:

$$\tau_E = 12.7 \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}; \quad (18)$$

– константа времени для вязкостно-конвективного и вязкостно-диффузионного смешения

$$\tau_{VCD} = 0.5 \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \ln(\text{Sc}), \quad (19)$$

где  $\text{Sc} = \nu/D$  – число Шмидта.

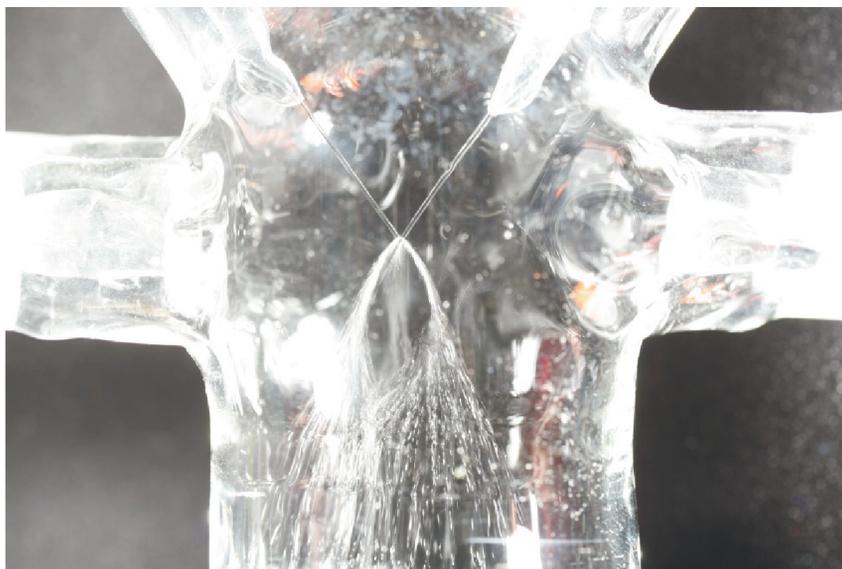
Время “поглощения” – характеристическое время вихрей, отражающее их динамику (а не время “жизни”). Оно представляет собой величину,

обратную частоте вращения вихря [38], т.е. в известной мере отражает интенсивность движения вихря.

**Экспериментальные исследования процесса образования жидкостной пелены и перемешивания в ней.** Для описания гидродинамических характеристик жидкостной пелены разработано несколько моделей, описанных выше [28, 29]. В рамках данной работы проведены экспериментальные исследования для определения наиболее адекватной модели, описывающей геометрию жидкостной пелены – ее форму и толщину.

Для этого была изготовлена экспериментальная установка, схема которой показана на рис. 4. Аппарат МРСС 1 был выполнен в нескольких вариантах: для проведения синтеза – цельный (см. рис. 2), для выполнения фото- и видеосъемки – без нижней части, чтобы исключить влияние каких-либо искажений изображения при съемке. Пример фотографии сталкивающихся струй и жидкостной пелены в процессе синтеза представлен на рис. 5. В табл. 2 приведены фотографии жидкостной пелены, полученные в МРСС при различных расходах через сопла ( $Q_1 = Q_2 = 100, 150, 200$  и  $280$  мл/мин) и значениях углов  $2\theta$  между струями ( $2\theta = 82^\circ, 100^\circ, 140^\circ$ ), а также результаты моделирования формы пелены по двум моделям, описанным выше [28, 29].

**Экспериментальное исследование процесса синтеза наночастиц ортофосфата лантана.** Для уста-



**Рис. 5.** Фотография сталкивающихся струй и жидкостной пелены, образующейся в МРСС, при угле между струями  $71^\circ$ . Плоскость пелены лежит под углом  $45^\circ$  к плоскости фотоснимка.

новления связи между гидродинамическими условиями, создаваемыми в МРСС, с получением продукта, был выбран процесс, при котором конечный продукт образуется вследствие микрореакторного смешения реагентов, т.е. без последующей термообработки, например, гидроксидного прекурсора, как это было при синтезе  $\text{ViFeO}_3$  [25, 26]. Подходящей в этом плане реакцией является образование ортофосфата лантана.

Синтез  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  проводился в следующих условиях. В качестве реагентов использовали водные растворы нитрата лантана (ХЧ) и дигидроортофосфата аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Ч). Водные растворы  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  готовили таких концентраций, чтобы в результате взаимодействия содержание  $\text{LaPO}_4$  в образовавшейся суспензии составляло  $C_1 = 7.5$  или  $C_2 = 30$  мг/см<sup>3</sup>.

Для синтеза частиц ортофосфата лантана был использован струйный микрореактор, описанный в [18, 26, 27] и схематически изображенный на рис. 1. В струйный микрореактор через два сопла диаметром 440 и 460 мкм подавались исходные растворы. Растворы нитрата лантана и фосфата аммония подавались в виде тонких струй с фиксированными расходами 100, 130 или 200 мл/мин, сталкивающихся со скоростями до 23 м/с в вертикальной плоскости под углом около  $72^\circ$ , при температуре  $22^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Взаимное расположение сопел и расход были заданы таким образом, чтобы при столкновении струй образовывалась жидкостная пелена (при расходе 200 мл/мин средняя толщина пелены вблизи зоны столкновения струй 170 мкм, толщина по внешнему контуру  $\sim 1$  мкм), в которой происходил контакт и смешение

растворов исходных компонентов (рис. 2–5). Объем зоны столкновения струй при расходе 200 мл/мин составляет 78 нл. Контакт реагентов в струйном микрореакторе осуществлялось в течение 12–24 мс (расчет по времени пребывания в объеме зоны столкновения струй, меньшие значения соответствуют большим расходам).

В результате смешения реагентов формировалась дисперсная система, содержащая ортофосфат лантана, которая превращалась в устойчивый золь. Полученные образцы исследовали методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), элементного рентгеноспектрального микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной микродифракции.

Съемка рентгеновских дифрактограмм полученных золью осуществлялась на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов  $10^\circ$ – $65^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  и скоростью  $3^\circ/\text{мин}$ . Фазовый анализ образцов определялся по базе данных ICSD PDF-2. Размер кристаллитов определяли с помощью программного пакета SmartLab Studio II от Rigaku. Данные были получены для рефлексов (200) и (003), в наибольшей степени характеризующих неизометричность нанокристалла. Распределение кристаллитов по размерам определяли для отдельно расположенного пика (101) по методу фундаментальных параметров в приближении логнормальной модели распределения с помощью программного пакета SmartLab Studio II. Размеры кристаллитов для пика (101) также рассчитывались по формуле Шеррера.

**Таблица 1.** Зависимость значений  $\tau_k$ ,  $\tau_E$ ,  $\tau_{VCD}$ ,  $\lambda_k$  от удельной скорости диссипации энергии  $\epsilon$ 

Параметр	Свободная конвекция	Аппараты с мешалками			Умеренная интенсивность перемешивания		Микрореакторы со сталкивающимися струями		
		$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$
$\epsilon$ , W/kg	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$
$\tau_k$ , $\mu$ s	316	100	31.6	10	3.16	1	0.316	0.1	0.032
$\tau_E$ , $\mu$ s	4016	1270	401.6	127	40.2	12.7	4.02	1.27	0.402
$\tau_{VCD}$ , $\mu$ s	1092	345.4	109.2	34.5	10.9	3.4	1.09	0.345	0.109
$\lambda_k$ , $\mu$ m	17.8	10	5.62	3.16	1.78	1	0.562	0.316	0.178

Морфологию и размеры частиц, образующихся после промывки и сушки золь, а также их элементный состав определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Oxford Instruments. Образцы перед анализом были диспергированы в этиловом спирте в течение 15 мин в УЗВ.

Исследования методом ПЭМ с определением электронной микродифракции образцов выполнены с использованием микроскопа JEOL JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед анализом образцы подвергали диспергированию в этиловом спирте в течение 15 мин в УЗВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования и моделирование жидкостной пелены позволили сформулировать следующие результаты.

Для характерных значений коэффициента диффузии молекул в воде при комнатной температуре  $D = 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с и кинематической вязкости  $\nu = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с число Шмидта  $Sc = 1000$ , т.е., как следует из (18) и (19),

$$\frac{\tau_{VCD}}{\tau_E} = \frac{0.5 \ln(Sc)}{12.7} = 0.272. \quad (20)$$

Колмогоровский микромасштаб  $\lambda_k$  определяется по известной формуле

$$\lambda_k = \frac{\nu^{3/4}}{\epsilon^{1/4}}. \quad (21)$$

В табл. 1 приведены значения характеристических времен  $\tau_k$ ,  $\tau_E$ ,  $\tau_{VCD}$ , найденные по формулам (17)–(19), а также  $\lambda_k$  для интервала значений удельной скорости диссипации энергии  $\epsilon$  – от  $10^1$  до  $10^9$  Вт/кг, для расчетов использованы свойства воды при комнатной температуре [37].

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что с ростом  $\epsilon$  уменьшаются все зависящие от  $\epsilon$  значения –  $\tau_k$ ,  $\tau_E$ ,  $\tau_{VCD}$  и  $\lambda_k$ . Отметим, что в традиционных аппаратах с мешалками, с  $\epsilon = 10^{-1}$ – $10^2$  Вт/кг [39,

40], характерное время микроперемешивания  $\tau_E$  имеет порядок более 1270 мкс, а частота вращения микровихрей ( $f = 1/\tau_E$ ) не превышает 0.8 кГц и  $\lambda_k$  имеет масштаб более 10 мкм. В результате медленного перемешивания резко возрастает риск избытка одного из реагентов в микрообъеме аппарата, что может приводить к образованию побочных продуктов, не отвечающих заданной стехиометрии.

Для сравнения характерные значения для МРСС:  $\epsilon = 10^7$ – $10^9$  Вт/кг, которым соответствует характерное время микроперемешивания  $\tau_E$  порядка 0.4–4.0 мкс, а частота вращения микровихрей ( $f = 1/\tau_E$ ) порядка 250–2500 кГц, при этом колмогоровский масштаб  $\lambda_k \approx 180$ –560 нм. Такие значения времени  $\tau_E$  определяют очень высокую равномерность распределения компонентов в реакционной среде при микроперемешивании [41–43]. Это, в свою очередь, позволит обеспечить заданную стехиометрию реагентов в зоне реакции, что необходимо для получения целевого продукта без примесей сосуществующих с ним фаз.

Как легко убедиться по данным, приведенным в табл. 2, наиболее точно форма пелены описывается моделью [29]. Чем ближе угол  $2\theta$  к  $180^\circ$ , тем сильнее форма пелены приближается к круглой. Это легко объяснить преобладанием сил инерции над гравитацией (высокими значениями числа Фруда, которое при  $w = 20$  м/с,  $d_c = 0.5$  мм составляет  $Fr = 80000$ ). При уменьшении угла  $2\theta$  пелена вытягивается в вертикальном направлении, вниз от точки столкновения струй, что объясняется сложением импульса двух струй по вертикальной координате.

На рис. 6. представлены зависимости толщины по внешнему краю пелены  $h_e$  от азимутального угла  $\phi$  для исследованных расходов жидкости (рис. 6а) и углов между струями (рис. 6б).

Как следует из полученных зависимостей, толщина пелены на ее краю имеет порядок 1–4 мкм, причем она уменьшается от нижней точки к верхней. Чем ближе угол  $2\theta$  к  $180^\circ$ , и чем больше расход (скорость струй), тем слабее это изменение. При этом роль угла между струями выражена более значимо. Так, для  $2\theta = 140^\circ$  при расходе 100 мл/мин разница между максимальной и минимальной тол-

**Таблица 2.** Сравнение фотографий жидкостной пелены с результатами моделирования

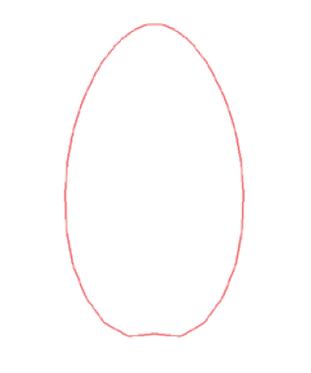
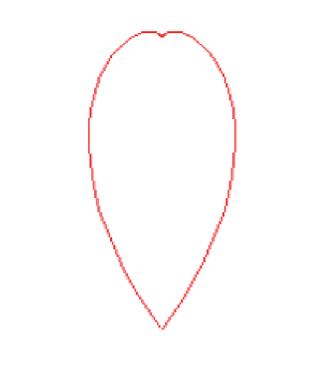
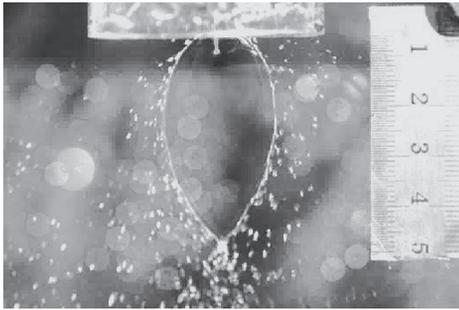
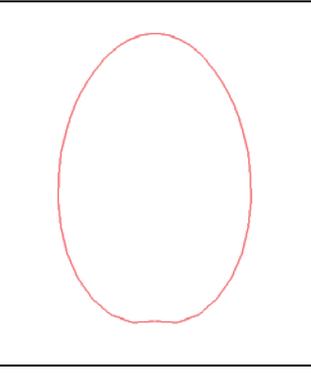
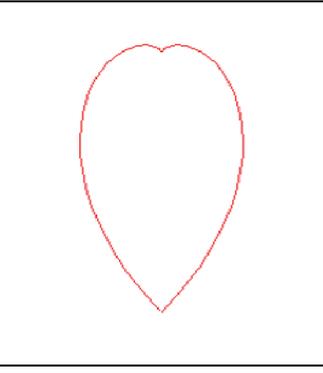
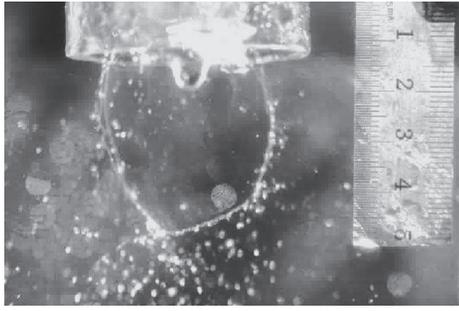
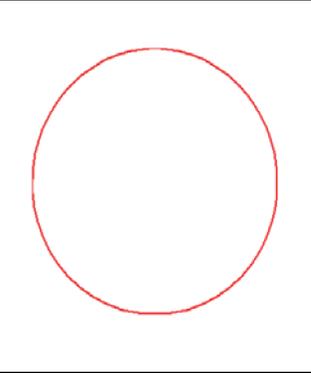
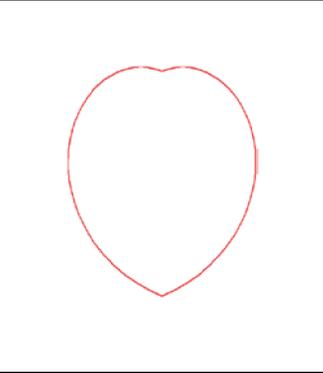
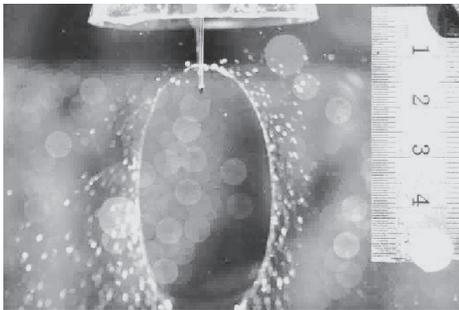
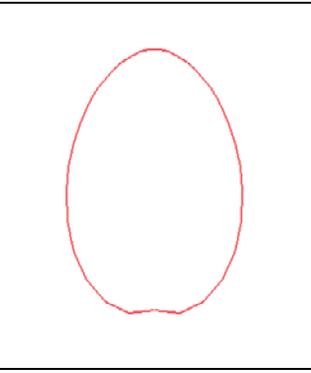
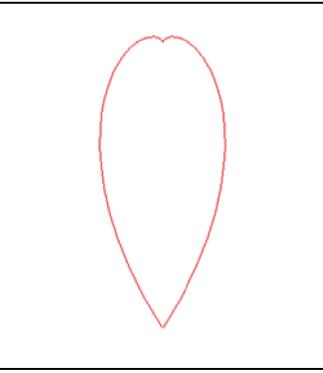
2θ, град	Фотография пелены	Моделирование по [28]	Моделирование по [29]
$Q_1 = Q_2 = 100$ мл/мин			
82			
100			
140			
$Q_1 = Q_2 = 130$ мл/мин			
82			

Таблица 2. Продолжение

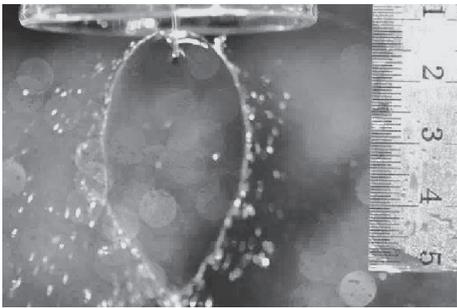
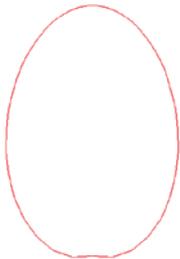
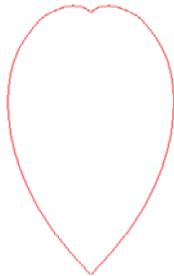
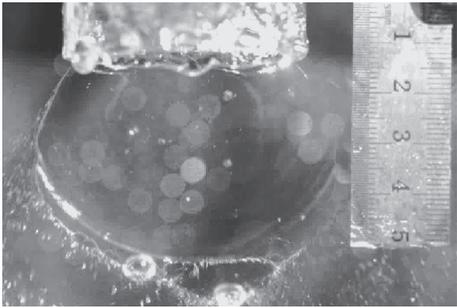
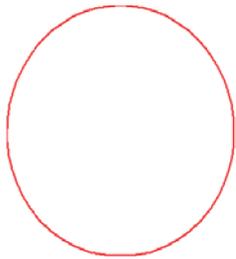
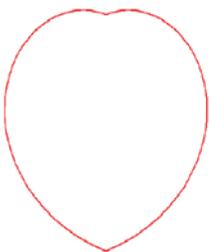
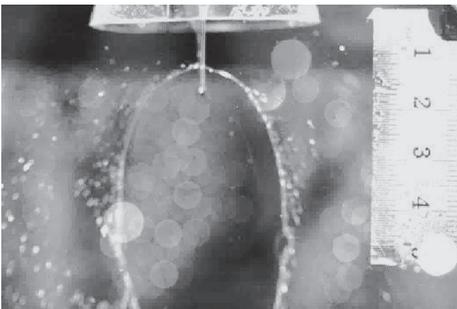
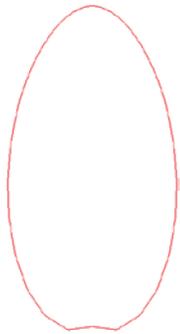
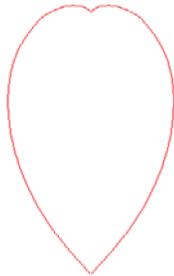
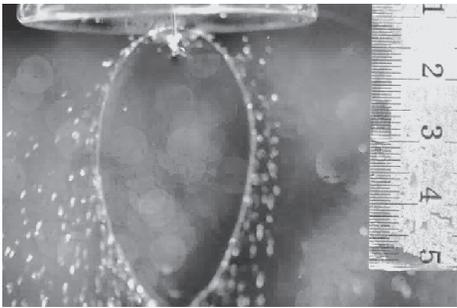
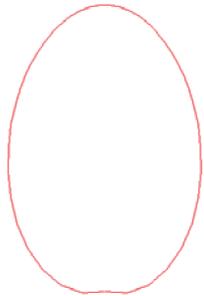
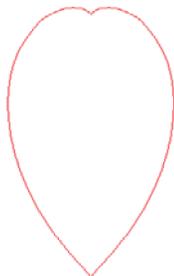
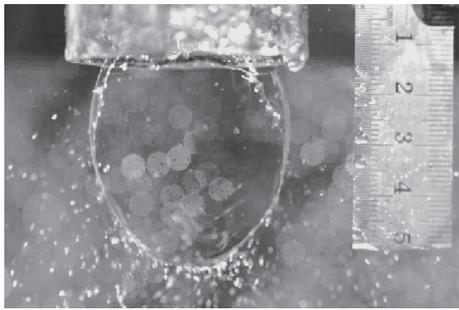
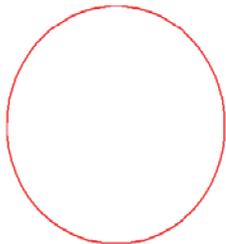
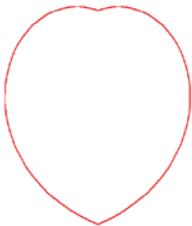
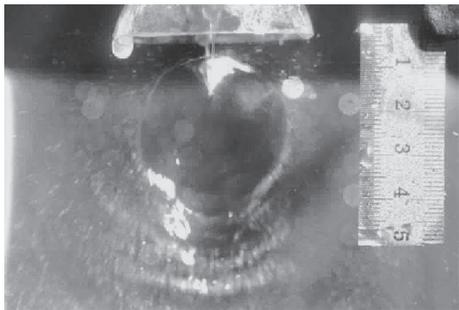
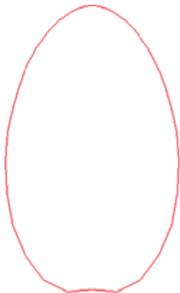
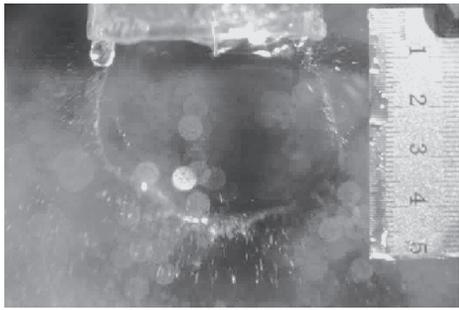
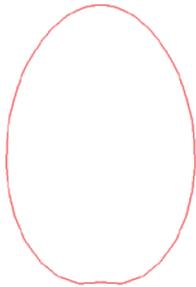
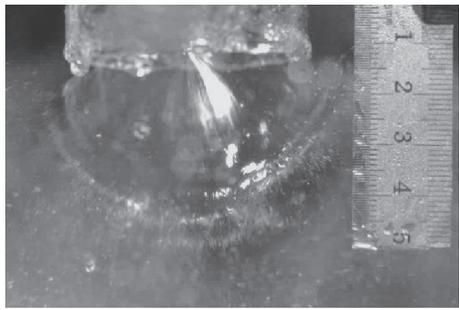
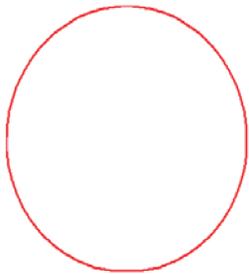
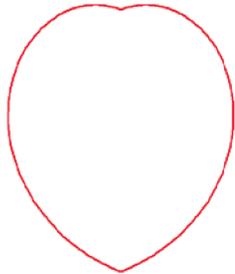
2θ, град	Фотография пелены	Моделирование по [28]	Моделирование по [29]
100			
140			
$Q_1 = Q_2 = 150$ мл/мин			
82			
100			

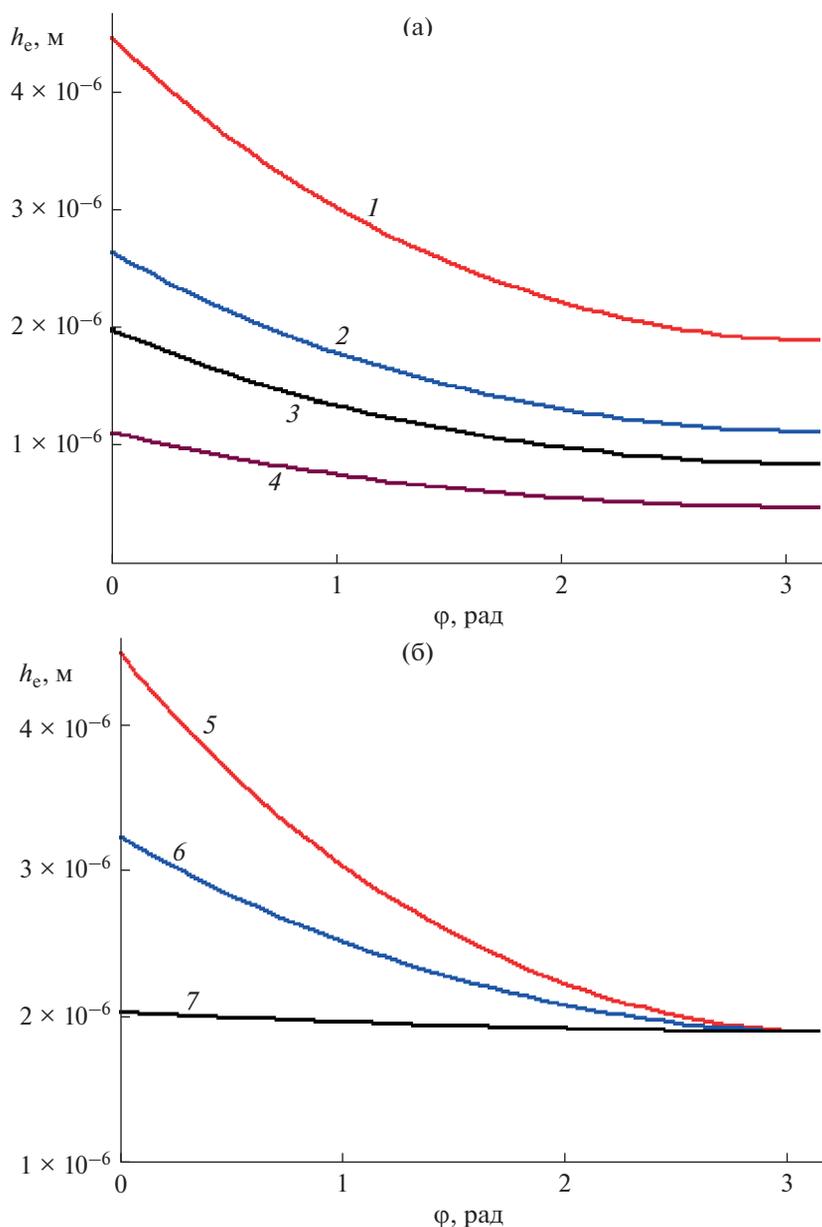
Таблица 2. Окончание

2θ, град	Фотография пелены	Моделирование по [28]	Моделирование по [29]
140			
$Q_1 = Q_2 = 200$ мл/мин			
82			
100			
140			

щиной равна 6% (1.886 и 2.021 мкм), а для  $2\theta = 82^\circ$  толщина в верхней части составляет 42% от толщины в нижней части (0.471 и 1.118 мкм соответственно).

Важно отметить, что с увеличением расходов уменьшается толщина пелены. Это, очевидно, будет приводить к ее распаду на капли. С точки зрения перемешивания такой сценарий, по-видимому, не

очень благоприятен, поскольку внутри отдельных капель, отделившихся от источника энергии (струи, пелены) перемешивание будет не столь интенсивным. С другой стороны, если в каждой микрокапле находится необходимое по стехиометрии соотношение реагентов, в ней может образоваться продукт заданного состава. Ответ на вопрос о преимуществах или недостатках раннего распада пелены



**Рис. 6.** Влияние скорости струй (расходы жидкости) (а) и угла между струями  $2\theta$  (б) на толщину пелены  $h_e$  (м) в МРСС (толщина по краю пелены). Азимутальный угол  $\phi$  (рад) отсчитывается снизу (см. рис 1); 1–4:  $2\theta = 82^\circ$ ; 5–7:  $Q_1 = Q_2 = 100$  мл/мин; 1 – 100 мл/мин; 2 – 130 мл/мин; 3 – 150 мл/мин; 4 – 200 мл/мин; 5 –  $82^\circ$ ; 6 –  $100^\circ$ ; 7 –  $140^\circ$ . Данные по скорости струй и скорости диссипации энергии приведены в табл. 3.

на капли с точки зрения синтеза неорганических соединений в растворах требует дальнейшего изучения.

Был проведен анализ образцов ортофосфата лантана, полученных после микрореакторного смешения при различных расходах и при разных концентрациях растворов реагентов. Данные по скорости струй исходных растворов и скорости диссипации энергии при синтезе  $\text{LaPO}_4$  при его содержании в реакционной среде  $C_1 = 7.5$  мг/см<sup>3</sup> приведены в табл. 4. Те же данные в случае синте-

за  $\text{LaPO}_4$  при содержании  $C_2 = 30$  мг/см<sup>3</sup> (с использованием плотности и вязкости раствора  $\text{LaPO}_4$  из [44]) приведены в табл. 5. Увеличение значений концентрации исходных растворов реагентов с 0.064 до 0.26 моль/л, отвечающих содержанию  $\text{LaPO}_4$  в реакционной среде  $C_1 = 7.5$  мг/см<sup>3</sup> и  $C_2 = 30$  мг/см<sup>3</sup> соответственно, не приводит к существенному изменению удельной скорости диссипации энергии.

Атомное отношение P : La в образцах по данным EDX равно  $(49 \pm 2) : (51 \pm 1)$ , что в пределах

**Таблица 3.** Скорости струй ( $U_1$ ,  $U_2$ ) и удельная скорость диссипации энергии  $\epsilon$  для пелены, представленной в табл. 2. Диаметры сопел:  $d_1 = 0.514$  мм,  $d_2 = 0.471$  мм, жидкость – вода при комнатной температуре

Параметр	$2\theta$ , град	$Q_1 = Q_2 =$ $= 100$ мл/мин	$Q_1 = Q_2 =$ $= 130$ мл/мин	$Q_1 = Q_2 =$ $= 150$ мл/мин	$Q_1 = Q_2 =$ $= 200$ мл/мин
$U_1$ , м/с	82	8.032	10.442	12.048	16.064
$U_2$ , м/с		9.566	12.435	14.349	19.131
$\epsilon$ , Вт/кг		$1.687 \times 10^6$	$3.707 \times 10^6$	$5.694 \times 10^6$	$1.350 \times 10^7$
$U_1$ , м/с	100	8.032	10.442	12.048	16.064
$U_2$ , м/с		9.566	12.435	14.349	19.131
$\epsilon$ , Вт/кг		$2.005 \times 10^6$	$4.405 \times 10^6$	$6.767 \times 10^6$	$1.604 \times 10^7$
$U_1$ , м/с	140	8.032	10.442	12.048	16.064
$U_2$ , м/с		9.566	12.435	14.349	19.131
$\epsilon$ , Вт/кг		$2.516 \times 10^6$	$5.528 \times 10^6$	$8.493 \times 10^6$	$2.013 \times 10^7$

**Таблица 4.** Скорости струй ( $U_1$ ,  $U_2$ ) и удельная скорость диссипации энергии  $\epsilon$  для пелены, использованной при синтезе  $\text{LaPO}_4$ . Диаметры сопел:  $d_1 = 0.440$  мм,  $d_2 = 0.460$  мм. Свойства разбавленных растворов  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (0.064 моль/л) принимались равными свойствам воды при 20°C

Параметр	$2\theta$ , град	$Q_1 = Q_2 = 100$ мл/мин	$Q_1 = Q_2 = 130$ мл/мин	$Q_1 = Q_2 = 150$ мл/мин	$Q_1 = Q_2 = 200$ мл/мин
$U_1$ , м/с	72	10.961	14.249	16.442	21.922
$U_2$ , м/с		10.029	13.037	15.043	20.057
$\epsilon$ , Вт/кг		$2.767 \times 10^6$	$6.079 \times 10^6$	$9.338 \times 10^6$	$2.213 \times 10^7$

погрешности метода отвечает заданному при синтезе отношению, соответствующему стехиометрии  $\text{LaPO}_4$ .

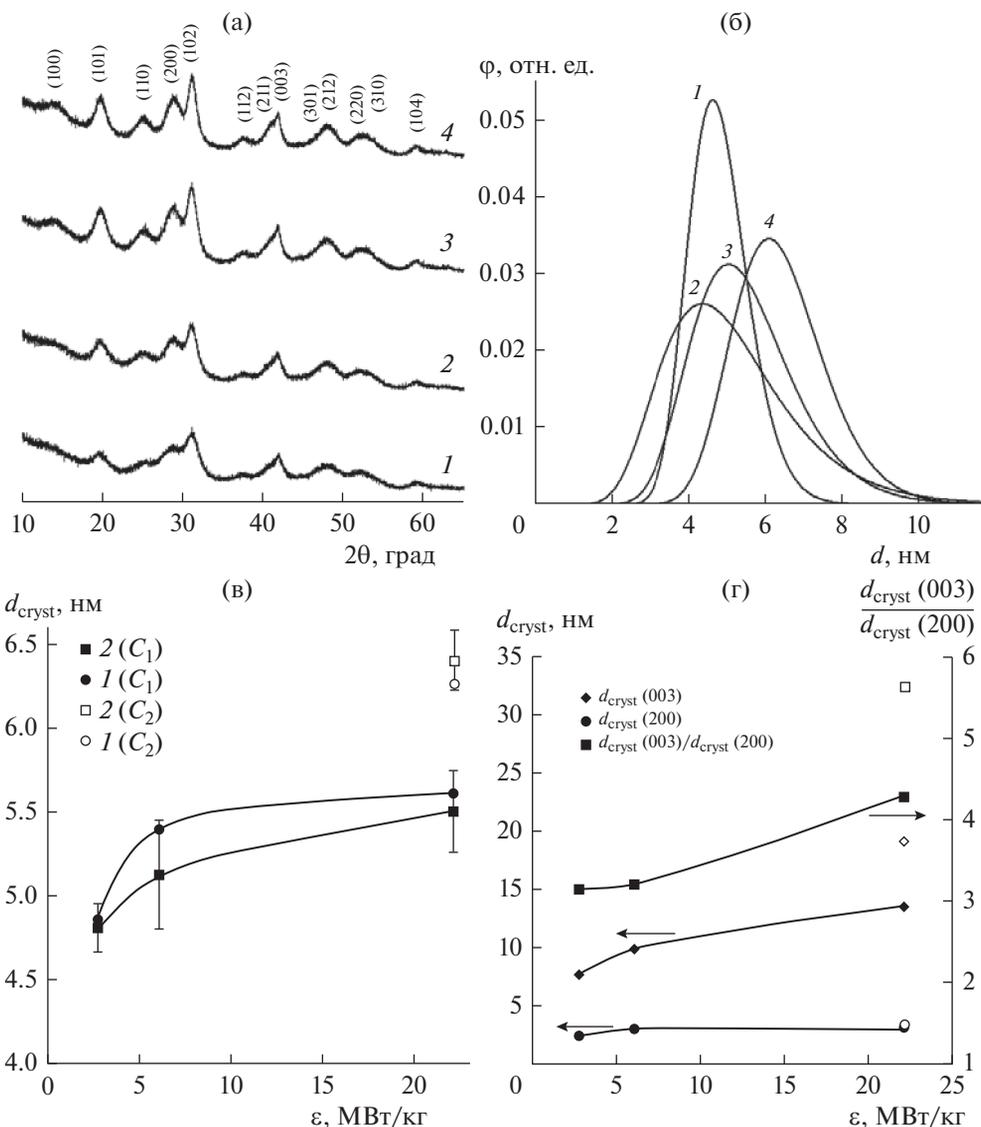
Данные рентгеновской дифракции образцов приведены на рис. 7а. Дифрактограммы всех образцов соответствуют фазе рабдофана (PDF 00-046-1439). Примесных кристаллических фаз не наблюдается. Средний размер кристаллитов вдоль разных кристаллографических направлений для всех образцов меняется от  $\sim 3$  до  $\sim 7$  нм. Значительные различия в ширине линий рентгеновских дифрактограмм показывают, что нанокристаллы  $\text{LaPO}_4$  имеют неизометрическую форму и вытянуты вдоль оси, перпендикулярной кристаллографической плоскости (100). Например, средневзве-

шенные размеры кристаллитов, определенные с помощью программного пакета SmartLab Studio II, составляют  $d = 3.2$  нм (200),  $d = 13.6$  нм (003) для образца 3 и  $d = 3.4$  нм (200),  $d = 19.2$  нм (003) для образца 4 (в скобках указаны рефлексы, по которым определялись размеры кристаллитов) (рис. 7). Следует отметить, что несмотря на заметное различие в размерах кристаллитов по разным направлениям, они по всем направлениям могут рассматриваться как нанокристаллические объекты.

Распределение кристаллитов по размеру, определенное по рефлексу (101) (рис. 7б) показывает, что с увеличением расхода выше 100 мл/мин и, следовательно, удельных скоростей диссипации энер-

**Таблица 5.** Скорости струй ( $U_1$ ,  $U_2$ ) и удельная скорость диссипации энергии  $\epsilon$  для пелены, использованной при синтезе  $\text{LaPO}_4$ . Диаметры сопел:  $d_1 = 0.440$  мм,  $d_2 = 0.460$  мм. Свойства  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  при 20°C, 0.26 моль/л [44]:  $\rho_1 = 1052$  кг/м<sup>3</sup>,  $\mu_1 = 1.073$  мПа с. Свойства  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  при 20°C, 0.26 моль/л:  $\rho_2 = 1015$  кг/м<sup>3</sup>,  $\mu_2 = 1.00$  мПа с

Параметр	$2\theta$ , град	$Q_1 = Q_2 = 100$ мл/мин	$Q_1 = Q_2 = 130$ мл/мин	$Q_1 = Q_2 = 150$ мл/мин	$Q_1 = Q_2 = 200$ мл/мин
$U_1$ , м/с	72	10.961	14.249	16.442	21.922
$U_2$ , м/с		10.029	13.037	15.043	20.057
$\epsilon$ , Вт/кг		$2.771 \times 10^6$	$6.088 \times 10^6$	$9.353 \times 10^6$	$2.217 \times 10^7$



**Рис. 7.** (а) – рентгеновские дифрактограммы образцов LaPO<sub>4</sub>, полученных в различных условиях микрореакторного смешения реагентов. (б) – распределение кристаллитов LaPO<sub>4</sub> по размеру, определенное по рефлексу (101): 1 –  $\epsilon = 2.8$  МВт/кг,  $C_1 = 7.5$  мг/см<sup>3</sup>; 2 –  $\epsilon = 6.1$  МВт/кг,  $C_1 = 7.5$  мг/см<sup>3</sup>; 3 –  $\epsilon = 22$  МВт/кг,  $C_1 = 7.5$  мг/см<sup>3</sup>; 4 –  $\epsilon = 22$  МВт/кг,  $C_2 = 30$  мг/см<sup>3</sup>. (в) – зависимость размеров кристаллитов LaPO<sub>4</sub> от удельной скорости диссипации энергии. Размеры кристаллитов рассчитаны по формуле Шеррера (кружочки и линия 1 при  $C_1 = 7.5$  мг/см<sup>3</sup> и  $C_2 = 30$  мг/см<sup>3</sup>) для рефлекса (101); определены как средневзвешенное значение по данным распределения на рис. 7б (квадратики и линия 2 при  $C_1 = 7.5$  мг/см<sup>3</sup> и  $C_2 = 30$  мг/см<sup>3</sup>). (г) – зависимость средневзвешенных значений размеров кристаллитов LaPO<sub>4</sub>, определенных для рефлексов (003) и (200), и их отношение от удельной скорости диссипации энергии для  $C_1 = 7.5$  мг/см<sup>3</sup>. Светлыми значками отмечены точки для концентрации  $C_2 = 30$  мг/см<sup>3</sup>.

гии больше 2.8 МВт/кг размеры кристаллитов имеют более широкое распределение.

Увеличение расхода от 100 до 200 мл/мин и, следовательно, удельной скорости диссипации энергии от 2.8 до 22 МВт/кг (при одинаковой концентрации растворов реагентов) приводит к увеличению размера кристаллитов LaPO<sub>4</sub>, опре-

деленных по рефлексу (101), примерно на 12–20% (рис. 7в).

Увеличение содержания LaPO<sub>4</sub> в реакционной среде от 7.5 до 30 мг/см<sup>3</sup> при удельной скорости диссипации энергии около 22 МВт/кг приводит к увеличению средних размеров кристаллитов примерно на 8–10% (рис. 7в).

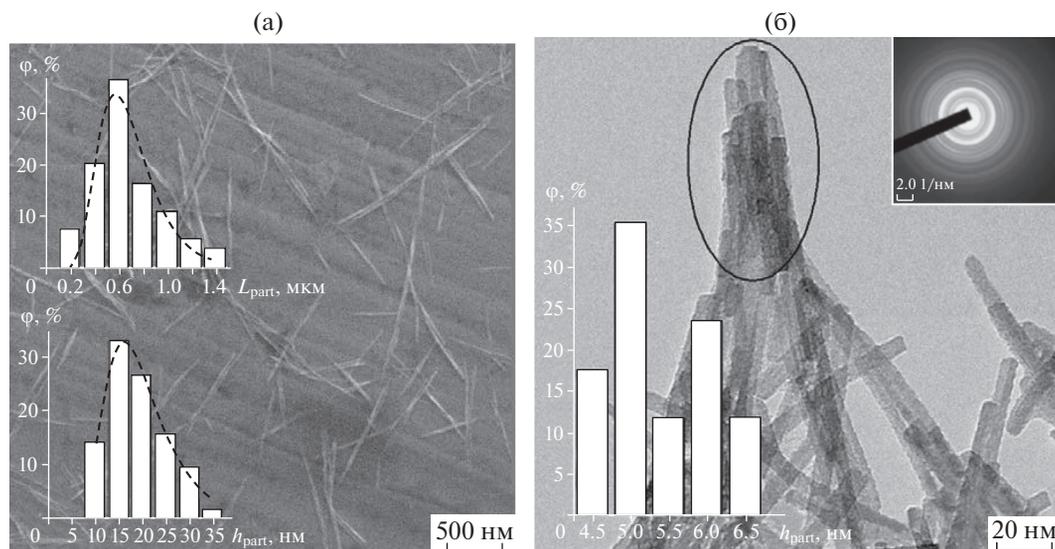


Рис. 8. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) образца  $\text{LaPO}_4$  ( $C = 7.5 \text{ мг/см}^3$ ,  $\varepsilon = 22 \text{ МВт/кг}$ ).

На рис. 8а приведена в качестве примера микрофотография СЭМ образца 3 ортофосфата лантана (см. рис. 7). Образец  $\text{LaPO}_4$  представлен частицами в форме стержней. Распределение стержней по длине и толщине хорошо описывается логнормальными зависимостями. Среднее значение длины стержней по полученным данным составляет  $L_{part} = 0.68 \text{ мкм}$  (среднее квадратичное отклонение  $\Delta L_{part} = 0.25 \text{ мкм}$ ). Среднее значение толщины стержней —  $h_{part} = 19.6 \text{ нм}$  (среднее квадратичное отклонение  $\Delta h_{part} = 7.4 \text{ нм}$ ). На рис. 8б представлена микрофотография ПЭМ того же образца после его ультразвукового диспергирования. Частицы представлены тонкими стержнями. Данные электронной микродифракции показывают, что частицы являются поликристаллическими (дифракционные кольца вместо четко определенных пятен). Построенная по данным ПЭМ гистограмма распределения наностержней по толщине показывает, что средневзвешенное значение толщины частиц составляет  $h_{part} = 5.4 \text{ нм}$  (средневзвешенное квадратичное отклонение  $\Delta h_{part} = 0.7 \text{ нм}$ ). Следует отметить близкое соответствие значений средних размеров нанокристаллов (рис. 7г) и средних значений размеров толщины наночастиц ортофосфата лантана после ультразвукового диспергирования образца (рис. 8б). Это позволяет предположить, что частицы ортофосфата лантана после их диспергирования представлены монокристаллическими стержнеобразными наночастицами, или по крайней мере сrostками нанокристаллов вдоль оси стержня. За последнее предположение говорит и сопоставление длины этих частиц с максимальными размерами кристаллитов, определенными по данным рентгеновской дифракции, которые оказываются значительно меньших размеров. Эти

стержнеобразные нанокристаллические частицы агрегируют в дисперсной системе с образованием сrostков как по толщине, так и по длине стержней (рис. 8а). На рис. 8б можно заметить (выделено овалом) фрагмент такого агрегата.

Сложное иерархическое строение нанокристаллических стержнеобразных частиц, образующихся в процессе микрореакторного смешения показывает, что их формирование протекает в несколько стадий. На первой стадии при контакте растворов реагентов образуются нанокристаллические кластеры вытянутые вдоль оси [100] со средними размерами по толщине около 3 нм, которые, по-видимому, близки к минимально возможному размеру кристаллитов  $\text{LaPO}_4$  со структурой рабдофана [45], и со средними размерами порядка 10 нм по перпендикулярному направлению. Наблюдающееся увеличение средних размеров кристаллитов с увеличением удельной скорости диссипации энергии (рис. 7г) объясняется увеличением скорости формирования нанокристаллических кластеров  $\text{LaPO}_4$  на данном этапе процесса за счет контактного фактора, связанного с улучшением смешения реагентов. Аналогичным образом влияет и повышение концентрации реагентов, которое так же приводит к увеличению вероятности контакта химически взаимодействующих компонентов. Образовавшиеся нанокристаллические кластеры на следующем этапе синтеза, по-видимому, ориентированно срастаются, формируя устойчиво существующие нанокристаллы, как, например, описано в [46–48]. Формирование нанокристаллических частиц путем ориентированного срастания нанокристаллических кластеров анизотропной формы может протекать, в частности, при их движении по линиям тока в дис-

персионной среде. Следующий этап формирования стержнеобразных нанокристаллических частиц с логнормальным распределением по их длине и толщине состоит в агрегировании нанокристаллических стержней в пучки за счет сил вандерваальсовского взаимодействия. Данная стадия формирования наностержней является, по всей видимости, самой длительной по времени и происходит в дисперсной системе уже вне области микрореакторного смешения. Подтверждением этого является тот факт, что формирование устойчивого золя стержнеобразных наночастиц толщиной около 10–30 нм и длиной до ~1 мкм наблюдается только после выдержки дисперсной системы в течение 30–60 мин после окончания синтеза  $\text{LaPO}_4$  в условиях микрореакторного смешения.

Следует отметить, что описанный процесс формирования нанокристаллических стержнеобразных частиц ортофосфата лантана в условиях микрореакторного смешения кардинальным образом отличается от случая использования микрореакторного смешения для синтеза нанокристаллов  $\text{BiFeO}_3$ . В последнем случае гидроксидные прекурсоры и сами кристаллы феррита висмута принимали минимальные значения с увеличением удельной скорости диссипации энергии при столкновении струй раствора смеси солей реагентов и раствора щелочи, что определялось быстрым образованием частиц смешанных оксигидроксидов висмута и железа в вихре масштаба Колмогорова [25, 26], блокирующих возможность дальнейшего взаимодействия растворов реагентов, которое бы приводило к росту частиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования процесса синтеза наноразмерных частиц оксидных материалов в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями, а также теоретический анализ гидродинамических характеристик микроперемешивания в образующейся при столкновении струй жидкостной пелене и моделирование жидкостной пелены. Показано, что наиболее точно форму пелены описывает модель, предложенная в [29].

Теоретический анализ показал, что для МРСС характерны значения удельной скорости диссипации энергии порядка  $\varepsilon = 10^7\text{--}10^9$  Вт/кг, которым соответствует характерное время микроперемешивания  $\tau_E$  порядок 0.4–4.0 мкс, а частота вращения микровихрей ( $f = 1/\tau_E$ ) порядка 250–2500 кГц, при этом колмогоровский масштаб  $\lambda_k = 180\text{--}560$  нм. Таким образом, пространственные и временные масштабы турбулентности в жидкостной пелене достаточно малы, что, с одной стороны, обеспечивает возможность завершения быстропротекающей реакции осаждения твердофазных продуктов из раствора, с другой – препятствует росту кристаллов.

Показано, что при синтезе ортофосфата лантана наблюдается увеличение размеров кристаллов  $\text{LaPO}_4$  с увеличением концентрации исходных реагентов в растворе и с увеличением их расхода. Этот эффект связан с увеличением вероятности контакта реагентов при смешении их растворов.

Рассмотрение образующихся в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями микровихрей минимального колмогоровского масштаба  $\lambda_k$  в качестве самоорганизующихся нанореакторов позволило выявить зависимость минимальных размеров образующихся наночастиц от гидродинамических условий их синтеза.

Таким образом, МРСС является средством, позволяющим в непрерывном режиме синтезировать сложные неорганические соединения в виде нанокристаллических порошкообразных материалов с определенной морфологией и регулируемые значениями размерных параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12119).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A$	площадь поперечного сечения струи (для эйлеровой жидкости равна площади сечения пелены на радиусе $r$ ), $\text{м}^2$
$a$	показатель степени в уравнении Ауэрбаха
$b$	условная ширина жидкостной пелены, м
$D$	коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
$d$	размер кристаллита, нм
$d_j$	диаметр $j$ -й струи, м
$d_{jet}$	диаметр струи, м
$E$	удельная кинетическая энергия струй (динамический напор), Па
$f$	частота вращения микровихрей, Гц
$g$	ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$
$h$	толщина жидкостной пелены, м
$h_{part}$	толщина частицы, нм
$L_{part}$	длина частицы, мкм
$M$	молекулярная масса диффундирующих ионов, кг/моль
$m_j$	массовый расход $j$ -й струи, кг/с
$P$	скорость диссипации механической энергии, Вт
$Q_j$	объемный расход жидкости в $j$ -й струе, $\text{м}^3/\text{с}$
$R$	радиус струи ( $R = d/2$ ), м
$r, \varphi$	полярные координаты
$r_i$	радиус зоны столкновения струй, м
$t$	время, с

$V$	объем жидкости, в котором рассеивается энергия, м <sup>3</sup>
$U$	скорости струи, м/с
$w$	вектор скорости на краю пелены, м/с
$w_j$	скорость $j$ -й струи, м/с
$\beta$	коэффициент затухания в формуле (11)
$\varepsilon$	удельная скорость диссипации кинетической энергии турбулентности, Вт/кг
$\lambda_k$	колмогоровский микромасштаб, м
$\mu$	динамическая вязкость жидкости, Па с
$\nu$	кинематическая вязкость жидкости, м <sup>2</sup> /с
$\rho$	плотность жидкости, кг/м <sup>3</sup>
$\tau_E$	время “поглощения”, с
$\tau_k$	колмогоровский микромасштаб времени, с
$\tau_{VCD}$	константа времени для вязкостно-конвективного и вязкостно-диффузионного смешения, с
$\Psi$	угол между вектором $w$ и локальной касательной к контуру края пелены, рад
$Fr$	число Фруда
$Re$	число Рейнольдса
$Sc = \nu/D$	число Шмидта
$We$	число Вебера

## ИНДЕКСЫ

$av$	средний
$i$	зона столкновения (impingement zone)
$j$	номер струи, $j = 1, 2$

## СОКРАЩЕНИЯ

МРСС	микрореактор со сталкивающимися струями
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
УЗВ	ультразвуковая ванна

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hessel V., Löwe H., Müller A., Kolb G. Chemical Micro Process Engineering: Processing and Plants. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- Capretto L., Cheng W., Hill M., Zhang X. Micromixing within microfluidic devices // Top. Curr. Chem. 2011. V. 304. P. 27. [https://doi.org/10.1007/128\\_2011\\_150](https://doi.org/10.1007/128_2011_150)
- Su Y., Song Y., Xiang L. Continuous-Flow Microreactors for Polymer Synthesis: Engineering Principles and Applications // Top. Curr. Chem. 2018. V. 376. P. 44. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0224-1>
- Popova E.A., Abiev R.Sh., Lappalainen L.A., Svetlov S.D., Andreeva T.V., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A. Synthesis of 5-phenyltetrazole and its N-methyl derivatives in a microreactor // Chem. Biochem. Eng. Q. 2014. V. 28. № 2. P. 241.
- Abiev R.Sh., Pavlyukova Y.N., Nesterova O.M., Svetlov S.D., Ostrovskii V.A. Mass Transfer Intensification of 2-Methyl-5-Nitrotetrazole synthesis in Two-phase Liquid-Liquid Taylor Flow in Microreactor // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 144. P. 444.
- Wörner M. A Correlation for the Characteristic Velocity Ratio to Predict Hydrodynamics of Capillary Gas-Liquid Taylor Flow // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. P. 3.
- Mei M., Felis F., Hébrard G., Dietrich N., Loubière K. Hydrodynamics of Gas-Liquid Slug Flows in a Long In-Plane Spiral Shaped Milli-Reactor // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. P. 25.
- Abiev R.Sh. Miniaturization as One of the Paths to Process Intensification in Chemical Engineering // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. P. 1.
- Haase S., Bauer T., Hilpmann G., Lange M., Ayubi M.-M., Abiev R. Simultaneous Detection of Hydrodynamics, Mass Transfer and Reaction Rates in a Three-Phase Microreactor // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. P. 48.
- Kumar R., Yadav V., Abiev R.Sh. Concurrent Removal of Heat Transfer and Mass Flow Rate Nonuniformities in Parallel Channels of Microchannel Heat Sink // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. P. 77.
- Meskin P.E., Gavrilov A.I., Maksimov V.D., Ivanov V.K., Churagulov B.P. Hydrothermal/microwave and hydrothermal/ultrasonic synthesis of nanocrystalline titania, zirconia, and hafnia // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 11. P. 1648. [Meskin P.E., Gavrilov A.I., Maksimov V.D., Ivanov V.K., Чурагулов Б.П. Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния // Ж. неорг. хим. 2007. Т. 52. № 11. С. 1755.] <https://doi.org/10.1134/S0036023607110022>
- Proskurina O.V., Tomkovich M.V., Bachina A.K., Sokolov V.V., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Gusarov V.V. Formation of Nanocrystalline BiFeO<sub>3</sub> under Hydrothermal Conditions // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 11. P. 2507. [Прокураина О.В., Панчук В.В., Данилович Д.П., Бачина А.К., Томкович М.В., Семенов В.Г., Соколов В.В., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллического BiFeO<sub>3</sub> в гидротермальных условиях // Журн. общ. хим. 2017. Т. 87. № 11. С. 1761.]
- Chen C., Cheng J., Yu S., Che L., Meng Z. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites // J. Cryst. Growth. 2006. V. 291. P. 135.
- Zhu Z. Flash Nanoprecipitation: Prediction and Enhancement of Particle Stability via Drug Structure // Mol. Pharm. 2014. V. 11. 776.
- Margulis K., Magdassi S., Lee H.S., Macosko C.W. Formation of curcumin nanoparticles by flash nanoprecipitation from emulsions // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 434. P. 65.
- Han J., Zhu Z., Qian H., Wohl A.R., Beaman C.J., Hoyer T.R., Macosko C.W. A Simple Confined Impingement Jets Mixer for Flash Nanoprecipitation // J. Pharm. Sci. 2012. V. 101. № 10. P. 4018.
- Ravi Kumar D.V., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A. Impinging Jet Micromixer for Flow Synthesis of Nanocrystal-

- line MgO: Role of Mixing/Impingement Zone // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 17376.
18. *Abiev R.S., Almyasheva O.V., Izotova S.G., Gusarov V.V.* Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by means of confined impinging-jets reactors // *J. Chem. Tech. App.* 2017. V. 1. № 1. P. 7.
  19. *Kawase M., Miura K.* Fine particle synthesis by continuous precipitation using a tubular reactor // *Adv. Powder Technol.* 2007. V. 18. № 6. P. 725.
  20. *Che D., Zhu X., Liu P., Duan Y., Wang H., Zhang Q., Li Y.* A facile aqueous strategy for the synthesis of high-brightness  $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$  nanocrystals via controlling the nucleation and growth process // *J. Lumin.* 2014. V. 153. P. 369.
  21. *Nightingale A.M., deMello J.C.* Segmented Flow Reactors for Nanocrystal Synthesis // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 1813.
  22. *Nightingale A.M., Krishnadasan S.H., Berhanu D., Niu X., Drury C., McIntyre R., Valsami-Jones E., deMello J.C.* A stable droplet reactor for high temperature nanocrystal synthesis // *Lab Chip.* 2011. V. 11. P. 1221.
  23. *Doh I., Erdem E.Y., Pisano A.P.* Trapping and Collection of Uniform Size Droplets for Nanoparticle Synthesis // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 074106.
  24. *Salvador H.M.M.* Fully Resolved Dynamics of Mixing in Confined Impinging Jets Reactors. Master Dissertation. Univ. de Porto, 2015.
  25. *Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Pina T.S., Danilovich D.P., Abiev R.Sh., Gusarov V.V.* Formation of  $\text{BiFeO}_3$  Nanoparticles Using Impinging Jets Microreactor // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. № 10. P. 2139. [*Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С., Данилович Д.П., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Формирование наночастиц  $\text{BiFeO}_3$  с использованием струйного микрореактора // *Журн. общ. хим.* 2018. Т. 88. № 10. С. 1699.]
  26. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* Formation of nanocrystalline  $\text{BiFeO}_3$  during heat treatment of hydroxides co-precipitated in an impinging-jets microreactor // *Chem. Eng. Process.* 2019. V. 143. P. 107598.
  27. *Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V.* Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2019. V. 10. № 2. P. 206. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-206-214>
  28. *Hasson D., Peck R.E.* Thickness distribution in a sheet formed by impinging jets // *AIChE J.* 1964. V. 10. № 5. P. 752.
  29. *Ibrahim E., Przekwas A.* Impinging jets atomization // *Phys. Fluids A.* 1991. V. 3. P. 2981.
  30. *Ashgriz N.* Impinging Jet Atomization // *Handbook of Atomization and Sprays: Theory and Applications* / Ed. Ashgriz N. N.Y.: Springer, 2011. P. 685.
  31. *Li R., Ashgriz N.* Characteristics of liquid sheets formed by two impinging jets // *Phys. Fluids.* 2006. V. 18. P. 087104.
  32. *Chen X., Ma D., Yang V., Popinet S.* High-fidelity simulations of impinging jet atomization // *Atomization Sprays.* 2013. V. 23. № 14. P. 1079.
  33. *Faber T.E.* Fluid Dynamics for Physicists. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997. [*Фабер Т.Е.* Гидроаэродинамика. М.: Постмаркет, 2001.]
  34. *Choo Y.-J., Kang B.-S.* The velocity distribution of the liquid sheet formed by two low-speed impinging jets // *Phys. Fluids.* 2002. V. 14. № 2. P. 622.
  35. *Ashgriz N., Brocklehurst W., Talley D.* Mixing Mechanisms in a Pair of Impinging Jets // *J. Propul. Power.* 2001. V. 17. № 3. P. 736.
  36. *Абиев Р.Ш., Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Изотова С.Г.* Способ получения нанопорошков феррита кобальта и микрореактор для его реализации. Пат. 2625981 РФ. 2017.
  37. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* / Eds. Green D.W., Perry R.H. N.Y.: McGraw-Hill, 2007.
  38. *Baldyga J., Bourne J.R.* Turbulent Mixing and Chemical Reactions. N.Y.: Wiley, 1999.
  39. *Atiemo-Obeng V.A., Calabrese R.V.* Rotor-stator mixing devices // *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice* / Eds. Paul E.L., Atiemo-Obeng V.A., Kresta S.M. Hoboken, N.J.: Wiley, 2004. Ch. 8. P. 479.
  40. *Davies J.T.* A physical interpretation of drop sizes in homogenizers and agitated tanks, including the dispersion of viscous oils // *Chem. Eng. Sci.* 1987. V. 42. P. 1671.
  41. *Guichardon P., Falk L.* Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: Experimental procedure // *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55. P. 4233.
  42. *Commence J.-M., Falk L.* Villermaux-Dushman protocol for experimental characterization of micromixers // *Chem. Eng. Process.* 2011. V. 50. P. 979.
  43. *Jasińska M.* Test reactions to study efficiency of mixing // *Chem. Process Eng.* 2015. V. 36. № 2. P. 171.
  44. *Qadeer R., Khalid N.* Influence of concentration and temperature on viscosity of nitrate solutions of some trivalent lanthanides // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. V. 49. P. 892.
  45. *Almyasheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I., Proskurina O.V., Tugova E.A., Gusarov V.V.* The minimal size of oxide nanocrystals: Phenomenological thermodynamic vs crystal-chemical approaches // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2019. V. 10. № 4. P. 428.
  46. *Almjasheva O.V., Gusarov V.V.* Metastable clusters and aggregative nucleation mechanism // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2014. V. 5. № 3. P. 405.
  47. *Almjasheva O.V.* Formation and structural transformations of nanoparticles in the  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2016. V. 7. № 6. P. 1031.
  48. *Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A.E., Osiko V.V.* Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83. № 12. P. 1204. [*Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В.* Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов // *Усп. хим.* 2014. Т. 83. № 12. С. 1204.]

УДК 532.5:66.047

## ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКЕ В УСЛОВИЯХ КОНВЕКТИВНО- РАДИАЦИОННОГО ЭНЕРГОПОДВОДА

© 2021 г. П. В. Акулич<sup>а</sup>, \*, Д. С. Слижук<sup>а</sup>

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

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

Поступила в редакцию 14.09.2020 г.

После доработки 25.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

Приведены результаты численного моделирования тепломассообмена капель при сушке жидкости в условиях конвективно-радиационного энергоподвода и встречных потоков теплоносителя. Проанализировано влияние различных параметров, в частности плотности потока инфракрасного излучения, скорости встречных потоков теплоносителя, температуры перегрева жидкости перед сушкой, на кинетику испарения капель. Показаны возможности сокращения продолжительности сушки капель за счет лучистого воздействия. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния потока инфракрасного излучения на показатели работы распылительной сушильной установки, свидетельствующие об уменьшении удельных затрат энергии на испарение влаги, увеличении влагонапряженности, производительности и коэффициента полезного действия установки.

*Ключевые слова:* тепло- и массоперенос, распылительная сушка, испарение капель, радиационно-конвективная сушка жидкости

DOI: 10.31857/S0040357121010024

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы распылительной сушки жидких материалов находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе при разработке новых перспективных технологий и производстве новых материалов. Они применяются для получения высококачественных мелкодисперсных, гранулированных, быстрорастворимых, ультрадисперсных (нанодисперсных) материалов. Однако расход энергии на данные процессы достаточно высок, особенно при обезвоживании высоковлажных материалов [1–6]. Кроме того, распылительные установки имеют низкий съем влаги с единицы объема камеры, прежде всего при невысоких температурах теплоносителя. Поэтому, несмотря на многочисленные исследования в этой области, проблемам повышения их эффективности и разработки новых перспективных технологий и оборудования данного типа в настоящее время уделяется особое внимание многих исследователей [2, 3, 7–11]. Развитие находят различные методы, направленные на их решение, например, предварительный перегрев термостойких жидкостей; создание современных двухстадийных технологий обезвоживания (выпаривания и сушки или распылительной сушки и досушивания материала в кипящем слое); активизация гидродина-

мического режима на основе струйных, закрученных и сильно нестационарных потоков теплоносителя, генерируемых камерами пульсационного горения и других мероприятий. Развиваются исследования конвективно-радиационного подвода энергии в процессах распылительной сушки. В работе [12] рассматривается конвективно-радиационный способ сушки распылением, причем поток излучения создается за счет нагрева стенок камеры или расположения нагревателя по оси цилиндрической камеры. Известны [13] исследования в распылительной установке, в которой инфракрасные (ИК) излучатели расположены на боковой поверхности между жалюзями, через которые подается дополнительный поток теплоносителя. В работах [14, 15] приведены описание и некоторые исследования способа распылительной сушки, сущность которого состоит в комбинированном энерговоздействии на капли распыляемой жидкости конвекцией и инфракрасным излучением, направленным на область факела распыла.

Для оптимизации и поиска методов интенсификации и повышения эффективности процессов распылительной сушки применяются различные подходы. Моделирование часто основывается на механике сплошных сред, отдельном описа-

нии фаз с учетом тепломассообмена капель, описании структуры потоков на основе идеализации их смешения. При этом широко применяются различные программные комплексы. Однако множество факторов и взаимосвязанных физических явлений при сушке распылением усложняют как задачу, так и интерпретацию результатов. В частности, процесс сушки капель растворов и суспензий связан с образованием структуры твердой фазы или корочки на их поверхности, изменением физико-химических свойств и механизмов переноса [2, 16, 17]. Исследования в данном направлении развиваются, в частности, анализируются вопросы влияния циркуляции жидкости внутри капель на тепломассообмен особенно многокомпонентных жидкостей, закономерности испарения малых капель, влияние комбинированных энерговоздействий, в том числе конвективно-радиационного энергоподвода, сильно нестационарных термогидродинамических течений [18–22]. Наиболее исследованы процессы конвективного тепломассообмена капель. Вместе с тем необходимость развития данных теплотехнологий требуют дальнейших исследований и поиска новых методов повышения энергоэффективности.

В данной работе рассмотрены вопросы интенсификации тепломассообмена капель при сушке распылением путем комбинированного теплового воздействия конвекцией и ИК-излучением, перегрева жидкости, создания режима встречных потоков теплоносителя.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Постановка задачи.** Рассматривается одномерное движение и тепломассообмен капель раствора или суспензии, которые движутся сверху вниз под действием парогазовой смеси (влажного воздуха) и силы тяжести. На капли воздействует инфракрасное излучение, направленное спутно их движению. Объемная концентрация частиц в потоке мала. Поэтому можно пренебречь соударением и взаимодействием частиц, а также эффектами, связанными с изменением межфазной поверхности (дроблением, коагуляцией), а следовательно, ограничиться рассмотрением одиночной частицы. Скорость несущей фазы направлена вниз для прямого движения и встречно для вертикальных соударяющихся потоков и в зависимости от режима движения задается постоянной величиной или функцией координат и времени. Решение такой задачи позволяет исследовать влияние отдельных параметров на кинетику процесса сушки капель и в некотором приближении оценить возможность интенсификации и целесообразность их использования в новых технологиях и распылительных сушильных аппаратах с комбинированным энергоподводом.

**Тепломассообмен при испарении свободной влаги.** Процесс массообмена капли раствора или суспензии моделируется в две стадии. Начиная от начального состояния капли, включая состояние перегрева, до момента образования структуры твердой фазы, характеризующегося достижением

диаметра капли некоторого значения  $d_0''$  процесс удаления свободной влаги описывается в рамках механизма испарения чистой жидкости.

Уравнение массообмена для рассматриваемой стадии испарения свободной влаги

$$\frac{d(d)}{d\tau} = -\frac{2D_n}{\rho_{ж}d} Sh(\rho_{п.н} - \rho_{п.г}) \frac{1}{1 - \rho_{п.н}/\rho_{г}}. \quad (1)$$

Множитель  $1/(1 - \rho_{п.н}/\rho_{г})$  учитывает конвективный поток пара с испаряющей поверхности капли (поток Стефана).

Уравнение для определения температуры капли при подводе теплоты конвекцией и инфракрасным излучением на низкотемпературной стадии испарения свободной влаги можно записать

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{6}{c_p \rho_{ч} d} [\alpha_{конв} (T_{г} - T) + (1 - a_{отр}) q_0 \times \exp(-kcx) - \frac{D_n}{d} Sh(\rho_{п.н}(T) - \rho_{п.г}) r_{п}]. \quad (2)$$

Плотность насыщенного пара определяется из уравнения состояния  $\rho_{п.н}(T) = p_{п.н}/R_{п}T$ . В начальный момент времени температура капли  $T_0$  задается и может принимать различные значения, быть меньше или больше температуры кипения жидкости. Перегретую жидкость можно получить при ее нагреве до истечения из диспергирующего устройства (сопла форсунки) в газовую среду распылительной камеры, давление в которой мало отличается от атмосферного. При истечении жидкости из сопла быстропротекающие процессы дробления и вскипания жидкости происходят одновременно и оказывают взаимное влияние. Для упрощения полагаем, что вскипание или интенсивное парообразование жидкости происходит после образования капель. Если допустить, что аккумулированная теплота в перегретой капле при ее вскипании расходуется на парообразование, сопровождающееся охлаждением, то из уравнения теплового баланса можно приближенно определить количество испарившейся жидкости из капли и ее диаметр после достижения температуры кипения  $d_0' = d_0 \sqrt[3]{1 - c_p \rho_p (T_0 - T_{кип}) / (r_{п} \rho_{ж})}$ , где  $d_0$  – начальный диаметр перегретой капли, м.

Распространение инфракрасного излучения в поглощающей двухфазной среде описывается на основе закона Бугера–Бера. Плотность теплового потока, подведенная к частице за счет инфра-

красного излучения, приближенно определяется по выражению

$$q(x) = (1 - a_{\text{отр}}) q_0 \exp(-kcx). \quad (3)$$

В работе [23] для коэффициента ослабления излучения приводится выражение  $k = 0.25F$ , где  $F$  – удельная свободная поверхность частиц, м<sup>2</sup>/кг. Следует отметить, что в этом случае рассматривается поглощательная способность среды, состоящей из абсолютно черных монодисперсных сферических частиц, в зависимости от удельной поверхности частиц, их концентрации и толщины поглощающего слоя. Допускается выполнение законов геометрической оптики. Поэтому в действительности эмпирический коэффициент в показателе экспоненты зависит от множества факторов и не всегда принимает значение 0.25.

Коэффициент теплоотдачи определяется по корреляционной зависимости  $Nu = [(\ln(1+B))/B] \times (2 + 0.55 Re^{0.5} Pr^{0.33})$ , где  $B$  – теплообменное число Сполдинга,  $B = c_{pн} (T_r - T)/r_n$ . Значения физических параметров находятся по средней температуре в пограничном слое, приближенно равной  $(T_r + T)/2$ . Таким образом, учитывалось и анализировалось влияние вдува относительно холодного испаряющегося пара в поток газа на коэффициент теплоотдачи (поправка Сполдинга). Коэффициент массоотдачи определяется по корреляции Фреслинга  $Sh = 2 + 0.55 Re^{0.5} Sc^{0.33}$ .

Для условия адиабатического испарения капли, когда вся подведенная к капле теплота расходуется на ее испарение, можно записать

$$\frac{d(d)}{d\tau} = -\frac{2}{\rho_j r_n} \times [\alpha_{\text{конв}} (T_r - T_n) + (1 - a_{\text{отр}}) q_0 \exp(-kcx)]. \quad (4)$$

Текущая плотность капли

$$\rho_c(\tau) = \frac{\rho_c}{1 - W_0} \left(\frac{d_0''}{d}\right)^3 - \rho_j \left[\left(\frac{d_0''}{d}\right)^3 - 1\right]. \quad (5)$$

**Тепломассоперенос в капле (частице) при испарении внутренней влаги.** Вследствие испарения жидкой фазы в поверхностном слое капли раствора (суспензии) и внутри ее образуется структура твердой фазы. Учитывая данный факт, дальнейший процесс переноса влаги рассматривается в предположении углубления зоны испарения. Допускается, что начальный диаметр частицы для этого этапа можно приближенно определить по выражению

$$d_0'' = \frac{d_0'}{\sqrt[3]{1 + (\rho_c/\rho_j)(u_0 - u_*)}}. \quad (6)$$

Допускается, что углубляющаяся поверхность испарения разделяет структурированную частицу с постоянным размером на две зоны. Внешняя область между поверхностью испарения и поверхностью частицы представляет собой слой практически сухого материала, через который теплота за счет теплопроводности подводится к границе испарения, а образующиеся пары переносятся к поверхности частицы. Принимается, что температура и давление на границе испарения связаны как параметры насыщенного пара уравнением Клапейрона–Клаузиуса. Вследствие относительно высокой теплопроводности влажной зоны градиентом температуры в ней пренебрегается. Распределение температуры в сухой зоне подчиняется квазистационарному состоянию. С учетом принятых допущений уравнение теплового баланса частицы при воздействии конвективного потока теплоты и инфракрасного излучения можно записать

$$\begin{aligned} [a(T_{\text{пов}} - T_{\xi}) + c_m(T_{\xi} - T_0) + u_v r_n] \frac{d}{d\tau} \left(\frac{4}{3} \pi \xi^3\right) = \\ = -4\pi R^2 [\alpha_{\text{конв}} (T_r - T_{\text{пов}}) + \\ + (1 - a_{\text{отр}}) q_0 \exp(-kcx)], \end{aligned} \quad (7)$$

где  $a = c_c \rho_c$ ;  $c_m = c_c \rho_c + c_j u_v$ ;  $R = d_0''/2$ .

Уравнение для скорости углубления границы испарения можно привести к виду

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -\frac{R^2 (T_r - T_{\xi})}{\xi^2 \left[ \frac{1}{\alpha} + \frac{R^2}{\lambda} \left( \frac{1}{\xi} - \frac{1}{R} \right) \right] \left[ \frac{aR\alpha(R - \xi)}{\lambda\xi + R\alpha(R - \xi)} (T_r - T_{\xi}) + c_m (T_{\xi} - T_0) + u_v r_n \right]}, \quad (8)$$

где  $\alpha = \alpha_{\text{конв}} + \alpha_{\text{изл}}$ ;  $\alpha_{\text{изл}} = (1 - a_{\text{отр}}) q_0 \exp(-kcx) / (T_r - T_{\text{пов}})$ .

Скорость испарения влаги из частицы определяется выражением

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{3\xi^2 u_v}{R^3 \rho_c} \frac{d\xi}{d\tau} \quad (9)$$

Влагосодержание частицы связано с координатой границы испарения соотношением  $u = \xi^3 u_v / (R^3 \rho_c)$ .

Уравнение для скорости углубления границы испарения при граничном условии третьего рода для массоотдачи можно записать

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -\frac{\beta DR^2}{u_v \xi [D\xi - \beta R(\xi - R)]} (p_\xi - p_{n,r}), \quad (10)$$

где  $D = \rho_n k_n / \mu_n$ .

Зависимость давления пара от температуры на границе испарения определяется уравнением Клапейрона–Клаузиуса  $p_\xi = p^* \exp(-T^*/T_\xi)$ , где  $p^* = 6.4072 \times 10^{10}$  Па,  $T^* = 4996$  К. Из этих уравнений определялась температура  $T_\xi$  на границе испарения в зависимости от ее координаты  $\xi$  [16]

$$T_\xi = -T^* \ln^{-1} \times \left\{ \frac{R^2 (T_r - T_\xi)}{ACp^* [B(T_r - T_\xi) + b(T_\xi - T_0) + r_n u_v]} + \frac{p_{n,r}}{p^*} \right\}, \quad (11)$$

где  $A = \xi^2 \left[ \frac{1}{\alpha} + \frac{R^2}{\lambda} \left( \frac{1}{\xi} - \frac{1}{R} \right) \right]$ ,  $B = \frac{aR\alpha(R - \xi)}{\lambda\xi + R\alpha(R - \xi)}$ ,  $C = \frac{\beta DR^2}{\xi u_v [D\xi - \beta R(\xi - R)]}$ .

Трансцендентное уравнение (11) представлено в виде  $T_\xi = \varphi(T_\xi)$ , которое решалось методом последовательных приближений. Достаточные условия сходимости последовательности итераций к корню уравнения следующие: в некоторой окрестности корня функция  $\varphi(T_\xi)$  непрерывна и удовлетворяет условию “сжатия”  $|\varphi'(T_\xi)| < 1$ . Можно показать, что в исследуемой области параметров условие  $|\varphi'(T_\xi)| < 1$  выполняется.

При движении частиц в газовом потоке на них действуют силы, обусловленные градиентом давления, разностью скоростей и плотностей фаз, а также вызванные нестационарным характером движения фаз, к которым относятся: сила присоединенных масс из-за инерционных эффектов и “наследственная” сила Бассэ вследствие нестационарных эффектов в несущей фазе (нестационарности пограничного слоя вокруг частиц). Учитывая действия указанных сил на каплю, уравнение ее движения можно записать в виде

$$\frac{dw}{d\tau} = \frac{2(\rho_q - \rho_r)}{2\rho_q + \rho_r} g + \frac{3\rho_r}{2\rho_q + \rho_r} \frac{dv}{d\tau} + \frac{3\xi}{2d} \frac{\rho_r}{2\rho_q + \rho_r} \times \\ \times |v - w|(v - w) + \frac{18}{\pi d} \frac{\sqrt{2\rho_r \mu_r \omega}}{2\rho_q + \rho_r} \times \\ \times [v - v(0) - w + w(0)]. \quad (12)$$

Плотность частицы после образования структуры твердой фазы  $\rho_q(\tau) = \rho_c + (\xi^3/R^3)u_v$ . При отсутствии пульсаций газового потока силой Бассэ пренебрегалось. Коэффициент гидродинамического сопротивления каплей определяется по зависимости Р.Б. Розенбаума

$$\zeta = \frac{24}{Re} + 0.248 \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{194}{Re}} \right); \quad Re = \frac{d|v - w|}{\nu}. \quad (13)$$

Для анализа влияния плотности лучистого потока и других факторов на кинетику испарения каплей при прямооточном движении фаз вертикальная составляющая скорости газа принималась постоянной величиной или аппроксимировалась степенной функцией вертикальной координаты. В области соударения потоков газа, их скорость аппроксимировалась следующим образом:  $v = A$  при  $0 \leq x \leq a$ ;  $v = -A$  при  $a < x \leq b$ ;  $v_r = B$  при  $0 \leq r \leq r_1$ ,  $h_1 \leq x \leq h_2$ ;  $v_r = c^*/r$  при  $r > r_1$ ,  $h_1 \leq x \leq h_2$ ;  $v_r = 0$  при  $0 \leq x < h_1$  и  $x > h_2$ .

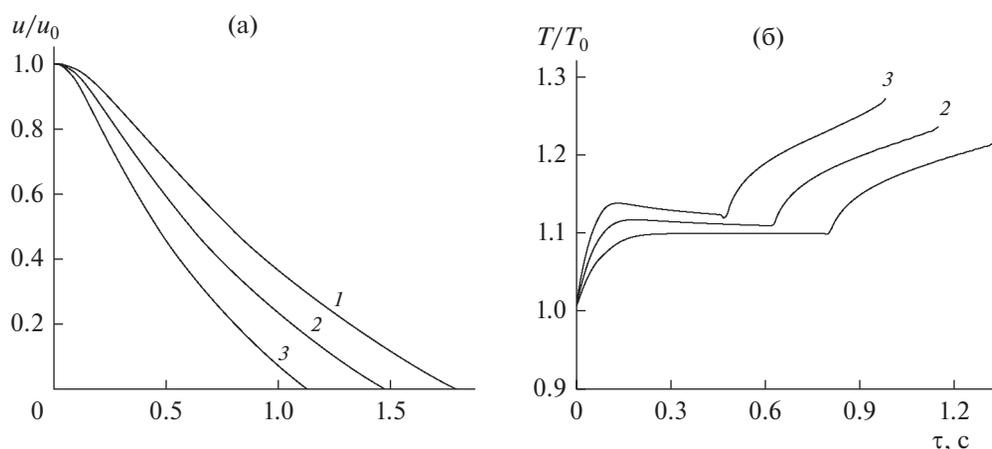
Начальные условия  $\tau = 0$ :  $x = 0$ ,  $\xi = R$ ,  $w = w_0$ ,  $T = T_0$ ,  $u = u_0 = W_0/(1 - W_0)$ .

**Обсуждение результатов.** Вышеприведенная система уравнений решалась при следующих теплофизических параметрах жидкой и твердой фаз (например, суспензии жидкой керамики):  $d_0 = 0.0003$  м;  $W_0 = 0.5$  кг/кг;  $c_c = 1080$  Дж/(кг К);  $c_{ж} = 4190$  Дж/(кг К);  $c_q = 2635$  Дж/(кг К);  $\lambda = 2.0$  Вт/(м К);  $\rho_c = 1200$  кг/м<sup>3</sup>;  $c_r = 1026$  Дж/(кг К);  $\lambda_r = 0.0393$  Вт/(м К);  $p_{n,r} = 20$  кПа;  $\rho_r = 0.746$  кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_n = 1.2 \times 10^{-5}$  Па·с;  $r_n = 2250$  кДж/(кг К);  $\rho_p = 1500$  кг/м<sup>3</sup>;  $a_{отр} = 0.1$ ;  $a = 0.6$  м;  $b = 1.2$  м;  $h_1 = 0.5$  м;  $h_2 = 0.7$  м;  $c^* = 0.05$ ;  $B = 1$ ;  $r_1 = 0.05$  м.

Для анализа влияния параметров энергетического воздействия на кинетику сушки каплей получено численное решение системы уравнений движения и теплообмена методом Рунге–Кутты.

Для прямооточного движения фаз, каплей и газа сверху вниз, получены кинетические зависимости сушки капли при различной плотности потока инфракрасного излучения, которые приведены на рис. 1.

Видно, что повышение температуры излучателей, а следовательно, плотности потока ИК-излучения приводит к заметному возрастанию интенсивности испарения каплей и уменьшению времени обезвоживания. При этом на температурной



**Рис. 1.** Зависимости среднего влагосодержания (а) и температуры (б) капли при различной температуре излучателя ( $T_r = 473$  К;  $k_{\text{п}} = 1 \times 10^{-15}$  м<sup>2</sup>;  $v = 1$  м/с;  $w_0 = 0$ ): 1 –  $T_{\text{изл}} = 0$ ; 2 –  $T_{\text{изл}} = 873$  К; 3 –  $T_{\text{изл}} = 1073$  К.

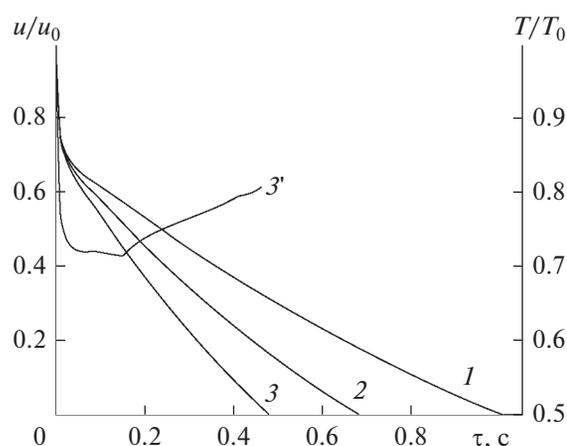
кривой (рис. 1б) наблюдается период прогрева капли и период постоянной температуры, соответствующей температуре мокрого термометра. Далее по мере убывания влагосодержания и углубления зоны испарения, температура капли возрастает на высокотемпературной стадии, а снижение влагосодержания несколько замедляется.

Численно исследовано влияние конвективно-го переноса пара (поток Стефана) с испаряющейся поверхности капли, а также вдува относительно холодного пара в поток горячего воздуха на коэффициент теплоотдачи (поправка Сполдинга). Установлено, что учет вышеуказанных эффектов приводит к незначительному замедлению скорости испарения капли, а также к снижению ее температуры, причем в большей степени на высокотемпературной стадии [17].

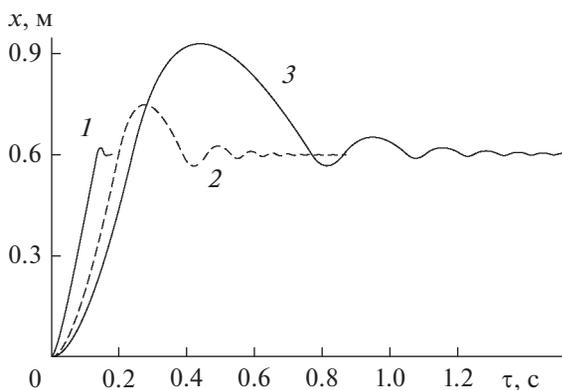
Далее исследовалось влияние перегрева жидкости и плотности лучистого потока на кинетику процесса сушки. При перегреве жидкости, когда начальная температура капли выше температуры кипения на кривых сушки наблюдается резкое снижение влагосодержания (рис. 2).

Чем больше температура перегрева жидкости, тем до более низких значений снижается влагосодержание капли на начальной стадии процесса. При этом температура капли резко падает (рис. 2, кривая 3'). Это происходит вследствие интенсивного парообразования и вскипания жидкости. Отметим, что в данной модели не учитывается дробление капли вследствие ее вскипания. После периода интенсивного парообразования и снижения влагосодержания и температуры капли наблюдается первый период сушки, характеризующийся постоянной температурой капли. Продолжительность первого периода зависит от температуры перегрева и сокращается с ее повышением. Затем на высокотемпературной стадии, сопровождающейся

углублением зоны испарения, температура капли возрастает, а скорость сушки замедляется. Кинетические зависимости сушки капли при перегреве жидкости и инфракрасном воздействии свидетельствуют о значительном увеличении интенсивности испарения с повышением плотности потока ИК-излучения. В расчетах изменялась температура на поверхности излучателя. В диапазоне исследованных параметров время сушки капли сокращается в 1.5–2 раза. Следует отметить, что перегрев жидкости существенно сокращает продолжительность периода удаления свободной влаги. С увеличением плотности потока ИК-излучения температура капли на стадии испарения свободной влаги повышается, причем ее продолжительность сокра-



**Рис. 2.** Кинетические зависимости сушки капли при перегреве жидкости и различном потоке инфракрасного излучения ( $T_0 = 473$  К ( $t_{\text{пер}} = 100^\circ\text{C}$ );  $T_r = 473$  К;  $k_{\text{п}} = 1 \times 10^{-15}$  м<sup>2</sup>;  $v = 1$  м/с): 1 –  $T_{\text{изл}} = 0$ , 2 –  $T_{\text{изл}} = 973$  К, 3 –  $T_{\text{изл}} = 1173$  К.



**Рис. 3.** Зависимость вертикальной координаты капли во встречных потоках теплоносителя ( $A = 5$  м/с;  $T_{\text{изл}} = 1073$  К;  $T_0 = 293$  К): 1 –  $d_0 = 0.0001$  м; 2 –  $d_0 = 0.0003$  м; 3 –  $d_0 = 0.0005$  м.

шается, а затем происходит более быстрый рост температуры капли.

Отметим, что наибольшая продолжительность процесса обезвоживания имеет место при меньшей начальной температуре капли. Причем, когда начальная температура капли меньше адиабатической температуры испарения (мокрого термометра), то в периоде прогрева происходит конденсация пара из газовой фазы, приводящее к возрастанию влагосодержания капли.

Численное исследование тепломассообмена каплей в период прогрева или испарительного охлаждения и удаления свободной влаги с применением модели адиабатического испарения, в которой движущей силой является разность температур, приводит к несколько большему, но незначительному

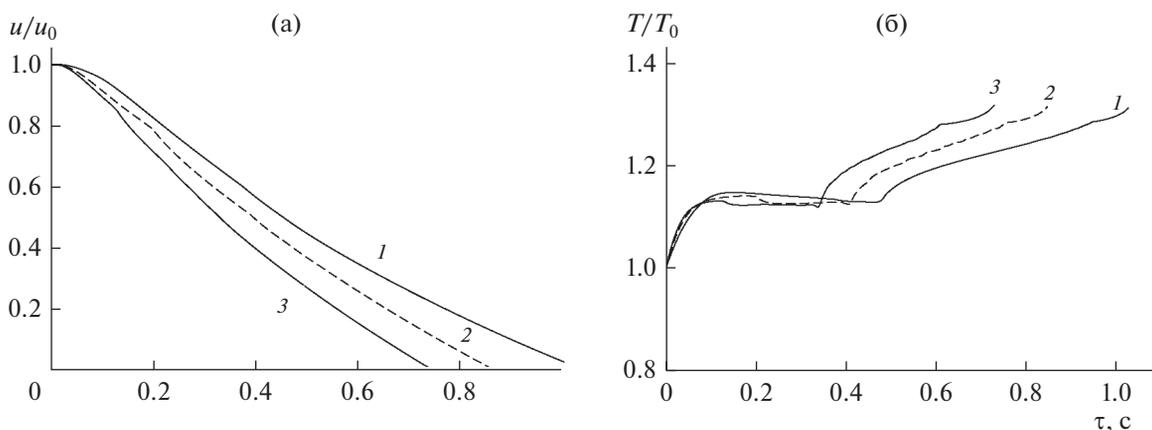
снижению влагосодержания по сравнению с моделью массоотдачи.

Далее исследовано влияние встречных потоков теплоносителя и воздействия ИК-излучения на тепломассообмен каплей. Получены зависимости траектории движения капли при различной скорости встречных потоков теплоносителя (горячего воздуха). На рис. 3 видно, что при движении сверху вниз капля тормозится и перемещается вверх под действием встречного нижнего потока.

В результате капля совершает колебательное движение в зоне соударения потоков теплоносителя, но с течением времени амплитуда смещения капли затухает. С увеличением диаметра каплей возрастает амплитуда и период их колебаний в зоне соударения потоков теплоносителя. Малые капли быстро отдают влагу, практически не совершая колебательного движения (кривая 1). Наблюдается лишь их торможение и некоторое смещение вверх. С уменьшением скорости встречных потоков период колебаний возрастает. При малой скорости потоков, например  $v = \pm 1$  м/с, капля проникает во встречный поток, но не совершает колебательное движение. Создание колебательного движения каплей в вертикальном направлении или их торможение приводит к увеличению времени пребывания в зоне интенсивного инфракрасного излучения, что служит одной из причин интенсификации тепломассообмена.

Получены кинетические кривые испарения каплей во встречных потоках и при воздействии инфракрасного излучения, представленные на рис. 4.

Видно, что с увеличением скорости встречных потоков скорость испарения влаги возрастает, а время обезвоживания заметно сокращается. Это



**Рис. 4.** Зависимости влагосодержания (а) и температуры (б) капли от времени при различной скорости встречных потоков ( $d_0 = 0.0003$  м;  $T_{\text{изл}} = 1073$  К;  $T_0 = 293$  К): 1 –  $A = 1$  м/с; 2 –  $A = 5$  м/с; 3 –  $A = 10$  м/с.

связано с тем, что при увеличении скорости потоков газа частицы совершают колебательное движение, при котором возрастает относительная скорость движения фаз. В результате возрастает интенсивность тепло- и массоотдачи, приводящая к возрастанию скорости процесса сушки. Температурные кривые имеют следующие характерные периоды. Начальный период прогрева капли, на котором температура капли увеличивается от начальной температуры до температуры мокрого термометра. Период постоянной температуры, соответствующей температуре мокрого термометра. В данный период вся теплота, передаваемая от газа конвекцией и инфракрасным излучением от излучателей, расходуется на испарение влаги. Второй период, соответствующий удалению внутренней влаги в частицах с практически сформированной структурой твердой фазы. В этот период температура частиц возрастает и вследствие подвода теплоты инфракрасным излучением может быть больше температуры газа.

Конвективный теплообмен к частицам жидкого материала характеризуют зависимости числа Нуссельта от времени, приведенные на рис. 5.

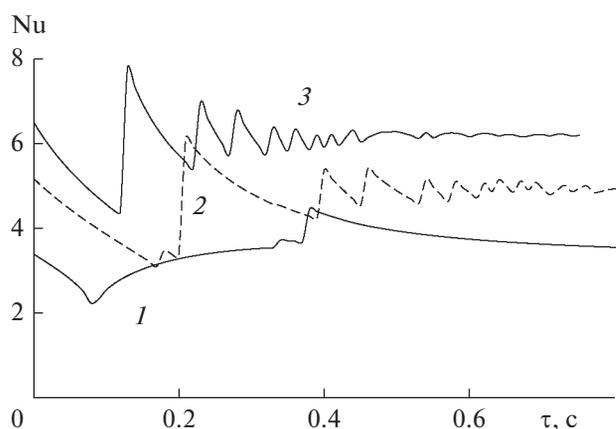
Видно, что в начальный период времени значение числа Нуссельта падает, а затем возрастает и далее имеет колебательный характер с затухающей амплитудой. Это, безусловно, вызвано гидродинамическим колебательным характером движения частиц во встречных потоках теплоносителя. Уменьшение числа Нуссельта на начальном участке обусловлено разгоном капель и уменьшением при этом относительной скорости движения фаз.

Для анализа достоверности модели было выполнено сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными по кинетике сушки неподвижной капли раствора стрептомицина [2], свидетельствующее об удовлетворительном их соответствии [17].

Зависимости температуры на границе испарения при ее углублении подобны зависимостям средней температуры капли (частицы). На высокотемпературной стадии граница испарения перемещается вовнутрь частицы и температура на ней возрастает. Это происходит вследствие возрастания сопротивления движению пара и повышения давления пара внутри частицы. Частица с большей пористостью или проницаемостью характеризуется более высокой скоростью испарения влаги.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

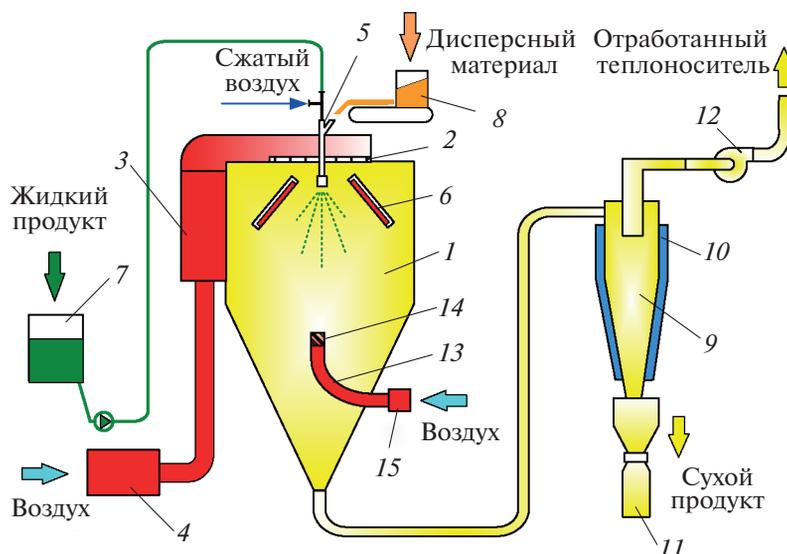
**Описание установки.** Схема экспериментальной распылительной установки приведена на рис. 6. В ней реализован новый способ распылительной сушки, сущность которого состоит в комбинированном энерговоздействии на капли



**Рис. 5.** Зависимость числа Нуссельта от времени ( $d_0 = 0.0003$  м;  $T_{\text{изл}} = 1073$  К;  $T_0 = 293$  К): 1 —  $A = 1$  м/с; 2 —  $A = 5$  м/с; 3 —  $A = 10$  м/с.

распыляемой жидкости конвекцией и инфракрасным излучением, направляемым на область факела с наибольшей концентрацией частиц [14, 15]. Принцип ее работы следующий. Жидкий материал из емкости 7 подают в сушильную камеру 1 диаметром 1.2 м на распылитель 5, посредством которого материал распыляется, образуя факел. Одновременно в распылительную камеру подают теплоноситель в верхней ее части через газораспределительное устройство 2 и в нижней части по оси камеры через канал 13, который снабжен завихрителем 14. Ввод нижнего теплоносителя позволяет реализовать встречное взаимодействие вертикальных потоков и тем самым активизировать гидродинамический режим в зоне факела распыла, где имеет место наибольшая концентрация частиц дисперсной фазы. В качестве теплоносителя используется воздух, который нагревается в электрических калориферах 3, 4 и 15.

На факел жидкого материала воздействуют инфракрасным электромагнитным излучением с помощью излучателей 6. В специальном устройстве закреплено 9 инфракрасных керамических излучателей марки ИКН-101 мощностью 1 кВт, каждый из которых установлен в собственном корпусе с направляющим отражателем. Конструкция обеспечивает крепление излучателей под углами  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $45^\circ$  к вертикальной оси. В результате в области факела жидкого материала теплота к распыленным частицам материала подводится конвективным способом от теплоносителя и инфракрасным излучением с высокой интенсивностью, вследствие наложения потоков от излучателей 6, расположенных под углом к вертикальной оси. Высушенные частицы материала вместе с отработанным теплоносителем поступают в циклон 9, в котором сепарируются и попадают в сборник 11 для сухого продукта. В установке для дисперги-



**Рис. 6.** Схема распылительной установки с конвективно-радиационным подводом теплоты и встречными потоками теплоносителя: 1 – сушильная камера; 2 – газораспределительное устройство; 3, 4 – электрические калориферы; 5 – распылитель; 6 – излучатели; 7 – емкость с жидким материалом; 8 – дозатор; 9 – циклон; 10 – рубашка; 11 – сборник для сухого продукта; 12 – вентилятор; 13 – канал; 14 – завихритель; 15 – электрический калорифер.

рования жидкостей используются двух- и трехканальные пневматические форсунки 5, последние позволяют вводить в факел распыла дисперсный материал – наполнитель, который подается дозатором 8. Пневматическая форсунка 5 расположена по оси инфракрасного устройства 6 в верхней его части. При этом факел распыла жидкости находится в зоне максимального воздействия излучателей.

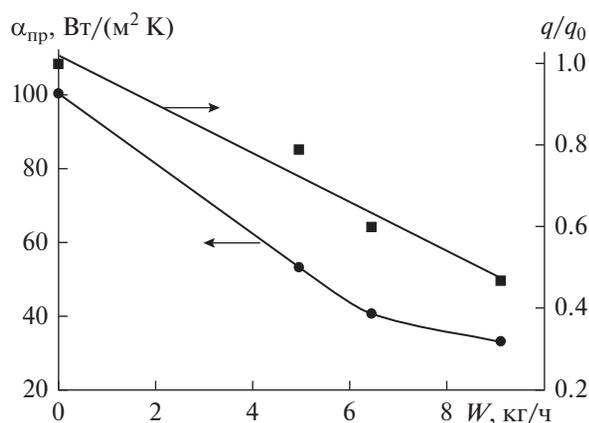
Для предотвращения налипания термопластичных материалов на стенки циклона они охлаждаются водой, подаваемой в рубашку 10. Теплоноситель подается в установку вентилятором 12.

**Результаты и их обсуждение.** Для определения изменения потока инфракрасного излучения по объему камеры, а также соотношения радиационного и конвективного потоков были выполнены измерения приведенного коэффициента теплоотдачи и относительной плотности радиационного потока с помощью специального датчика, воспринимающего преимущественно инфракрасное излучение. Основу датчика составляет медный диск с черной матовой поверхностью диаметром 31 мм и толщиной 2 мм. В центре диска в углублении зачеканена термопара 4, по показаниям которой определяется температура диска. Для предотвращения конвективного нагрева диск помещен в металлический корпус, нижняя и боковая поверхность которого теплоизолированы. Сверху медный диск покрыт прозрачным для инфракрасного излучения стеклом ( $\text{CaF}_2$ ) толщиной 3 мм с воздушным зазором 2 мм. Позиционирование датчика в точках измерения осуществлялось с помощью

регулируемого кронштейна. Температура датчика во времени записывалась автоматической системой измерений. Производительность установки по испаренной влаге определялась непрерывной компьютерной регистрацией массы жидкости, подаваемой в форсунку. Давление сжатого воздуха в пневматической форсунке составляло около 0.25 МПа.

Экспериментально определены значения приведенного коэффициента теплоотдачи, учитывающего теплоотдачу излучением и частично конвекцией, и относительной плотности потока излучения по оси распылительной камеры на различных расстояниях от инфракрасных излучателей. Из анализа представленных зависимостей видно, что с увеличением расхода жидкости приведенный коэффициент теплоотдачи и плотность потока инфракрасного излучения значительно снижаются (рис. 7).

Приведенный коэффициент теплоотдачи уменьшается более чем в три раза. Это обусловлено поглощением инфракрасного излучения каплями. При этом наибольшее уменьшение этих величин наблюдается в верхней части камеры. При больших расходах жидкости интегральная плотность потока теплоты к датчику инфракрасным излучением в нижней части камеры составляет меньше, чем плотность потока теплоты конвекцией. Высокая поглощательная способность излучения двухфазным потоком важна и является положительным свойством с точки зрения эффективности работы распылительных установок.

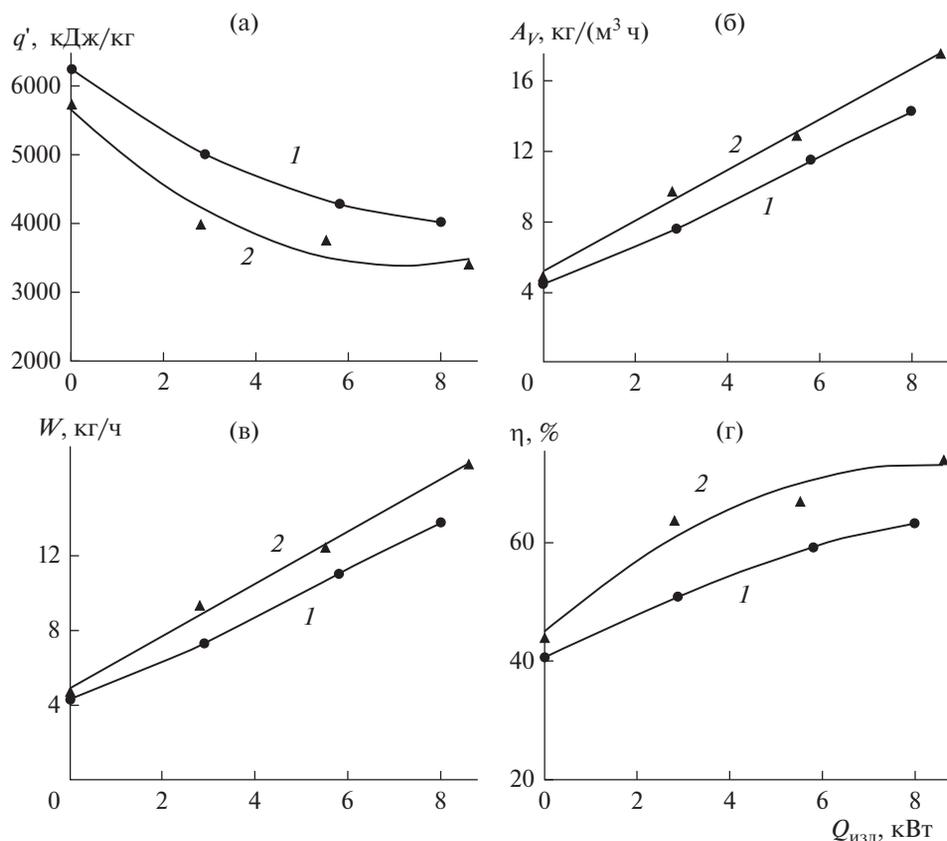


**Рис. 7.** Зависимости приведенного коэффициента теплоотдачи и относительной плотности потока излучения по оси камеры в точке, расположенной от сопла форсунки  $x = 0.75$  м (угол расположения излучателей к вертикальной оси  $30^\circ$ ).

Далее исследовано влияние комбинированного подвода теплоты на характеристики экспериментальной распылительной сушильной установки. В данных исследованиях количество дополнительной

теплоты вводимой в камеру инфракрасным излучением регулировалось количеством включенных излучателей. Опыты проводились с 3, 6 и 9 включенными излучателями и без них при прочих равных условиях. Инфракрасные излучатели располагались под углом  $30^\circ$  относительно оси камеры. Температура теплоносителя на входе в камеру задавалась на уровне  $130 \pm 1^\circ\text{C}$ , на выходе из камеры поддерживалась с помощью регулирования расхода испаряемой воды на уровне  $70 \pm 1^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что конвективный поток с подаваемым теплоносителем (нагретым воздухом) во всех опытах оставался постоянным. Расход электроэнергии потребляемой излучателями регистрировался с помощью электронного счетчика. По количеству испаренной воды в стационарном режиме работы установки определяли влагонапряженность камеры, т.е. количество воды испаряемой в единицу времени с  $1 \text{ м}^3$  камеры.

В результате экспериментально были получены зависимости удельного расхода теплоты, влагонапряженности объема камеры, производительности по испаренной влаге и КПД установки для двух режимов работы: прямоточного движения фаз сверху вниз (рис. 8, кривая 1) и режима



**Рис. 8.** Зависимости удельного расхода теплоты на испарение влаги (а), влагонапряженности камеры (б), производительности по испаренной влаге (в) и КПД установки (г) от теплового потока, вводимого в распылительную камеру инфракрасными излучателями: 1 – прямоточное движение фаз (без встречных потоков), 2 – со встречными потоками теплоносителя.

встречных вертикальных потоков теплоносителя (кривая 2).

Из рис. 8а видно, что с увеличением потока инфракрасного излучения удельный расход теплоты на испарение воды заметно снижается. При этом темп падения замедляется с ростом вводимого теплового потока. В значительной степени возрастает влагонапряженность камеры (рис. 8б) и производительность установки по испаренной влаге (рис. 8в). КПД установки также возрастает, о чем свидетельствуют зависимости, приведенные на рис. 8г. Они также свидетельствуют о некотором улучшении параметров установки в режиме встречных потоков теплоносителя. Наблюдаемый эффект повышения эффективности работы установки обусловлен как интенсификацией тепломассообмена за счет теплового воздействия на капли распыляемой жидкости конвекцией и инфракрасным излучением, так и уменьшением потерь теплоты с обработанным теплоносителем.

Экспериментальные исследования влияния угла наклона излучателей к вертикали показали, что изменение угла наклона излучателей с 30° до 45° незначительно влияет на характеристики установки.

Ранее показано, что с увеличением температуры воздуха снижение удельных затрат теплоты на процесс испарения становится меньше. Однако возрастает влагонапряженность камеры и производительность по испаренной влаге. КПД установки возрастает, но его рост замедляется. Поэтому дополнительный ввод теплоты наиболее эффективен при низких температурах теплоносителя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные теоретических и экспериментальных исследований конвективно-радиационного подвода теплоты и режима встречных вертикальных потоков теплоносителя при распылительной сушке свидетельствуют о возможности интенсификации процесса испарения жидкости и повышения эффективности работы распылительных установок. Эти результаты могут быть использованы при совершенствовании процессов, технологий и оборудования данного типа.

Вместе с тем следует отметить, что эффективность работы распылительных сушильных установок и их технико-экономические показатели зависят от множества факторов, которые следует учитывать при выборе энергосберегающих мероприятий.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A_V$	влажгонапряженность объема камеры, кг/(м <sup>3</sup> ч)
$a_{отр}$	коэффициент отражения
$c$	концентрация частиц в газе, кг/м <sup>3</sup>
$c_{ж}, c_c, c_p$	удельная теплоемкость жидкости (воды), сухой частицы, раствора (суспензии), Дж/(кг К)
$c_{рп}$	удельная изобарная теплоемкость пара, Дж/(кг К)
$D_{п}$	коэффициент диффузии пара, м <sup>2</sup> /с
$d, d_0$	текущий и начальный диаметр капли, $d_0 = 2R_0$ , м
$g$	ускорение свободного падения, м/с <sup>2</sup>
$k$	коэффициент ослабления излучения
$k_{п}$	коэффициент проницаемости, м <sup>2</sup>
$P_{пов}, P_{\xi}, P_{п.г}$	соответственно парциальное давление пара на поверхности частицы, границе испарения, газе (влажном воздухе), Па
$q_0$	начальная плотность потока инфракрасного излучения при $x = 0$ , Вт/м <sup>2</sup>
$q'$	удельный расход теплоты на процесс сушки, кДж/кг влаги
$R$	радиус частицы, м
$R_{п}$	газовая постоянная пара, Дж/(кг К)
$r$	радиальная координата, м
$r_{п}$	удельная теплота парообразования, Дж/кг
$T, T_{изл}, T_{кип}, T_{пов}, T_0, T_{\xi}, T_{г}$	соответственно текущая температура капли (частицы), инфракрасного излучателя, кипения жидкости, поверхности частицы, начальная температура капли, температура на границе испарения и газа, К
$t_{пер}$	температура перегрева жидкости, °С
$u_0$	начальное влагосодержание капли, кг/кг
$u_V$	начальное объемное влагосодержание частицы, кг/м <sup>3</sup>
$u_*$	влагосодержание капли, соответствующее образованию структуры твердой фазы (частицы) и началу углубления зоны испарения, $u_* = u_V / \rho_c$ , кг/кг
$v, w$	соответственно скорость газа и частицы, м/с
$v_r$	радиальная скорость газа, м/с
$W$	производительность установки по испаренной влаге, кг/ч

$W_0$	начальная влажность капли (раствора), кг влаги/кг раствора
$x$	вертикальная координата, отсчитываемая от сопла форсунки, м
$\alpha_{\text{изл}}, \alpha_{\text{конв}}$	коэффициенты теплоотдачи излучением и конвекцией, Вт/(м <sup>2</sup> К)
$\beta$	коэффициент массоотдачи, кг/(м <sup>2</sup> с Па)
$\zeta$	коэффициент гидродинамического сопротивления
$\lambda$	эффективный коэффициент теплопроводности сухой зоны частицы, Вт/(м К)
$\mu$	динамический коэффициент вязкости, Па с
$\nu$	кинематический коэффициент вязкости, м <sup>2</sup> /с
$\xi$	текущая координата границы испарения, м
$\rho_{\text{г}}, \rho_{\text{р}}, \rho_{\text{ж}}, \rho_{\text{п.н}}, \rho_{\text{п.г}}, \rho_{\text{с}}, \rho_{\text{ч}}$	соответственно плотность газа (влажного воздуха), раствора (суспензии), жидкости (воды), насыщенного пара, пара в газе (влажном воздухе), сухого материала частицы, частицы (капли), кг/м <sup>3</sup>
$\tau$	время, с
$\omega$	частота колебаний скорости газа, Гц
$B$	число Сполдинга
$Nu$	число Нуссельта
$Pr$	число Прандтля
$Re$	число Рейнольдса
$Sc$	число Шмидта
$Sh$	число Шервуда

## ИНДЕКСЫ

0	параметры начального состояния
г	газ (влажный воздух)
ж	жидкость (влага, вода)
изл	инфракрасное излучение
кип	кипение
конв	конвекция
н	насыщенное состояние
п	пар
п.н	пар насыщенный
пов	поверхность частицы
р	раствор (суспензия)
с	сухой материал
ч	частица (капля)
$\xi$	граница испарения
—	знак осреднения

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тугова Э.Г., Куц П.С.* Сушка продуктов микробиологического производства. М.: Агропромиздат, 1987.
2. *Долинский А.А., Малецкая К.Д.* Распылительная сушка: в 2-х томах. Т. 1. Теплофизические основы. Методы интенсификации и энергосбережения. Киев: Академперіодика, 2011.
3. Handbook of Industrial Drying / Ed. Mujumdar A.S. Boca Raton, Fla.: CRC, 2014.
4. *Лыков М.В.* Сушка в химической промышленности. М.: Химия, 1970.
5. *Kudra T., Mujumdar A.S.* Advanced Drying Technologies. N.Y.: Marcel Dekker, 2002.
6. *Акулич П.В., Драгун В.Л., Куц П.С.* Технологии и техника сушки и термообработки материалов. Минск: Белорусская наука, 2006.
7. *Акулич П.В.* Расчеты сушильных и теплообменных установок. Минск: Беларуская навука, 2010.
8. *Акулич П.В., Акулич А.В.* Конвективные сушильные установки: методы и примеры расчета. Минск: Вышэйшая школа, 2019.
9. Modern Drying Technology. V. 5. Process Intensification / Ed. Tsotsas E., Mujumdar A.S. Weinheim: Wiley-VCH, 2014.
10. *Wu Z., Yue L., Li Z. et al.* Pulse Combustion Spray Drying of Egg White: Energy Efficiency and Product Quality // Food Bioprocess Technol. 2015. № 8. P. 148.
11. *Gulyaev Yu.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 имени А.Н. Косыгина // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 392.]
12. *Wisniewski R.* Spray Drying Technology Review // Proc. 45th International Conference on Environmental Systems. Bellevue, Washington, 2015. P. 1.
13. *Феклунова Ю.С.* Разработка и научное обоснование способа распылительной сушки пюре из тыквы при конвективно-радиационном энергоподводе. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Астрахань: Астраханский государственный технический университет, 2015.
14. *Акулич П.В.* Способ сушки жидких материалов. Патент 18467 Республики Беларусь // Офиц. бюлл. 2013. № 2. С. 23.
15. *Акулич П.В., Бородуля В.А., Слижук Д.С.* Методы повышения эффективности процессов распылительной сушки // Энергоэффективность. 2018. № 4. С. 28.
16. *Акулич П.В.* Тепломассообмен капли раствора при комбинированном энергетическом воздействии и углублении зоны испарения // Инж.-физ. журн. 2016. Т. 89. № 3. С. 527.

17. *Акулич П.В.* Моделирование тепломассообмена капле при сушке перегретой жидкости в условиях комбинированного энергвоздействия // Инж.-физ. журн. 2019. Т. 92. № 2. С. 404.
18. *Prakash S., Sirignano W.A.* Theory of convective droplet vaporization with unsteady heat transfer in the circulating liquid phase // Int. J. Heat Mass Transfer. 1980. V. 23. P. 253.
19. *Козырев А.В., Ситников А.Г.* Испарение сферической капли в газе среднего давления // Усп. физ. наук. 2001. Т. 171. № 7. С. 765.
20. *Терехов В.И., Терехов В.В., Шимкин Н.Е., Би К.Ч.* Экспериментальное и численное исследования нестационарного испарения капле жидкости // Инж.-физ. журн. 2010. Т. 83. № 5. С. 829.
21. *Varghese S., Gangamma S.* Evaporation of Water Droplets by Radiation: Effect of Absorbing Inclusions // Aerosol Air Qual. Res. 2007. V. 7. № 1. P. 95.
22. *Mezhericher M., Levy A., Borde I.* The Influence of Thermal Radiation on Drying of Single Droplet/Wet Particle // Drying Technol. 2008. V. 26. № 1. P. 78.
23. *Блох А.Г.* Основы теплообмена излучением. М.: Госэнергоиздат, 1962.

УДК 665.7.032.5

## АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ ВБЛИЗИ ПОГРУЖЕННОЙ В КИПЯЩИЙ СЛОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛООБМЕНА

© 2021 г. О. Ю. Милованов<sup>а</sup>, \*, Р. Л. Исьемин<sup>а</sup>, Д. В. Климов<sup>а</sup>,  
В. С. Кох-Татаренко<sup>а</sup>, О. М. Ларина<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

<sup>б</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*e-mail: penergy@list.ru

Поступила в редакцию 30.03.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Погружение в кипящий слой теплообменника изменяет гидродинамическую структуру слоя, которая, как показывает настоящее исследование, оказывает определяющее влияние на процесс переноса тепла. Вблизи погруженного тела с ростом скорости газа, продуваемого через слой, образуется приповерхностная зона с локальной вертикальной циркуляцией частиц и более высокой порозностью, чем в остальном объеме слоя. В настоящей работе показано, что ухудшение обмена частицами между этой зоной и остальным объемом слоя приводит к снижению интенсивности внешнего теплообмена с ростом скорости газа. Предложена модель, позволяющая рассчитать ширину приповерхностной зоны и время пребывания в ней частиц кипящего слоя.

*Ключевые слова:* кипящий слой, поверхность теплообмена, движение частиц, приповерхностная зона, время пребывания частиц в приповерхностной зоне

DOI: 10.31857/S0040357120060172

### ВВЕДЕНИЕ

Время пребывания частицы вблизи погруженной в кипящий слой поверхности теплообмена необходимо определять для расчёта интенсивности внешнего теплообмена в кипящем слое с использованием всех предложенных моделей теплообмена [1–9].

В табл. 1 представлены методы определения и полученные значения времени нахождения частиц у поверхности теплообмена в предыдущих исследованиях.

Обращает на себя внимание разброс значений времени пребывания частиц у поверхности теплообмена, определенного различными методами (таб. 1). С другой стороны, важность правильного определения этого параметра велика.

Это обусловлено, в частности, тем, что по-прежнему широко используемая “пакетная” модель теплообмена [4, 5] дает нереалистичную взаимосвязь между коэффициентом теплообмена и теплоемкостью твердых частиц [11, 19], а предсказанный “пакетной” моделью коэффициент теплообмена возрастает до бесконечности при уменьшении времени частиц у поверхности теплообмена [6, 11]. Чтобы преодолеть недостатки “пакетной” мо-

дели вводится дополнительное термическое сопротивление между кипящим слоем и поверхностью теплообмена (“газовая пленка”) [20–23], что порождает дополнительные неопределенности “пакетной” модели. С одной стороны, толщины “газовой пленки”, определенные в различных моделях для, по-видимому, схожих условий, сильно отличаются [24]. С другой стороны, было доказано, что существование такой “газовой пленки” противоречит физическим реалиям [1, 25].

Альтернативная “модель частиц” свободна от недостатков “пакетной” модели, так как не связана с моделированием свойств мифических “пакетов” и введением не существующего термического сопротивления в виде “газовой пленки” [10, 24].

Однако, отсутствие подробной информации в открытой литературе о движении отдельных частиц возле стенки, однако, препятствует дальнейшему развитию этой модели.

С другой стороны, экспериментально доказано, что размещение в кипящем слое теплообменных труб изменяет гидродинамическую структуру слоя. Под вертикально погруженным телом образуется прецессирующая газовая полость, которая периодически формирует газовые пузыри, под-

**Таблица 1.** Применяемые методы и результаты определения времени нахождения частиц у поверхности теплообмена

Метод определения	Время нахождения частиц у поверхности теплообмена	Источник информации
Наблюдения за колебаниями температуры в платиновой фольге	0.15–1.0 с	[5]
	0.1–0.5 с	[14]
Экстраполяция от времени пребывания частиц в перемешиваемых слоях	1–1.6 с	[10]
	≈3 с	[11]
Киносъемка меченных частиц	0.02–0.36 с	[12]
	1.5–6.0 с	[13]
Анализ киносъемки движения частиц	0.04–0.08 с	[16]
	0.5–5 с	[1]
Анализ сигналов емкостных датчиков быстрого отклика	0.07–1.13 с	[15]
Обнаружение излучения частиц с помощью инфракрасной камеры	0.35–0.5 с	[18]

нимающиеся как вдоль погруженного тела, так и под некоторым углом к нему. В результате у погруженного тела или поверхности теплообмена образуется некоторая зона слоя, шириной равной нескольким диаметрам частиц, имеющую повышенную порозность и с локальной циркуляцией в ней частиц [26, 27]. Эту область слоя будем далее называть “приповерхностной зоной”; из-за более высокой порозности в эту зону устремляется часть газа, что приводит к снижению скорости газа в остальной части слоя [28]. Очевидно, что интенсивность обмена частицами между “приповерхностной зоной” и остальной частью слоя должен влиять на интенсивность переноса теплообмена между погруженной поверхностью и кипящим слоем.

Целью настоящей работы является исследование процесса формирования “приповерхностной зоны”, обмена частицами между этой зоной с остальным слоем, а также разработка модели для расчета времени пребывания частиц в “приповерхностной зоне”.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Проведение эксперимента.** Нами исследовалось движение частиц алюмосиликатного катализатора (диаметр частиц 2.5–3.0 мм, критическая скорость псевдооживления  $v_{mf} = 0.86$  м/с) в аппарате внутренним диаметром  $D = 172$  мм. Слой частиц алюмосиликатного катализатора псевдооживался воздухом при комнатной температуре.

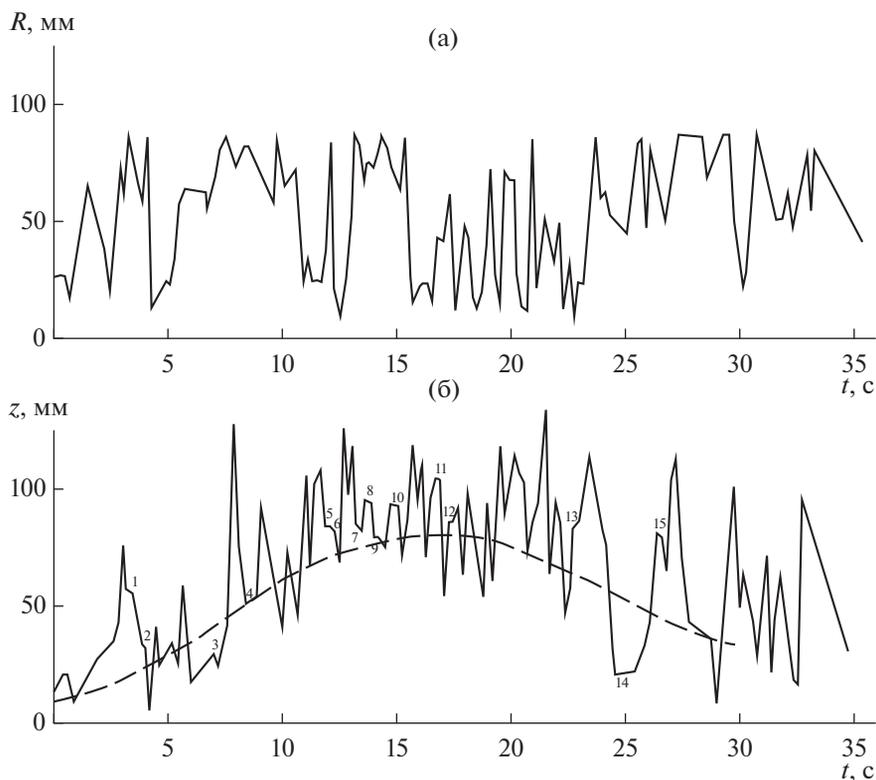
Для выяснения влияния погруженного тела на движение частиц в кипящем слое были проведены сравнительные исследования движения частиц в свободном кипящем слое и в кипящем слое, содержащем погруженное тело, которое имитировало поверхность теплообмена.

В последнем случае в аппарат по продольной оси погружался цилиндр диаметром  $d = 40$  мм, выполненный из нержавеющей стали. Цилиндр имел скругленный нижний торец; расстояние от этого торца до воздухораспределительной решетки составляло 10 мм.

Движение частиц слоя анализировалось по результатам слежения за вводимой в слой магнитомеченной частицы, полученной при спекании ферромагнитного порошка и полипропилена. Эта магнитомеченная частица имела такие размеры и массу, как и остальные частицы слоя. После намагничивания частицы в постоянном магнитном поле магнитный момент составлял 0.39 А/м. Магнитометры, непрерывно измеряющие изменение напряженности магнитного поля, что позволяло в дальнейшем рассчитать координаты частицы, были установлены вне аппарата. Магнитометры снабжались блоками магниточувствительных датчиков, которые представляли собой двухстержневые дифференциальные феррозонды. Каждый измерительный канал имел следующие характеристики: диапазон измерений –  $\pm 500 \times 10^{-4}$  Эрстед; чувствительность –  $0.02$  В/500  $\times 10^{-4}$  Эрстед; нелинейность – 5%; напряжение питания – 10 В. Выходные сигналы магнитометров регистрировались на компьютере, с помощью которого определялись в составляющие вектора перемещения частицы в кипящем слое.

Эксперименты проводились при значениях высоты неподвижного слоя равной  $H_0 = 0.25D$ ,  $H_0 = 0.5D$  и  $H_0 = 1.0D$  и скоростях воздуха равных  $1.5v_{mf}$ ,  $2.5v_{mf}$  и  $3.5v_{mf}$ . Погрешность определения координат меченой частицы составляла  $\pm 10\%$ .

Исследовалось перемещение частицы по вертикали  $Z(t)$  и по радиусу  $R(t)$ , считая от центра от аппарата. Затем траектории движения частицы по вертикали и радиусу разбивались на отдельные



**Рис. 1.** Участки проекций траектории движения частицы в свободном слое на горизонтальную (а) и вертикальную (б) плоскость ( $H_0 = 0.5D$  и  $v = 1.5v_{mf}$ ).

участки через каждые 0.2 с. Это позволяло методом численного дифференцирования определить значения вектора скорости частицы  $v_Z$  и  $v_R$ .

Чтобы определить вероятность нахождения частицы в разных точках слоя весь объем слоя разбивался на ячейки размером  $10 \times 10$  мм и подсчитывалось количество “попаданий” частицы в каждую ячейку. По этим данным строились гистограммы распределения вероятности нахождения частиц в любой точке слоя.

Для того чтобы полученные результаты по слежению за движением одной частицы можно было распространить на движение всех частиц слоя, необходимо, чтобы длительность наблюдения за отдельной частицей была в два раза больше эффективного времени корреляции, численно равного площади под кривой нормированной корреляционной функции случайного процесса  $R(t)$  или  $Z(t)$ . В ходе предварительных опытов выяснилось, что эта площадь максимальна для случайного процесса  $R(t)$  при  $H_0 = 1.0D$  и  $V = 1.5v_{mf}$ .

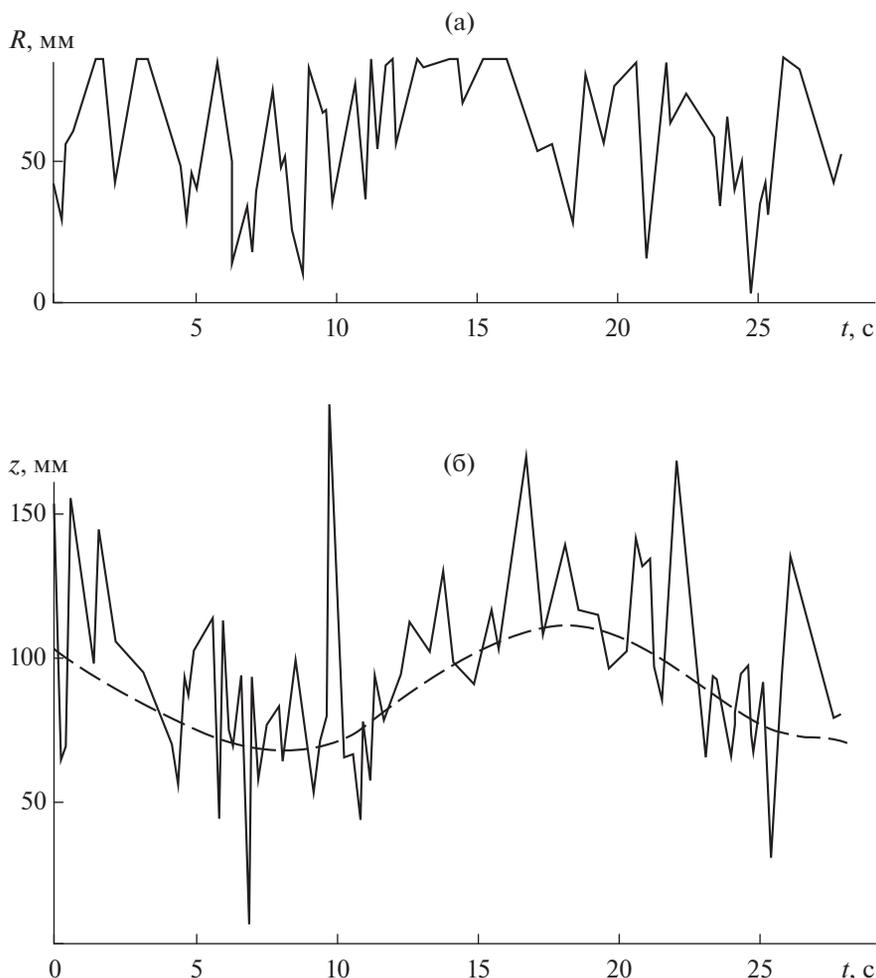
Было установлено, что время наблюдения за магнитомеченной частицей в каждом опыте должна быть не менее 78 с; фактическое время наблюдения было 100 с. При такой длительности наблюдения не имеет значения место ввода меченной частицы в слой и способ ее ввода в слой.

**Анализ полученных данных.** Анализ движения частиц как в свободном кипящем слое показал, что на этот процесс в свободном слое влияет перестройка профиля скорости воздуха на поперечных сечениях слоя по мере удаления от воздухо-распределительной решетки.

Действительно, как это было показано в работе [29], в свободном кипящем слое изначально “плоский” профиль скорости воздуха на небольшой высоте на воздухо-распределительной решетке по мере удаления от последней трансформируется в “выпуклый” профиль скорости с максимумом вблизи центра аппарата. Причем, чем выше скорость воздуха, отнесенная к сечению пустого аппарата, тем быстрее происходит эта трансформация. Это привело авторов работы [29] к утверждению, что в кипящем слое самопроизвольно формируется “очаг кипения” с локальной вертикальной циркуляцией частиц твердой фазы.

Исследование движения частиц в свободном кипящем слое подтвердило это предположение.

На рис. 1–3 представлены участки траектории движения меченной частицы в свободном слое в проекции на горизонтальную плоскость (а) и на вертикальную плоскость (б) при скорости воздуха  $v = 1.5, 2.5$  и  $3.5v_{mf}$  и начальной высоте слоя  $H_0 = 0.5D$ .



**Рис. 2.** Участки проекций траектории движения частицы в свободном слое на горизонтальную (а) и вертикальную (б) плоскость ( $H_0 = 0.5D$  и  $v = 2.5v_{mf}$ ).

Видно, что при скорости воздуха  $v = 1.5v_{mf}$  частица совершает медленное циркуляционное движение по высоте слоя с периодом примерно равным 22 с. На это движение накладываются резкие флуктуации в траектории движения частиц вблизи верхней границы слоя, вызванные, очевидно, с выходом на поверхность слоя и разрушением воздушных пузырей. С ростом скорости воздуха до  $v = 2.5v_{mf}$  период в циркуляции частиц по вертикали сокращается до 15 с, а при скорости  $v = 3.5v_{mf}$  этот период уменьшается до 4.2 с.

При скорости воздуха  $v = 1.5v_{mf}$  нахождение частицы примерно равновероятно в любой точке радиуса аппарата.

При скорости воздуха  $v = 2.5v_{mf}$  повышается вероятность нахождения частиц в кольце с радиусами  $R = 30$  и  $60$  мм.

При скорости воздуха  $v = 3.5v_{mf}$  это кольцо сужается и ограничивается радиусами  $R = 20$  и  $40$  мм.

При этом с ростом скорости воздуха повышается вероятность сообщения частицам радиальной составляющей скорости близкой к нулю.

Такой характер движения частиц подтверждает, что с ростом скорости воздуха в свободном кипящем слое возникает режим очагового кипения с локальной вертикальной циркуляцией частиц в узком кольце.

Снижение начальной высоты слоя до  $H_0 = 0.25D$  приводит к появлению очага кипения вблизи кольца со средним радиусом  $45$  мм уже при скорости воздуха  $v = 1.5v_{mf}$ .

Увеличение начальной высоты слоя до  $H_0 = 1.0D$  приводит к тому, что с ростом скорости воздуха режим очагового кипения вырождается и вероятность нахождения частиц в разных точках радиуса аппарата становится примерно одинаковой.

Размещение в слое вертикального цилиндра перераспределяет потоки воздуха в слое и приво-

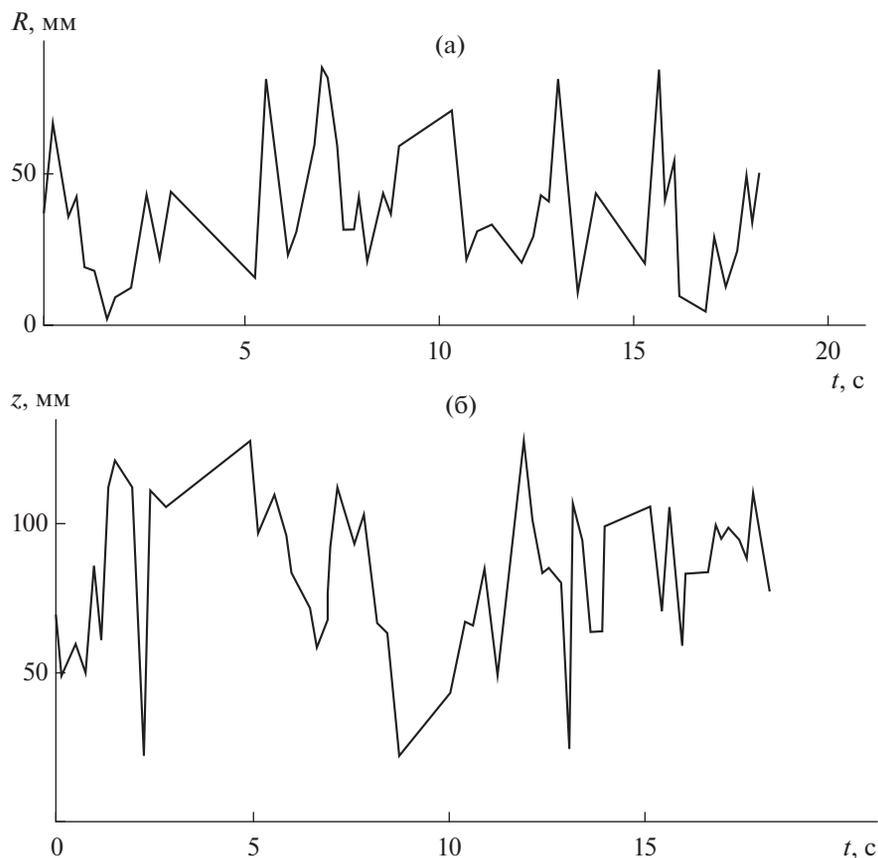


Рис. 3. Участки проекций траектории движения частицы в свободном слое на горизонтальную (а) и вертикальную (б) плоскость ( $H_0 = 0.5D$  и  $v = 3.5v_{mf}$ ).

дит к тому, что очаговое кипение возникает близки погруженного в слой тела.

На рис. 4 представлены участка траектории частицы в слое с вертикальным цилиндром по радиусу и по вертикали при скорости  $v = 1.5v_{mf}$  и начальной высоте слоя  $H_0 = 0.5D$ .

Как следует из рис. 4, при указанной выше скорости воздуха частица свободно перемещается по всему поперечному сечению слоя, но при этом более вероятно ее нахождение вблизи и выше границы неподвижного слоя.

Повышение скорости газа до  $3.5v_{mf}$  при той же начальной высоте слоя повышает вероятность нахождения частиц в “приповерхностной зоне”, ограниченной радиусами 20 и 40 мм; в части поперечного сечения слоя с радиусом  $R > 50$  мм вероятность нахождения частиц снижается (рис. 4). На рис. 4 видны участки траектории, когда движение частицы временно локализуется в “приповерхностной зоне”, где она совершает подъемно-опускное движение, а затем покидает “приповерхностную зону”.

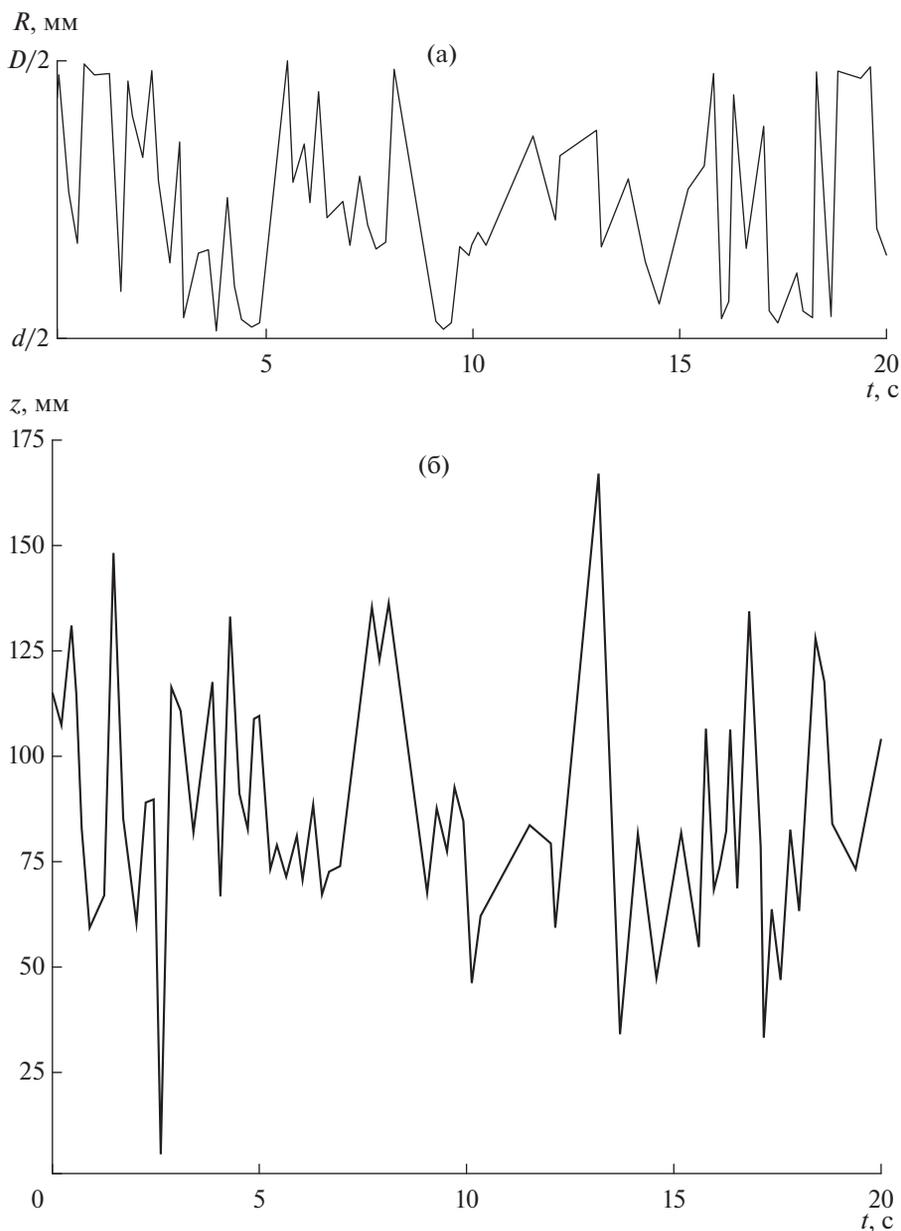
Интересно, что при скорости  $3.5v_{mf}$  более вероятно, что радиальная составляющая скорости

частицы  $v_R \approx 0$  мм/с (рис. 5), тогда как при более низких значениях скорости газа частицы часто имеют скорость  $v_R = \pm 40-80$  мм/с (рис. 5), причем вероятность сообщения частицам отрицательной и положительной скорости примерно одинакова.

Описанные наблюдения позволяют предположить, что при начальной высоте слоя формирование “приповерхностной зоны” происходит при скорости воздуха  $3.5v_{mf}$ . При этом в “приповерхностной зоне” наблюдается очаговое кипение находящихся там частиц, о чем свидетельствует значение  $v_R \approx 0$ .

Уменьшение начальной высоты слоя до  $H_0 = 0.25D$  приводит к тому, что уже при  $v \leq 2.5v_{mf}$  происходит резкое повышение вероятности нахождения частиц вблизи цилиндра в зоне шириной 10–20 мм, т.е. в этой области образуется “приповерхностная зона”.

Увеличение начальной высоты до  $H_0 = 1.0D$  в исследованном диапазоне скоростей воздуха ярко выраженной “приповерхностной зоны” не наблюдается: вероятность нахождения частиц в области



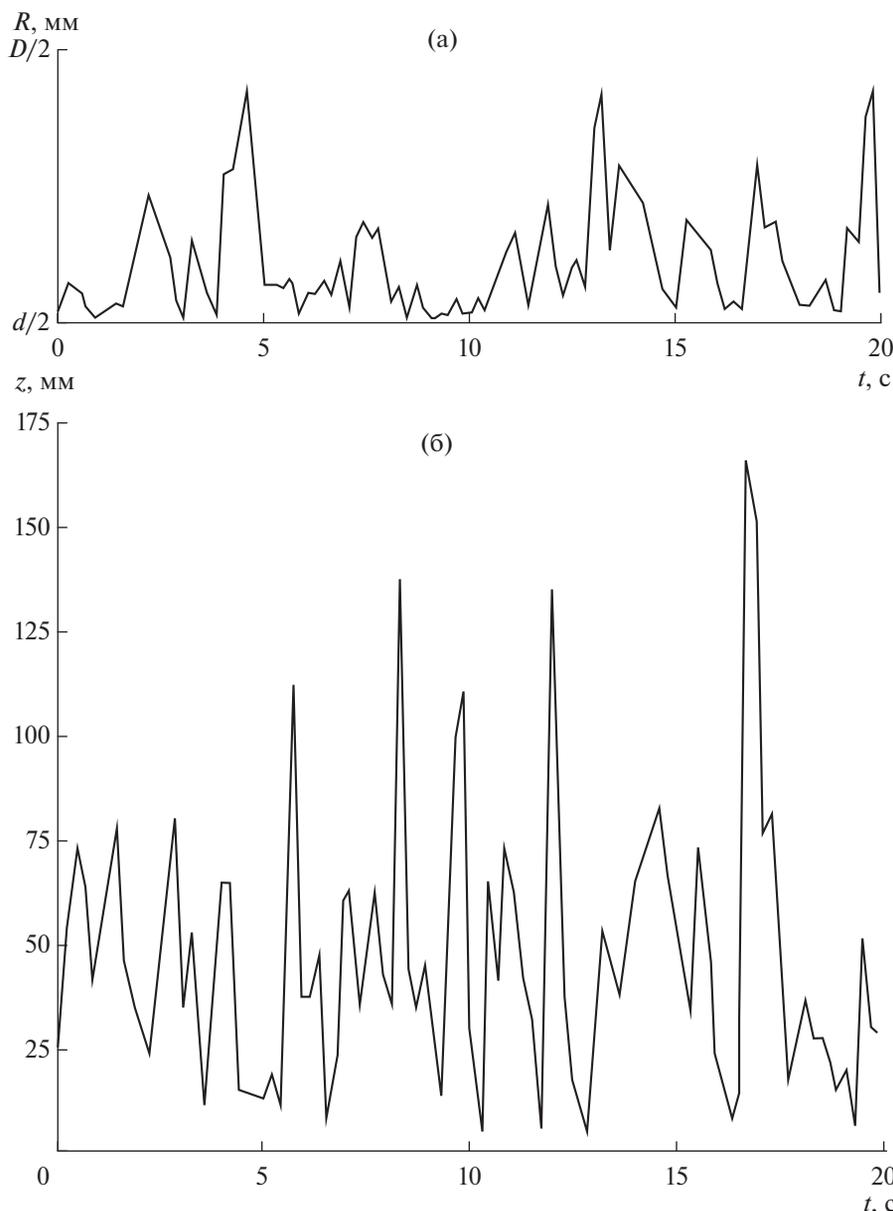
**Рис. 4.** Проекция траекторий частицы в слое с вертикальным цилиндром на горизонтальную (а) и вертикальную (б) плоскости при скорости  $v = 1.5v_{mf}$  и начальной высоте слоя  $H_0 = 0.5D$ .

$R > 50$  мм при  $H_0 = 1.0D$  и  $v = 3.5v_{mf}$  выше, чем при той же скорости газа, но высоте слоя  $H_0 = 0.5D$ .

До формирования “приповерхностной зоны”, время нахождения частиц вблизи погруженного тела (на расстоянии до 20 мм от него) составляет 0.35–0.4 с, а на большем расстоянии от погруженного тела 0.3–0.38 с.

После образования “приповерхностной зоны” время нахождения в ней частиц составляет 0.36–0.5 с (эти значения близки к экспериментальным данным, полученными в работах [12, 14, 18]), а вне “приповерхностной зоны” 0.25–0.4 с.

Таким образом, образование “приповерхностной зоны”, ширина которой составляет 7–8 среднего диаметра частиц слоя, не оказывает значительного влияния на время нахождения частиц в этой зоне и вне ее. Но формирование “приповерхностной” зоны оказывает значительное влияние на циркуляцию частиц в радиальном направлении: до формирования “приповерхностной” зоны имеет место интенсивная циркуляция частиц в радиальном направлении, которая не наблюдается после формирования “приповерхностной зоны”.



**Рис. 5.** Проекция траекторий частицы в слое с вертикальным цилиндром на горизонтальную (а) и вертикальную (б) плоскости при скорости  $v = 3.5v_{mf}$  и начальной высоте слоя  $H_0 = 0.5D$ .

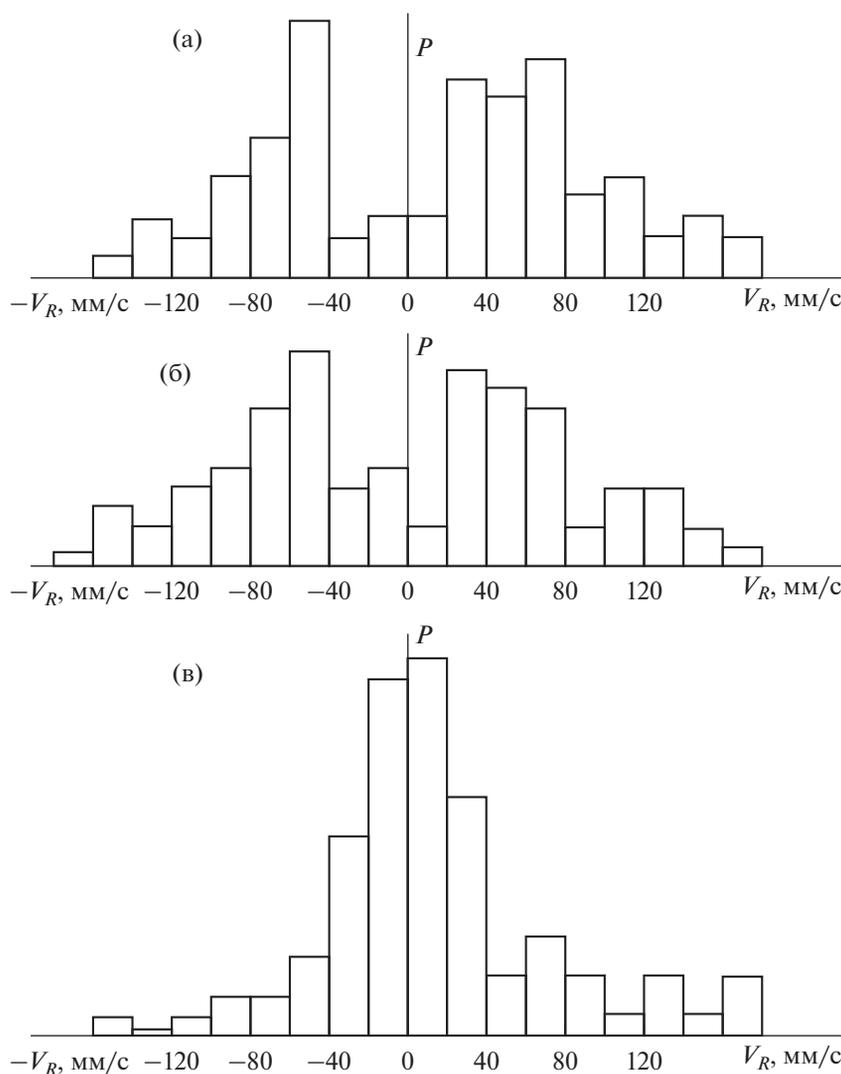
Это должно влиять на интенсивность теплообмена между кипящим слоем и погруженным в него телом.

Данное предположение подтверждается экспериментальными данными. На рис. 7 изображены кривые изменения интенсивности теплообмена между кипящим слоем частиц алюмосиликатного катализатора диаметром 2.5–3.0 мм и вертикальным нагревателем диаметром 40 мм при скорости воздуха равной  $1.5v_{mf}$ ,  $2.5v_{mf}$ ,  $3.5v_{mf}$  и  $4.5v_{mf}$  [30].

Как видно из рис. 7, интенсивность теплообмена нагревателя с кипящим слоем возрастает до

тех пор, пока скорость воздуха не достигнет  $3.5v_{mf}$ , т.е. до образования “приповерхностной зоны”, после чего интенсивность теплообмена снижается. Таким образом, причиной экстремальной зависимости интенсивности теплообмена между кипящим слоем и погруженной в него поверхностью является образование приповерхностной зоны и прекращение интенсивной циркуляции частиц в радиальном направлении.

**Расчет времени пребывания частиц в приповерхностной зоне.** В ходе выше описанных экспериментов было установлено, что в “приповерхностной зоне” наблюдается локальное фонтанирова-



**Рис. 6.** Оценка плотности распределения вероятности значений  $V_R$  в слое с вертикальным цилиндром при  $H_0 = 1.0D$ : (а)  $-v = 1.5v_{mf}$ ; (б)  $-v = 2.5v_{mf}$ ; (в)  $-v = 3.5v_{mf}$ .

ние частиц. Эти циркуляционные течения можно при известных условиях описать с помощью механики циркуляционных потоков в идеальной несжимаемой жидкости.

Предположим, что в приповерхностной зоне порозность слоя постоянна и равна  $\epsilon$ . В этом случае векторные уравнения гидромеханики стационарного псевдооживленного слоя имеют следующий вид [31]:

$$\nabla \mathbf{v}_f = 0, \tag{1}$$

$$\nabla v_s = 0, \tag{2}$$

$$\beta(\epsilon)(\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_s) = 0, \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \rho_s(1-\epsilon) \left[ \frac{d\mathbf{v}_s}{d\tau} + \mathbf{v}_s \nabla \mathbf{v}_s \right] = \\ = \nabla(p + p_s) + \rho_s(1-\epsilon) \mathbf{g}i. \end{aligned} \tag{4}$$

Уравнение (4) имеет вид зависимости, описывающей движение идеальной несжимаемой жидкости плотностью  $\rho_s(1-\epsilon)$  и давление  $p + p_s$ . Рассмотрим движение частиц в плоскости  $x-y$ . Введем функцию тока твердой фазы  $\psi_s$ :

$$v_{sx} = \frac{d\psi_s}{dx}, \quad v_{sy} = \frac{d\psi_s}{dy}. \tag{5}$$

Уравнение этой функции для плоской задачи имеет следующий вид [30]:

$$\frac{d^2\psi_s}{dx^2} + \frac{d^2\psi_s}{dy^2} + F'(\psi_s) = 0, \tag{6}$$

где

$$F(\psi_s) = -\frac{v_{sx}^2 + v_{sy}^2}{2} - \frac{p + p_s}{\rho_s(1-\epsilon)} - gx. \tag{7}$$

Для решения уравнения (6) необходимо выбрать граничные условия.

На рис. 8 приведены реальное (геометрическое) и гипотетическое (исходя из кинематики частиц) расположения погруженного тела в псевдооживленном слое.

Последнее представляется с учетом распределения частиц по высоте слоя, т.е. исходя из малой вероятности нахождения частиц в приповерхностной зоне, что позволяет сделать следующий вывод:

$$\psi_s = 0 \text{ при } x = 0(h_T). \quad (8)$$

Очевидна справедливость выражения (8) при  $x = H$ .

Пусть

$$\psi_s = 0 \text{ при } y = 0 \text{ и } y = r_{\text{zone}}. \quad (9)$$

С учетом условий (8) и (9) уравнение (6) имеет решение

$$\psi_s = A_n B_m \sin\left(\frac{n\pi x}{H}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{r_{\text{zone}}}\right). \quad (10)$$

Поскольку, как показали наши исследования, в “приповерхностной зоне” существует только один циркуляционный контур, получим

$$\psi_s = A_1 B_1 \sin\left(\frac{\pi x}{H}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{r_{\text{zone}}}\right). \quad (11)$$

Причем

$$\psi_s = A_1 B_1 \frac{\pi}{r_{\text{zone}}} \sin\left(\frac{\pi x}{H}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{r_{\text{zone}}}\right), \quad (12)$$

$$\psi_s = -A_1 B_1 \frac{\pi}{H} \cos\left(\frac{\pi x}{H}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{r_{\text{zone}}}\right). \quad (13)$$

Пусть  $v_s^*$  – максимальная скорость частицы в восходящем потоке (при  $y = 0$  и  $x = H/2$ ). Тогда

$$A_1 B_1 = r_{\text{zone}} v_s^* / \pi, \quad (14)$$

$$v_{sx} = v_s^* \sin\left(\frac{\pi x}{H}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{r_{\text{zone}}}\right), \quad (15)$$

$$v_{sy} = -\frac{r_{\text{zone}} v_s^*}{H} \cos\left(\frac{\pi x}{H}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{r_{\text{zone}}}\right). \quad (16)$$

Примем в первом приближении, что максимальная скорость частиц в восходящем потоке равна скорости всплывающих в слое газовых пузырей [32, 33]:

$$v_s^* = U_b, \quad (17)$$

где

$$U_b = v_f - v_{mf}. \quad (18)$$

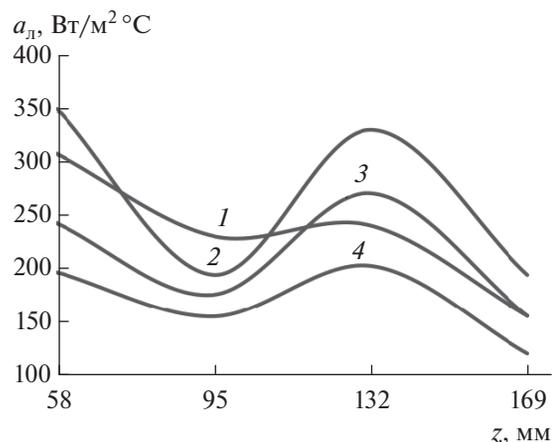


Рис. 7. Зависимость изменения коэффициента теплоотдачи от слоя частиц алюмосиликатного катализатора (средний диаметр 2, 5 мм) к вертикальному цилиндрическому нагревателю диаметром 42 мм от скорости воздуха: 1 –  $v = 1.5$  м/с, 2 –  $v = 2.5$  м/с, 3 –  $v = 3.5$  м/с, 4 –  $v = 4.5$  м/с. Воспроизводится по данным работы [30].

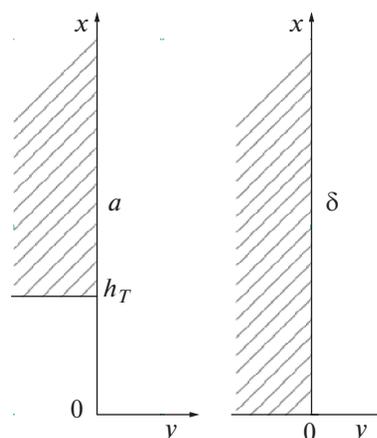


Рис. 8. Реальное (геометрическое) (а) и гипотетическое (б) расположение погруженного тела (заштриховано) в псевдооживленном слое.

Пользуясь полученными зависимостями легко рассчитать составляющие скорости частицы, циркулирующей в приповерхностной зоне. Из полученных зависимостей следует, что подъем частиц наблюдается вблизи погруженного тела, а опускание – на некотором отдалении от него. Скорость движения частиц зависит от скорости газа и увеличивается с ростом последней. Скорость частиц зависит также от геометрических характеристик слоя: высоты и радиуса “приповерхностной зоны”, который определяется высотой и диаметром слоя. Эта зависимость наиболее наглядно проявляется для радиальной составляющей скорости частицы  $v_{sy}$ , что, видимо, указывает на возмож-

**Таблица 2.** Сопоставление расчетных и измеренных значений времени пребывания частиц у погруженной в псевдооживленный слой поверхности

$v_f = v_{mf}, \text{ м/с}$	$\bar{\tau}_{\text{calc}}, \text{ с}$	$\bar{\tau}_{\text{meas}}, \text{ с}$
0.0285	2.61	0.399
0.114	0.67	0.287
0.171	0.395	0.447
0.228	0.33	0.37
0.285	0.23	0.27

ность снижения интенсивности движения частиц в радиальном направлении при  $r_{\text{zone}} \ll H$ . Как следует из выражений (15) и (16), для реальных слоев, используемых в промышленных аппаратах ( $r_{\text{zone}} < H$ ),  $v_{\text{sy}}$  всегда меньше  $v_{\text{sx}}$ . С повышением скорости газа высота слоя  $H$  увеличивается и  $v_{\text{sy}}$  уменьшается по сравнению с  $v_{\text{sx}}$ . Это должно приводить к резкому расширению слоя в приповерхностной зоне (см. рис. 3) и повышению здесь порозности, что обуславливает снижение интенсивности внешнего теплообмена.

Для расчета среднего времени пребывания частицы у теплообменной поверхности необходимо знать наивероятнейший путь частицы около погруженного в слой тела. Предположим, что распределение значений пути, пройденных частицами вдоль поверхности теплообмена, подчиняется закону Гаусса и примем центр распределения в точке  $S_{\text{cp}} = H_0$ . При этом распределение заключено в пределах  $S > 0$  и  $S < H$ . Тогда наивероятнейший путь частицы вдоль поверхности

$$S = \frac{1}{F_H - F_0} \times \left\{ \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} [e^{-N_1} - e^{-N_2}] + \frac{S_{\text{cp}}}{2} [\text{erf}N_1 + \text{erf}N_2] \right\}, \quad (19)$$

где

$$N_1 = S_{\text{cp}}/\sqrt{2\sigma}, \quad N_2 = \frac{H - S_{\text{av}}}{\sqrt{2\sigma}}, \quad (20)$$

$$F_H = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{erf} \left( \frac{H - S_{\text{av}}}{\sigma\sqrt{2}} \right), \quad (21)$$

$$F_0 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{erf} \left( -\frac{S_{\text{av}}}{\sigma\sqrt{2}} \right), \quad (22)$$

$\sigma$  – стандартное отклонение.

Вывод зависимостей (19)–(22) сделан известными [34] методами.

Поскольку ширина “приповерхностной” зоны составляет только 7–8 диаметров частиц слоя, то можно при расчете времени нахождения частицы в этой зоне принять, что здесь частица движется вертикально.

Тогда среднее время нахождения частицы в приповерхностной зоне определится как частное от деления величины наивероятнейшего пути частицы вдоль вертикальной поверхности, определенного по зависимостям (19)–(22) на значение вертикальной составляющей скорости частицы, определяемой по выражению (15)

В табл. 2 представлены рассчитанные по полученным зависимостям и измеренные [35] значения времени пребывания частиц у теплообменной поверхности для системы воздух–стекло ( $d_e = 230$  мкм). Для таких частиц ширина приповерхностной зоны должна составлять 1.8 мм.

Как видно из табл. 2, с ростом скорости воздуха, т.е. по мере формирования “приповерхностной зоны”, значения расчётных и измеренных значений времени пребывания частиц у поверхности теплообмена сближаются и предложенный метод расчета позволяет оценить это время – важный параметр для расчета интенсивности внешнего теплообмена в псевдооживленном слое.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высказанная гипотеза о существовании особой зоны у погруженной в псевдооживленный слой поверхности теплообмена и о влиянии обмена частицами между этой зоной и остальным объемом слоя на интенсивность процессов внешнего теплообмена в псевдооживленном слое нашла свое экспериментальное подтверждение.

Выявленные особенности движения частиц в указанной приповерхностной зоне позволили разработать метод расчета времени пребывания частицы у поверхности теплообмена – важный параметр для оценки интенсивности внешнего теплообмена по любой из существующих моделей теплообмена между псевдооживленным слоем и погруженной в него поверхностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-58-04004).

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $A, B$  постоянные
- $C$  теплоемкость, Дж/(кг град)
- $c$  константа
- $D, d$  диаметр, м
- $\text{erf}$  функция ошибки
- $F$  аэродинамическая сила, Н
- $g$  ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>
- $H$  высота неподвижного слоя, м
- $h$  расстояние, м
- $i$  единичный вектор

<i>K</i>	коэффициент теплообмена, Вт/(м <sup>2</sup> град)
<i>m</i>	масса, кг
<i>p</i>	давление, Па
<i>R</i>	перемещение частицы по радиусу, м
<i>S</i>	наивероятнейшее перемещение, м
<i>T</i>	температура, К
<i>U, v</i>	скорость, м/с;
<i>Z</i>	перемещение частицы по вертикали, м
$\alpha$	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м <sup>2</sup> град)
$\beta$	некоторая функция
$\dot{\gamma}$	сила сдвига, Н/м <sup>2</sup>
$\gamma$	угол естественного откоса слоя, рад
$\varepsilon$	порозность слоя
$\lambda$	эффективная теплопроводность, Дж/(м <sup>2</sup> град)
$\pi$	математическая постоянная
$\rho$	плотность, кг/м <sup>3</sup>
$\sigma$	стандартное отклонение
$\tau$	время, с
$\psi$	функция тока

## ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
a	аппарат
av	среднее значение
b	пузыри газа
calc	расчетное значение
core	ядро
e	эквивалент
meas	измеренное значение
mf	критическое значение
s	частица слоя
x, y	координаты положения частицы
zone	приповерхностная зона
-	случайное значение

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Botterill J.S.M.* Fluid-bed Heat Transfer. London: Academic, 1975.
2. *Kuipers J.A.M., Prins W., van Swaaij W.P.M.* Numerical calculation of wall-to-bed heat-transfer coefficients in gas fluidized beds // *AICHE J.* 1992. V. 38. P. 1079.
3. *Martin H.* Heat transfer between gas-fluidized beds of solid particles and the surface of immersed heat exchanger elements // *Chem. Eng. Proceed.* 1984. Part I. V. 18. P. 157.
4. *Mickley H.S., Fairbanks D.F.* Mechanism of heat transfer to fluidized beds // *AICHE J.* 1955. V. 1. P. 374.
5. *Mickley H.S., Fairbanks D.F., Hawthorn R.D.* The relation between the transfer coefficient and thermal fluctuations in fluidized-bed heat transfer // *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1961. V. 57 (32). P. 51.
6. *Brown R.C., Overmann, S.P.* The influence of particle thermal time constants on convection coefficients in bubbling fluidized beds // *Powder Technol.* 1998. V. 98. P. 13.
7. *Rahel Y., Britt H.* Morten Christian Melaaen Eulerian–Eulerian simulation of heat transfer between a gas–solid fluidized bed and an immersed tube-bank with horizontal tubes // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 1550.
8. *Armstrong L.M., Gu K.H.* Study of wall-to-bed heat transfer in a bubbling fluidized bed: the kinetic theory of granular flow // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2010. V. 53. № 21–22. P. 4949.
9. *Hou Q.F., Zhou Z.Y., Yu A.B.* Gas–solid flow and heat transfer in fluidized beds with tubes: Effects of material properties and tube array settings // *Powder Technol.* 2016. V. 296. P. 59.
10. *Botterill J.S.M., Williams J.R.* The mechanism of heat transfer to gas-fluidized beds // *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1963. V. 41. P. 217.
11. *Koppel L.B., Patel R.D., Holmes J.T.* Statistical models for surface renewal in heat and mass transfer: Part 4. Wall to fluidized bed heat transfer coefficients // *AICHE J.* 1970. V. 16. P. 464.
12. *Agrawal S., Ziegler E.N.* On the optimum transfer coefficient at an exchange surface in a gas – fluidized bed // *Chem. Eng. Sci.* 1969. V. 24. P. 1235.
13. *Gabor J.D.* Wall-to-bed heat transfer in fluidized beds // *AICHE J.* 1972. V. 18. P. 249.
14. *Baskakov A.P., Berg B.V., Vitt O.K., Filippovsky N.F., Kirakosyan V.A., Goldobin J.M., Maskaev V.K.* Heat transfer to objects immersed in fluidized beds // *Powder Technol.* 1973. V. 8. P. 273.
15. *Ozkanynak T.F., Chen J.C.* Emulsion phase residence time and its use in heat transfer models in fluidized beds // *AICHE J.* 1980. V. 26. P. 544.
16. *Rhodes M., Mineo H., Hirama T.* Particle motion at the wall of a circulating fluidized bed // *Powder Technol.* 1992. V. 70. P. 207.
17. *Molerus O., Burschka A., Dietz S.* Particle migration at solid surfaces and heat transfer in bubbling fluidized beds – 1. Particle migration measurement systems // *Chem. Eng. Sci.* 1995. V. 50. P. 871.
18. *Noymer P.D., Glicksman L.R.* Cluster motion and particle-convective heat transfer at the wall of a circulating fluidized bed // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1998. V. 41. P. 147.
19. *Ziegler E.N., Koppel L.B., Brazelton W.T.* Effect of solid thermal properties on heat transfer to gas fluidized beds // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1964. V. 3. P. 324.
20. *Бородуля В.А., Теплицкий Ю.С., Ганжа В.Л., Макаревич И.И.* Моделирование процессов внешнего и межфазного теплообмена в дисперсных средах // *Тепломассообмен – Минский международный форум (24–27 мая 1988 г.). Секция 4, 5. Тепломассообмен в двухфазных и дисперсных системах: проблемные доклады.* Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова АН БССР, 1988. С. 122.

21. *Антонишин Н.В., Луцкий В.В.* Перенос тепла в дисперсных средах // Процессы переноса в аппаратах с дисперсными с дисперсными системами. Сборник научных трудов. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова АН БССР, 1986. С. 3.
22. *Бородуля В.А., Теплицкий Ю.С., Маркевич И.И., Хасан А.Ф., Еременко Т.П.* Теплообмен между псевдооживленным слоем и поверхностью // Инж.-физ. журн. 1990. Т. 58. № 4. С. 597.
23. *Антонишин Н.В., Луцкий В.В.* Вырождение влияния дисперсной структуры слоя на теплообмен с поверхностью // Тепломассообмен – Минский международный форум (24–27 мая 1988 г.). Секции 4, 5. Тепломассообмен в двухфазных и дисперсных системах: проблемные доклады. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова АН БССР, 1988. С. 159.
24. *Xavier A.M., Davidson J.F.* Heat transfer in fluidized beds: Convective heat transfer in fluidized beds // Fluidization / Eds. Davidson J.F., Clift R., Harrison D. London: Academic, 1985. P. 437.
25. *Gabor J.D.* Wall-to-bed heat transfer in fluidized and packed beds // Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1970. V. 66(105). P. 76.
26. *Бувич Ю.А.* // Тепломассообмен–VI. Тез. докл. Науч. конф. Проблемные доклады VI Всесоюзной конференции по тепломассообмену. Часть 2. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова АН БССР, 1981. С. 54.
27. *Королев В.Н.* Структурно-газодинамические условия и внешний теплообмен в псевдооживленных средах. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Свердловск: Институт теплофизики АН СССР, 1988.
28. *Кондуков Н.Б., Френкель Л.И., Нагорнов С.А., Романенко Н.Я., Таров В.П.* Некоторые особенности гидродинамики и внешнего теплообмена в псевдооживленном слое // Докл. Акад. наук СССР. 1975. Т. 224. № 5. С. 1138.
29. *Френкель Л.И., Кондуков Н.Б.* Исследование профиля скоростей газа в монодисперсном псевдооживленном слое // Хим. пром-сть. 1966. № 6. С. 418.
30. *Нагорнов С.А.* Интенсификация теплопереноса в неоднородных псевдооживленных и виброциркуляционных средах. Дис. ... докт. техн. наук. Тамбов: Всероссийский научно-исследовательский и проектно-технологический институт по использованию техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, 2003.
31. *Протодьяконов И.О., Чесноков Ю.Г.* Гидромеханика псевдооживленного слоя. Л.: Химия, 1982.
32. *Grace J.R., Harrison D.* The influence of bubble shape on the rising velocities of large bubbles // Chem. Eng. Sci. 1967. V. 22. № 10. P. 1337.
33. *Rowe P.N., Everett D.J.* Beobachtungen von blasen in fließbetten mittels roentgenstrahlen. T 1.2: der uebergang zwischen zweidimensionalen und dreidimensionalen betten // Trans. Inst. Chem. Eng. 1972. V. 50. № 1. P. 49.
34. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1977.
35. *Selzer V.W., Tomson W.J.* Fluidized Bed Heat Transfer – The Packet Theory Revisited // AIChE Symp. Ser. 1977. V. 73. № 161. P. 29.

УДК 681.5

## СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ УПРАВЛЕНИЯ ТЕПЛООБМЕННЫМ АППАРАТОМ

© 2021 г. Л. Г. Тугашова<sup>а</sup>, \*, А. В. Затонский<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия

<sup>б</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
Березниковский филиал, Березники, Россия

\*e-mail: tugashova@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 14.02.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2020 г.

Актуальность работы обусловлена необходимостью поддержания заданной температуры на выходе теплообменного аппарата в условиях переменного расхода и состава сырья. Выполнен обзор методов совершенствования управления теплообменными аппаратами. Выполнен выбор параметров объекта управления и определены его особенности. Получена динамическая модель подогревателя с паровым пространством (кожухотрубного испарителя), применяемого для нагрева бензиновой фракции на выходе отбензинивающей колонны установки стабилизации нефти. Определены доля отгона и фракционный состав бензиновой фракции, являющийся возмущающим фактором. Математическая модель кожухотрубного испарителя представлена как объект с сосредоточенными параметрами в виде теплового баланса в дифференциальной форме с учетом транспортного запаздывания. Определен коэффициент теплоотдачи со стороны бензиновой фракции для пузырькового режима кипения и со стороны отбензиненной нефти для турбулентного режима. В Simulink реализована одно-контурная система автоматического регулирования (САР) и САР с участием полученной модели. В первом случае модель объекта представлена в пространстве состояний в канонической форме. Промежуточные сигналы (с матричных усилителей обратных связей) используются как управляющие воздействия. Во втором случае построена комбинированная система регулирования температуры на выходе теплообменника. Выходной сигнал модели поступает в качестве текущего параметра на регулятор 2, который формирует управляющий сигнал, компенсирующий возмущение. Заданием регулятору 2 служит выходной сигнал регулятора 1, который корректирует работу по выходной температуре объекта. Приведено сравнение способов регулирования с применением типовых регуляторов и с участием разработанной модели объекта. Показано, что показатели переходного процесса при применении моделей в управлении выше.

*Ключевые слова:* испаритель, динамическая модель, переменные состояния, регулирование, Matlab

**DOI:** 10.31857/S0040357120060226

### ВВЕДЕНИЕ

Объекты теплоэнергетики и нефтепереработки имеют ряд особенностей: взаимосвязанность технологических параметров, наличие нелинейностей, транспортного запаздывания, функционирование в условиях воздействия контролируемых и неконтролируемых возмущений. Перечисленные факторы затрудняют управление такими объектами. Выход технологических параметров за регламентные значения может привести к аварийным ситуациям, перерасходу электроэнергии, снижению качества выпускаемой продукции и т.д.

Значительную часть аппаратов теплоэнергетических и нефтеперерабатывающих установок составляют теплообменники. Они различаются по назначению, принципу действия, конструктив-

ному исполнению. Наиболее распространенными среди них являются кожухотрубные, пластинчатые, теплообменники типа «труба в трубе», аппараты воздушного охлаждения, испарители.

В основном, на установках применяется управление по типовому проектному решению с одно-контурными и каскадными системами автоматического управления (САУ). Виды САУ теплообменниками и другими объектами теплоэнергетики и нефтепереработки приведены, например, в работах [1, 2]. Управление с помощью пропорционально-интегрально-дифференцирующих (ПИД)-регуляторов не обеспечивает требуемого качества переходных процессов в условиях воздействия возмущений и транспортного запаздывания [3].

В работе приведено сравнение систем управления теплообменниками с типовыми регуляторами и с применением моделей в условиях воздействия возмущений при наличии транспортно-го запаздывания.

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Приведем краткий обзор существующих методов совершенствования управления теплообменными аппаратами. Авторами предлагаются следующие методы, улучшающие качество управления при воздействии возмущений. В статье [4] предложена адаптивная система регулирования температуры углеводородного конденсата на выходе из кожухотрубного теплообменника, состоящая из ПИ-регулятора и корректирующего устройства динамических свойств системы (запаса устойчивости по амплитуде). В работе [5] предложена САУ тепловой нагрузки барабанного котла с компенсатором расхода доменного газа. Системы с компенсаторами отличаются сложностью реализации, возмущений может быть несколько.

В ряде работ предложено управление на базе регуляторов с внутренней моделью ИМС (Internal Model Control). В статье [6] показана разработка математической модели кожухотрубного теплообменника и системы управления температурой нагреваемой жидкости с ИМС-моделью. В [7] предложено применение каскадной САУ теплоэнергетическими объектами на базе ИМС-модели для компенсации возмущений. В [8] для этих же целей используется усовершенствованная ИМС-модель – 2DOF (Two-Degree-Of-Freedom). Сложностью при применении таких систем является получение обращенной модели объекта. В Skogestad ИМС-модели [9] параметром настройки метода является число, связанное с желаемым временем переходного процесса. Объект задается звеном первого или второго порядка.

В работе [10] предложен принцип управления тепловым объектом по модели, когда объект представляется в виде системы в пространстве состояний, и промежуточные сигналы (с матричных усилителей обратных связей) используются как управляющие воздействия. В работе [11] предложена комбинированная система регулирования температуры на выходе теплообменника, в которой расход греющего агента дополнительно корректируют по давлению в аппарате и расходу нагреваемой среды.

Кроме этого, следует отметить, что важной задачей при управлении является учет транспортного запаздывания. Транспортное запаздывание может определяться по взаимной корреляционной функции [12], с использованием ЕМ-алгоритма [13], по контролируемым технологическим параметрам и др. При управлении технологиче-

скими процессами с транспортным запаздыванием применяется предиктор Смита, его модификации [14, 15], предиктивный ПИ-регулятор, регулятор Ресвика и др. В работе [16] показаны результаты управления с помощью ШИМ-регулирования температуры теплового объекта с распределенными параметрами с большим транспортным запаздыванием с предсказанием.

## ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ УПРАВЛЕНИЯ

Объектом исследования выбран подогреватель с паровым пространством (испаритель), предназначенный для подвода тепла в отпарную колонну установки стабилизации нефти малого нефтеперерабатывающего завода (НПЗ). Целью является повышение качества регулирования температуры на выходе из теплообменного аппарата в условиях воздействия возмущений и транспортного запаздывания.

В связи с поставленной целью необходимо решить следующие задачи.

1. Определить основные параметры объекта с разделением на группы.

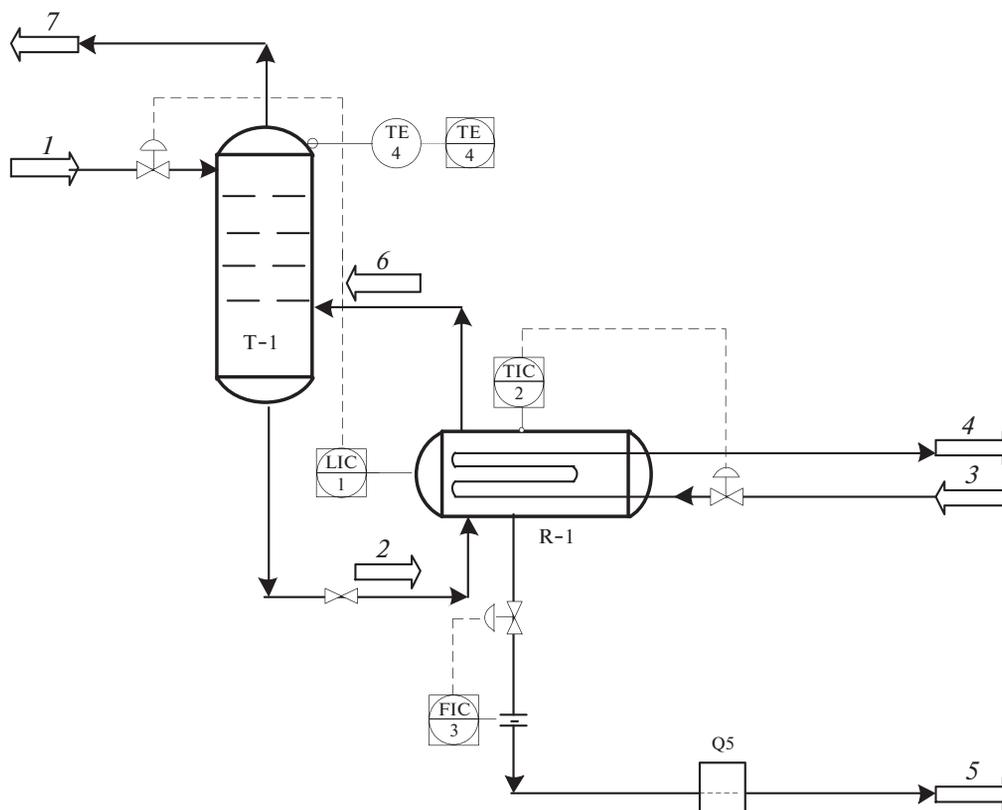
2. Разработать математическую модель объекта управления с учетом взаимосвязанности параметров и реализовать полученную модель с помощью программного обеспечения (Matlab/Simulink).

3. Составить модель САУ температурой на выходе теплообменного аппарата, применить методы настройки параметров типовых регуляторов и методы управления по модели. Затем сравнить эффективность применения различных методов при внесении возмущений и наличии транспортного запаздывания.

Кратко опишем технологический процесс (рис. 1).

Вывод бензиновой фракции 1 с температурой начала кипения (НК)-85°C производится с тарелок отбензинивающей колонны и поступает в верхнюю часть отпарной колонны Т-1 для дополнительной отгонки легких фракций. Отбор бензиновой фракции НК-85°C производится по уровню в подогревателе R-1, который поддерживается регулятором уровня LIC-1. Контроль уровня в испарителе осуществляется с выводом показаний на системное управление.

Из куба Т-1 бензиновая фракция (поток 2) самотеком поступает в подогреватель R-1, где осуществляется её нагрев до температуры в пределах 85–95°C за счет отбензиненной нефти (поток 3) с температурой в пределах 200–210°C, поступающей от насоса в змеевик испарителя R-1. Температура в испарителе регулируется клапаном TIC-2, установленным на линии отбензиненной нефти после насоса в испаритель, и контролируется прибором с выводом показаний на системное



**Рис. 1.** Схема автоматизации объекта управления: 1 – бензиновая фракция из отбензинивающей колонны; 2 – бензиновая фракция из отпарной колонны; 3 – отбензиненная нефть из отбензинивающей колонны; 4 – отбензиненная нефть из испарителя; 5 – бензиновая фракция из испарителя; 6 – паровая бензиновая фракция из испарителя; 7 – легкие углеводороды из отпарной колонны.

управление. Паровая фаза (поток 6) возвращается под первую тарелку отпарной колонны T-1, а жидкая фаза (поток 5) направляется по технологической линии в трубчатую печь. Отбор проб бензиновой фракции для анализа фракционного состава осуществляется на линии 5 (Q5).

Показателем эффективности работы испарителя является температура паровой фазы бензиновой фракции НК-85°C на выходе из теплообменного аппарата. Задача управления состоит в поддержании температуры на выходе испарителя на заданном значении.

Все параметры объекта управления можно разделить на следующие взаимосвязанные группы:

– управляющее воздействие:  $F_3$  – расход отбензиненной нефти, кг/с;

– вектор возмущающих воздействий:  $F_2$  – расход бензиновой фракции на входе испарителя, кг/с;  $x$  – состав бензиновой фракции;

– векторы промежуточных параметров:  $T_{tr}$  – температура трубок в испарителе, °C;  $T_4$  – температура отбензиненной нефти на выходе испарителя, °C;

– векторы выходных (управляемых) параметров:  $T_6$  – температура паров бензиновой фракции на выходе испарителя, °C.

#### РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КОЖУХОТРУБНОГО ИСПАРИТЕЛЯ

Обзор литературы показал, что, в основном, математические модели теплообменников получены для схем теплообмена, когда горячий поток охлаждается, а холодный нагревается (кожухотрубные аппараты), горячий поток конденсируется, холодный нагревается (конденсаторы, паро-жидкостные теплообменники), горячий поток конденсируется, холодный кипит (вертикальные термосифонные испарители, горизонтальные с паровым пространством), в которых теплоносителем является водяной пар. Особенностью объекта исследования является то, что горячий поток не меняет агрегатного состояния, то есть горячий поток (отбензиненная нефть) охлаждается, а холодный (бензиновая фракция) кипит.

Запишем уравнение теплового баланса для этого случая:

$$Q = F_3 c_3 (T_3 - T_4) = e F_2 r_6 + (1 - e) F_2 c_3 (T_5 - T_2). \quad (1)$$

Расход жидкой фазы бензиновой фракции  $F_5$ , уходящей из испарителя, определяем, исходя из того, что содержание бензиновой фракции в нефти на действующей технологической установке составляет 5.24%. Следовательно, если на установку поступает сырье (нефть) в количестве 11.77 кг/с, то расход нефтепродукта составит  $F_5 = 0.6123$  кг/с. Тогда расход бензиновой фракции, поступающей в испаритель  $F_2$ , можно найти с учетом массовой доли отгона (доли образовавшихся паров из исходной смеси)  $e$  и по известному расходу жидкой фазы из испарителя  $F_5$ :  $F_2 = F_5/(1 - e)$ . Доля отгона  $e$  позволяет определить расход паровой и жидкой фаз. Расход паровой фазы составляет  $F_6 = eF_2$ .

Для определения значения  $e$  при заданных давлении и температуре бензиновой фракции используется уравнение Трегубова [17]:

$$\sum_{j=1}^{NC} \frac{x_{ml,j}(k_j - 1)}{1 + e_{ml}(k_j - 1)} = 0. \quad (2a)$$

На исследуемой установке отбор проб бензиновой фракции осуществляется на линии после испарителя R-1 (рис. 1). Следовательно, считаем, что известен состав бензиновой фракции на выходе. В выражении (2a) также неизвестными величинами являются  $x_{ml,j}$ . Для их нахождения по известному составу жидкой фазы бензиновой фракции на выходе используем следующее выражение:

$$x_{ml,j}^{out} = \frac{x_{ml,j}}{1 + e_{ml}(k_j - 1)}. \quad (2б)$$

Бензиновая фракция НК-85°C разбивается на 4 узкие фракции по температурам кипения ( $NC = 4$ ). Затем определяем массовый выход узких фракций на нефть, используя аппроксимацию истинных температур кипения (ИТК) нефти, полученную авторами в работе [18]. Также для определения точек ИТК бензиновой фракции могут применяться виртуальные датчики – анализаторы качества нефтепродуктов, представляющие собой математическую зависимость показателей качества (точек ИТК) от технологических параметров.

Затем переходим к массовым долям узких фракций в бензиновой фракции:

$$x = [0.1897 \ 0.2714 \ 0.2446 \ 0.2943].$$

Задаем температуру в испарителе:  $T = 92^\circ\text{C}$ . Определяем молярные массы, плотности узких фракций. Следующий шаг – переходим к молярным долям  $x_{ml}^{out}$ , определяем давление насыщенных паров, константы фазового равновесия  $k_j$  [17, 19]. Система уравнений (2a)–(2б) решалась с использованием функции Matlab fsolve [20]. В ре-

зультате получены значения мольной доли отгона  $e_{ml}$  и мольных долей узких фракций в сырье  $x_{ml,j}$ :

$$x_{ml} = [0.2907 \ 0.3117 \ 0.2356 \ 0.2528], \\ e_{ml} = 0.4516.$$

Найденное из системы уравнений (2a), (2б) значение  $e_{ml}$  переводится в массовую долю отгона:  $e = 0.71$ . Тогда расход бензиновой фракции, поступающей в испаритель, составит  $0.6123/(1 - 0.4603) = 2.1113$  кг/с. Поступившая жидкость частично испаряется: расход паровой фазы в испарителе  $1.1345 \times 0.4603 = 1.4998$  кг/с. Жидкая фаза ( $F_5 = 0.6123$  кг/с) нагревается от температуры на входе в аппарат до температуры  $92^\circ\text{C}$ . Бензиновая фракция в испаритель поступает из отпарной колонны, следовательно, определить температуру на входе ( $T_2$ ) можно из изотермы жидкой фазы, поступающей из отпарной колонны:

$$\sum_{j=1}^{NC} x_{ml} k_j = 1. \quad (2в)$$

Откуда находим значение температуры  $T_2 = 89^\circ\text{C}$ .

Тепловую нагрузку  $Q$  определим из уравнения теплового баланса испарителя (1). Решая уравнение (1), находим значение  $Q = 180.6381$  кВт. Затем определяем удельную нагрузку:  $q = Q/S$ . Рассчитанное значение  $q = 16.4216$  кВт/м<sup>2</sup>, что меньше критического значения удельной тепловой нагрузки, следовательно, принимаем пузырьковый режим кипения в испарителе.

Для способа управления по модели необходимо разработать динамическую модель объекта. При получении системы уравнений динамической математической модели кожухотрубного испарителя принимаем следующие допущения: при постоянном давлении температура жидкой и паровой фаз одинакова; плотности, теплоемкости, коэффициенты теплоотдачи не изменяются во времени.

Уровень жидкой фазы в испарителе  $H$  поддерживается постоянным:

$$s \frac{dH}{dt} = \Delta F_1 - \Delta F_5 - \Delta F_6 = 0.$$

Количество теплоты, вошедшее в испаритель с жидкой бензиновой фракцией и полученное через стенки трубок от отбензиненной нефти, тратится на испарение и нагрев жидкости в аппарате и отводится уходящей жидкой и паровой фазой. Количество теплоты, поступившее с отбензиненной нефтью, идет на изменение температуры стенок трубок и отводится с уходящей нефтью.

Составим математическую модель кожухотрубного испарителя как объекта с сосредоточен-

ными параметрами в виде теплового баланса в дифференциальной форме:

$$\begin{aligned} & \left( \rho_{5.0}^L V_{5.0}^L c_{5.0}^L + \rho_{6.0}^V V_{6.0}^V c_{6.0}^V \right) \frac{d(\Delta T_6)}{dt} = \\ & = c_{2.0} T_{2.0} \Delta F_2 + \alpha_n S_n (\Delta T_{tr} - \Delta T_6) - \\ & - c_{5.0}^L F_{5.0}^L \Delta T_5 - c_{6.0}^V F_{6.0}^V \Delta T_6; \\ & \rho_{tr} V_{tr} c_{tr} \frac{d(\Delta T_{tr})}{dt} = \\ & = \alpha_{vn} S_{vn} (\Delta T_4 - \Delta T_{tr}) - \alpha_n S_n (\Delta T_{tr} - \Delta T_6); \\ & \rho_{4.0} V_{4.0} c_{4.0} \frac{d(\Delta T_4)}{dt} = -\alpha_{vn} S_{vn} (\Delta T_4 - \Delta T_{tr}) + \\ & + c_{3.0} T_{3.0} \Delta F_3 - c_{4.0} F_{4.0} \Delta T_4. \end{aligned} \quad (2)$$

Коэффициенты теплоотдачи, удельные теплоемкости, поверхность теплообмена в системе уравнений (2) определяем по известным формулам [21, 22].

При нахождении коэффициента теплоотдачи со стороны отбензиненной нефти для турбулентного режима (число Рейнольдса  $> 10^4$ ) ведем расчет по следующей формуле:

$$\alpha_{vn} = 0.021 \frac{\lambda}{d_{vn}} \text{Re}^{0.9} \text{Pr}^{0.43} \left( \frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_{tr}} \right)^{0.25}. \quad (3)$$

По формуле (3) находим  $\alpha_{vn} = 1.8474 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \text{ } ^\circ\text{C})$ .

Для пузырькового режима кипения коэффициент теплоотдачи со стороны бензиновой фракции определяем по следующей зависимости [23]:

$$\begin{aligned} \alpha_n &= b \left( \frac{\lambda^2}{\nu \sigma T_k} \right)^{1/3} q^{2/3}, \\ b &= 0.075 + 0.75 \left( \frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (4)$$

По найденным значениям  $q = 16.4216 \text{ кВт}/\text{м}^2$ ,  $\nu = 0.5941 \times 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\sigma = 0.0141 \text{ Н}/\text{м}$  и другим определяем  $\alpha_n = 1.2243 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \text{ } ^\circ\text{C})$ .

Система уравнений (2) записана без учета транспортного запаздывания. Приведем математические выражения для транспортного запаздывания  $\tau$ . Определим  $\tau$  через контролируемые параметры технологического процесса, которые можно измерить или вычислить.

Запаздывание можно определить, зная среднюю скорость движения потока  $v$  и расстояние  $L$  или через расход  $F$ , плотность  $\rho$  и объем трубопровода  $V$  [24]:

$$\tau = \frac{L}{v}, \quad \tau = \frac{\rho V}{F}, \quad V = \pi R^2 L. \quad (6)$$

Преобразуем систему уравнений (2) с учетом транспортного запаздывания (6) к следующему виду:

$$\begin{aligned} \frac{dT_6(t)}{dt} &= -a(1)T_6(t) + a(2)T_{tr}(t) + a(3)F_2(t); \\ \frac{dT_{tr}(t)}{dt} &= -a(4)T_{tr}(t) + a(5)T_6(t) + a(6)T_4(t); \\ \rho_{4.0} V_{4.0} c_{4.0} \frac{dT_4(t)}{dt} &= \\ &= -a(7)T_4(t) + a(8)T_{tr}(t) + a(9)F_3(t - \tau). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь  $\tau$  – запаздывание, обусловленное временем прохождения расстояния от исполнительного механизма на линии подачи отбензиненной нефти до испарителя;

$$a(1) = \frac{\alpha_n S_n + c_{5.0}^L F_{5.0}^L + c_{6.0}^V F_{6.0}^V}{\rho_{5.0}^L V_{5.0}^L c_{5.0}^L + \rho_{6.0}^V V_{6.0}^V c_{6.0}^V};$$

$$a(2) = \frac{\alpha_n S_n T_{tr}}{\rho_{5.0}^L V_{5.0}^L c_{5.0}^L + \rho_{6.0}^V V_{6.0}^V c_{6.0}^V};$$

$$a(3) = \frac{c_{2.0} T_{2.0}}{\rho_{5.0}^L V_{5.0}^L c_{5.0}^L + \rho_{6.0}^V V_{6.0}^V c_{6.0}^V};$$

$$a(4) = \frac{\alpha_n S_n + \alpha_{vn} S_{vn}}{\rho_{tr} V_{tr} c_{tr}}; \quad a(5) = \frac{\alpha_n S_n}{\rho_{tr} V_{tr} c_{tr}};$$

$$a(6) = \frac{\alpha_{vn} S_{vn}}{\rho_{tr} V_{tr} c_{tr}}; \quad a(7) = \frac{\alpha_{vn} S_{vn} + c_{4.0} F_{4.0}}{\rho_{4.0} V_{4.0} c_{4.0}};$$

$$a(8) = \frac{\alpha_{vn} S_{vn}}{\rho_{4.0} V_{4.0} c_{4.0}}; \quad a(9) = \frac{c_{3.0} T_{3.0}}{\rho_{4.0} V_{4.0} c_{4.0}}.$$

Запишем систему уравнений (7) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= AX(t) + B_0 u(t - \tau) + B_1 f(t); \\ y(t) &= CX(t). \end{aligned} \quad (8)$$

Состав бензиновой фракции является возмущающим фактором. Изменение состава бензиновой фракции соответствует изменению доли отгона  $e$  и температуры на входе  $T_2$  (уравнения (2а)–(2в)), которые учитываются коэффициентами модели.

С учетом вычисленных коэффициентов  $a(1)$ – $a(9)$  получены следующие матрицы системы (8):

$$\begin{aligned} A &= \begin{pmatrix} -0.0268 & 0.2055 & 0 \\ 0.3535 & -0.8374 & 0.4681 \\ 0 & 0.2977 & -0.7868 \end{pmatrix}; \\ B_0 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 7.8551 \end{pmatrix}; \quad B_1 = \begin{pmatrix} 0.2706 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad C = (1 \ 0 \ 0). \end{aligned}$$

Для определения транспортного запаздывания  $\tau$  по формуле (6) использовались значения технологических параметров и характеристик трубо-

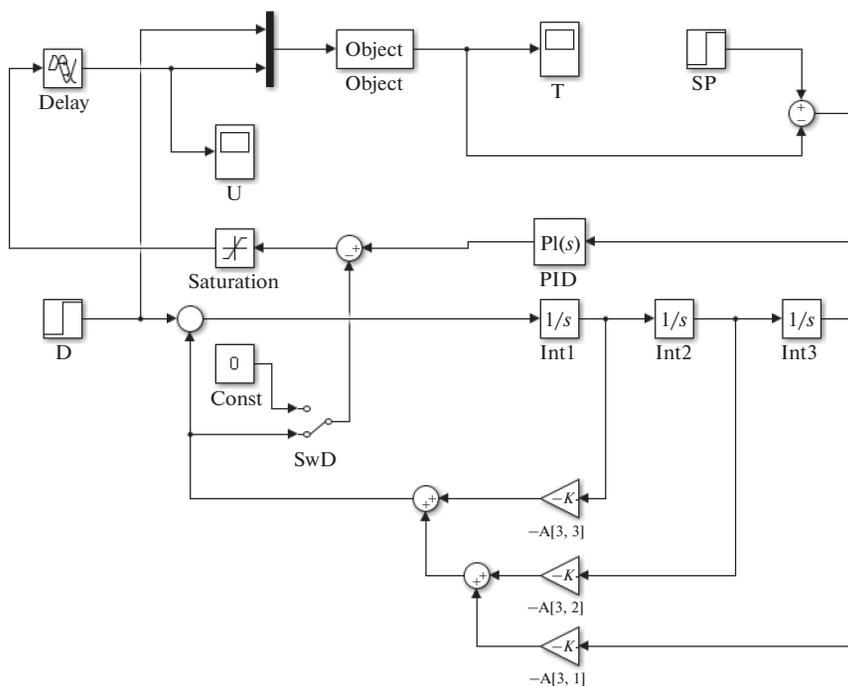


Рис. 2. Схема САУ в Simulink.

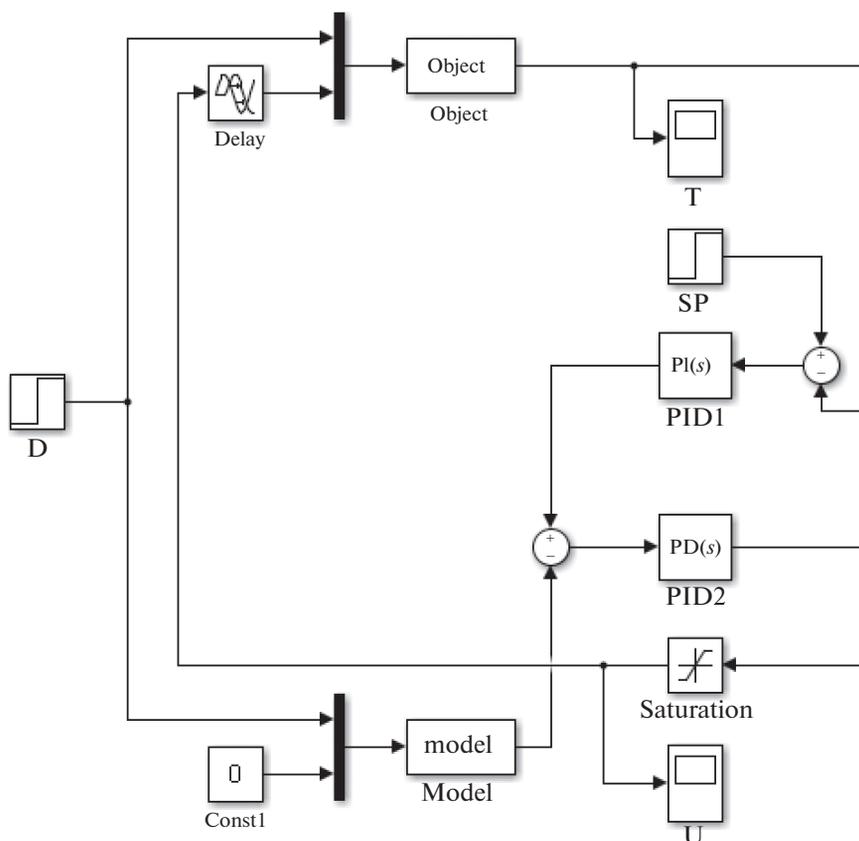


Рис. 3. Комбинированная система в Simulink.

провода из технологического регламента на действующую установку.

### СРАВНЕНИЕ КАЧЕСТВА РЕГУЛИРОВАНИЯ

Математическая модель испарителя (8) реализована в программе Matlab в виде *m*-файла. Для удобства исследования представим полученную модель в Simulink с помощью библиотечного блока *S-function*, использующего *m*-файл.

Реализуем в Simulink системы автоматического регулирования (САР) следующих видов: одноконтурную и с участием полученной модели. Разместим блоки источников входных сигналов *D* (возмущение), *SP* (задание), запаздывание *Delay*, мультиплексор, модель объекта *Object*, регулятор *PID*, блок ограничителя выходного сигнала регулятора *Saturation*, дисплеи для наблюдения полученных результатов *T*, *U* (рис. 2).

С помощью ключа *SwD* выполняется подключение модели. При подаче сигнала *SwD* = 0 (блок *Const*) получим одноконтурную САР температуры на выходе испарителя. Параметры ПИ-регулятора в этом случае определяем с помощью инструмента Matlab *pidtune*.

Для улучшения качества регулирования дополним схему моделью, для чего преобразуем САР следующим образом.

Представим модель объекта (7) в пространстве состояний в канонической форме. Для такого перехода запишем модель объекта в следующем виде:

$$W(p) = \frac{b_2 p + b_1 p + b_0}{a_3 p^3 + a_2 p^2 + a_1 p + a_0} + \frac{b_{0u}}{a_3 p^3 + a_2 p^2 + a_1 p + a_0} \quad (9)$$

Здесь первое слагаемое является передаточной функцией по каналу возмущения, а второе – передаточной функцией по каналу управления.

По передаточной функции по каналу возмущения определим матрицы *A*, *B*, *C*, *D* в пространстве состояний в канонической форме. Для этого применяем следующие преобразования:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -\frac{a_0}{a_3} & -\frac{a_1}{a_3} & -\frac{a_2}{a_3} \end{bmatrix}; \quad B = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}; \quad (10)$$

$$C = \begin{bmatrix} b_0 & b_1 & b_2 \\ a_3 & a_3 & a_3 \end{bmatrix}; \quad D = 0.$$

С помощью блоков усилителей и интеграторов *Int* построим схему согласно каноническому представлению (10) (рис. 2). Матрицы *C*, *D* не используются и на рис. 2 не приведены. Сигналы с

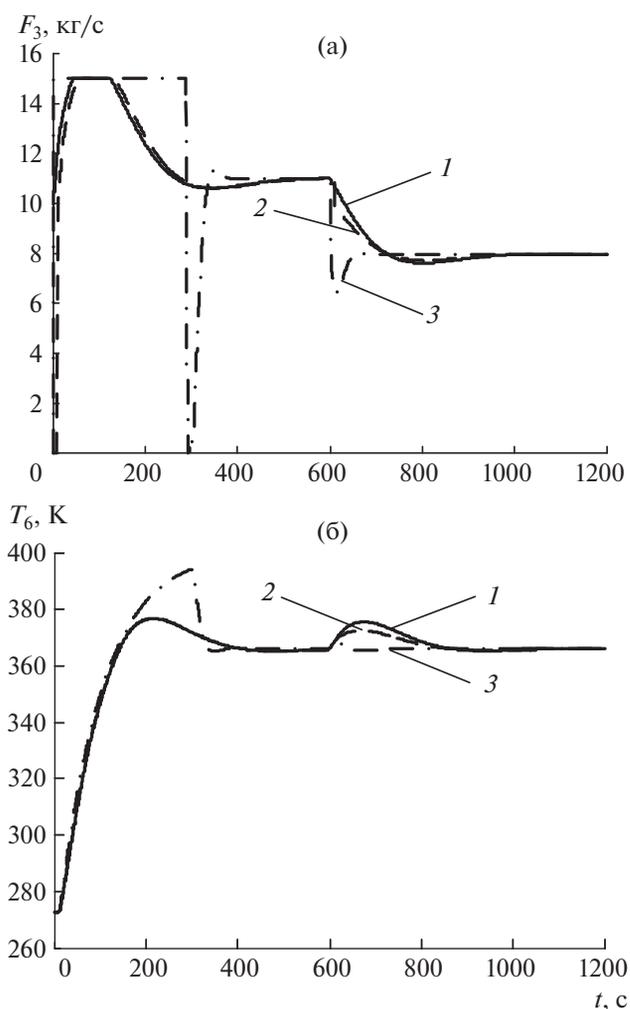


Рис. 4. Графики переходных процессов: (а) – изменение расхода отбензиненной нефти; (б) – изменение температуры бензиновой фракции на выходе испарителя; 1 – САР с типовым регулятором, 2 – САР с промежуточными сигналами модели; 3 – комбинированная САР с моделью.

матричных усилителей обратных связей модели ( $-A(3,3)$ ,  $-A(3,2)$ ,  $-A(3,1)$ ) будем использовать в качестве управляющих воздействий. При подключении модели с помощью *SwD* промежуточные сигналы суммируются с выходным сигналом ПИ-регулятора.

Следующим способом управления с участием модели является комбинированная система, приведенная на рис. 3.

В блок *Model* поступают сигналы возмущающего и управляющего воздействия. В этом же блоке учитывается изменение фракционного состава бензиновой фракции (изменением параметров модели). Выходной сигнал блока поступает в качестве текущего параметра на П-регулятор *PID2*. П-регулятор *PID2* формирует управляющий сигнал, компенсирующий возмущение. За-

данием регулятору служит выходной сигнал регулятора *PID1*, который корректирует работу по выходной температуре объекта.

Сравним качество регулирования трех САР (рис. 4). Зададим изменение расхода сырья в виде ступенчатого воздействия (момент времени 600 с), в блоках *T*, *U* получим графики переходных процессов температуры на выходе испарителя для каждой САР. Сплошная линия *1* соответствует САР с типовым регулятором, штриховая линия *2* – САР с промежуточными сигналами модели, штрих-пунктирная линия *3* – комбинированная САР с моделью.

Как видим из рис. 4, качество регулирования с применением моделей лучше как по времени переходного процесса, так и величине перерегулирования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана динамическая модель испарителя установки стабилизации нефти малой нефтеперерабатывающей установки с учетом транспортного запаздывания. Модель представлена системой дифференциальных уравнений теплового баланса с последующим преобразованием в модель в пространстве состояний.

Реализованы три вида САР температуры на выходе теплообменного аппарата. Получено, что при управлении с участием модели при воздействии возмущений и наличии транспортного запаздывания показатели переходных процессов (время переходного процесса, перерегулирование) лучше. Результаты моделирования САР показали возможность использования в управлении моделей для поддержания температуры на выходе теплообменного аппарата на заданном значении.

Результаты исследований могут применяться на действующих технологических установках при управлении теплообменными аппаратами в условиях изменения расхода и состава поступающего сырья. Применение модели возможно без изменения существующей структуры системы управления в виде дополнительного модуля.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A, B_0, B_1, C$	матрицы системы
$a(1)–a(9)$	коэффициенты матрицы состояния
$c$	удельная теплоемкость, Дж/(кг °С)
$d$	диаметр труб, м
$e$	мольная доля отгона
$F$	расход, кг/с
$f$	возмущающее воздействие
$k$	константа фазового равновесия

$L$	расстояние
$Q$	тепловая нагрузка, Дж/с
$q$	удельная тепловая нагрузка, Вт/м <sup>2</sup>
$r$	удельная теплота испарения, Дж/кг
$S$	поверхность теплообмена, м <sup>2</sup>
$s$	площадь сечения, м <sup>2</sup>
$T$	температура, К
$u$	управляющее воздействие
$V$	объем, м <sup>3</sup>
$X$	переменные состояния
$x$	мольные доли компонентов в сырье
$y$	регулируемый параметр
$\alpha$	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м <sup>2</sup> °С)
$\Delta$	отклонение
$\lambda$	коэффициент теплопроводности, Вт/(м °С)
$\nu$	коэффициент кинематической вязкости жидкой фазы при температуре кипения, м <sup>2</sup> /с
$\rho$	плотность, кг/м <sup>3</sup>
$\sigma$	поверхностное натяжение на границе раздела между жидкой и паровой фазой, Н/м
$\tau$	транспортное запаздывание, обусловленное временем прохождения расстояния от исполнительного механизма на линии подачи отбензиненной нефти до испарителя
$v$	средняя скорость движения потока
$Pr_{tr}$	число Прандтля при температуре стенки трубок
$Re$	число Рейнольдса

### ИНДЕКСЫ

0	номинальное значение
1–6	номера потоков, обозначенные на рис. 1
$k$	кипение
$j = 1, NC$	число узких фракций
$L$	жидкая фаза
$ml$	мольный
$n$	наружный
$out$	выход
$tr$	трубки
$V$	паровая фаза
$vn$	внутренний

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудников Е.Г., Казаков А.В., Софиева Ю.Н., Софиев А.Э., Цирлин А.М. Автоматическое управление в химической промышленности. М.: Химия, 1987.

2. Демченко В.А. Автоматизация и моделирование технологических процессов АЭС и ТЭС. Одесса: Астропринт, 2001.
3. Тугашова Л.Г. Исследование возможности управления процессом ректификации нефти с применением типовых регуляторов // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Компьют. технол., упр., радиоэлектрон. 2016. Т. 16. № 3. С. 120.
4. Скороспешкин М.В., Цанко Г.П., Скороспешкин В.Н. Адаптивная система регулирования температуры кожухотрубного теплообменника // Изв. Томск. политех. унив. 2010. Т. 316. № 5. С. 151.
5. Исматходжаева С.К., Кузицин В.Ф. Повышение эффективности тепловой нагрузки паровых котлов при сжигании топлива нескольких видов // Теплоэнергетика. 2017. № 5. С. 82.
6. Sahoo A., Radhakrishnan T.K., Sankar Rao C. Modeling and control of a real time shell and tube heat exchanger // Resour.-Effic. Technol. 2017. V. 3. № 1. P. 124.
7. Степанец А.В. Регулирующий адаптивный комплекс на основе каскадной системы с моделью объекта управления // Вост.-Евр. ж. передовых технол. 2012. № 2/10 (56). С. 14.
8. Pan S., Anwar Md N. A PID controller design in 2DOF-IMC structure for integrating processes with dead-time // 5th International Symposium on Advanced Control of Industrial Processes (ADCONP), Hiroshima, 2014.
9. Skogestad S. Probably the best simple PID tuning rules in the world // J. Process Control. 2001. V. 1. P. 3.
10. Бильфельд Н.В. Управление технологическими объектами по модели // Нов. унив. Сер.: Тех. науки. 2016. № 3 (49). С. 22.
11. Редин В.Н., Туровский Ю.Е., Коваленко В.С., Ханин И.М. Способ автоматического управления теплообменным аппаратом. А. с. 572639 СССР // Бюлл. изобрет. 1977. № 34.
12. Штейнберг Ш.Е. Идентификация в системах управления. М.: Энергоатомиздат, 1987.
13. Гончаров А.А., Тугашова Л.Г., Жуков И.В. Определение транспортного запаздывания при получении виртуального анализатора для процесса ректификации нефти // Нефтеперераб. нефтехим. 2018. № 8. С. 10.
14. Huang H.P., Chen C.L., Chao Y.C., Chen P.L. Modified smith predictor with an approximate inverse of dead time // AIChE J. 1990. V. 36. № 7. P. 1025.
15. Кузицин В.Ф., Мерзликина Е.И., Хоанг В.В. ПИД-регулятор с предиктором и алгоритмом автоматической настройки: исследование эффективности для тепловых объектов // Теплоэнергетика. 2017. № 9. С. 80.
16. Евсеенко О.Н. Обзор существующих типов регуляторов температуры тепловых объектов // Вестн. НТУ "ХПИ". 2016. № 15 (1187). С. 16.
17. Гайле А.А., Пекаревский Б.В. Расчет ректификационных колонн. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2007.
18. Затонский А.В., Тугашова Л.Г. Моделирование статического режима процесса ректификации с идентификацией состава и свойств нефти // Изв. высш. учебн. завед. Нефть газ. 2015. № 6. С. 109.
19. Тугашова Л.Г. Разработка Matlab-модели аппарата воздушного охлаждения процесса атмосферной перегонки нефти // Вестн. науки образ. Сев.-Запада Росс. 2015. Т. 1. № 3. С. 7.
20. Затонский А.В., Тугашова Л.Г. Моделирование объектов управления в MatLab: учебное пособие. СПб.: Лань, 2019.
21. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. Глаголевой О.Ф., Капустина В.М. М.: Химия, КолосС, 2006.
22. Филиппов В.В. Теплообмен в химической технологии. Теория. Основы проектирования: учебное пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014.
23. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: Химия, 2005.
24. Чермак И., Петерка В., Заворка И. Динамика регулируемых систем в теплоэнергетике и химии. М.: Мир, 1972.

УДК 66.047

## КОМПЬЮТЕРИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО ОПТИМАЛЬНОМУ УПРАВЛЕНИЮ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ХИМИКО- ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД

© 2021 г. В. П. Мешалкин<sup>а</sup>, В. И. Бобков<sup>б, \*</sup>, М. И. Дли<sup>б</sup>, А. С. Федулов<sup>б</sup>, А. И. Шинкевич<sup>с</sup>

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

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

<sup>с</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

\*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2020 г.

После доработки 18.06.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Разработаны многоуровневые алгоритмы принятия решений по оптимальному управлению энерго-ресурсоэффективностью и экологической безопасностью химико-энерготехнологической системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд, включающей измельчитель, окомкователь, обжиговую конвейерную машину и рудно-термическую печь. Учитывается взаимозависимая совокупность параметров получаемых сырых окатышей на выходе с тарельчатого гранулятора, обожженных окатышей на выходе с конвейера обжиговой машины и загружаемых в рудно-термическую печь от характеристик исходного мелкодисперсного техногенного сырья, а также влияние этих показателей переработки отходов на качество и чистоту конечной продукции – желтого фосфора. Представлена содержательная и математическая постановка задачи оптимального управления энерго-ресурсоэффективностью сложной многостадийной химико-энерготехнологической системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд с получением желтого фосфора, учитывающая пространственно-временную взаимозависимость химико-энерготехнологических процессов, протекающих в системе. Комплексным критерием энерго-ресурсоэффективности является себестоимость электрической и тепловой энергий, расхода воды и кокса, затрачиваемых на переработку отходов апатит-нефелиновых руд в рассматриваемой химико-энерготехнологической системе. Установлено, что в оптимальном режиме функционирования системы интенсифицируются все химико-энерготехнологические процессы, уменьшается расход энергии, кокса и повышается качество и чистота готового продукта – желтого фосфора. В проведенном исследовании решена актуальная научно-практическая задача повышения энерго-ресурсоэффективности и экологической безопасности комплексной системы переработки техногенных отходов апатит-нефелиновых руд на базе интенсификации протекающих в ней химико-энерготехнологических процессов.

*Ключевые слова:* энерго-ресурсоэффективность, химико-энерготехнологическая система, химико-энерготехнологический процесс, техногенные отходы, обжиговая машина, рудно-термическая печь, оптимальное управление, гранулятор

DOI: 10.31857/S0040357121010103

### ВВЕДЕНИЕ

Системный анализ техногенных отходов апатит-нефелиновых руд, хранящихся в отвалах горно-обогатительных комбинатов (ГОК), включающий анализ объемов, физико-химических, гранулометрических, литологических и теплофизических характеристик, показал перспективность вовлечения их в экологически безопасную вторичную переработку [1, 2]. Химико-энерготехнологические процессы (ХЭТП) переработки техногенных отходов

требуют значительных затрат энергии, причем примерно 80% в общих энергетических затратах занимает дорогостоящая электроэнергия для питания рудно-термических печей и привода силового оборудования обжиговых конвейерных машин и гранулятора (окомкователя) для производства окатышей из отходов апатит-нефелиновых руд [3–5]. Энергетические затраты увеличиваются при переработке мелкодисперсных отходов для производства окатышей [6, 7]. Эффектив-

**Таблица 1.** Удельный расход энергий в рудно-термической печи

Тип РТП	Электроэнергия	Кокс
РКЗ-72Ф	14.9 (МВт ч)/т	2.35 ТУТ/т
РКЗ-80Ф	14.3 (МВт ч)/т	1.56 ТУТ/т

ность потребления энергии в процессах переработки отходов базируется на возможности управления ХЭТП, протекающими в техногенном сырье при высокотемпературной термической обработке, на основе интенсификации тепло- и массообменных процессов [8–11].

Поэтому актуальной научно-практической задачей является разработка многоуровневых алгоритмов принятия решений по оптимальному управлению энергоресурсоэффективностью и экологической безопасностью химико-энерготехнологической системы (ХЭТС) переработки отходов апатит-нефелиновых руд с учетом зависимости показателей окатышей на выходе обжиговой машины от характеристик исходного мелкодисперсного техногенного сырья и влияния этих показателей на качество конечной продукции переработки отходов в рудно-термических печах [12–15]. Такие алгоритмы должны учитывать наличие множества управляющих воздействий как для каждой вакуум-камеры обжиговой машины конвейерного типа, так и для рудно-термической печи; набора характеристик исходного, промежуточного и конечного техногенного сырья для рудно-термической печи; совокупности функциональных зависимостей параметров конечной продукции рассматриваемой ХЭТС от этих характеристик, а также возможность рационального использования вторичных энергетических ресурсов при замыкании и перераспределении энергетических потоков в ХЭТС [16–18].

### СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ХЭТС ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ АПАТИТ- НЕФЕЛИНОВЫХ РУД

Разрабатываемые авторами многомасштабные математические и компьютерные модели и алгоритмы оптимального управления энергоресурсоэффективностью ХЭТС переработки отходов апатит-нефелиновых руд учитывают сложную многоуровневую иерархическую структуру схемы формирования критерия, представленной на рис. 1.

Иерархия уровней ХЭТС формируется следующим естественным образом.

Во-первых, обеспечивается учет всех химико-технологических, гранулометрических, литологических характеристик отходов из отвалов горно-обогажительных комбинатов апатит-нефели-

новых руд [19, 20]. Происходит формирование вектора характеристик отходов  $VI$ .

Во-вторых, в измельчителе, где отходы перемалываются в однородную мелкодисперсную массу, происходит расход электрической энергии  $H_0$  и технической воды  $R_0$ , которые незначительно зависят от характеристик отходов:  $H_0 = H_0(VI)$  и  $R_0 = R_0(VI)$  [21, 22].

В-третьих, тарельчатый гранулятор (окомкователь) производит сырые окатыши из мелкодисперсной измельченной массы отходов [23]. На это затрачивается электрическая энергия  $H_1$  и техническая вода  $R_1$ . Их расход определяется не столько исходными характеристиками отходов  $VI$ , сколько размерами производимых окатышей  $r_{ок}$ . Здесь  $r_{ок}$  – радиус окатышей, получаемых на окомкователе (тарельчатом грануляторе). Управляющие переменные:  $\varphi$  – угол наклона тарелки гранулятора и  $v$  – скорость ее вращения. Они определяют радиус получаемых окатышей, от которого зависит расход электроэнергии  $H_1 = H_1(r_{ок}; VI)$  и воды  $R_1 = R_1(r_{ок}; VI)$ .

В-четвертых, проводится расчет теплофизических и химико-технологических свойств полученных в окомкователе сырых окатышей [24, 25].

В-пятых, сырые окатыши с влажностью  $u$  поступают на конвейер обжиговой машины для термической обработки [26, 27]. Основными целевыми ХЭТП здесь являются: сушка, эндотермические реакции диссоциации карбонатов  $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 - Q_1$  и  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - Q_2$ , где  $Q_1 = 1.21 \times 10^5$  Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения  $MgCO_3$ ,  $Q_2 = 1.78 \times 10^5$  Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения  $CaCO_3$ , спекание, обеспечивающее конечную прочность обожженных окатышей [28]. Здесь управляющим параметром является вектор  $(T_{gi}; W_{gi})$ , где  $T_{gi}$  и  $W_{gi}$  – температура и скорость перекрестной подачи газа-теплоносителя в движущуюся на конвейере обжиговой машины плотную многослойную массу окатышей в каждой отдельной  $i$ -й вакуум-камере. Этот вектор определяет расход электрической и тепловой энергии  $H_2 = H_2(r_{ок}; u; VI)$  и  $S_2 = S_2(r_{ок}; u; VI)$ .

В-шестых, прошедшие термическую обработку на конвейерной обжиговой машине окатыши из отходов апатит-нефелиновых руд поступают на переплавку в рудно-термическую печь для возгонки желтого фосфора. Рудно-термическая печь (РТП) – наиболее энергоемкая подсистема исследуемой ХЭТС. Так, например, удельный расход на тонну готового продукта электрической энергии и кокса – тонн условного топлива (ТУТ) представлен в табл. 1.

Характерными особенностями ХЭТП, протекающих в РТП при переработке отходов апатит-

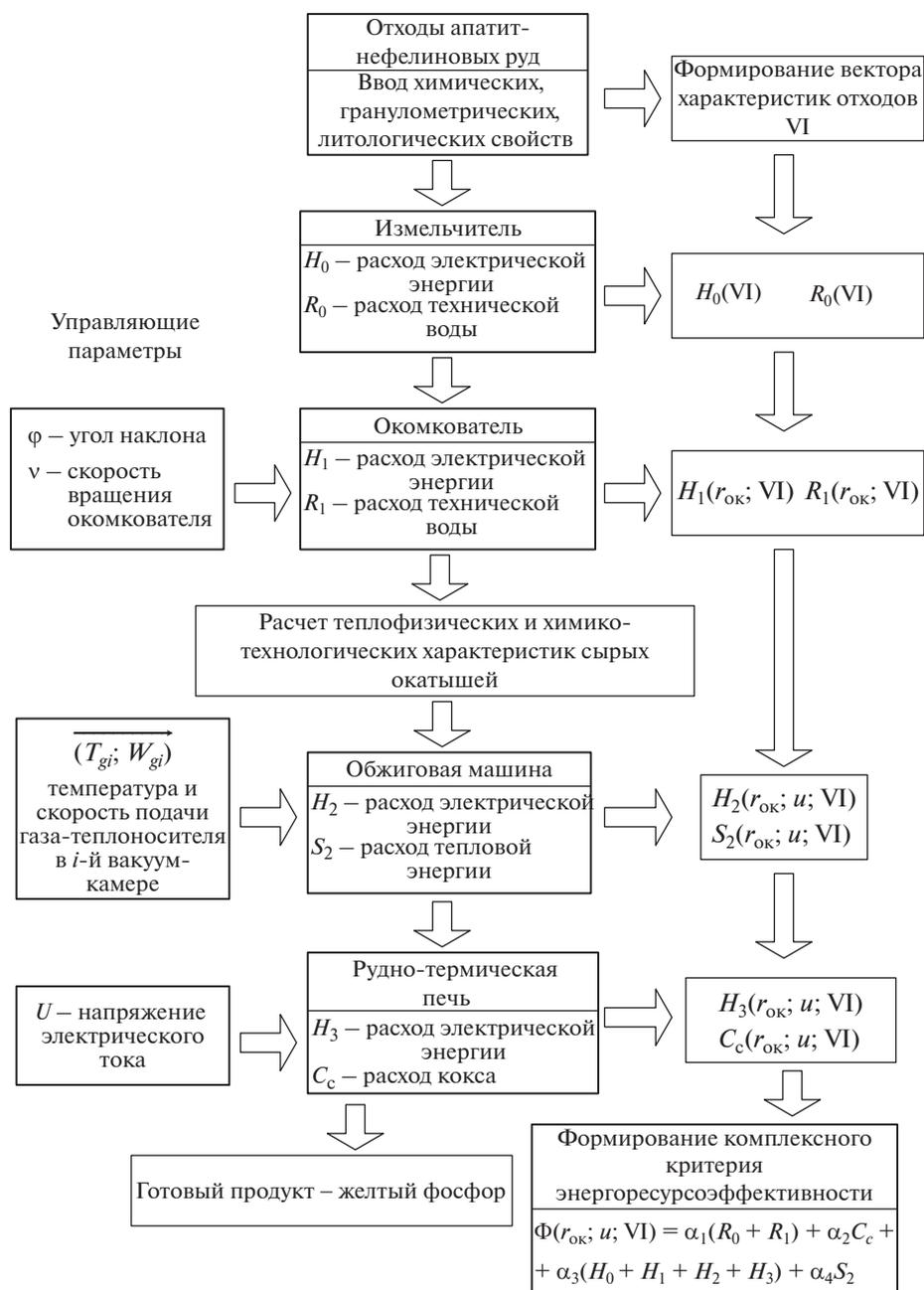


Рис. 1. Схема формирования комплексного критерия энергоресурсоэффективности ХЭТС переработки отходов апатит-нефелиновых руд в желтый фосфор.

нефелиновых руд являются: совокупность взаимосвязанных сложных физико-химических превращений, различные фазовые состояния реагентов, нестабильность состава загружаемой шихты, трудность контроля многих важных величин при управлении режимами функционирования [29, 30].

При высокой температуре в РТП протекают сложные химические реакции с образованием газообразных и жидкофазных продуктов, одним из которых является фосфор  $P_4$ . Из-за того что фос-

фор образуется в газовой фазе, количество продукта зависит от состава газовой фазы и запыленности газового потока. Основные причины пылеобразования следующие: механические уносы (дают около 22% пыли), окислы фосфора  $P_4O_6$ ,  $P_4O_{10}$  (образуются путем окисления фосфора газами  $CO_2$  и  $H_2O$ , реагирующими с возгонами щелочных металлов и механическими уносами, увеличивая массу пыли до 82%), испаряющиеся из высокотемпературных областей под электродами соединения Si, Na, K.

Пыль обычно адсорбируется шихтовой многослойной массой и в РТП формируются зоны, обогащенные конденсатами и возгонами. Установлено, что при скачкообразных повышениях мощности РТП пылеунос повышается, что негативно сказывается на содержании шлама в конденсаторах фосфора. Содержание пыли на выходе из РТП составляет 75–95 г/м<sup>3</sup>, а в неблагоприятных режимах функционирования увеличивается до 290 г/м<sup>3</sup>.

Газы проходят очистку в электрофильтрах, работающих в термостатированных условиях при температуре 600 К во избежание нежелательной конденсации фосфора. Пыль собирается в баках с водой с образованием так называемого котрельного молока, которое удаляется при достижении плотности 1.3 г/см<sup>3</sup>. Выделение фосфора из печных газов, содержащих не более 80 мг/м<sup>3</sup> пыли, осуществляется в орошаемых водой цилиндрических конденсаторах, имеющих КПД более 98%. Очищенный печной газ с концентрацией до 400 мг/м<sup>3</sup> Р<sub>4</sub> и 0.3–0.9% РН<sub>3</sub>, а также СО удаляется через трубы и сжигается в свечах.

Основными управляющим параметрами РТП являются напряжение электрического тока и расход кокса  $H_3 = H_3(r_{ок}; u; VI)$  и  $C_c = C_c(r_{ок}; u; VI)$ .

Авторами разработаны многомасштабные математические и компьютерные модели функционирования сложных подсистем – РТП, исследованы теплофизические аспекты самоорганизации и интенсификации ХЭТП в этих многофазных технологических реакторах [4, 6, 7]. Научно обоснованы процедуры принятия решений по повышению энергоресурсоэффективности работы РТП.

Предложенный подход позволил разработать компьютеризированную информационную поддержку принятия решений по оптимальному управлению энергоресурсоэффективностью и экологической безопасностью ХЭТС переработки отходов апатит-нефелиновых руд на основе комплексного критерия энергоресурсоэффективности

$$\Phi(r_{ок}; u; VI) = \alpha_1 (R_0 + R_1) + \alpha_2 C_c + \alpha_3 (H_0 + H_1 + H_2 + H_3) + \alpha_4 S_2, \quad (1)$$

где  $\alpha_1$  – стоимость технической воды,  $\alpha_2$  – стоимость кокса,  $\alpha_3$  – стоимость электрической энергии,  $\alpha_4$  – стоимость тепловой энергии.

#### АРХИТЕКТУРА ИНФОРМАЦИОННОЙ КОМПЬЮТЕРИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО ОПТИМАЛЬНОМУ УПРАВЛЕНИЮ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬЮ

Разработанные авторами многомасштабные математические и компьютерные модели ХЭТП и многоуровневые алгоритмы оптимального управ-

ления энергоресурсоэффективностью ХЭТС были практически реализованы в виде комплекса программ, используемого для оптимального управления ХЭТС переработки отходов горно-обогатительных комбинатов апатит-нефелиновых руд. Созданный комплекс позволяет имитировать основные энергоемкие высокотемпературные ХЭТП, протекающие в отходах на различных стадиях их переработки. Архитектура компьютеризированной системы и комплекса программ оптимального управления энергоресурсоэффективностью ХЭТС сформирована по модульному принципу (см. рис. 2).

Модуль базы данных по свойствам и характеристикам отходов из отвалов горно-обогатительных комбинатов систематизирует объемы, гранулометрический, литологический и химический состав, теплофизические и термодинамические характеристики техногенных отходов апатит-нефелиновых руд. Систематизируются свойства конструкционных материалов, используемых в ХЭТС.

Модуль многомасштабного математического и компьютерного моделирования сформирован как иерархия классов объектно-ориентированного программирования.

1. Класс, определяющий иерархическую взаимосвязь и структуру моделей.

2. Расчет теплофизических характеристик техногенного сырья из отвалов ГОК, таких как теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность, коэффициенты теплоотдачи, а также теплофизических характеристик печных газов рудно-термической печи и газа-теплоносителя в обжиговой машине.

3. Расчет модели измельчителя, потребляющей электроэнергию и техническую воду.

4. Класс для расчета окомкователя, который также потребляет электроэнергию и техническую воду, учитывающий управляющие переменные – угол наклона и скорость вращения тарелки.

5. Класс расчета обжиговой конвейерной машины, потребляющей электрическую и тепловую энергии. Управляющим воздействием является двумерный массив температуры и скорости подачи газа-теплоносителя в каждой отдельной вакуум-камере машины.

6. Класс, описывающий модель самого энергоемкого агрегата – рудно-термической печи, которая потребляет подавляющее количество электрической энергии. Управляющим воздействием служит напряжение электрического тока на электродах.

Интеллектуально-аналитический блок содержит следующие модули: оптимального управления, дискретного динамического программирования и интеграционный.



**Рис. 2.** Схема архитектуры информационной компьютеризированной системы поддержки принятия решений по оптимальному управлению энергоресурсоэффективностью ХЭТС переработки отходов апатит-нефелиновых руд.

В модуле оптимального управления происходит формирование частных критериев энергоресурсоэффективности измельчителя, окомкователя, обжиговой конвейерной машины, рудно-термической печи. Определяются управляющие перемен-

ные, ограничения на технические возможности агрегатов, технологические ограничения на параметры функционирования ХЭТС. Формируются ограничения в виде неравенств на управляющие переменные и на переменные состояния ХЭТП.



Рис. 3. Научно-методологические основы системного анализа характеристик отходов апатит-нефелиновых руд.

В интеграционном модуле выделяются следующие классы: формирования исходных данных, преобразования формата данных, передачи и контроля целостности данных.

Модуль дискретного динамического программирования содержит классы дискретизации по времени ХЭТС и критерия энергоресурсоэффективности, а также вычислительно-эвристические алгоритмы оптимального управления.

Отдельным модулем включаются экспериментальные данные по режимам функционирования ХЭТС.

#### ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИОННОЙ КОМПЬЮТЕРИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

С помощью разработанной системы проводилась оценка экономического потенциала их использования в ХЭТС комплексной энергоресурсоэффективной экологически безопасной переработки, а также обоснования общего состава и

технологических процессов в ХЭТС по производству желтого фосфора.

На рис. 3 приведены научно-методологические основы системного анализа характеристик отходов апатит-нефелиновых руд.

Системный анализ отходов апатит-нефелиновых руд, хранящихся в отвалах (хвостохранилищах) горно-обогатительных комбинатов, показал, что с точки зрения учета приведенных выше обстоятельств наиболее перспективным по своему минеральному и химическому составу являются растущие объемы техногенных отходов переработки апатит-нефелиновых руд Кольского полуострова. Например, в Мурманской области в 2017 г. объем фосфорсодержащих техногенных отходов составлял примерно 8.9 млрд тонн. Хвостохранилища только ОАО «Апатит», представляющие собой залежи нефелина, сфена, титаномагнетита и апатита, оцениваются примерно в 900 млн тонн с содержанием оксида фосфора  $P_2O_5$  в диапазоне 0.4–0.6%.

Данная динамика показывает, что современной научной проблемой являются оценка объемов и химического состава отходов апатит-нефелиновых руд, хранящихся в отвалах ГОК Российской Федерации, и выбор методов их вторичного использования в процессах промышленного производства фосфора.

Анализ практики функционирования предприятий фосфорной промышленности показал, что использование для получения фосфора некондиционных обедненных фосфорсодержащих отходов резко повышает разнородность характеристик сырья, попадающего в обогатительную обработку. Например, на практике концентрация  $P_2O_5$  варьируется от 0 до 30%, а  $SiO_2$  — от 5 до 90%. В результате ни одна отрасль промышленности современной России не обрабатывает руды с такой широкой вариацией характеристик, что определяет необходимость разработки новых подходов к построению ХЭТС получения фосфора из отходов с учетом вариабельности характеристик партий из различных отвалов.

Авторами проанализированы основные характеристики фосфорсодержащих отходов ГОК РФ из различных отвалов с точки зрения их вариабельности. Результаты анализа показали, что отвалы имеют и общие черты — материал в хвостохранилищах относится в основном к кремнисто-карбонатному мелкодисперсному сырью со сложными фосфатными оолитами.

Анализ потенциала извлечения фосфора из отходов показывает, что, например, из отвалов ОАО «Апатит» ( $P_2O_5$  находится в пределах 0.4–0.6%) при переработке может быть получен апатитовый продукт с содержанием 24–29%. Этой концентрации фосфора вполне достаточно для нужд сельского хозяйства. Полученный продукт, в свою очередь, может быть направлен на дообогащение, что обеспечит выпуск дополнительной конечной продукции глубокой переработки. Учитывая низкие содержания  $P_2O_5$  в промышленных продуктах обогащения, получение кондиционного апатитового концентрата (39%  $P_2O_5$ ) может осуществляться в рамках самостоятельного цикла по флотационной схеме. Результаты флотации показывают возможность получения апатитовых концентратов с содержанием 39.0–39.2%  $P_2O_5$  при извлечении 83.4–87.8%. Процесс характеризуется низкой циркуляционной нагрузкой — 5–7%.

В результате из мелко- и среднезернистых песков складированных отходов, содержащих 3.0–4.3%  $P_2O_5$ , можно получать кондиционные апатитовые концентраты (39%  $P_2O_5$ ) при извлечении 85–88%  $P_2O_5$  и отвальные хвосты с содержанием 0.5–0.8%  $P_2O_5$ . При этом наибольшим потенциа-

лом обладают отвалы 1930–1940-х гг., что связано с переработкой более богатых руд. Так, содержание  $P_2O_5$  в этих отвалах составляет около 3%, в отвалах 1960-х гг. (промышленный район) — 1.4%, а 1950–1963 гг. — 2.5%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ состава отвалов ГОК с использованием разработанной компьютеризированной системы принятия решений по оптимальному управлению энергоресурсоэффективностью химико-энерготехнологической системы показывает, что они состоят в основном из мелкодисперсного сырья. Это определяет целесообразность их предварительного окомкования и последующей термической обработки. Такой способ позволяет не только производить фосфорсодержащую продукцию с использованием комплексной ХЭТС, но и перевозить полученные окатыши для последующей переработки в рамках логистически эффективных систем утилизации отходов ГОК. Последнее обстоятельство определяется потребностями со стороны предприятий ОПК в чистом фосфоре, который может быть получен на основе электротермической возгонки.

Научно обосновано перспективное направление — создание сложной многостадийной ХЭТС переработки отходов апатит-нефелиновых руд, включающей грануляторы, обжиговые машины конвейерного типа и рудно-термические печи, позволяющей организовывать экологически безопасный многостадийный процесс производства фосфора с учетом необходимости снижения затрат на тепловую и электрическую энергию, в том числе на основе ее вторичного использования.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № FSWF-2020-0019).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швыдкий В.С., Фатхутдинов А.Р., Девярых Е.А., Девярых Т.О., Спиринов Н.А. К математическому моделированию слоевых металлургических печей и агрегатов. Сообщение 2 // Изв. высш. учебн. завед. Черн. металл. 2017. Т. 60. № 1. С. 19.
2. Леонтьев Л.И., Григорович К.В., Костина М.В. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть 1 // Изв. высш. учебн. завед. Черн. металл. 2018. Т. 61. № 1. С. 11.
3. Panchenko S.V., Shirokikh T.V. Thermophysical processes in burden zone of submerged arc furnaces // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 1. P. 77. [Панченко С.В., Широких Т.В. Теплофизические процессы в шихтовой зоне электротермических рудовосстановительных реакторов // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 1. С. 83.]

4. *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 Technol. Environ. Policy*. 2018. V. 20. № 10. P. 2209.
5. *Гурин И.А., Лавров В.В., Спириин Н.А., Никитин А.Г.* Веб-технологии построения информационно-моделирующих систем технологических процессов в металлургии // *Изв. высш. учебн. завед. Черн. металл.* 2017. Т. 60. № 7. С. 573.
6. *Meshalkin V., Bobkov V., Dli M., Dovi V.* Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets // *Energies*. 2019. V. 12. № 17. P. 3376.
7. *Bobkov V.I., Fedulov A.S., Dli M.I., Meshalkin V.P.* Studying the chemical and energy engineering process of the strengthening calcination of phosphorite pellets containing free carbon // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 4. P. 525. [*Бобков В.И., Федулов А.С., Дли М.И., Мешалкин В.П.* Исследование химико-энерготехнологического процесса упрочняющего обжига фосфоритовых окатышей, содержащих свободный углерод // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. № 4. С. 423.]
8. *Леонтьев Л.И.* Физико-химические особенности комплексной переработки железосодержащих руд и техногенных отходов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016. С. 92.
9. *Meshalkin V.P., Belozerskii A.Y., Men'shova I.I., Bobkov V.I., Dli M.I.* Optimizing the energy efficiency of a local process of multistage drying of a moving mass of phosphorite pellets // *Dokl. Chem.* 2019. V. 486. № 1. P. 144. [*Мешалкин В.П., Бобков В.И., Дли М.И., Белозерский А.Ю., Меньшова И.И.* Оптимизация энергоэффективности локального процесса многостадийной сушки движущейся массы фосфоритовых окатышей // *Докл. Акад. наук.* 2019. Т. 486. № 3. С. 316.]
10. *Meshalkin V.P., Puchkov A.Y., Dli M.I., Bobkov V.I.* Generalized model for engineering and controlling a complex multistage chemical energotechnological system for processing apatite-nepheline ore wastes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 4. P. 463. [*Мешалкин В.П., Пучков А.Ю., Дли М.И., Бобков В.И.* Обобщенная модель инжиниринга и управления сложной многостадийной химико-энерготехнологической системой переработки отходов апатит-нефелиновых руд // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 4. С. 363.]
11. *Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I.* Automated decision support system in energy- and resource-efficiency management of a chemical-energy engineering system for roasting phosphorite pellets // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 6. P. 960. [*Мешалкин В.П., Бобков В.И., Дли М.И.* Автоматизированная система поддержки принятия решений по управлению энергоресурсоэффективностью химико-энерготехнологической системы обжига фосфоритовых окатышей // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 6. С. 609.]
12. *Elgharbi S., Horchani-Naifer K., Férid M.* Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. V. 119. № 1. P. 265.
13. *Yang X.-F.* Mechanism of roasting and agglomeration on the pellets produced by blended iron ore fines of hematite and magnetite // *J. Iron Steel Res.* 2010. V. 22. № 2. P. 6.
14. *Montastruc L., Azzaro-Pantel C., Biscans B., Cabassud M., Domenech S.* A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor // *Chem. Eng. J.* 2003. V. 94. № 1. P. 41.
15. *Luis P., Van der Bruggen B.* Exergy analysis of energy-intensive production processes: advancing towards a sustainable chemical industry // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. V. 89. № 9. P. 1288.
16. *Fan X.-H., Gan M., Jiang T., Yuan L.-S., Chen X.-L.* Influence of flux additives on iron ore oxidized pellets // *J. Cent. South Univ. Technol. (Engl. Ed.)* 2010. V. 17. № 4. P. 732.
17. *Chen D., Zhu D.-Q., Chen Y.* Preparation of pre-reduced pellets by pyrite cinder containing nonferrous metals with high temperature chloridizing-reduction roasting technology // *ISIJ Int.* 2014. V. 54. № 10. P. 2162.
18. *Зайнуллин Л.А., Дружинин Г.М., Буткарев А.А.* Инновационные разработки ОАО ВНИИМТ для энергосбережения и экологии в металлургии // *Черн. металл.* 2014. № 7(1375). С. 79.
19. *Abzalov V.M., Bragin V.V., Klein V.I., Solodukhin A.A.* Efficiency of drying zones in roasting machines // *Steel Transl.* 2008. V. 38. № 12. P. 1008.
20. *Melamud S.G., Yur'ev B.P.* Oxidation of iron ore at moderate and high temperatures // *Steel Transl.* 2016. V. 46. № 6. P. 384.
21. *Bokovikov B.A., Bragin V.V., Shvydkii V.S.* Role of the thermal-inertia zone in conveyer roasting machines // *Steel Transl.* 2014. V. 44. № 8. P. 595.
22. *Bragin V.V., Bokovikov B.A., Naidich M.I., Gruzdev A.I., Shvydkii V.S.* Relation between the productivity and fuel consumption in roasting machines // *Steel Transl.* 2014. V. 44. № 8. P. 590.
23. *Солодухин А.А., Боковиков Б.А., Спириин Н.А.* Уменьшение переувлажнения окатышей в зоне сушки обжиговой конвейерной машины // *Сталь.* 2014. № 8. С. 14.
24. *Брагин В.В., Боковиков Б.А., Найдич М.И., Груздев А.И., Швыдкий В.С.* О взаимосвязи производительности обжиговой машины и удельного расхода топлива // *Сталь.* 2014. № 8. С. 38.
25. *Павловец В.М., Герасимук А.В.* Особенности движения зародыша сложной формы на тарельчатом окомкователе в производстве железорудных окатышей // *Изв. высш. учебн. завед. Черн. металл.* 2018. Т. 61. № 2. С. 87.
26. *Акбердин А.А., Ким А.С., Султангазиев Р.Б.* Планирование численного и физического эксперимента при моделировании технологических процессов //

- Изв. высш. учебн. завед. Черн. металл. 2018. Т. 61. № 9. С. 737.
27. *Юрьев Б.П., Гольцев В.А.* Изменение эквивалентной порозности слоя окатышей по длине обжиговой конвейерной машины // Изв. высш. учебн. завед. Черн. металл. 2017. Т. 60. № 2. С. 116.
28. *Швыдкий В.С., Ярошенко Ю.Г., Спириин Н.А., Лавров В.В.* Математическая модель процесса обжига рудоугольных окатышей на конвейерной машине // Изв. высш. учебн. завед. Черн. металл. 2017. Т. 60. № 4. С. 328.
29. *Новичихин А.В., Шорохова А.В.* Процедуры управления поэтапной переработкой железорудных отходов горнопромышленных районов // Изв. высш. учебн. завед. Черн. металл. 2017. Т. 60. № 7. С. 565.
30. *Yur'ev B.P., Gol'tsev V.A.* Thermophysical properties of kachkanartitanomagnetite pellets // Steel Transl. 2016. V. 46. № 5. P. 329.

УДК 658.012.011.57:66.013.6

## АЛГОРИТМИЗАЦИЯ ПРОЕКТНОГО РАСЧЕТА КОНВЕКТИВНО-РАДИАЦИОННОЙ СУШКИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. Б. Б. Богомолов<sup>а</sup>, В. В. Меньшиков<sup>а, б</sup>, В. С. Болдырев<sup>с, \*</sup>,  
Ю. М. Аверина<sup>а</sup>, А. М. Зубарев<sup>а</sup>

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

<sup>б</sup>Научно-производственное объединение “Лакокраспокрытие”, Хотьково, Россия

<sup>с</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

\*e-mail: boldyrev.v.s@bmstu.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 24.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

Приведены результаты разработки и внедрения уникального аппаратно-программного комплекса, в основе которого лежит метод алгоритмизации расчета параметров конвективно-радиационной сушки лакокрасочных покрытий по заданным характеристикам. Программный комплекс обеспечивает расчет процесса конвективно-радиационной или конвективной сушки, оперативный анализ исходных данных с целью исключения проектных ошибок, поиск рационального проектного решения путем внесения корректив в исходную информацию и быстрого пересчета процесса, получение протокола проектного расчета, содержащего все этапы и результаты решения задачи. Приведены этапы алгоритмизации и формулы для расчета оборудования, составляющие основу алгоритма. Показаны основные функции программного комплекса и возможности его применения для расчета сушки с различными характеристиками под конкретную окрасочную систему. Описана практическая реализация и применение проектного расчета при выполнении работ на Научно-производственном объединении “Лакокраспокрытие”.

**Ключевые слова:** алгоритмизация, конвективно-радиационная сушка, оптимизация, химическая технология, моделирование, лакокрасочные покрытия, пейнт-технологии

**DOI:** 10.31857/S0040357121010036

### ВВЕДЕНИЕ

Ужесточение экологических требований к лакокрасочным материалам (ЛКМ) обусловило интенсивное развитие производства и потребления материалов радиационного отверждения [1]. В мировом объеме выпуска 80% составляют лакокрасочные материалы для промышленных покрытий различного назначения. Общемировой объем производства этих материалов в 2004 г. составил 177 тыс. тонн. В 2019 г. наблюдается его увеличение до 750 тыс. тонн.

В настоящее время наибольшее количество этих материалов (около 80%) относится к промышленным ЛКМ и печатным краскам. Стоит отметить, что в автомобильной промышленности использование ЛКМ радиационного отверждения началось лишь в 2008 г., но при этом к 2019 г. потребление увеличилось более чем в 12 раз.

Европейский рынок ЛКМ радиационного отверждения сосредоточен в основном в западноевропейских странах, однако аналитики прогнози-

руют его заметное развитие в странах Восточной Европы, в том числе за счет России и стран СНГ.

Западные эксперты в области лакокрасочной промышленности считают, что одним из главных путей развития отрасли, направленных на решение экологических проблем и ресурсосбережение, является производство и применение порошковых ЛКМ с реализацией радиационно-конвективного отверждения [2, 3]. Однако европейский рынок порошковых ЛКМ перенасыщен и повышение мирового спроса на ЛКМ данного типа предполагается главным образом в странах Азии, Восточной Европы, России и странах СНГ.

Согласно концепции “пейнт-технологий” [4] и стратегии развития по инновационному пути, НПО “Лакокраспокрытие” совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева и факультетом машиностроения Остроговского технического университета был выполнен цикл научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (в рамках межправительственного соглашения) по созданию технологий антикоррозионных покрытий труб и металлокон-

струкций на основе водных ЛКМ, модифицированных нанодобавками для улучшения экологических и потребительских свойств продукции. Промышленные испытания опытной партии на заводе Accellor-Mittal (Чехия) показали положительный результат.

Сотрудничество с РХТУ им. Д.И. Менделеева позволило создать экспертно-информационную интегрированную систему проектирования лакокрасочных и окрасочных производств, а на машиностроительном заводе НИИ при НПО “Лакокраспокрытие” возможна реализация проектов.

НПО “Лакокраспокрытие” реализовало совместный проект с компаниями “Тагилтрансмаш-проект”, Alta (Чехия) и GALATEK A.S. (Чехия) по реинжинирингу окрасочного цеха АО “Уралвагонзавод”, крупнейшего в Европе, а также разработке рабочего проекта на окрасочное производство грузовых вагонов. В рамках перечисленных работ был разработан и внедрен алгоритм и программный комплекс на его основе, обеспечивающий проектирование окрасочных систем. Разработанный программный комплекс не имеет аналогов на территории РФ и Восточной Европы.

Комплексный подход к созданию окрасочного производства позволяет разрабатывать линии нанесения жидких и порошковых ЛКМ различного назначения, конструировать и предлагать различное технологическое оборудование для типовых и оригинальных технологических процессов [5]. В зависимости от проектной технологии линии окрашивания могут включать различное оборудование: агрегаты химической подготовки поверхности различной конструкции, камеры нанесения жидких ЛКМ пневматическим, безвоздушным или электростатическим методом распыления с комплексами оборудования нанесения лакокрасочных покрытий (ЛКП), сушильные камеры, туннели для стекания излишков ЛКМ и охлаждения, транспортные системы в различном исполнении.

Рассматриваемый в статье программный комплекс для проектного расчета конвективно-радиационной сушки обеспечивает расчет процесса конвективно-радиационной или конвективной сушки, оперативный анализ исходных данных с целью исключения проектных ошибок, поиск рационального проектного решения путем внесения корректив в исходную информацию и быстрого пересчета процесса, получение протокола проектного расчета, содержащего все этапы и результаты решения задачи. Программы реализованы на основе принципа объектно-ориентированного программирования и сопровождаются дружественным интеллектуальным интерфейсом, что обеспечивает универсальность и эффективность программного обеспечения. На рис. 1 представлен блок-схема алгоритма расчета.

Для расчета оборудования конвективно-радиационной сушки были выбраны известные из литературы конструкции аппаратов для отверждения покрытий, режимы ведения процесса, типы растворителей и ЛКП [6, 7]. Рассматривались аппараты конвективной и терморadiационно-конвективной сушки [8–10]. Терморadiационные сушильные установки имеют следующие преимущества перед конвективными: время отверждения в 2–10 раз меньше, чем в конвективных установках; простота конструкции; малая тепловая инерционность; легкость регулирования. Недостатки: невозможность обеспечения равномерного нагрева сложно-профильных изделий; влияние экранирования на нагрев; возможность изменения оттенков покрытия в наиболее облучаемых участках.

Терморadiационно-конвективные установки обеспечивают быстрый подъем температуры и более равномерный обогрев изделий. Особенно эффективны установки для крупногабаритных изделий и изделий сложной формы [11–13].

#### МЕТОДИЧЕСКОЕ И АЛГОРИТМИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА

В алгоритме предусмотрен ввод исходной информации по отдельным характеристикам процесса сушки детали. Для этого в окне ввода данных предусмотрены закладки, включающие характеристики камеры, параметры излучателей, свойства теплоносителя (воздуха), характеристики окрашиваемой детали, параметры ведения процесса сушки. Такой подход позволяет изменять только одну из групп данных, что обеспечивает поиск рационального решения путем вариаций одной из характеристик процесса [14, 15].

Например, для заданной детали и заданных характеристик камеры можно варьировать параметры процесса (время сушки), находя лучшую динамику процесса, или, изменяя число излучателей, обеспечить оптимальную температуру лакокрасочного слоя. Возможен автоматический подбор количества излучателей, что дает ресурсо- и энергосбережение за счет отсутствия лишних излучателей.

Реализован ввод информации в режиме меню по типу растворителя, материалу детали и виду лакокрасочного покрытия, что целесообразно для текстовых данных. В программном блоке происходит расчет некоторых конструктивных характеристик камеры и детали, а также извлечение нормативной и справочной информации из баз данных.

Для контроля корректности введенных данных предусмотрен вывод автоматически формируемого эскиза камеры (рис. 2), из которого можно представить расположение излучателей, поло-

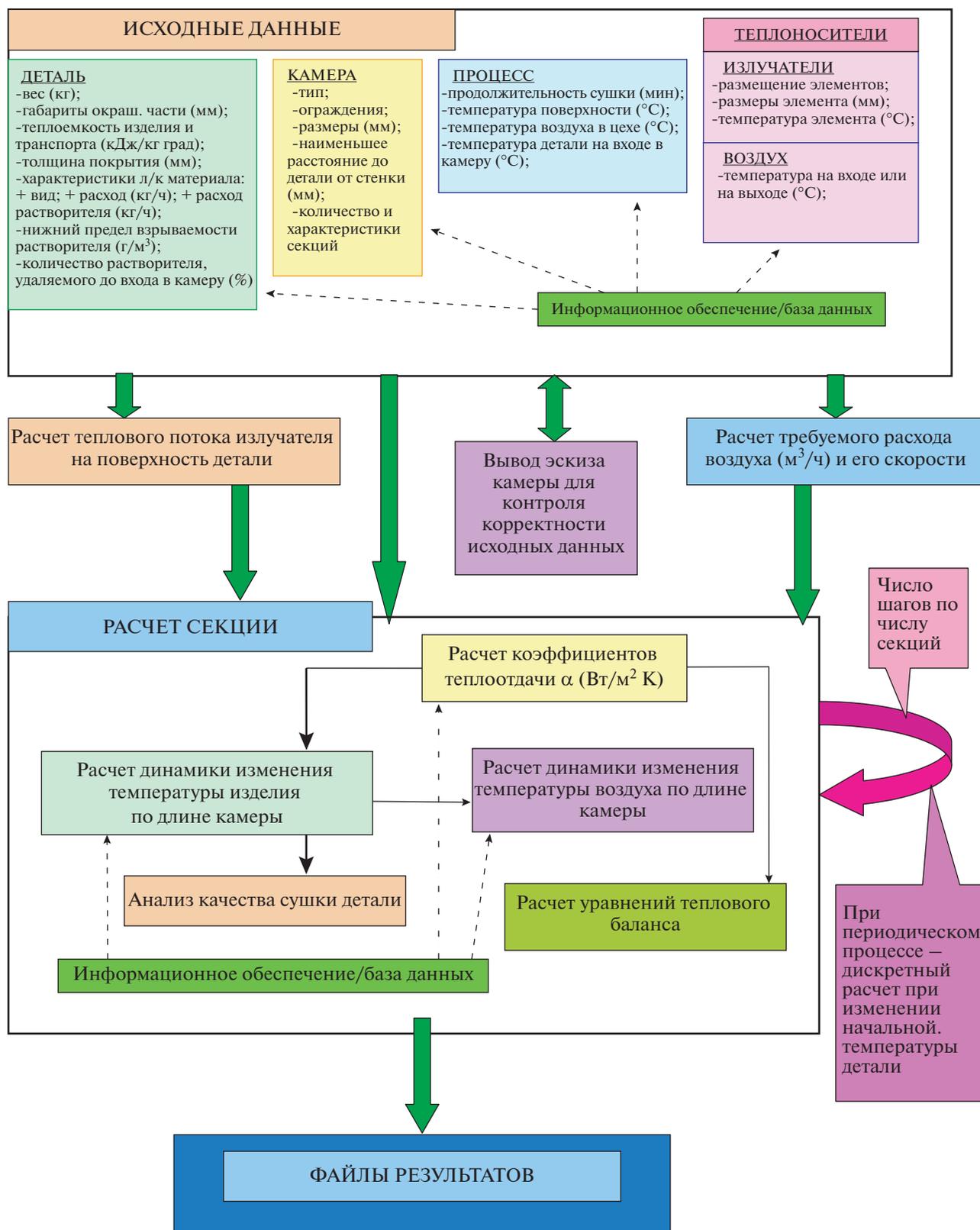


Рис. 1. Блок-схема алгоритма проектного расчета конвективно-радиационной сушки изделий в лакокрасочных производствах.

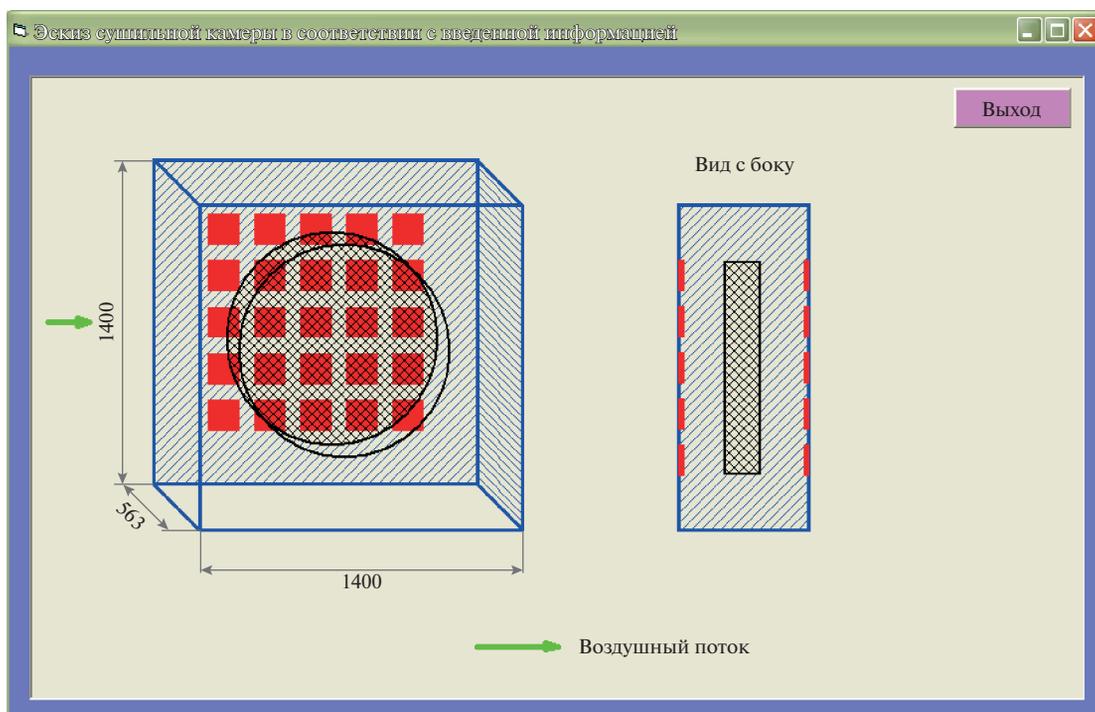


Рис. 2. Автоматически формируемый эскиз камеры конвективно-радиационной сушки.

жение детали внутри камеры, габариты камеры и внести изменения в исходные данные.

Если исходные данные правильны, следует нажать кнопку “выполнить расчет”, и происходит последовательный расчет излучателей, определение характеристик воздушного потока, расчет динамики сушки по длине камеры, расчет теплового баланса процесса.

**Расчет теплового потока излучателей.** Выполнение расчета начинается с определения теплового воздействия излучателей на деталь и воздух в камере, для чего применяется специальное диалоговое окно. В случае использования только конвективной сушки расчет свойств излучателей не производится. Основным результатом работы блока является тепловой поток  $Q_e$  (кДж/ч) между произвольно расположенными плоскостями излучателями  $F_e$  и поверхности  $F_s$ , который приближенно определяется по формуле Шака [9]:

$$Q_e = 20.7824 \epsilon_{Re} \epsilon_e \frac{F_e F_s}{\pi r^4} s_1 s_2 \left[ \left( \frac{T_e}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_s}{100} \right)^4 \right], \quad (1)$$

где  $\epsilon_{Re}$  – приведенный коэффициент теплового излучения системы;  $\epsilon_e$  – степень черноты поверхности излучателя (для чугуна 0.7);  $s_1, s_2$  – минимальное и максимальное расстояния между поверхностями (для параллельного расположения  $s_1 = s_2$ );  $T_e$  – температура излучателя, К;  $T_s$  – температура поверхности детали для учета ее отражаю-

щей способности, К;  $r$  – предельное расстояние действия одного излучателя на поверхности детали.

При нескольких излучателях определяется суммарный удельный тепловой поток излучателей  $Q_e$  (кДж/(ч м<sup>2</sup>)), а при изменении положения детали в процессе сушки – средняя величина суммарного удельного теплового потока при разных положениях.

**Расчет параметров воздушного потока.** Известен расход растворителя  $G_s$  (кг/ч) и его доля, удаляемая в камере  $\phi_s$ . Известен расход лакокрасочного материала  $G$ , сухой остаток материала  $\phi_r$ . Минимальный расход воздуха  $V_{\min}$  (м<sup>3</sup>/ч) определяется по следующей формуле [9]:

$$V_{\min} = \frac{1000 G \phi_r \phi_s}{PDK}, \quad (2)$$

где  $PDK$  – нижний предел взрываемости паров растворителя (г/м<sup>3</sup>), получаемый из таблицы базы данных. Для обеспечения взрывобезопасной концентрации принимается трехкратное превышение определенного по уравнению (2) значения  $V_V = 3 V_{\min}$ .

При использовании только конвективной сушки скорость воздуха, рассчитанная по методике (2), оказывается слишком низкой, поэтому предусматривается ввод скорости пользователем.

В этом же программном блоке рассчитывают коэффициенты теплоотдачи. Задаются температура воздуха на входе в камеру  $T_{li}$  (К), температу-

ра детали (изделия) на входе в камеру  $T_{ld}$  (К), температура излучателя  $T_e$  (К).

Расчет коэффициента теплоотдачи между воздухом и поверхностью изделия  $\alpha_{as}$  [8]:

$$\alpha_{as} = \frac{\alpha_{as1}F_s + \alpha_{as2}(F_{fs} - F_s)}{F_{fs}}, \quad (3)$$

где  $F_s$  – облучаемая поверхность изделия ( $m^2$ ),  $F_{fs}$  – полная поверхность изделия ( $m^2$ ),  $\alpha_{as1}$  – коэффициент теплоотдачи между воздухом и облучаемой поверхностью изделия ( $Вт/(m^2 K)$ ),  $\alpha_{as2}$  – коэффициент теплоотдачи между воздухом и необлученной поверхностью изделия ( $Вт/(m^2 K)$ ).

Для темного излучателя [9]:

$$\alpha_{as1} = 1.164 \times (13.3 + 0.0053857T_e + 0.00004785T_e^2). \quad (4)$$

Для светлого излучателя [9]:

$$\alpha_{as1} = 1.164 \times (17.56 - 0.001357T_e + 0.000564286T_e^2), \quad (5)$$

где  $T_e$  – температура излучателя (К).

Расчет коэффициента теплоотдачи между воздухом и поверхностью изделия  $\alpha_{as2}$  в условиях отсутствия облучения выполняется в соответствии с основными соотношениями, принятыми для условий вынужденной конвекции [8].

Дополнительно рассчитывается коэффициент теплоотдачи от излучателей воздуха  $\alpha_{ea}$  с использованием соотношения для вынужденной конвекции [15–17], но с некоторыми изменениями, связанными с передачей тепла вдоль стенки, на которой размещены излучатели.

**Расчет динамики изменения температуры в камере.** Расчет кинетики нагрева изделия и воздуха в камере проводят на основе методики, предложенной в [8–10]. Он включает следующие основные соотношения:

– расчет параметров теплообмена со стороны излучателей ( $S_e$ ) и детали ( $S_d$ ) по соотношениям [8]

$$S_d = \frac{F_{fs}}{L_d}, \quad (6)$$

где  $F_{fs}$  – полная площадь поверхности детали ( $m^2$ ),  $L_d$  – длина детали по направлению движения конвейера (м);

$$S_e = \frac{F_e}{L_e}, \quad (7)$$

где  $F_e$  – суммарная площадь излучателей, действующих на деталь ( $m^2$ );  $L_e$  – длина стенки камеры вдоль направления движения конвейера, на которой располагаются действующие излучатели (м).

– определяется коэффициент, оценивающий распределение энергии и нагрев изделия и нагрев воздуха в камере [8]:

$$\beta = \frac{\alpha_{as}S_d}{\alpha_{ea}S_e} \quad (8)$$

– расчет дополнительных параметров, определяющих динамику сушки [15]:

$$\varepsilon_{Re}\varphi_{es} = \frac{q_s}{q_0 - mT_{ld}}, \quad (9)$$

где  $T_{ld}$  – температура детали на входе в зону сушки (К);  $m = 12.55 \text{ Вт}/(m^2 K)$  – постоянный параметр при рабочей температуре излучателя;  $q_0$  – параметр, зависящий от температуры излучателя;

$$\xi = \varepsilon_{Re}\varphi_{es}m^\delta, \quad (10)$$

где  $\delta = F_s/F_{fs}$  – доля облучаемой поверхности детали.

– расчет водяных эквивалентов теплоносителя – воздуха  $W_a$  и детали  $W_d$  ( $кДж/(ч K)$ ) [6]:

$$W_a = C_p\rho_{an}V_v, \quad (11)$$

где  $C_p$  – теплоемкость воздуха при нормальных условиях ( $кДж/(m^3 K)$ ),  $\rho_{an}$  – плотность воздуха при нормальных условиях ( $кг/m^3$ ),  $V_v$  – расход воздуха ( $m^3/ч$ );

$$W_d = C_{pd}G_d = C_{pd}M_d\delta t_D, \quad (12)$$

где  $C_{pd}$  – теплоемкость детали ( $Дж/(кг K)$ ),  $G_d$  – производительность по массе для части детали, подвергаемой излучению ( $кг/ч$ ),  $M_d$  – масса детали ( $кг$ ),  $t_D$  – время сушки ( $ч$ ).

Определяется отношение [7]

$$R_{ed} = \frac{W_a}{W_d}. \quad (13)$$

Далее происходит расчет кривой кинетики нагрева детали. Основное уравнение для расчета температуры  $T_d$  (К) имеет следующий вид [7]:

$$T_d = A + Be^{-\gamma v x} + Ce^{-\gamma' v x}, \quad (14)$$

где  $x$  – расстояние от входа детали в камеру до текущей точки, а для определения всех составляющих применяется следующая последовательность соотношений (используется значение температуры (К)) [7]:

$$A = 1 + \beta \left[ 1 + R_{ed} \left( 1 + \frac{\xi}{\alpha_{as}} \right) \right], \quad (15)$$

$$B = \beta R_{ed} \left( 1 + \frac{\xi}{\alpha_{as}} (1 + \beta) \right), \quad (16)$$

$$\lambda = \sqrt{a^2 - 4b}; \quad r = \frac{a + \lambda}{2}; \quad p = \frac{a - \lambda}{2}, \quad (17)$$

$$\varepsilon_H = \frac{T_e - T_{li}}{T_{ld} - T_{li}}. \quad (18)$$

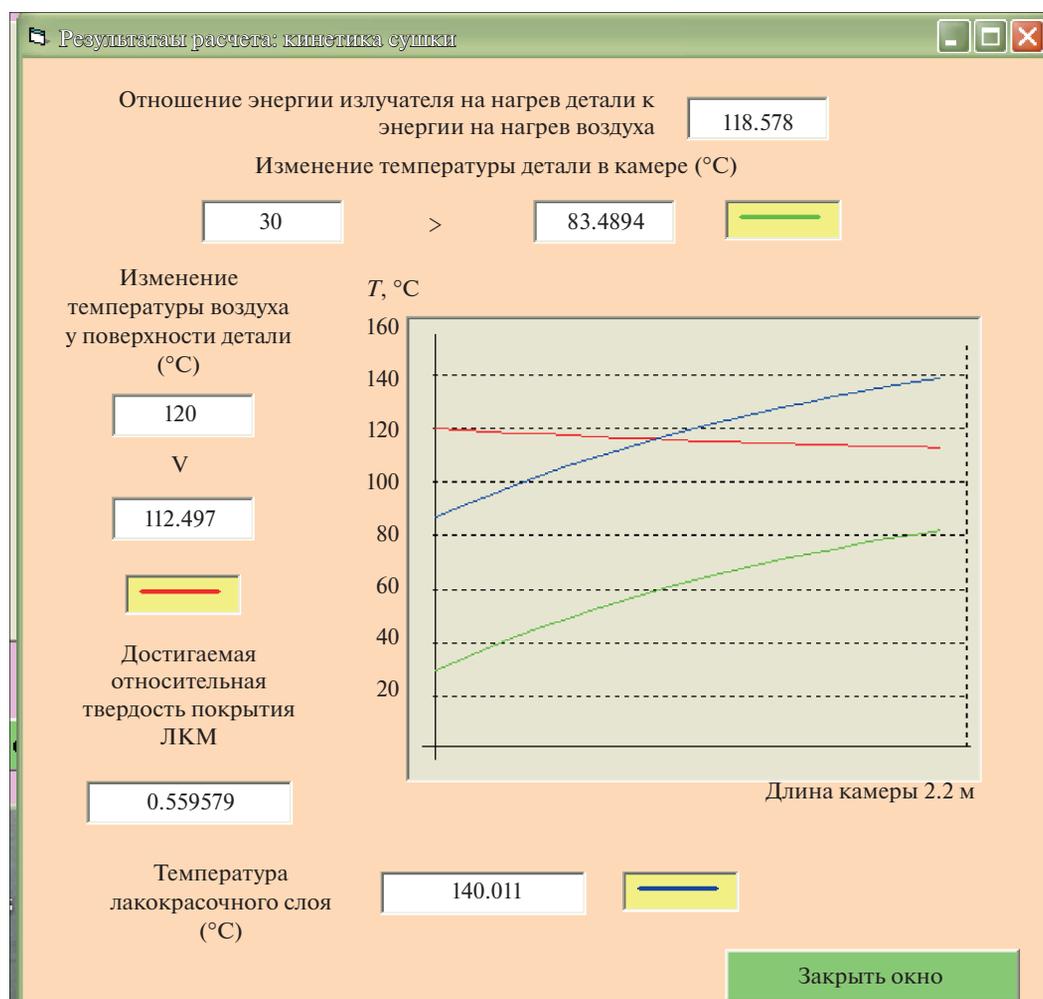


Рис. 3. Программное окно расчета кинетики сушки в камере.

Для случая прямотока, когда направление конвейера и воздушного потока совпадают, при малых скоростях, следует применять следующие уравнения [9]:

$$B = -\frac{\beta R_{ed}}{r(p-r)}(T_{ld} - T_{li}) \left[ r - 10_s + \frac{(1 + \beta - r)q_e \delta}{a_{as}(T_{ld} - T_{li})} \right], \quad (19)$$

$$C = -\frac{\beta R_{ed}}{p(p-r)}(T_{ld} - T_{li}) \left[ p - 10_s + \frac{(1 + \beta - p)q_e \delta}{a_{as}(T_{le} - T_{li})} \right] \quad (20)$$

Аналогично происходит расчет кривой кинетики нагрева воздуха [9]:

$$T_a = A \left( 1 + \frac{\zeta}{a_{as}} \right) - \frac{\delta_0}{a_{as} m} + B \left( 1 + \frac{\zeta}{a_{as}} + \frac{r}{R_{ed}} \right) e^{-\gamma v x} + C \left( 1 + \frac{\zeta}{a_{as}} - \frac{p}{R_{ed}} \right) e^{-\gamma v x}. \quad (21)$$

Основными численными результатами расчета являются конечные температуры воздуха, детали и лакокрасочного покрытия в камере. Для

оценки динамики изменения температур по длине аппарата в окне программы выводятся графики температур (рис. 3).

**Анализ качества сушки детали.** При известной скорости конвейера  $V_c$  и температуре изделия  $T_d$  по длине камеры  $x$  строится зависимость  $\lg t$  от  $T_d$ . Далее с использованием номограммы для определения времени отверждения эмалей (существует для каждого типа эмали) строится линия темпа нагрева. Определяется твердость покрытия при максимальной температуре поверхности изделия внутри камеры  $\lg h$  и далее —  $h$ . Полученное значение твердости сравнивают с заданным.

Возможен вариант дополнительной сушки детали воздухом за счет увеличения длины камеры. В этом случае не будет дополнительного разогрева поверхности детали, что может вызвать повреждение слоя эмали [18–20].

Длительность запекания эмали при температуре завершения радиационной сушки определяется по номограмме, составленной для случая конвектив-

ной сушки. В этом случае температура воздуха на номограмме может быть меньше температуры детали. Вторым допущением может быть пренебрежение влиянием скорости воздуха, омывающим деталь [21].

Определяя время достижения твердости, полученной с помощью радиационной сушки, и время достижения требуемой твердости, находим время дополнительной сушки и, по скорости конвейера, дополнительную длину камеры. Значения по номограмме обычно дают завышенные параметры.

**Расчет теплового баланса камеры.** Целью расчета уравнений теплового баланса сушильной камеры является оценка энергетических затрат на сушку окрашенной детали [6, 22]. Программный блок включает следующие уравнения.

Расчет теплотерь через ограждения камеры  $Q_1$  [8]:

$$Q_1 = (k_1 F_a + k_2 F_{fl} + k_3 F_{door})(T_{cam} - T_w), \quad (22)$$

где  $F_a$  – площадь стенок и потолка камеры ( $m^2$ );  $k_1$  – коэффициент теплопередачи через изолированные стенки ( $кДж/(м^2 \text{ ч К})$ );  $F_{fl}$  – площадь неизолированного пола камеры ( $m^2$ );  $k_2$  – коэффициент теплопередачи через неизолированный пол ( $кДж/(м^2 \text{ ч К})$ );  $F_{door}$  – площадь дверей и воздуховодов камеры ( $m^2$ );  $k_3$  – коэффициент теплопередачи через двери и прорези ( $кДж/(м^2 \text{ ч К})$ );  $T_{cam}$  – средняя температура воздуха внутри камеры (К);  $T_w$  – температура воздуха в помещении, где установлена камера (К).

Расчет тепла  $Q_2$ , расходуемого на нагрев ЛКМ и испарение растворителя [8]:

$$Q_2 = G_{pr} c_{pr} (T_{2pr} - T_1) + G_{tr} c_{tr} (T_{2tr} - T_1), \quad (23)$$

где  $G_{pr}$  – производительность установки по массе изделия ( $кг/ч$ );  $G_{tr}$  – производительность установки по массе транспорта изделия ( $кг/ч$ );  $c_{pr}$ ,  $c_{tr}$  – удельная теплоемкость изделия и транспорта ( $кДж/(кг \text{ К})$ );  $T_{2pr}$ ,  $T_{2tr}$  – температура изделия и транспорта на выходе из камеры (К);  $T_1$  – температура на входе в камеру (К).

Расчет тепла  $Q_3$ , расходуемого на нагрев ЛКМ и испарение растворителя [8]:

$$Q_3 = G_m c_{pr} (T_2 - T_1) + G_s q_s, \quad (24)$$

где  $G_m$  – производительность по массе ЛКМ ( $кг/ч$ );  $c_{pr}$  – теплоемкость материала изделия ( $кДж/(кг \text{ К})$ );  $T_2$  – температура на выходе из камеры (К);  $T_1$  – температура на входе в камеру (К);  $G_s$  – производительность по массе испаренного растворителя ( $кг/ч$ );  $q_s$  – теплота испарения растворителя ( $кДж/кг$ ).

Приравнивая  $Q_3$  тепловому потоку излучателей и принимая температуру слоя, прилегающего к детали, равной температуре детали, рассчитывается температура внешней поверхности лакокрасочного слоя. Это соотношение используется

и в блоке расчета динамики сушки [23–25] для определения изменения температуры слоя краски на поверхности детали по длине камеры.

Расчет тепла  $Q_4$ , расходуемого на нагрев воздуха [8]:

$$Q_4 = V_{air} c_{air} \rho_{air} (T_2 - T_1), \quad (25)$$

где  $V_{air}$  – объемный расход воздуха ( $м^3/ч$ );  $\rho_{air}$  – плотность воздуха в камере ( $кг/м^3$ );  $c_{air}$  – удельная теплоемкость воздуха ( $кДж/(кг \text{ К})$ );  $T_1$  – температура на входе в камеру (К);  $T_2$  – температура на выходе из камеры (К).

Суммарное количество тепла определяется по соотношению [8]

$$\Sigma Q = (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4) k_{st}, \quad (26)$$

где  $k_{st}$  – коэффициент запаса ( $\sim 1.2–1.3$ ).

По результатам расчета теплового баланса определяется температура воздуха на выходе из камеры.

Комплекс программ протестирован на реальных технологических линиях, что позволило не только проверить правильность вычислений, но и создать дружественный интерфейс, удобный инженеру-проектировщику. На рис. 4 представлено окно ввода исходной информации о характеристиках окрашенной детали.

В окне информации о результатах расчета воздушного потока предусмотрена возможность редактирования объемного расхода воздуха или линейной скорости потока в свободном пространстве камеры. Для этого нажимается соответствующая кнопка, вводятся коррективы и автоматически пересчитываются расход или скорость воздуха, коэффициенты теплоотдачи и нижний предел взрываемости для растворителя (рис. 5).

При расчете конвективной сушки предусматривается возможность задать требуемую скорость воздушного потока до расчета его теплового воздействия. Это связано с тем, что расход воздуха, определяемый по пределу взрываемости растворителя, как правило, ниже требуемого для качественной конвективной сушки. А так как диапазон допустимых скоростей воздуха достаточно велик, ввод значения скорости потока целесообразно предоставить пользователю.

После получения расчетных характеристик камеры происходит возвращение в окно ввода данных (рис. 4), где необходимо найти кнопки, управляющие расчетом. Так, например, можно скорректировать массив исходных данных. И далее, после нажатия кнопки “выполнить расчет”, процедуры расчета повторяются с получением новых результатов.

После завершения расчета и нажатия кнопки “завершить работу” (рис. 4) вся информация, как введенная в виде исходных данных, так и полученная в ходе расчета, сохраняется в рабочей директории компьютера в форме файла результатов.

Радиационная и конвективная сушка ЛКП

Задайте обозначение сушильной камеры

Характеристики камеры | Излучатели | Теплоноситель | **Характеристики детали** | Характеристики процесса

Деталь

материал  
 сталь  
 чугун  
 алюминий

Масса, кг

Габариты, мм  
 длина  Глубина  высота

Доля общей площади детали под действием излучателей, %

Теплоемкость материала детали, кДж/кг К

Профиль детали  
 Прямоугольник  
 Круз

Лакокрасочное покрытие

Вид покрытия  
 эмаль  
 порошковая краска  
 грунт

Толщина покрытия, мм

Расход краски, кг/час

Расход растворителя, кг/час

Доля растворителя, удаленного до входа в камеру, %

Тип растворителя  Нижний предел взрываемости растворителя, г/куб. м

Рис. 4. Интерфейс ввода исходных данных окрашиваемой детали.

Радиационная и конвективная сушка ЛКП

Результаты расчета: характеристики воздушного потока

Объемный расход воздуха, куб. м/час

Массовый расход воздуха, кг/час

Скорость воздуха в свободной камере, м/с

Скорость воздуха при обтекании детали, м/с

Коэффициент теплоотдачи от воздуха к детали, Вт/кв. м град

Коэффициент теплоотдачи от излучателей к воздуху, Вт/кв. м град

Допустимый нижний предел взрываемости растворителя, г/куб. м

Рис. 5. Интерфейс работы с расчетными блоками программного комплекса.

Кроме того, в форме отдельного файла сохраняется и исходная информация, введенная для расчета. Эти данные считываются при повторном расчете термокамеры, не требуя повторного заполнения окна исходной информации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА

Алгоритм и программный комплекс активно используют научный и проектный отдел, конструкторское бюро и машиностроительный завод, входящие в структуру НПО “Лакокраспокрытие”.

Программный комплекс применен при разработке универсального автоматизированного комплекса для окраски контейнеров с радиоактивными отходами с использованием блока автоматического дистанционного управления и элементов робототехники. Указанный уникальный комплекс установлен и запущен на Нововоронежской АЭС.

Алгоритм использован для разработки рабочего проекта наукоемкой линии окраски грузовых вагонов АО “Уралвагонзавод”, линия действует в г. Нижний Тагил. Разработанная новая окрасочная линия позволила окрашивать до 16 тысяч различных модификаций грузовых вагонов в год. Все смонтированное оборудование соответствует отечественным и международным стандартам безопасности. На основе расчетов в проекте подобрана оптимальная система вентиляции окрасочных камер и установка очистки удаляемого из окрасочно-сушильных установок загрязненного парами растворителя воздуха. Спроектированная окрасочная линия укомплектована установкой очистки газов, работающей по принципу реверсивного улавливания органических веществ в ротационных адсорберах с последующей десорбцией горячим воздухом и термическим дожиганием. Указанная установка обеспечивает снижение концентрации загрязняющих веществ до предельно допустимых значений.

Программный комплекс позволил НПО “Лакокраспокрытие” разработать и внедрить линии окрашивания окунанием деталей автомобилей на АО “ВАЗинтерсервис” (г. Тольятти), окрашивания водно-дисперсионными ЛКМ деталей лифтов на предприятии ООО “ПКФ Сиблифт” (г. Омск), железнодорожных колес для ОАО “Нижнетагильский металлургический комбинат” (г. Нижний Тагил), деталей автомобилей на ПАО “Туймазинский завод автобетоновозов” (г. Туймазы), порошкового окрашивания на ООО “Белагромаш-Сервис” (г. Белгород), деталей экскаваторов на ЗАО “Эксмаш” (г. Тверь) и на других предприятиях. Всего разработано, изготовлено и внедрено более 50 новых окрасочных линий, проведен ре-

инжиниринг и переоборудование действующих окрасочных линий и цехов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автоматизация проектирования процесса сушки позволяет снизить технологические риски, которые служат одной из причин брака конечных изделий. Кроме того, автоматизация проектирования позволяет улучшить систему контроля качества продукции на производстве.

Разработанный авторами алгоритм и программный комплекс применен для повышения эффективности деятельности НПО “Лакокраспокрытие”, что позволило предприятию существенно увеличить доход и производительность труда, снизить временные и ресурсные издержки. Анализ путей развития мирового рынка создания ЛКМ и ЛКП позволил выработать концепцию инновационных “пейнт-технологий”, что помогло, резко, в короткие сроки НПО “Лакокраспокрытие” улучшить экономические и социальные показатели.

НПО “Лакокраспокрытие” является единственным в России и Восточной Европе инновационным научно-производственным объединением в области разработки технологии окраски, рецептуры ЛКМ, оборудования для производства ЛКМ и нанесения покрытий, стандартизации требований к покрытиям, а также проектирования и пуска производственных предприятий.

Работа выполнена при финансировании РХТУ им. Д.И. Менделеева (ВИГ № X-2020-011).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$F$	площадь поверхности, $m^2$
$G$	массовый расход, $кг/ч$
$K$	коэффициент запаса
$L$	длина детали, $m$
$Q$	тепловой поток, $кДж/ч$
$S$	расстояние между поверхностями, $m$
$T$	температура, $K$
$t$	время, $ч$
$V$	скорость, $м/с$
$\alpha$	коэффициент теплоотдачи
$\epsilon_e$	степень черноты поверхности излучателя
$\epsilon_{Re}$	приведенный коэффициент теплового излучения системы
$\varphi$	доля растворителя

## ИНДЕКСЫ

1, 2	минимальное и максимальное (расстояние)
<i>a</i>	площадь
<i>as</i>	воздух/поверхность
<i>c</i>	конвейер
<i>D</i>	сушка
<i>d</i>	деталь
<i>door</i>	дверь/воздуховод
<i>e</i>	излучатель
<i>ea</i>	излучатель/воздух
<i>fs</i>	полная поверхность
<i>i</i>	выходящий
<i>mat</i>	материал
<i>pr</i>	изделие
Re	приведенный
<i>r</i>	удаленный
S	поверхность
<i>s</i>	растворитель
<i>st</i>	запас
<i>tr</i>	транспорт
<i>w</i>	цех

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vergidis K., Tiwari A., Maieed B.* Business process analysis and optimization: beyond reengineering // IEEE Trans. Syst., Man, Cybern., Part C. 2008. V. 38. № 1. P. 69.
- Lutov A.G., Ishkylova A.P.* Automated systems the extreme multidimensional management of process plating // Mekhatronika, Avtom., Upr. 2017. V. 18. P. 185.
- Shinoda K., Noda H., Ohtomi K., Yamada T., Akedo J.* Promotion of knowledge and technology transfer towards innovative manufacturing process: case study of new hybrid coating process // Int. J. Autom. Technol. 2019. V. 13. № 3. P. 419.
- Меньшиков В.В., Рыбкин В.А.* Концепция инновационных “пейнт-технологий” и ее практическая реализация // Лакокрас. матер. их примен. 2016. № 5. С. 49.
- Меньшиков В.В., Аверина Ю.М., Зубарев А.М.* Технологический маркетинг, коммерциализация и принципы реализации инноваций. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017.
- Мячин В.А., Шабельский В.А.* Конструирование оборудования окрасочных цехов. М.: Машиностроение, 1989.
- Яковлев А.Д.* Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л.: Химия, 1989.
- Михеев М.А., Михеева И.М.* Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977.
- Рабинович Г.Д., Слободкин Л.С.* Терморadiационная и конвективная сушка лакокрасочных покрытий. Минск: Наука и техника, 1966.
- Кафаров В.В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976.
- Кафаров В.В., Мешалкин В.П.* Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991.
- Богомолов Б.Б., Мешалкин В.П.* Принципы разработки экспертной системы оптимальной компоновки оборудования химических производств // Теор. осн. хим. технол. 1994. Т. 28. № 6. С. 638.
- Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I.* Integrated design of flexible chemical process, devices, and control systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 614. [*Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И.* Интегрированное проектирование гибких химико-технологических процессов, аппаратов и систем управления // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 5. С. 557.]
- Богомолов Б.Б., Меньшиков В.В., Болотин Б.М., Болдырев В.С., Елистраткина В.О.* Информационно-вычислительная система для проектирования и конструирования промышленных окрасочных линий // Лакокрас. матер. их примен. 2019. № 11. С. 27.
- Макаренков Д.А., Назаров В.И., Баринский Е.А.* Процессы и аппараты химической технологии. Основные процессы и оборудование производства пигментов, суспензий и паст в лакокрасочной промышленности. М.: МГУИЭ, 2010.
- Bogomolov B.B., Zubarev A.M., Meshalkin V.P., Men'shikov V.P., Boldyrev V.S.* Intelligent logical information algorithm for choosing energy- and resource-efficient chemical technologies // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. P. 709. [*Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М., Мешалкин В.П., Меньшиков В.В.* Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 5. С. 483.]
- Bogoslovskii S.Yu., Kuznetsov N.N., Boldyrev V.S.* Parameter optimization of electrolytic process of obtaining sodium hypochlorite of disinfection of water // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 918. № 1. Article number 012028.
- Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P.* Intensive technologies for drying a lump material in a dense bed // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 1. P. 70. [*Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И., Мешалкин В.П.* Интенсивные технологии сушки кускового материала в плотном слое // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 1. С. 72.]
- Аверина Ю.М., Калякина Г.Е., Меньшиков В.В., Капустин Ю.И., Болдырев В.С.* Проектирование процессов нейтрализации хромо- и циансодержащих сточных вод на примере гальванического производства // Вестн. Моск. гос. тех. унив. им. Н.Э. Баумана. Сер. Естеств. науки. 2019. № 3. С. 70.]
- Boldyrev V.S., Averina Yu.M., Menshikov V.V., Kuznetsov S.V., Kolybanov K.Yu.* Technological and organizational engineering of paint processing // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. P. 420. [*Болдырев В.С., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Кузнецов С.В., Колыбанов К.Ю.* Технологическо-организационный инжиниринг окрасочных производств // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 299.]
- Koshev A.N., Varentsov V.K.* Mathematical modeling of Effective systems of reaction with flow-through 3D

- electrodes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 1. P. 87. [Кошев А.Н., Варенцов В.К. Математическое моделирование эффективных систем реакторов с проточными трехмерными электродами // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. № 1. С. 93.]
22. Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P. Multicomponent fuzzy model for evaluating the energy efficiency of chemical and power engineering processes of drying of the multilayer mass of phosphorite pellets // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 5. P. 786. [Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И., Мешалкин В.П. Многокомпонентная нечеткая модель оценки энергоэффективности химико-энерготехнологических процессов сушки многослойной массы фосфоритовых окатышей // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. № 5. С. 504.]
23. Бобков В.И. Интенсификация процесса слоевой сушки дисперсного материала // *Тепл. процессы тех.* 2014. Т. 6. № 9. С. 425.
24. Men'shutina N.V., Gordienko M.G., Voinovskii A.A., Kudra T. Dynamic criteria for evaluating the energy consumption efficiency of drying equipment // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2005. V. 39. № 2. P. 158. [Меньшутина Н.В., Гордиенко М.Г., Войновская А.А., Кудра Т. Динамические критерии для оценки эффективности энергопотребления сушильного оборудования // *Теор. осн. хим. технол.* 2005. Т. 39. № 2. С. 170.]
25. Bogomolov B., Boldyrev V., Elistratkina V., Menshikov V., Seina Ya., Zubarev A. Information-computing system for designing and construction of industrial painting lines // *Proc. 22nd International Conference MEKON 2020. Ostrava: VSB-Technical University of Ostrava, 2020. P. 1.*

УДК 541.135

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕГЕНЕРАЦИИ И УТИЛИЗАЦИИ МЕМБРАННЫМ И БЕЗМЕМБРАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

© 2021 г. Д. Ю. Тураев<sup>а, \*</sup>, В. А. Колесников<sup>а</sup>, А. Н. Попов<sup>а</sup>

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

\*e-mail: membr\_electr@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 08.09.2020 г.

Принята к публикации 08.09.2020 г.

Предложен электрохимический метод обезвреживания, утилизации и регенерации серноокислых растворов травления меди, применяемых в производстве печатных плат. Исследована возможность электрохимической регенерации серноокислых растворов травления меди, содержащих в качестве окислителя  $H_2O_2$  или  $S_2O_8^{2-}$ . Безмембранный электролиз пригоден исключительно для обезвреживания отработанных растворов – удаления остатков окислителя  $H_2O_2$  или  $S_2O_8^{2-}$  и токсичных  $Cu^{2+}$  из отработанных растворов, минимальный расход электроэнергии 3.88 (кВт ч)/(кг Cu). Возможности мембранного электролиза в двухкамерной ячейке ограничены функцией удаления  $Cu^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  с возможностью создания условий для синтеза  $S_2O_8^{2-}$ , при этом сохранение окислителя  $H_2O_2$  невозможно в принципе. Электролиз в трехкамерной ячейке с двумя ионообменными мембранами обладает большим функционалом – позволяет одновременно удалить  $Cu^{2+}$  с долей тока, переносимой  $Cu^{2+}$  до 9.7%, сохранить окислитель  $H_2O_2$  или синтезировать окислитель  $S_2O_8^{2-}$  с выходом по току до 42.6% (в отсутствие специальных добавок).

**Ключевые слова:** серноокислый раствор травления меди, пероксид водорода, персульфат калия, аммония, натрия, безмембранный и мембранный электролиз

**DOI:** 10.31857/S0040357121010140

### ВВЕДЕНИЕ

В производстве печатных плат медный слой химически растворяют в растворах травления меди различного химического состава. В промышленности известны и находят применение на протяжении многих лет серноокислые растворы, содержащие 15–20 мас. %  $(NH_4)_2S_2O_8$  [1], 200–250 г/л  $(NH_4)_2S_2O_8$  и 5–7 г/л  $H_2SO_4$  [2], 80–100 мл/л ( $1.11 \text{ г/см}^3$ )  $H_2O_2$  и 50–100 мл/л ( $1.84 \text{ г/см}^3$ )  $H_2SO_4$  [3], 18–20 об. %  $H_2SO_4$  и 5–6 об. %  $H_2O_2$  [4]. В растворы состава 20–150 г/л  $H_2SO_4$  и 20–50 г/л  $H_2O_2$  добавляют органические добавки, улучшающие качество травления меди [5], а также ионы серебра и ртути в качестве катализаторов процесса травления меди [6].

Серноокислые растворы травления меди выходят из строя из-за расхода окислителя, как в процессе травления, так и в процессе его самопроизвольного разложения при хранении растворов.

Отработанные растворы содержат токсичные  $Cu^{2+}$ , предельно допустимая концентрация которых для водоемов санитарно-бытового назначения составляет 0.1 мг/л [7]. В питьевой воде не должно быть более 1 мг/л ионов меди [8].

Известны различные методы регенерации серноокислых растворов травления меди. Реагентный метод – удаление ионов меди из серноокислого раствора на основе персульфата аммония в виде двойной аммониевой серноокислой соли при охлаждении предложен в [9, 10]. Удалять сульфат натрия его кристаллизацией при охлаждении из серноокислого раствора травления меди на основе персульфата натрия, а ионы меди электролизом непригодного раствора предложено в [11]. Наиболее ранние исследования, направленные на электрохимический синтез персульфат-ионов при одновременном удалении ионов меди в двухкамерной ячейке с диафрагмой, описаны в [12], а с

использованием катионообменного сепаратора (мембраны) в [13]. Предложен способ регенерации сернокислого персульфатного раствора травления меди с помощью двухкамерного мембранного электролизера с катионообменной мембраной, где регенерируемый раствор помещают в анодную камеру и синтез  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  до его концентрации 110 г/л проводят при  $i_a = 7 \text{ кА/м}^2$  на аноде из платины в отсутствие специфически адсорбирующихся на платине добавок. После 7 циклов травление—электрохимическая регенерация из отработанного раствора при  $10^\circ\text{C}$  отделяют двойную соль — сульфат меди и аммония, которую растворяют в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и полученным раствором заполняют катодное пространство. Электроосаждение  $\text{Cu}$  ведут при  $i_k = 15 \text{ А/м}^2$  на катоде из  $\text{Ti}$  [14]. Сернокислые пероксидоводородные растворы травления меди, корректировка которых невозможна, являются отработанными, и эти растворы не регенерируют, а подвергают утилизации, удаляя  $\text{Cu}^{2+}$  безмембранным электролизом [15]. Недавно опубликован метод регенерации сернокислых персульфатных растворов травления меди методом мембранного электролиза с использованием двухкамерного мембранного электролизера с катионообменной мембраной. Отработанный раствор из ванны травления поступает в катодную камеру, а после этого в анодную, а из нее снова в ванну травления [16]. Указанный способ имеет особенности: восстановление  $\text{Cu}^{2+}$  начнется после восстановления большей части имеющихся в растворе  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , а чтобы осуществить синтез  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  с выходом по току около 70% при анодной плотности тока 1–2  $\text{кА/м}^2$  из раствора, содержащего 0.56 М  $\text{NaHSO}_4$ , необходимо использовать нерастворимый анод с покрытием из допированного бором алмаза [16].

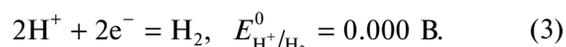
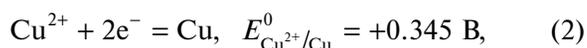
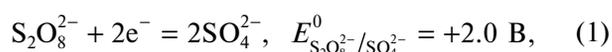
Приведенные литературные данные показывают преимущественное использование реagentных методов для восстановления работоспособности отработанных сернокислых растворов травления меди. Применение мембранного электролиза для обработки сернокислых растворов травления меди слабо развито и носит ограниченный, частный характер в виде использования двухкамерного мембранного электролизера с катионообменной мембраной для регенерации сернокислого персульфатного раствора травления меди.

Цель данной работы — развить и усовершенствовать электрохимические методы обработки сернокислых растворов травления меди за счет исследования возможности обезвреживания, утилизации и частичной регенерации сернокислых растворов травления меди, содержащих  $\text{H}_2\text{O}_2$ , или полной регенерации растворов, содержащих  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , электролизом в следующих вариантах: 1) без мем-

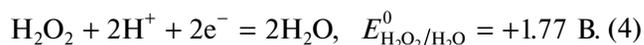
бран, 2) в двух- и трехкамерном электролизере с ионообменными мембранами.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

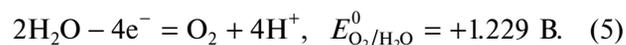
При разработке электрохимических методов утилизации, обезвреживания и регенерации сернокислых растворов травления меди необходимо учитывать первоочередность, последовательность и преимущественность протекания электрохимических реакций на катоде и на аноде при непосредственном контакте обрабатываемого раствора с электродами. При катодной поляризации электрода, находящегося в сернокислом персульфатном растворе травления меди, протекают следующие реакции [7]:



Разность потенциалов между реакциями (1), (2) и (3) весьма значительна, поэтому первой будет протекать реакция (1), далее реакция (2) и потом (3). Для сернокислых пероксидоводородных растворов травления меди на катоде первой будет протекать реакция (4), а потом реакция (2) и (3):

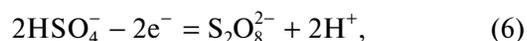


При анодной поляризации нерастворимого электрода, находящегося в сернокислом персульфатном растворе травления меди, сначала протекает следующая реакция:



Электрохимический синтез  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  — реакция (1) (в обратном направлении) будет протекать только при создании определенных условий (концентрация реагирующих веществ, температура, анодная плотность тока и материал нерастворимого анода).

Для электрохимического синтеза  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  используют следующую реакцию:



которая описывает протекание реакции (1) (в обратном направлении) с учетом протекания реакции (6а), проходящей в кислой среде:



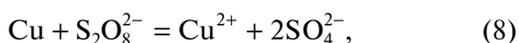
Для сернокислых пероксидоводородных растворов травления меди на нерастворимом аноде первой будет протекать реакция (7), а потом реакция (5):



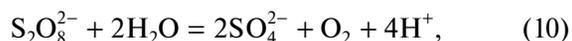
что обусловлено высокой разностью электродных потенциалов между реакциями (5) и (7). Электрохимический синтез  $H_2O_2$  на нерастворимом аноде, используя реакцию (4) в обратном направлении, требует большого значения анодного потенциала и протекает с крайне малым выходом по току, поскольку образующийся продукт реакции –  $H_2O_2$  – немедленно разлагается по реакции (7) при существенно меньшем значении анодного потенциала.

Электрохимическая утилизация, как и обезвреживание серноокислых растворов травления меди и соответствующей промывной воды, сводится к удалению токсичных  $Cu^{2+}$  и уничтожению остатков химически агрессивного окислителя –  $S_2O_8^{2-}$  и  $H_2O_2$ .

Электрохимическая регенерация серноокислых растворов травления меди требует удаления токсичных  $Cu^{2+}$  и восстановления концентрации окислителя, который расходуется при травлении меди по следующим реакциям:



Необходимо учитывать, что при хранении серноокислого раствора травления меди  $S_2O_8^{2-}$  и  $H_2O_2$  постепенно самопроизвольно разлагаются по реакциям



При электрохимической утилизации серноокислых растворов травления меди сумма всех катодных выходов по току равна 1:

$$\sum_{i=1}^n VT_{ki} = 1, \quad (12)$$

где  $VT_{ki}$  – катодный выход по току данной электрохимической реакции.

В рассматриваемом случае на катоде имеем



где  $VT_{кOx}$ ,  $VT_{кCu}$  и  $VT_{кH_2}$  – катодный выход по току восстановления окислителя,  $Cu$  и  $H_2$  соответственно.

Наибольший интерес в данном случае представляет катодный выход по току меди. Аналогично сумма всех анодных выходов по току равна 1:

$$\sum_{i=1}^n VT_{ai} = 1, \quad (14)$$

где  $VT_{ai}$  – анодный выход по току данной электрохимической реакции.

В рассматриваемом случае на аноде имеем

$$VT_{aOx} + VT_{aO_2} = 1, \quad (15)$$

где  $VT_{aOx}$  и  $VT_{aO_2}$  – анодный выход по току окислителя и  $O_2$  соответственно.

При электрохимической утилизации пероксидоводородных серноокислых растворов травления меди на нерастворимом аноде происходит процесс электрохимического окисления  $H_2O_2$ . Для персульфатных серноокислых растворов условия протекания процесса следует подбирать таким образом, чтобы избежать синтеза  $S_2O_8^{2-}$  на нерастворимом аноде. С учетом сказанного выше и требований к электрохимической утилизации серноокислых растворов травления меди безмембранный электролиз как электролиз, обеспечивающий физический контакт обрабатываемого раствора с электродами, пригоден для этих целей.

Требования к электрохимической регенерации серноокислых растворов травления меди – удаление  $Cu^{2+}$  и восстановление концентрации окислителя – не позволяют использовать безмембранный электролиз, так как на катоде реакция восстановления окислителя (1) или (4) пойдет раньше, чем восстановление катионов меди (2). Кроме того, на нерастворимом аноде будет происходить окисление  $H_2O_2$  по реакции (7), а для синтеза  $S_2O_8^{2-}$  с приемлемым выходом по току концентрация необходимых для этого веществ, имеющихся в обрабатываемом растворе, как правило, недостаточна.

Мембранный электролиз позволяет исключить контакт обрабатываемого раствора с катодом и/или анодом. Еще одной функцией мембранного электролиза является селективное управление миграцией ионов через ионообменную мембрану, при этом сумма всех долей токов, переносимых всеми видами ионов через ионообменную мембрану, равна 1:

$$\sum_{i=1}^n t_i = 1, \quad (16)$$

где  $t_i$  – кажущееся число переноса данного вида ионов (или доля тока, переносимая данным видом ионов) при их миграции через ионообменную мембрану для исследуемых растворов, определенное методом Гитторфа.

При применении электрохимических методов регенерации серноокислого пероксидоводородного раствора травления меди методом мембранного электролиза необходимо отметить, что  $H_2O_2$  восстанавливается на катоде по реакции (4) и окисляется на нерастворимом аноде по реакции (7), а его синтез на нерастворимом аноде малоэффективен из-за протекания реакции (7) ранее реакции (4), взятой в обратном направлении. Следует учесть, что  $H_2O_2$  является слабо диссоциирующей кислотой ( $K_d = 2.63 \times 10^{-12}$ ), следовательно,

миграция  $\text{H}_2\text{O}_2$  через катионообменную мембрану будет крайне мала. Также при травлении меди по реакции (9) расходуется  $\text{H}^+$  от  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , следовательно, потеря  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при проведении процесса регенерации нежелательна. При удалении  $\text{Cu}^{2+}$  за счет их миграции через ионообменную мембрану ионообменные свойства ионообменной мембраны должны способствовать этому процессу. С учетом всех вышеперечисленных требований для регенерации сернокислого пероксидоводородного раствора травления меди наиболее подходит трехкамерный электролизер с двумя катионообменными мембранами, где в качестве католита и анолита используется раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а обрабатываемый раствор помещают в среднее пространство, расположенное между катодным и анодным пространством. Поскольку электрохимический синтез  $\text{H}_2\text{O}_2$  невозможен, то регенерация раствора ограничивается удалением  $\text{Cu}^{2+}$ . В процессе электролиза перенос заряда через катионообменную мембрану осуществляется в основном  $\text{H}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , так как доля тока, переносимая  $\text{SO}_4^{2-}$ , составляет десятые доли процента и ее можно пренебречь:

$$t_{\text{Cu}^{2+}} + t_{\text{H}^+} = 1, \quad (17)$$

где  $t_{\text{Cu}^{2+}}$  и  $t_{\text{H}^+}$  – значения кажущихся чисел переноса  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  соответственно.

При миграции  $\text{Cu}^{2+}$  в катодное пространство, наполненное раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на катоде будет происходить процесс восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ , тогда

$$\text{ВТ}_{\text{кCu}} + \text{ВТ}_{\text{кH}_2} = 1. \quad (18)$$

Сочетание уравнений (17) и (18) даст следующую формулу:

$$\text{ВТ}_{\text{кCu}} + \text{ВТ}_{\text{кH}_2} = t_{\text{Cu}^{2+}} + t_{\text{H}^+} = 1. \quad (19)$$

Согласно уравнению (19) при регенерации будут наблюдаться следующие периоды электролиза: 1) увеличение  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  во времени, так как в первоначальный момент  $\text{Cu}^{2+}$  в католите отсутствуют, следовательно,  $\text{ВТ}_{\text{кH}_2} = 1$  и  $t_{\text{Cu}^{2+}} > \text{ВТ}_{\text{кCu}}$ , 2) достижение максимальной  $C(\text{Cu}^{2+})$  в католите, при этом  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  станет равным  $t_{\text{Cu}^{2+}}$ , 3) снижение  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  при соблюдении равенства  $\text{ВТ}_{\text{кCu}} = t_{\text{Cu}^{2+}}$ , что говорит о снижении  $C(\text{Cu}^{2+})$  в среднем пространстве и является основной целью регенерации данного раствора.

Электрохимический метод регенерации сернокислого персульфатного раствора травления меди методом мембранного электролиза может быть проведен в двухкамерном электролизере с катионообменной мембраной (католит – раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , анолит – регенерируемый раствор) либо в трехкамерном мембранном электролизере с од-

ной катионообменной и одной анионообменной мембраной (католит и анолит – раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , среднее пространство – регенерируемый раствор), при этом катионообменная мембрана отделяет католит от среднего пространства, а анионообменная мембрана отделяет анолит от среднего пространства. Выбор того или иного способа, а также возможность использования другого состава католита и/или анолита определяется дополнительными условиями, в частности составом регенерируемого раствора, а также спецификой и особенностями проведения процесса регенерации.

Наличие ионов натрия, калия или аммония в составе сернокислого персульфатного раствора травления меди приводит к изменению формулы (19):

$$\text{ВТ}_{\text{кCu}} + \text{ВТ}_{\text{кH}_2} = t_{\text{Cu}^{2+}} + t_{\text{H}^+} + t_{\text{Na}^+} = 1. \quad (20)$$

При  $\text{ВТ}_{\text{кCu}} = t_{\text{Cu}^{2+}}$  получим, что  $\text{ВТ}_{\text{кH}_2} = t_{\text{H}^+} + t_{\text{Na}^+}$ . Ионы натрия, калия и аммония в водных растворах не разряжаются на катоде, а поскольку  $t_{\text{Na}^+} > 0$ , то  $\text{ВТ}_{\text{кH}_2} > t_{\text{H}^+}$ , что приводит к превышению скорости расхода  $\text{H}^+$  на катоде в католите над скоростью их доставки в катодное пространство через катионообменную мембрану. В свою очередь, это приводит к уменьшению концентрации кислоты (увеличению рН) в католите. Чрезмерное увеличение рН католита (рН > 3) приведет к образованию осадка гидроксида меди в объеме католита и в теле катионообменной мембраны, при этом  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  приблизится к нулю, а падение напряжение на катионообменной мембране увеличится. Для предотвращения этих негативных процессов необходимо контролировать и, при необходимости, корректировать концентрацию  $\text{H}^+$  в католите во время электролиза.

При регенерации сернокислого персульфатного раствора травления меди методом мембранного электролиза необходимо осуществить синтез  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  в анолите. Рассматривая в совокупности реакции (1) (в обратном направлении), (6) и (6а), при электрохимическом синтезе  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  на нерастворимом аноде расходуются  $\text{SO}_4^{2-}$ , а  $\text{H}^+$  не расходуются. Побочной анодной реакцией является реакция (5). Используя формулы (15) и (16), для анолита, отделенного анионообменной мембраной, получим

$$\text{ВТ}_{\text{aS}_2\text{O}_8^{2-}} + \text{ВТ}_{\text{aO}_2} = t_{\text{SO}_4^{2-}} + t_{\text{H}^+} = 1. \quad (21)$$

Согласно формуле (21), если в анолите  $\text{ВТ}_{\text{aS}_2\text{O}_8^{2-}} = 0$ , то в процессе электролиза происходит накопление  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , скорость накопления которой обусловлена значением  $t_{\text{SO}_4^{2-}}$ . При достижении в анолите условий синтеза  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $i_a$ ,

материал нерастворимого анода и др.)  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  начинает увеличиваться. В этом случае рост концентрации  $H_2SO_4$  в анолите начинает тормозиться. При достижении равенства  $t_{SO_4^{2-}} = ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  рост концентрации  $H_2SO_4$  в анолите прекращается. Далее ситуация может развиваться двумя путями, в зависимости от изменений условий синтеза  $S_2O_8^{2-}$  и влияния концентрации  $H^+$  в анолите на  $t_{SO_4^{2-}}$ . Первый путь:  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}} > t_{SO_4^{2-}}$ , в этом случае скорость расхода  $SO_4^{2-}$  на синтез  $S_2O_8^{2-}$  будет больше, чем их доставка в анолит за счет их миграции через анионообменную мембрану. Этот процесс будет идти до тех пор, пока условия синтеза  $S_2O_8^{2-}$  не изменятся в сторону уменьшения  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  (например, из-за чрезмерного снижения концентрации  $HSO_4^-$  за счет их интенсивного расхода в процессе синтеза  $S_2O_8^{2-}$  в анолите), после чего снова будет достигнуто равенство  $t_{SO_4^{2-}} = ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$ . Второй путь:  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}} < t_{SO_4^{2-}}$ , в этом случае скорость расхода  $SO_4^{2-}$  на синтез  $S_2O_8^{2-}$  будет меньше, чем их доставка в анолит за счет их миграции через анионообменную мембрану. Уменьшение  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  в данном случае может быть продиктовано, например, в самом простом случае, изменением (увеличением) температуры анолита. Достижение равенства  $t_{SO_4^{2-}} = ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  зависит от величины  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$ , и, если она близка к нулю, то достижение равенства  $t_{SO_4^{2-}} = ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  маловероятно, так как  $t_{SO_4^{2-}} \gg 0$  (для анионообменной мембраны) в широком диапазоне концентрации  $H_2SO_4$  в анолите.

Поскольку сернокислый персульфатный раствор травления меди содержит соль пероксодисерной кислоты, синтез которой происходит с большим выходом по току и требует более мягких условий по сравнению с синтезом  $H_2S_2O_8$ , то в формуле (21) появится дополнительный член, значение величины которого рекомендуется принять во внимание при использовании анионообменной мембраны:

$$ВТ_{aS_2O_8^{2-}} + ВТ_{aO_2} = t_{SO_4^{2-}} + t_{H^+} + t_{Me^+} = 1, \quad (22)$$

где  $Me^+ - K^+, Na^+, NH_4^+$ . Удаление  $K^+, Na^+, NH_4^+$  из анолита за счет миграции при прочих равных условиях приводит к ужесточению условий синтеза  $S_2O_8^{2-}$ .

Необходимо отметить, что при синтезе  $S_2O_8^{2-}$  следует обратить внимание на присутствие в рас-

творе катионов тяжелых металлов, например  $Cu^{2+}$ , которые могут уменьшить значение  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований использовались модельные и производственные растворы состава, г/л: раствор № 1 –  $CuSO_4$  (15.2–16),  $K_2S_2O_8$  (14.9); раствор № 2 –  $CuSO_4$  (23.9),  $H_2SO_4$  (4.9),  $(NH_4)_2SO_4$  (132); раствор № 3 –  $CuSO_4$  (23.9),  $H_2SO_4$  (49),  $(NH_4)_2SO_4$  (132); раствор № 4 –  $CuSO_4$  (16),  $H_2SO_4$  (49),  $H_2O_2$  (8.49); а также  $(NH_4)_2SO_4$  (478 и 528);  $KHSO_4$  (122–408);  $NaHSO_4$  (360 и 449).

Для экспериментов использовались следующие электроды: катод – нержавеющая сталь, нерастворимые аноды – пластина из  $Ti$ , на поверхность которой наплавлены капли  $Pt$  точечной сваркой ( $Pt-Ti/Ti$ ), и пластина из чистой  $Pt$ . Модельные растворы готовились из реактивов квалификации “х. ч.” и дистиллированной воды. Для разделения катодного и анодного пространства в двух- и трехкамерном мембранном электролизере с максимальным объемом камер 0.035 л использовали катионообменную и анионообменную мембрану марки МК-40 и МА-40 (российского производства).

Анализ на содержание  $Cu^{2+}$  проводили редоксметрическим титрованием с использованием избытка  $KI$ , персульфат-ионы и пероксид водорода предварительно разрушали кипячением пробы. Содержание персульфат-ионов или пероксида водорода определяли по разности двух титрований до и после кипячения. Концентрацию  $H^+$  определяли ацидиметрическим титрованием в присутствии индикатора фенолфталеина и метилового красного. Изменение концентрации  $Cu^{2+}$  в католите рассчитывали также по разности начального содержания  $Cu^{2+}$  в католите и суммарного изменения массы катода.

В качестве источника тока использовали потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в гальваностатическом режиме. Силу тока и напряжение контролировали цифровым мультиметром марки ДТ-830В. Показания силы тока, напряжения и времени записывались и учитывались в дальнейших расчетах.

Выход по току (по изменению массы металла) рассчитывали по формуле

$$ВТ = \frac{\Delta m}{\left(\frac{M}{nF}\right) I \tau}, \quad (23)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы катода,  $M$  – молярная масса металла,  $I$  – сила тока,  $\tau$  – время,  $n$  – число электронов, принявших участие в рассматриваемой электрохимической реакции,  $F$  – число Фарадея.

**Таблица 1.** Безмембранный электролиз раствора № 1 при  $i_k = 0.5 \text{ А/дм}^2$ 

$Q$ , (А ч)/л	0	1	2.0	3.0	4.1	5.1	8.2	10.1	12.1
$C(\text{Cu}^{2+})$ , г/л	6.4	5.4	4.3	3.4	2.8	2.2	0.89	0.36	0.062
ВТ(Cu), %	—	82.5	87.0	73.2	53.4	45.3	33.0	20.0	9.5
$A(\text{Cu}^{2+})$ , %	0	15.4	32.2	45.8	56.1	64.8	86.0	94.3	99.0

Выход по току (по изменению концентрации) рассчитывали по формуле

$$\text{ВТ} = \frac{(C_{\text{нач}}V_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}V_{\text{кон}})}{\left(\frac{Q}{nF}\right)} \times 100\%, \quad (23a)$$

где  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{кон}}$  — начальная и конечная концентрация, моль/л;  $V_{\text{нач}}$  и  $V_{\text{кон}}$  — начальный и конечный объем, л;  $Q$  — количество пропущенного электричества, А ч.

Расход электроэнергии на получение металла на катоде равен

$$W = \frac{UI\tau}{\Delta m} = \frac{UnF}{\text{ВТМ}}. \quad (24)$$

Коэффициент снижения поступления  $\text{Cu}^{2+}$  в сточную воду рассчитывали по следующей формуле:

$$K = \frac{C_{\text{т.в.}}}{C_{\text{в.у.}}}, \quad (25)$$

где  $C_{\text{т.в.}}$  и  $C_{\text{в.у.}}$  — концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в технологической ванне и в ванне улавливания соответственно.

Степень извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора рассчитывали по формуле

$$A = \left(1 - \frac{C_{\text{тек}}}{C_{\text{нач}}}\right), \quad (26)$$

где  $C_{\text{тек}}$  и  $C_{\text{нач}}$  — соответственно текущая и начальная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе.

Значения кажущегося числа переноса иона при его миграции через ионообменную мембрану в исследуемых растворах определяли методом Гитторфа по следующей формуле:

$$t = \frac{(c_{\text{нач}}V_{\text{нач}} - c_{\text{кон}}V_{\text{кон}})}{\left(\frac{q}{nF}\right)}. \quad (27)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Удаление ионов меди безмембранным электролизом из отработанного сернокислого раствора травления меди.** Раствор № 1 был подвергнут безмембранному электролизу с целью его утилизации. При пропускании 12.1 (А ч)/л достигается очень высокая степень извлечения меди 99% и

малая остаточная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  0.062 г/л (табл. 1).

Величина ВТ(Cu) проходит через максимум, так как сначала на катоде преимущественно восстанавливаются  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , потом  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  [17]. Минимальный расход электроэнергии составляет 3.88 (кВт ч)/(кг Cu). Метод позволяет в 100 раз снизить поступление токсичных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в сточные воды предприятия. Использованный метод уничтожает имеющийся в растворе окислитель, что приводит к экономии химикатов на его дальнейшее обезвреживание. Образующаяся в процессе электролиза  $\text{H}_2\text{SO}_4$  должна быть нейтрализована на очистных сооружениях.

**Удаление ионов меди из отработанного сернокислого раствора травления меди мембранным электролизом в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной.** Электролиз в двухкамерной ячейке с анионной мембраной позволяет снизить расход реагентов на нейтрализацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , остающейся в растворе травления меди после безмембранного электролиза. Для этого обрабатываемый раствор № 1 заливали в катодит, а в анолит заливали раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 127 г/л. Электролиз вели при  $i_k = 0.5\text{--}0.6 \text{ А/дм}^2$ . Процесс восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  до Cu протекает аналогично безмембранному электролизу,  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0.21 \text{ г/л}$  достигается при  $Q = 11 \text{ (А ч)/л}$ . За время электролиза концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в анолите увеличилась на 7.3 г/л. Накапливающуюся в анодном пространстве  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно использовать для приготовления нового раствора травления меди.

Электролиз в двухкамерной ячейке с анионной мембраной также можно использовать для обезвреживания сернокислого пероксидоводородного раствора травления меди (раствор № 4, табл. 2).

Процесс удаления  $\text{Cu}^{2+}$  в данном случае идет медленнее, поскольку мольная концентрация окислителя в растворе № 4 больше, чем в растворе № 1. Кроме того, отделение обрабатываемого раствора мембраной от нерастворимого анода предотвращает разрушение  $\text{H}_2\text{O}_2$  на нем, что также сказывается на скорости удаления  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что, в свою очередь, приводит к замедлению процесса удаления  $\text{Cu}^{2+}$  [17]. Электролиз сернокислого раствора травления меди, проведенный в двухкамерном мембранном электролизере, в котором обес-

**Таблица 2.** Электролиз раствора № 4 (катодит) в двухкамерном электролизере с анионной мембраной (анолит – 49 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $i_k = 2.5 \text{ A/дм}^2$ )

№	Q, (А ч)/л	C(Cu <sup>2+</sup> ), г/л	C(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), г/л	BT(Cu), %	BT(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), %	A(Cu <sup>2+</sup> ), %	A(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), %
–	0	6.4	8.5	–	–	0	0
1	10	4.2	4.1	18.0	68.9	33.6	51.4
2	20.5	1.3	0.72	23.4	51.0	79.5	91.5
3	31.6	0.40	0.12	6.8	8.6	93.7	98.4
4	43.4	0.31	0.065	0.63	0.69	95.1	99.3

**Таблица 3.** Электролиз раствора № 4 (среднее пространство) в трехкамерном электролизере с двумя катионными мембранами (катодит и анолит – 49 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Q, (А ч)/л	0	7.8	17.8	27.8	38.1	48.4	58.4	68.4	78.4	88.4
C(Cu <sup>2+</sup> ), г/л*	6.4	6.2	5.4	4.7	3.9	3.2	2.6	2.2	1.9	1.7
BT(Cu), %	0	1.7	6.5	6.7	6.6	6.4	4.7	3.8	2.2	1.4
A(Cu <sup>2+</sup> ), %	0	2.5	14.7	26.2	38.0	50.3	59.1	66.1	70.3	72.8

\* Концентрация ионов меди в среднем пространстве.

печивается физический контакт катода с обрабатываемым раствором, позволяет уменьшить концентрацию ионов меди в обрабатываемом растворе в 20 раз, а окислителя в 130 раз, что приводит к снижению поступления в сточные воды в соответствующее число раз ионов меди и окислителя, а также, соответственно, расходов на химикаты для дальнейшей нейтрализации раствора на очистных сооружениях.

**Удаление ионов меди из сернокислого раствора травления меди, с одновременным сохранением имеющегося окислителя, мембранным электролизом в трехкамерной ячейке с двумя катионообменными мембранами.** Для сохранения окислителя H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> удаление Cu<sup>2+</sup> из раствора № 4 проводили с помощью трехкамерного мембранного электролизера с двумя катионными мембранами, где в среднее пространство помещали раствор № 4, а в катодит и анолит – раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В этом случае H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не будет восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде. Результаты электролиза приведены в табл. 3.

По данным табл. 3, скорость удаления Cu<sup>2+</sup> из раствора № 4 и BT меди ограничиваются скоростью переноса Cu<sup>2+</sup> из средней камеры в катодит, которая обусловлена малой концентрацией Cu<sup>2+</sup> и большей концентрацией H<sup>+</sup> в растворе № 4. В стационарных условиях  $BT_{Cu} = t_{Cu^{2+}}$ , что в данном случае означает, что  $t_{Cu^{2+}}$  не превышает 6.7%. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> остается в растворе № 4 [17]. Концентрация Cu<sup>2+</sup> в обрабатываемом растворе уменьшена в 4 раза, следовательно, использование такого раствора в качестве рабочего (после корректировки по окислителю, в случае необходимости) приведет к снижению поступления ионов меди в про-

мывную воду тоже в 4 раза. Необходимо отметить, что снижение концентрации Cu<sup>2+</sup> в сернокислом растворе травления меди приводит к снижению скорости самопроизвольного разложения имеющегося окислителя. Рассмотренный способ можно использовать и для удаления ионов меди из сернокислых персульфатных растворов травления меди, так как катионообменные мембраны предотвратят миграцию S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> из среднего пространства, где находится обрабатываемый раствор, в катодное и анодное пространства.

**Удаление ионов меди из сернокислого раствора травления меди с одновременным синтезом окислителя мембранным электролизом в трехкамерной ячейке с катионообменной и анионообменной мембраной.** Помещение раствора № 1, 2 или 3 в среднюю камеру трехкамерного электролизера с катионной и анионной мембраной позволяет удалить из этих растворов Cu<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Результаты электролиза приведены в табл. 4 и 5. Катодит должен иметь pH < 3 при электролизе раствора, содержащего K<sup>+</sup>, для предотвращения блокировки мембраны осадком Cu(OH)<sub>2</sub>. Для растворов, содержащих NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, это имеет меньшее значение, так как в случае роста pH в катодите до слабощелочных значений образуются растворимые аммиачные комплексы соединения меди.

При электролизе ионы Cu<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> мигрируют в катодное пространство, а ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> в анодное пространство. После электролиза раствор можно вернуть в технологический процесс, добавив персульфат. Это можно повторять много раз, выводя из системы KHSO<sub>4</sub> или

**Таблица 4.** Электролиз раствора № 1, находящегося в средней камере трехкамерного электролизера с одной катионной и одной анионной мембраной (катодит – 49 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, анолит – 4.9–9.8 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

$Q$ , (А ч)/л	0	5.5	25	40.3	55.3
$C(\text{Cu}^{2+})$ , г/л	6.0	5.4	3.4	2.7	2.2
$\eta(\text{Cu}^{2+})$ , %	–	9.7	8.5	4.2	2.5
$A(\text{Cu}^{2+})$ , %	0	10.5	43.1	55.7	63.1

NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> [17], как смесь содержащего католита (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и анолита (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Гидросульфаты можно не выводить из системы, а использовать для электрохимического синтеза S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, при этом условия синтеза создаются мембранным электролизом. Для проверки этой возможности как раствор № 3, так и его основные компоненты, в виде соответствующих водных растворов, помещали в среднее пространство трехкамерного мембранного электролизера с катионообменной и анионообменной мембраной. Катодит – 0.1 М раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, анолит – 3.62 и 4 М раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Результаты исследования приведены в табл. 6.

Скорость удаления Cu<sup>2+</sup> из среднего пространства в катодное мала,  $\eta(\text{Cu}^{2+}) = 3\text{--}7.5\%$  (табл. 6), из-за низкой концентрации Cu<sup>2+</sup>, их малой подвижности и присутствия NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и H<sup>+</sup> в больших концентрациях. При использовании нерастворимого анода из сплава Pt–Ti, полученного точечным вплавлением Pt в Ti-пластину контактной сваркой, ВТ S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> мал (5–7%), т.е. идет преимущественно процесс накопления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а не синтез (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, что подтверждается повышенной скоростью накопления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в анолите, равной 1.35–1.55 моль/л из расчета на 100 (А ч)/л (эксперименты 1–4) по сравнению с 0.619 моль/л на 100 (А ч)/л (эксперимент 5). При синтезе S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> расходуется по уравнению



и, так как электронейтральность раствора должна сохраняться, то два H<sup>+</sup> должны либо покинуть анолит и перейти в среднее пространство, либо

быть нейтрализованы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, перешедшими из средней камеры, по реакции (6а) [18].

Первоначальное отсутствие H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и добавки CNS<sup>-</sup> (остальные условия синтеза – анод из чистой Pt,  $i_a = 5$  кА/м<sup>2</sup>,  $T < 30\text{--}40^\circ\text{C}$  близки к промышленным) определило относительно низкий (40%) анодный ВТ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, несмотря на повышенную (4.0 М) концентрацию (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в эксперименте 5 (табл. 6). При этом конечная концентрация (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в анолите составила 0.825 М, что входит в диапазон концентраций свежего раствора травления меди [18]. ВТ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> >  $\eta(\text{Cu}^{2+})$  (табл. 6), что означает, что новый сернокислый персульфатный раствор травления меди будет приготовлен из старого раствора травления меди раньше, чем из старого раствора будут удалены ионы меди. После удаления из отработанного раствора травления меди большей части ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> оставшиеся ионы меди можно удалить безмембранным электролизом, а после электролиза в полученный раствор добавлять концентрат, содержащий синтезированный (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> до нормированного значения концентрации. Подобный прием позволяет осуществить замкнутый цикл и существенно снизить попадание компонентов раствора травления в производственные сточные воды.

**Удаление ионов меди из сернокислого раствора травления меди с одновременным синтезом окислителя мембранным электролизом в трехкамерной ячейке с двумя анионообменными мембранами.** Исследована возможность синтеза K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> для регенерации раствора травления меди состава 50–55 г/л (0.18–0.20 М) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и 50–100 г/л (0.51–1.02 М) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в трехкамерной ячейке с двумя анионообменными мембранами. В катодите, среднем пространстве и анолите – раствор KHSO<sub>4</sub>. В раствор в анолите дополнительно добавляли ионы Cu<sup>2+</sup> для исследования их влияния на синтез K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Две анионообменные мембраны нужны, чтобы миграция SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в анодную камеру оставалась постоянной во время синтеза S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>.

Известно, что синтез S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> идет более эффективно и при более мягких условиях, если противоионом является не H<sup>+</sup>, а NH<sub>4</sub><sup>+</sup> или K<sup>+</sup>, кроме то-

**Таблица 5.** Электролиз растворов № 2 и 3, находящихся в средней камере трехкамерного электролизера с одной катионной и одной анионной мембраной (катодит – 70–112 г/л NH<sub>4</sub>OH + 9.6 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, анолит – 475–528 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Раствор	$\Delta Q$ , (А ч)/л	$C_{\text{нач}}(\text{Cu}^{2+})$ , г/л	$C_{\text{кон}}(\text{Cu}^{2+})$ , г/л	$\eta(\text{Cu}^{2+})$ , %	$A(\text{Cu}^{2+})$ , %
№ 2	88.2	9.5	3.5	5.7	63.3
№ 3	111	9.5	3.17	4.8	66.6

**Таблица 6.** Извлечение  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора № 3 с одновременным синтезом  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  с помощью трехкамерного мембранного электролизера с одной катионной и одной анионной мембраной. Среднее пространство – раствор № 3 либо основные компоненты раствора № 3. Католит – 0.1 М раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , анолит – 3.62 и 4 М раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

№ эксперимента	1	2	3	4	5			
Католит								
$\Delta Q$ , (А ч)/л	57.0	88.5	72.7	93.0	97.6			
$C_{\text{нач}}(\text{NH}_4\text{OH})$ , М	0	0	2.0	3.2	3.9			
$C_{\text{кон}}(\text{NH}_4\text{OH})$ , М	1.65	2.10	3.2	4.0	4.37			
$\eta(\text{NH}_4^+)$ , %*	77.5	71.0	62.6	43.6	27.2			
Среднее пространство								
$\Delta Q$ , (А ч)/л	94.2	57.1	88.2	33.8	59.7	111	17.5	82.8
$C_{\text{нач}}(\text{CuSO}_4)$ , М	0	0	0.15	0	0.15	0.15	0	0
$C_{\text{кон}}(\text{CuSO}_4)$ , М	0	0	0.1	0	0.065	0.09	0	0
$C_{\text{нач}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , М	0	0	0.05	0	0.05	0.5	0	0.375
$C_{\text{кон}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , М	–	0.0245	0.22	–	0.124	0.388	–	–
$C_{\text{нач}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , М	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$C_{\text{кон}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , М	0.335	0.63	0.62	0.965	0.96	0.655	–	–
$\eta(\text{Cu}^{2+})$ , %	–	–	3.03	–	7.63	2.89	–	–
Анолит								
$\Delta Q$ , (А ч)/л	94.2	125	80	100	105			
$C_{\text{кон}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ , М	0.118	0.17	0.09	0.16	0.825			
$C_{\text{кон}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , М	1.3	1.69	1.14	1.57	0.65			
$C_{\text{нач}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , М	3.62	3.62	3.62	4.0	4.0			
$C_{\text{кон}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , М	2.72	–	–	–	–			
$\text{BT}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ , %	6.35	7.1	5.7	6.21	40.7			

\* Число переноса  $\text{NH}_4^+$  с учетом уноса  $\text{NH}_3$  с  $\text{H}_2$  из католита.

го,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ограниченно растворим в воде, а  $\text{Cu}^{2+}$  является нежелательной примесью. В табл. 7 приведены результаты синтеза  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  из раствора  $\text{KHSO}_4$  на Pt-аноде при различных условиях в анодном пространстве трехкамерной ячейки с двумя анионообменными мембранами.

Согласно данным табл. 7 при использовании в анолите концентрации 2.6–3.0 М  $\text{KHSO}_4$  получается осадок  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с  $\text{BT}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 24.6\text{--}42.6\%$ . Преимущество данного метода – возможно получение чистого осадка  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , который отделяется и используется для корректировки текущего или приготовления свежего раствора травления меди. Важный момент – синтез  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  идет и в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ .

На основании данных табл. 7 предложен принцип действия установки для регенерации раствора травления меди на основе  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В среднее пространство трехкамерного мембранно-

го электролизера с катионообменной и анионообменной мембраной помещают отработанный раствор травления меди. В катодное пространство заливается раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а в анодное – раствор  $\text{KHSO}_4$  (смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Обеспечивается циркуляция раствора между средним пространством и травильной машиной. При электролизе  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$  мигрируют из среднего пространства через катионообменную мембрану в катодное пространство, в результате чего там концентрируется раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , который направляется в анодное пространство, куда мигрируют  $\text{SO}_4^{2-}$  и частично  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  из среднего пространства через анионообменную мембрану. В анодном пространстве происходит синтез  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  на Pt-аноде. Анолит, содержащий осадок  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , направляется в сепаратор, где  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  отделяется и используется для корректировки рабочего раствора травления или приготовления нового раствора травления. После

**Таблица 7.** Влияние различных условий на синтез  $K_2S_2O_8$  в анодном пространстве трехкамерной ячейки с двумя анионообменными мембранами

№ эксперимента	1	2	3	4
Катодит				
$C_{нач}(KHSO_4)$ , н	3	2.64	2.7	0.9
$C_{кон}(H_2SO_4)$ , н	—	2.17	1.55	0.06
$Q$ , (А ч)/л	18	30.2	55	40
Среднее пространство				
$C_{нач}(KHSO_4)$ , н	3	2.64	2.7	0.9
$C_{кон}(H_2SO_4)$ , н	—	2.76	3	1
$C_{кон}(CuSO_4)$ , н	0	0	0.01	0.01
$Q$ , (А ч)/л	18	30.2	49.5	40
Анолит				
$C_{нач}(KHSO_4)$ , н	3	2.64	2.73	0.9
$C_{кон}(H_2SO_4)$ , н	3.21	2.76	3.28	1.5
$C_{нач}(CuSO_4)$ , н	0	0	0.21	0.2
$C_{кон}(CuSO_4)$ , н	0	0	0.206	0.19
$C_{кон}(S_2O_8^{2-})$ , н	0.08	0.074	0.07	0.16
Средняя скорость выпадения $K_2S_2O_8$ в осадок в анолите (Г)				
Г, г/ч	0.547	0.307	0.31	0
Г, моль-экв./((А ч)/л)	$2.24 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.58 \times 10^{-4}$	0
Удаление $K^+$ вместе с $K_2S_2O_8$ в % к его исходному содержанию (А)				
А, %	6.66	8.69	14.3	0
$i$ , А/см <sup>2</sup>	0.5	2.2	2.2	1.48
$T_a$ , °С	27	24	28	22
ВТ <sub>а</sub> ( $S_2O_8^{2-}$ ), %	42.6	26.8	24.6	13.2
$Q$ , (А ч)/л	18	30.2	49.5	30

отделения осадка  $K_2S_2O_8$  часть анолита подается в катодит для поддержания низкого значения рН, необходимого для выделения меди на катоде из титана или нержавеющей стали. Уменьшение объема раствора в катодном и анодном пространстве при необходимости компенсируется подачей необходимого количества жидкости из среднего пространства.

Для электрохимической регенерации растворов травления меди на основе  $Na_2S_2O_8$  исследовалась возможность электрохимического синтеза  $Na_2S_2O_8$  из сернокислых растворов в анодном пространстве, отделенном анионообменной мембраной, мембранного электролизера. Электродные материалы: катод — Ti, анод — Pt. Специальные добавки, применяемые для синтеза  $S_2O_8^{2-}$ , не вводились. При использовании в качестве анолита 4.2 М раствора  $Na_2SO_4$  ВТ( $S_2O_8^{2-}$ ) = 5.9–12.4%,

достигнута  $C(S_2O_8^{2-}) = 0.07–0.11$  н (при  $T = 29–30^\circ C$ ,  $i_a = 0.5$  А/см<sup>2</sup>), а рост концентрации  $H_2SO_4$  в анолите составил 0.0273–0.0311 н  $H^+$ /((А ч)/л).

Первоначальное отсутствие ионов  $HSO_4^-$  приводит к торможению синтеза  $S_2O_8^{2-}$ . Увеличивая концентрацию  $HSO_4^-$  с 3.0 до 3.74 н, используя раствор  $NaHSO_4$ , увеличивается и ВТ( $S_2O_8^{2-}$ ) с 5.4 до 20.3% (при достижении почти такой же концентрации  $S_2O_8^{2-}$  (0.07–0.12 н) и одновременном снижении  $i_a$  с 2 до 0.66 А/см<sup>2</sup> и  $T_a$  с 36 до 26°С). Одновременно с этим наблюдается снижение роста концентрации  $H_2SO_4$ , который составил 0.0139–0.0066 н  $H^+$ /((А ч)/л). Снижение скорости накопления  $H_2SO_4$  связано с расходом  $HSO_4^-$  на синтез  $S_2O_8^{2-}$ . С учетом вышеизложенного, для дальнейшего увеличения ВТ  $Na_2S_2O_8$  рекоменду-

ются следующие условия: температура анолита  $15-20^{\circ}\text{C}$ ,  $i_a = 0.3-0.7 \text{ A/cm}^2$ ,  $C(\text{HSO}_4^-) > 4 \text{ M}$ .

При удалении ионов меди мембранным электролизом из сернокислого раствора травления меди на основе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  за счет их миграции через катионообменную мембрану в католит необходимо контролировать снижение кислотности католита, связанное с миграцией в католит ионов  $\text{Na}^+$ . Быстрое снижение кислотности католита ( $3.0-3.74 \text{ M}$  раствор  $\text{NaHSO}_4$ ) со скоростью  $0.0235-0.0240 \text{ н H}^+ / ((\text{A ч})/\text{л})$  следует учитывать для предупреждения выпадения осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в теле катионообменной мембраны, что затруднит миграцию  $\text{Cu}^{2+}$  в католит и осаждение  $\text{Cu}$  на катоде.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Безмембранный электролиз при электрохимической утилизации отработанных сернокислых растворов травления меди требует минимального расхода электроэнергии, равного  $3.88 \text{ (кВт ч)/(кг Cu)}$ .

Электролиз в двухкамерном мембранном электролизере с одной анионообменной мембраной позволяет регенерировать раствор серной кислоты и, при достижении соответствующих условий, синтезировать окислитель — персульфат-анионы. Трехкамерный электролизер с двумя катионными мембранами позволяет извлечь ионы меди из обрабатываемого раствора травления меди на основе  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

При удалении ионов меди из сернокислых растворов травления меди путем их миграции через катионообменную мембрану была определена величина числа переноса ионов меди; она оказалась мала и равна  $3-7\%$ . В случае, когда регенерируемый раствор травления содержит ионы щелочных металлов, рекомендуется поддерживать в католите  $\text{pH} < 3$  для предотвращения выпадения в осадок гидроксида меди в объеме раствора и в теле катионообменной мембраны.

Применение трехкамерного мембранного электролизера позволяет регенерировать отработанный раствор травления меди на основе персульфата калия или аммония за счет создания в анолите необходимых условий для синтеза  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Эффективность электрохимического синтеза  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  зависит от ряда условий: состав раствора, температура, анодная плотность тока, материал анода, наличие специальных добавок.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A$	степень извлечения, %
$C$	концентрация, г/л
$c$	концентрация, моль/л

$E^0$	стандартный электродный потенциал, В
$F$	число Фарадея, равное $96500 \text{ Кл/моль-экв}$ .
$I$	сила тока, А
$i$	плотность тока, $\text{A/m}^2$
$K$	коэффициент снижения поступления ионов в сточную воду
$M$	молярная масса металла, г/моль
$\Delta m$	изменение массы катода, г
$n$	число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции
$Q$	удельное количество пропущенного электричества, $(\text{A ч})/\text{л}$
$q$	количество пропущенного электричества, Кл
$t_i$	кажущееся число переноса данного вида ионов, %
$U$	напряжение на электролизере, В
$V$	объем, л
$W$	расход электроэнергии, $(\text{Вт ч})/\text{кг}$
$\tau$	время, с
$\text{BT}_i$	выход по току данной конкретной электрохимической реакции, %

### ИНДЕКСЫ

а	анодный
в. у.	ванна улавливания
к	катодный
кон	конечный
нач	начальный
тек	текущий
т. в.	технологическая ванна

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Williams K.R., Gupta K., Vasilik M.* Etch rates for micromachining processing — Part II // *J. Microelectromech. Syst.* 2003. V. 12. № 6. P. 761.
2. *Ильин В.А.* Технология изготовления печатных плат. Л.: Машиностроение, 1984.
3. *Каница М.* Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // *Технол. электрон. пром-сти.* 2005. Т. 4. № 4. С. 18.
4. *Yu M., Zeng X., Song Q., Liu L., Li J.* Examining regeneration technologies for etching solutions: a critical analysis of the characteristics and potentials // *J. Cleaner Prod.* 2016. V. 113. № 1. P. 973.
5. *Степанова Л.И., Дворак А.М.* Влияние состава сернокисло-пероксидного раствора и природы стабилизирующих веществ на закономерности травления и морфологию поверхности меди // *Весті нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* 2012. № 2. С. 55.

6. *Çakır O.* Review of etchants for copper and its alloys in wet etching processes // *Key Eng. Mater.* 2008. V. 364–366. P. 460.
7. Краткий справочник по химии / Под ред. Пилипенко А.Т. Киев.: Наукова думка, 1987.
8. Водоподготовка: справочник / Под ред. Беликова С.Е. М.: Аква-Терм, 2007.
9. *Caropreso F.E., Radimer K.J., Hoya B.J.* Process of etching metal with ammonium persulfate with recovery and recycling. US Patent 3399090. 1968.
10. *Chiang J.S.C., Hoya B.J.* Process of etching metal with ammonium persulfate with recovery and recycling. US Patent 3671344. 1972.
11. *Owens R.* Recovery of sodium persulfate solutions. US Patent 3791946. 1974.
12. *Radimer K.J., Caropreso F.E.* Regeneration of spent ammonium persulfate etching solutions. US Patent 3406108. 1968.
13. *Radimer K.J.* Electrolytic regeneration of spent ammonium persulfate etchants. US Patent 3470044. 1969.
14. *Дроздович В.Б., Курило И.И., Жарский И.М., Карпович Р.И.* Способ травления и регенерации травильного раствора на основе персульфата аммония. Патент 2080414 РФ. Бюлл. изобрет. 1997. № 15.
15. *Brasch W.R.* Method of etching circuit boards and recovering copper from the spent etch solutions. US Patent 4378270. 1983.
16. *Zhou M., Li C., Luo H., Wang J., Sun X.* Electrooxidation of sulfate paired to electroreduction of copper for regeneration of persulfate/sulfuric acid etching solution // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 4710.
17. *Кругликов С.С., Тураев Д.Ю.* Извлечение меди из растворов, содержащих пероксид водорода или персульфаты // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2000. Т. 8. № 2. С. 53.
18. *Кругликов С.С., Тураев Д.Ю.* Электрохимическая регенерация травильных растворов на основе персульфата аммония // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2000. Т. 8. № 3. С. 50.

УДК 665.658.62

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2021 г. Н. А. Самойлов\*

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

\*e-mail: [naum.samoilow@yandex.ru](mailto:naum.samoilow@yandex.ru)

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 13.07.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Рассмотрены основные подходы к разработке реакторного блока процесса гидрообессеривания дизельных топлив с учетом реакционной способности сераорганических компонентов, входящих в состав дизельного топлива, и формирования псевдокомпонентов, условно объединяющих группу сераорганических компонентов. По мере увеличения концентрации легко- или трудногидрируемых серосодержащих компонентов в сырье роль лимитирующего качества очистки дизельного топлива вещества может переходить от легкогидрируемого к трудногидрируемому псевдокомпоненту и наоборот. Сопоставлена эффективность работы пяти вариантов реакторного узла установок гидроочистки. Показано, что с позиции минимизации загрузки катализатора оптимальной является двухреакторная схема процесса гидроочистки с отдельной подачей в реакторы низкокипящей и высококипящей фракций прямогонного дизельного топлива. Обоснована необходимость определения температурной границы их деления с учетом качественного и количественного состава этих фракций по сераорганическим веществам.

*Ключевые слова:* гидроочистка, дизельное топливо, математическое моделирование и оптимизация гидроочистки, кинетика химической реакции, сераорганические вещества

**DOI:** 10.31857/S0040357120060202

### ВВЕДЕНИЕ

Гидроочистка дизельного топлива относится к наиболее крупнотоннажным процессам нефтехимии. Специфика процесса заключается в том, что его реализация выполняется при наличии целого ряда неблагоприятных факторов [1]. К ним можно отнести:

– проведение процесса при весьма высоких давлениях 3–8 МПа;

– низкое содержание сераорганических соединений в исходном сырье – 1.5–0.8 мас. %, в результате чего гидроочистка как химический процесс происходит при весьма низких скоростях реакции обессеривания;

– процесс в целом осуществляется в наиболее сложной в реализации трехфазной системе: жидкофазное сырье, водородсодержащий газ, бифункциональные твердые катализаторы, обеспечивающие реализацию гомолитических и гетероциклических реакций [2, 3];

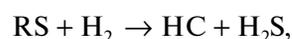
– большое количество разнообразных сераорганических соединений, что существенно осложняет формирование математических моделей процесса;

– одновременно с гидрообессериванием происходит большое число дополнительных реакций с участием водорода (гидродеазотирование, гидрирование ароматических углеводородов);

– жесткие требования к качеству дизельного топлива, ограничивающие содержание серы;

– постепенная дезактивация катализатора, приводящая к нестабильности работы установок гидроочистки.

Пока невысокие требования к качеству дизельного топлива обеспечивались за счет снижения содержания общей серы в результате гидроочистки в 5–10 раз, не играло особого значения то, что различные сераорганические компоненты сырья имеют различную скорость гидрирования. Это позволяло использовать в расчетах квазигомогенную схему процесса обессеривания в целом [4, 5] по схеме обобщенной реакции



где RS, H<sub>2</sub>, HC, H<sub>2</sub>S – соответственно совокупное сераорганическое вещество, водород, углеводород, сероводород.

В этом случае благодаря тому, что водород вводится в процесс гидроочистки в большом из-

бытке (расход водородсодержащего газа 200–800 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья), реакцию обессеривания можно было рассматривать как реакцию псевдопервого порядка и кинетика гидроочистки описывалась уравнением

$$\frac{dC_{RS}}{d\tau} = -KC_{RS},$$

где  $C_{RS}$  – концентрация обобщенной совокупности сераорганических компонентов в реакционной системе,  $\tau$  – время реакции,  $K$  – константа скорости реакции, носящая в силу принятых допущений эффективный характер.

По мере ужесточения требований к качеству дизельного топлива и снижения уровня допустимого содержания серы стандартами от Евро-3 (350 млн<sup>-1</sup>) к Евро-5 (10 млн<sup>-1</sup>) стали совершенствоваться схемы реакторных блоков установки гидроочистки с переходом от единичных реакторов к более сложным системам: двухреакторные схемы с последовательно и параллельно работающими реакторами, трехреакторные схемы, реакторы с несколькими слоями различных по селективности катализаторов, использование рецикла очищенного сырья и др. [6–14].

Одновременно начали углубляться математические модели гидроочистки.

Степень активности соединений серы в реакциях гидрогенолиза различна и убывает в ряду: меркаптаны > сульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены. При этом наиболее трудногидрируемые соединения тиофенового ряда сконцентрированы преимущественно в тяжелых фракциях, выкипающих выше 330°C. При увеличении температуры проведения процесса возрастает степень гидрирования сернистых и непредельных соединений, увеличивается дегидрогенизация нафтенов, однако при значениях выше 420°C эффективность целевых реакций заметно снижается по причине перехода процесса в диффузионную зону, зато повышается скорость реакций крекинга, провоцирующих образование кокса, а сам катализатор начинает спекаться с разрушением пористой структуры. Поэтому основное внимание уделяется формированию математических моделей кинетики гидрогенизации в диапазоне температур 320–380°C [15–20] с альтернативными подходами к решению задачи. Первый подход заключается в идентификации предельно полного набора сераорганических компонентов дизельного топлива и разработки банка данных возможных маршрутов реакций, например в [21] приводится характеристика 38 реакций гидрирования сераорганических компонентов с числом атомов углерода в молекуле от 2 до 12, входящих в следующие группы веществ: меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены, дибензотиофены. Однако реализовать кинетиче-

ские эксперименты для получения необходимых для моделирования процесса физико-химических характеристик реакций, в первую очередь констант уравнения Аррениуса (энергии активации и предэкспоненциального множителя), достаточно проблематично из-за микроконцентраций многих компонентов в реакционной смеси. Второй подход заключается в определенной мере формальном объединении компонентов одной группы сераорганических веществ в условный псевдокомпонент, но при этом рассчитываемые константы как уравнения Аррениуса, так и сами константы скорости реакции носят эффективный характер и не позволяют формировать объективный анализ реакционного процесса. Например, в [15] исследование процесса обессеривания дизельного топлива выполнялось по следующим условным псевдокомпонентам: объединенные сульфиды, объединенные этилбензотиофены, объединенные пропиленбензотиофены, объединенные бутилбензотиофены, дибензотиофен, объединенные метилдибензотиофены и объединенные этилдибензотиофены, а в [22] использовалась иная группировка: объединенные алифатические и негетероциклические серосодержащие компоненты, включая тиолы, сульфиды и тиофены, бензотиофен, объединенные бензотиофены, включающие алкильные цепи от 1 до 5 углеродных атомов, дибензотиофен, объединенные дибензотиофены, включающие алкильные цепи от 1 до 5 углеродных атомов, при этом в ходе математического моделирования гидроочистки учитываются далеко не эквивалентные составы сырья, в том числе по сераорганическим компонентам (табл. 1).

С позиций непосредственного использования математических моделей для управления промышленными реакторами гидроочистки более рационально второе направление, однако при этом необходим детальный анализ процесса с учетом сераорганических компонентов, лимитирующих глубину гидродесульфуризации дизельного топлива.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Очевидно, что обеспечение глубины очистки дизельного топлива до необходимого допустимого уровня содержания серы  $S_{\text{доп}}$  определяется не общим содержанием сераорганических компонентов в очищаемом топливе, а совокупностью двух факторов: концентрации и реакционной способности наиболее характерных примесей [21–23], объединяемых в псевдокомпоненты. Увеличение концентрации любого псевдокомпонента приводит к увеличению продолжительности гидроочистки и, соответственно, пропорциональному росту загрузки катализатора в реактор. Наличие в сырье гидроочистки трудногидрируемого псевдокомпо-

**Таблица 1.** Содержание псевдокомпонентов в дизельных топливах

Псевдокомпонент	Доля псевдокомпонента в сераорганических веществах, мас. %	
	по данным [15]	по данным [22]
Объединенные алифатические и негетероциклические серосодержащие компоненты, тиолы, сульфиды, тиофены	–	3.2
Бензотиофен	–	11.5
Объединенные метилбензотиофены	–	14.1
Объединенные этилбензотиофены	21.5	17.9
Объединенные пропилбензотиофены	34.8	20.5
Объединенные бутилбензотиофены	33.2	23.2
Объединенные пентилбензотиофены	–	
Дибензотиофен	7.9	2.6
Объединенные метилдибензотиофены	2.4	6.4
Объединенные этилдибензотиофены	0.1	

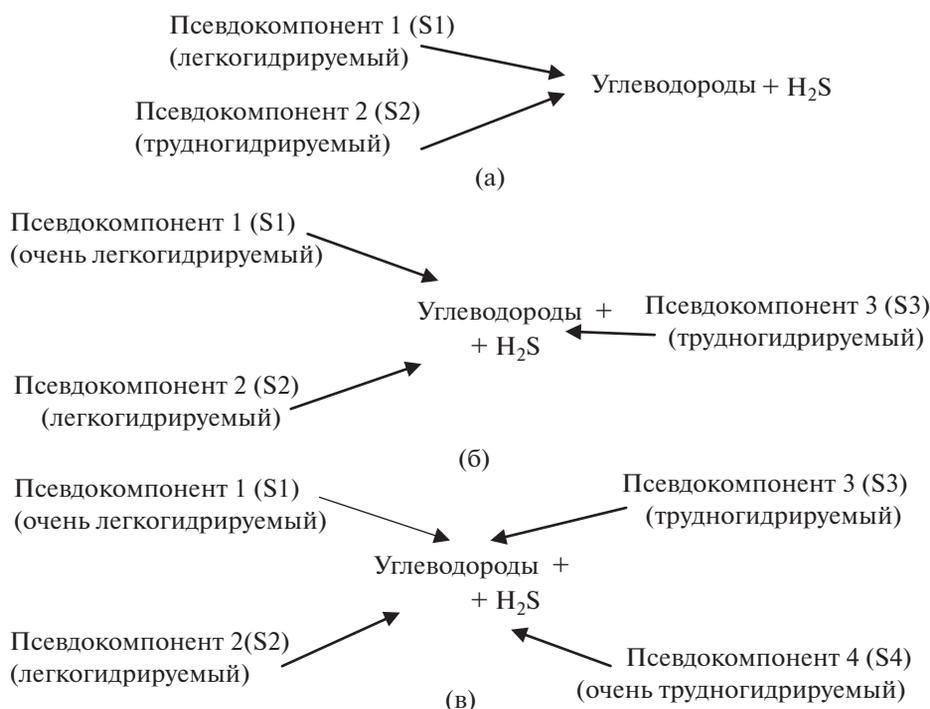
нента также приводит к увеличению продолжительности гидроочистки и росту загрузки катализатора в реактор.

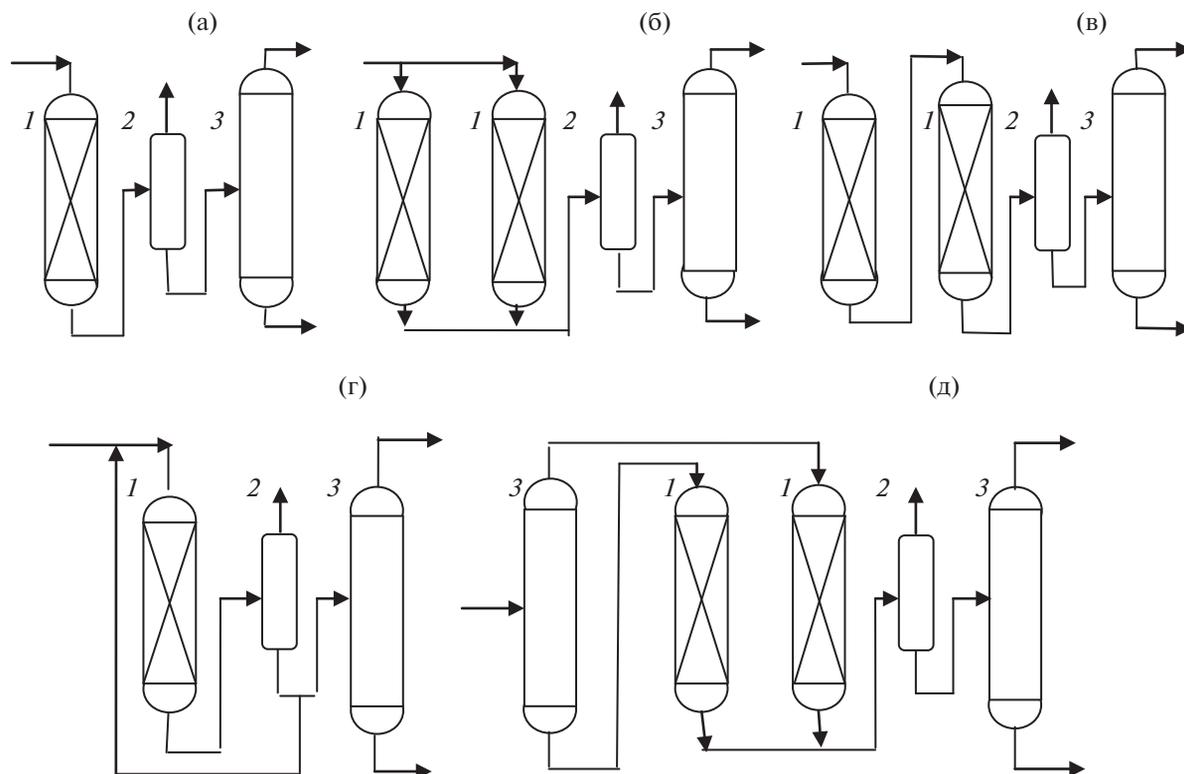
На рис. 1 представлены варианты обобщенных схем химизма процесса гидроочистки с различным числом условных псевдокомпонентов.

Модель кинетики процесса гидроочистки, например, для четырех псевдокомпонентов имеет вид системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{S1}}{d\tau} &= -K_1 C_{S1} \\ \frac{dC_{S2}}{d\tau} &= -K_2 C_{S2} \\ \frac{dC_{S3}}{d\tau} &= -K_3 C_{S3} \\ \frac{dC_{S4}}{d\tau} &= -K_4 C_{S4} \end{aligned} \right\}$$

$$C_{RS} = C_{S1} + C_{S2} + C_{S3} + C_{S4},$$

**Рис. 1.** Обобщенные схемы процесса гидроочистки с числом псевдокомпонентов два (а), три (б) и четыре (в) по [22].



**Рис. 2.** Принципиальные схемы реакторных блоков: (а) – одnoreакторный блок [24], (б) – двухреакторный блок с параллельной подачей сырья [25], (в) – двухреакторный блок с последовательной подачей сырья [25, 26], (г) – одnoreакторный блок с рециркуляцией очищенного дизельного топлива [27], (д) – двухреакторный блок с предварительным фракционированием сырья [28]; 1 – реактор, 2 – сепаратор, 3 – ректификационная колонна.

где  $C_{S_i}$  и  $K_i$  – соответственно концентрация сераорганического псевдокомпонента и константа скорости  $i$ -й реакции.

Разнообразие аппаратного оформления реакторного блока установок гидроочистки (рис. 2) требует выполнения достаточно детального анализа с позиций минимизации загрузки катализатора для получения высококачественного дизельного топлива. Поскольку конструктивно реакторы во всех схемах одинаковы, то при решении поставленной задачи предполагалось, что в реакторах реализуется с позиций гидродинамики режим идеального вытеснения и для упрощения расчетов была допущена изотермичность процесса, так как при постоянстве глубины гидроочистки и при прочих равных условиях процесса в реакторах разных схем температурный профиль по высоте слоя катализатора должен быть практически одинаков.

Для сопоставления различных реакторных систем гидроочистки (рис. 2) выполнено математическое моделирование процесса гидрообессеривания  $250 \text{ м}^3/\text{ч}$  дизельного топлива с содержанием серы  $6000 \text{ мг/кг}$  ( $6000 \text{ млн}^{-1}$ ) при объемной скорости подачи сырья  $2 \text{ ч}^{-1}$  и принятой эффективной константе скорости реакции гидрообессе-

ривания  $2 \text{ ч}^{-1}$  [15], что при постоянстве технологических параметров (температура, давление, расход водородсодержащего газа) позволяло корректно рассматривать достаточно сложный каталитический процесс гидроочистки как квазигомогенную реакцию первого порядка. Расчеты дифференциальных уравнений модели выполнялись методом Рунге–Кутты с определением необходимого времени контакта реакционной смеси с катализатором. Эффективность работы реакционной системы при обеспечении конечной концентрации серы в очищенном дизельном топливе от  $500$  до  $10 \text{ мг/кг}$  оценивалась по общему объему катализатора в реакционной системе, представленной единственным реактором, двумя параллельно работающими реакторами, двумя последовательно работающими реакторами и единственным реактором с подачей в него в качестве рецикла очищенной дизельной фракции после сепарации водородсодержащего газа, что должно было сократить продолжительность реакции за счет снижения концентрации серы на входе в реактор. Расчеты показали (табл. 2), что объем катализатора и в единичном реакторе, и при параллельной и последовательной системе реакторов, необходимый для достижения заданной остаточной кон-

**Таблица 2.** Моделирование различных реакционных систем гидроочистки дизельного топлива

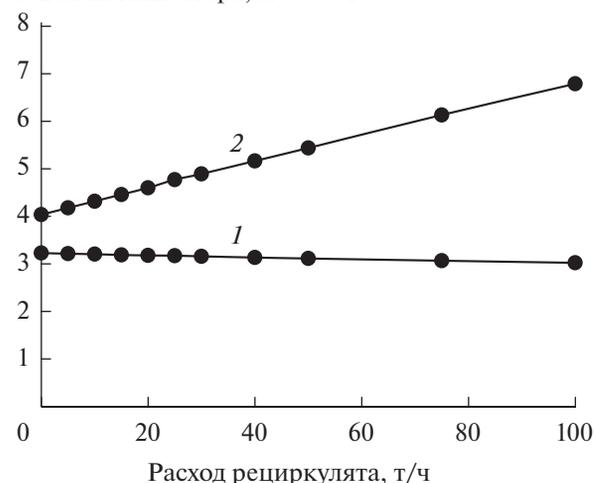
Реакционная система	Расход рециркулята, т/ч	Конечная концентрация серы, мг/кг	Продолжительность реакции, ч	Объем катализатора, м <sup>3</sup>
Схемы рис. 2а, 2б, 2в – один реактор, два последовательных или два параллельных реактора	0	2000	0.550	68.8
Схемы рис. 2а, 2б, 2в	0	500	1.245	155.6
Схемы рис. 2а, 2б, 2в	0	350	1.420	177.5
Схемы рис. 2а, 2б, 2в	0	50	2.395	299.4
Схемы рис. 2а, 2б, 2в	0	10	3.199	400.0
Схема рис. 2г – реактор с рециркуляцией	10	500	1.220	164.7
Схема рис. 2г	30	500	1.175	182.1
Схема рис. 2г	50	500	1.130	197.7
Схема рис. 2г	10	350	1.400	189.0
Схема рис. 2г	30	350	1.350	209.2
Схема рис. 2г	50	350	1.310	229.2
Схема рис. 2г	10	50	2.370	319.9
Схема рис. 2г	30	50	2.325	360.4
Схема рис. 2г	50	50	2.285	399.8
Схема рис. 2г	10	10	3.175	428.6
Схема рис. 2г	30	10	3.130	485.1
Схема рис. 2г	50	10	3.085	539.8

центрации серы в дизельном топливе, одинаков и конфигурация схемы установки определяется лишь техническими ограничениями.

Подача рецикла очищенного дизельного топлива из сепаратора в реактор нерациональна, поскольку этот прием приводит к увеличению реакционного объема при прочих равных условиях (рис. 3, табл. 2), так как, несмотря на некоторое уменьшение продолжительности процесса гидрообессеривания, существенно увеличивается фактический расход очищаемого потока за счет дополнительного рециркуляционного вклада.

Расчет нескольких вариантов процесса гидроочистки модельного дизельного топлива с содержанием общей серы  $1000 \text{ млн}^{-1}$ , но с различным содержанием легко- и трудногидрируемых условных псевдокомпонентов с константами скорости реакции соответственно  $20$  и  $5 \text{ ч}^{-1}$  показал, что для процесса, реализуемого в одном реакторе, по мере увеличения концентрации трудногидрируемых серосодержащих псевдокомпонентов в сырье роль лимитирующего качество очистки дизельного топлива постепенно переходит от легкогидрируе-

Продолжительность реакции, ч;  
объем катализатора, м<sup>3</sup> × 0.01



**Рис. 3.** Зависимость продолжительности реакции (1) и объема катализатора (2) от расхода рециркулята при остаточной концентрации серы в дизельном топливе  $10 \text{ млн}^{-1}$ .

мого к трудногидрируемому псевдокомпоненту (рис. 4, табл. 3).

Для перехода от степени гидроочистки сырья от 95% (остаточное содержание серы  $50 \text{ млн}^{-1}$ ) до уровня 99% (остаточное содержание серы  $10 \text{ млн}^{-1}$ ) необходимо удвоение продолжительности процесса и, соответственно, загрузки катализатора в единичный реактор (табл. 2).

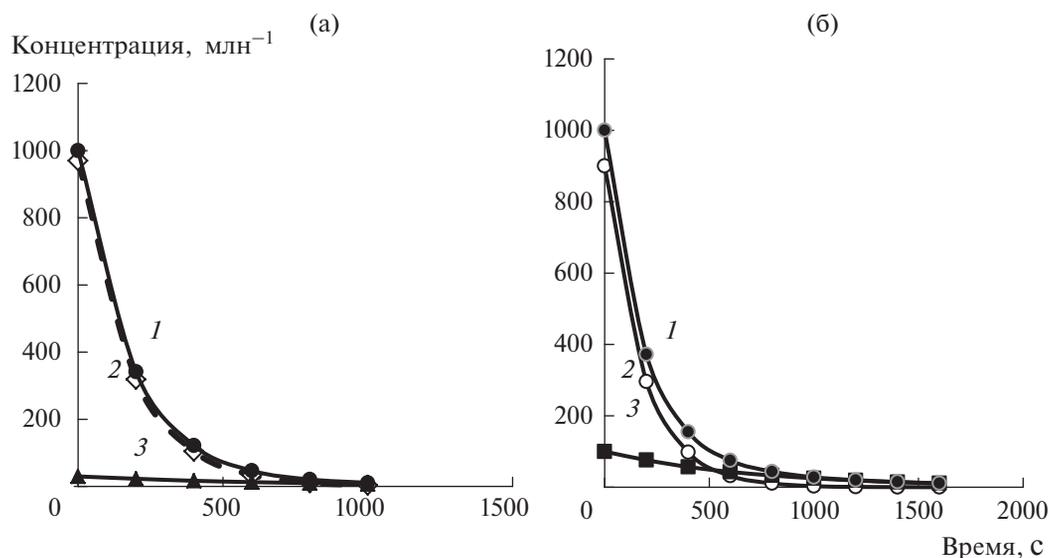
Наибольший интерес с позиций минимизации загрузки катализатора в реакторы гидроочистки представляет оригинальная схема (рис. 2д), предложенная в работах [28, 29] и рассматривающая предварительное разделение исходного дизельного топлива на легкую ( $180\text{--}300^\circ\text{C}$ ) и тяжелую ( $300\text{--}360^\circ\text{C}$ ) фракции с раздельной их гидроочисткой в двух реакторах до необходимой глубины гидродесульфуризации, что позволило повысить глубину гидроочистки дизельного топлива на установке Л-24-6 РНПЗ без изменения загрузки катализатора в реакторы [29].

Недостатком этой двухреакторной схемы является жесткая температурная граница  $300^\circ\text{C}$  разделения исходного дизельного топлива на легкую и тяжелую фракции, поскольку на эффективность и глубину гидроочистки влияет не только реакционная активность сераорганических веществ, но и их концентрация (табл. 3). Для детального анализа влияния одновременно реакционной активности и концентрации сераорганических веществ и поиска оптимальной границы деления сырья на легкую и тяжелую фракции было выполнено математическое моделирование процесса гидроочистки прямогонного дизельного топлива с пределами кипения  $180\text{--}365^\circ\text{C}$ , в ко-

тором потенциально содержащиеся более 30 сераорганических компонентов (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены) по аналогии с [22] были сгруппированы в четырех условных псевдокомпонентах, содержащихся в четырех узких фракциях и характеризующихся условными константами скорости реакции, значения которых приняты пропорционально соответствующим скоростям реакций гидродесульфуризации различных классов сераорганических компонентов (табл. 4).

В ходе математического моделирования процесса гидроочистки варьировались концентрации четырех псевдокомпонентов (соответственно  $C_1, C_2, C_3, C_4$ ) и определялись время реакции и необходимый объем катализатора для четырех вариантов реализации процесса при условии, что концентрация серы в конечном гидрогенизате не превышает  $10 \text{ млн}^{-1}$ . В первом варианте все исходное сырье в количестве  $100 \text{ м}^3/\text{ч}$  поступает в один реактор, в остальных вариантах сырье предварительно фракционируется в ректификационной колонне на легкую и тяжелую фракции, каждая из которых включает конкретные узкие фракции и псевдокомпоненты по табл. 5, раздельно поступающие соответственно в первый и второй реактор (табл. 5).

Во всех сериях расчетов наблюдалось изменение объема катализатора, загружаемого в реакторный блок, при перераспределении легкой и тяжелой фракций исходного дизельного топлива по двум реакторам с наличием минимума объема при определенной температурной границе разделения сырья в ректификационной колонне.



**Рис. 4.** Примеры расчета кинетики гидроочистки модельного дизельного топлива при доле трудногидрируемого компонента в общем количестве серосодержащих веществ  $Z = 0.03$  (а) и  $0.1$  (б): 1 – общее содержание сераорганических веществ; 2 – легкогидрируемые вещества; 3 – трудногидрируемые вещества.

**Таблица 3.** Влияние доли трудногидрируемого компонента  $Z$  в общем количестве серосодержащих веществ в модельном дизельном топливе на показатели гидроочистки сырья до уровня 95 и 99%

Параметры	$Z$ , мас. %					
	0.20	0.15	0.10	0.07	0.05	0.03
Содержание серы в сырье, млн <sup>-1</sup> :						
– общей	1000	1000	1000	1000	1000	1000
– легкогидрируемой	800	850	900	930	950	970
– трудногидрируемой	200	150	100	70	50	30
Содержание серы в гидрогенизате, млн <sup>-1</sup> :						
– общей	50	50	50	50	50	50
– легкогидрируемой	2.54	6.19	14.43	22.43	20.09	36.76
– трудногидрируемой	47.45	43.81	35.36	27.57	20.90	13.24
Продолжительность процесса (с) до достижения степени очистки						
– 95% ( $S_{\text{доп}} = 50$ млн <sup>-1</sup> )	1035	886	744	670	627	589
– 99% ( $S_{\text{доп}} = 10$ млн <sup>-1</sup> )	2200	1950	1600	1400	1200	1000

**Таблица 4.** Характеристика модельного дизельного топлива

Номер узкой фракции	Пределы кипения узкой фракции, °С	Содержание фракции в сырье, мас. %	Число сераорганических компонентов в фракции	Номер псевдокомпонента	Условная константа скорости реакции гидрообессеривания, ч <sup>-1</sup>
1	180–240	50	14	1	15
2	240–320	25	14	2	9
3	320–350	10	3	3	5
4	350–365	15	2	4	1

Результаты моделирования показали, что по мере повышения концентрации трудногидрируемых сераорганических веществ в тяжелых фракциях температурная граница деления сырья на легкую и тяжелую фракции смещается в зону более низких температур. Так, например, при росте концентрации наиболее трудногидрируемого псевдокомпонента 4 от 500 (табл. 5, серия опытов В) до 20000 млн<sup>-1</sup> (табл. 5, серия опытов Б) оптимальная граница деления легкой и тяжелой фракций, обеспечивающая уменьшение суммарного объема катализатора в двух реакторах, смещается с зоны между компонентами 2 и 3 (320°С) в зону между компонентами 3 и 4 (350°С). Моделируемые системы по концентрации сераорганических веществ достаточно характерны для гидроочищаемых дизельных топлив, например, для прямогонного дизельного топлива с установки гидроочистки дизельного топлива Г-43-107М/1 ГКП ПП “УНПЗ” (фракция 180–365°С) с содержанием

общей серы 24800 млн<sup>-1</sup> при делении его на фракции 180–320°С (78 мас. %) и 320–365°С (22 мас. %) содержание общей серы в этих фракциях составляло соответственно 21700 и 32700 млн<sup>-1</sup>.

Характерно, что при оптимальных условиях ведения процесса объемы катализатора, загружаемого в каждый из реакторов, близки между собой, что позволяет формировать реакционный блок установки гидроочистки из двух одинаковых реакторов, компенсируя некоторую недогрузку или перегрузку катализатора по сравнению с расчетными дополнительным регулированием температуры в каждом из реакторов.

Таким образом, оптимальное положение температурной границы деления исходного сырья на легкую и тяжелую фракции определяется одновременно концентрацией и скоростью реакций гидродесульфуризации сераорганических компонентов, при этом температурная граница деления сырья может смещаться как в сторону увеличе-

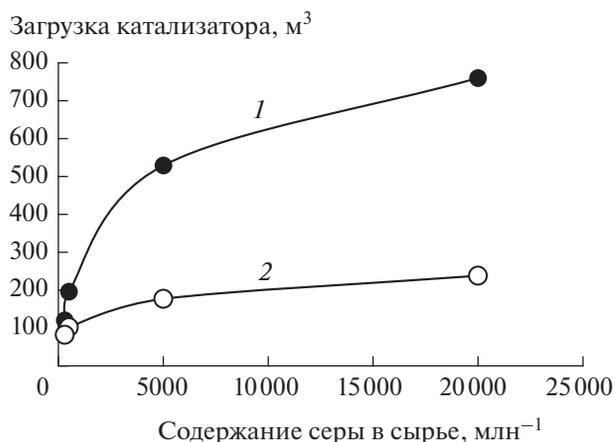
Таблица 5. Результаты моделирования работы двухреакторной схемы гидроочистки дизельного топлива, состоящего из четырех псевдокомпонентов

Номер варианта	Псевдокомпоненты в реакционной смеси		Время пребывания продукта в реакторе, ч		Загрузка катализатора, м <sup>3</sup>			Концентрация серы на выходе из реактора, млн <sup>-1</sup>	
	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Всего	Реактор 1	Реактор 2
<b>A</b>	Концентрация псевдокомпонентов, млн <sup>-1</sup> : $C_1 = 12000, C_2 = 8000, C_3 = 3000, C_4 = 5000$								
1	1,2,3,4	—	5.29	—	529.50	—	529.50	9.99	—
2	1,2,3	4	1.14	5.29	97.24	79.43	176.67	9.99	9.99
3	1,2	3,4	0.74	5.29	55.65	132.40	188.05	9.78	9.99
4	1	2,3,4	0.47	5.29	23.50	264.50	288.00	9.87	9.99
<b>B</b>	Концентрация псевдокомпонентов, млн <sup>-1</sup> : $C_1 = 5000, C_2 = 10000, C_3 = 15000, C_4 = 20000$								
1	1,2,3,4	—	7.59	—	760.0	—	760.0	9.99	—
2	1,2,3	4	1.46	7.59	124.1	113.9	238.0	9.95	9.99
3	1,2	3,4	0.76	7.59	58.4	189.9	248.3	9.91	9.99
4	1	2,3,4	0.41	7.59	20.6	379.9	400.5	9.88	9.99
<b>B</b>	Концентрация псевдокомпонентов, млн <sup>-1</sup> : $C_1 = 20000, C_2 = 5000, C_3 = 2000, C_4 = 500$								
1	1,2,3,4	—	1.96	—	196.00	—	196.00	9.89	—
2	1,2,3	4	1.07	1.96	90.95	29.40	120.35	9.37	9.89
3	1,2	3,4	0.70	1.6	52.50	49.00	101.50	8.93	9.89
4	1	2,3,4	0.51	1.96	25.50	98.00	123.50	8.98	9.89
<b>Г</b>	Концентрация псевдокомпонентов, млн <sup>-1</sup> : $C_1 = 30000, C_2 = 3000, C_3 = 300, C_4 = 100$								
1	1,2,3,4	—	1.20	—	120.0	—	120.0	9.84	—
2	1,2,3	4	0.80	1.20	68.0	18.0	96.0	7.01	9.83
3	1,2	3,4	0.70	1.20	52.5	30.0	82.5	6.11	9.83
4	1	2,3,4	0.60	1.20	30.0	60.0	90.0	4.05	9.83

ния, так и в сторону уменьшения в зависимости от состава сераорганических примесей в сырье, обеспечивая при этом минимизацию критерия оптимальности процесса гидроочистки, в качестве которого может быть принята минимальная суммарная загрузка катализатора в два реактора, характеризующая экономичность процесса [30]. При разделении исходного дизельного топлива на две фракции желательнее рассматривать комплексы сераорганических веществ в форме не менее четырех-шести псевдокомпонентов, распределенных в соответствующих узких фракциях, которые суммарно формируют две гидроочищаемые фракции. Следует отметить, что при характеристике сырья по сераорганическим компонентам шестью псевдокомпонентами обеспечивается приемлемая точность моделирования процесса гидроочистки [31]. Естественно, увеличение числа псевдокомпонентов приводит к увеличению объема проводимых экспериментов для формирования исходных данных, необходимых для математического моделирования процесса гидроочистки. При этом приходится формировать модельные смеси с использованием дорогостоящих образцов конкретных сераорганических компонентов. Значительно проще решается задача оптимизации, если в качестве псевдокомпонентов рассматривать не конкретные группы гомологов сераорганических компонентов, как это предлагается при гидроочистке всего сырьевого потока в работах [15, 22, 31], поскольку принципиально разные по структуре и реакционной активности сераорганические компоненты могут иметь близкие температуры кипения (например, 2-фенилтиофен и *n*-ундецилмеркаптан имеют температуры кипения соответственно 256 и 257°C), а рассматривать псевдокомпонент как совокупность сераорганики в конкретной узкой фракции и определять параметры уравнения Аррениуса для реакции гидродесульфуризации этой фракции исходного дизельного топлива по общей сере по нескольким опытам при различных температурах процесса.

Загрузка катализатора при отдельной подаче в два реактора легкой и тяжелой фракций в 2–3 раза меньше, чем при подаче сырья в один реактор или два последовательно или параллельно работающих реактора (рис. 5), причем по мере увеличения концентрации сераорганических веществ в сырье это соотношение возрастает.

Поскольку фракционирование исходного сырья на легкую и тяжелую фракции требует обеспечения дополнительных энергозатрат на теплоподвод и создание орошения в ректификационной колонне и последующий нагрев полученной легкой фракции, компенсирующий теплосъем в ректификационной колонне подготовки двух фракций сырья, то в принципе возможно исключение этой колонны из схемы установки гидроочистки с получением двух фракций дизельного топлива с заданной



**Рис. 5.** Зависимость загрузки катализатора в реакторную систему установки гидроочистки от концентрации серы в исходном дизельном топливе: 1 — единственный реактор, два последовательно или параллельно работающих реактора, 2 — подача легкой и тяжелой фракций сырья отдельно в два реактора.

температурной границей деления фракций непосредственно на установке первичной переработки нефти [32]. В этом случае энергозатраты на установке гидроочистки будут даже несколько ниже по сравнению с распространенными схемами (рис. 3а–3г) за счет поступления на установку гидроочистки двух достаточно горячих фракций с температурой 150–200°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для сопоставительного анализа эффективности работы реакторного блока установок гидроочистки дизельного топлива методом математического моделирования в качестве критерия оптимальности рассмотрена загрузка катализатора в реакторный блок при прочих равных условиях процесса с представлением совокупности сераорганических компонентов сырья в виде нескольких условных псевдокомпонентов. Из рассмотренных вариантов аппаратного оформления реакторного блока в виде проточного реактора, реактора с рециркуляцией части гидроочищенного топлива, двух реакторов с последовательной и параллельной работой реакторов и двух отдельно работающих реакторов с загрузкой легкой и тяжелой фракций предварительно разделенного сырьевого дизельного топлива наименьшая загрузка катализатора обеспечивается в последнем двухреакторном варианте, составляя при этом от 70 до 30% по сравнению с другими вариантами. Для обоснования температурной границы деления сырья гидроочистки на легкую и тяжелую фракции необходимо предварительное разделение сырья на 4–6 узких фракций, в каждой из которых совокупность сераорганических компо-

нентов рассматривается как псевдокомпонент, для которого экспериментально определяются кинетические характеристики, необходимые для расчетного анализа процесса гидроочистки.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C_1, \dots, C_4$	концентрации псевдокомпонентов в сырье гидроочистки, $\text{млн}^{-1}$
$C_{RS}$	текущая концентрация обобщенной совокупности сераорганических компонентов в реакционной системе, $\text{млн}^{-1}$
$C_{Si}$	текущая концентрация гидрируемого сераорганического псевдокомпонента в $i$ -й реакции, $\text{млн}^{-1}$
$K_i$	константа скорости $i$ -й реакции, $\text{с}^{-1}$
$Z$	доля трудногидрируемого компонента в общем количестве серосодержащих веществ
$\tau$	время реакции, с

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гелем, 2002.
2. *Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н.* Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1971.
3. *Каминский Э.Ф., Хавкин В.А.* Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001.
4. *Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.А., Волошин Н.Д., Золотарев П.А.* Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия, 1987.
5. *Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.В., Ландль Ю.И., Татаурищikov А.А.* Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти // Изв. Томск. политех. унив. 2013. № 3. С. 83.
6. *Song C.* An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catal. Today. 2003. V. 86. № 2. P. 213.
7. *Гаврилов Н.В., Дуров О.В., Сорокин Ю.Б., Сыркин А.М.* Определение причин повышения содержания серы в продукте гидроочистки сырья риформинга // Башк. хим. ж. 2008. Т. 15. № 2. С. 110.
8. *Иванова Л.С., Илалдинов И.З.* Проектирование установки гидроочистки дизельного топлива // Вестн. Казан. технол. унив. 2013. Т. 16. № 7. С. 229.
9. *Канашев Д.А., Федущак Т.А., Петренко Т.В.* Гидрообессеривание дизельной фракции в присутствии катализаторов, полученных с помощью механохимической активации // Изв. Томск. политех. унив. 2010. Т. 317. № 3. С. 58.
10. *Solmanov P.S., Maximov N.M., Eremina Yu.V., Zhilkina E.O., Dryaglin Yu.Yu., Tomina N.I.* Hydro-treating of mixtures of diesel fractions with gasoline and light coking gas oil // Pet. Chem. 2013. V. 53. № 3. P. 177. [*Солманов П.С., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Дряглин Ю.Ю., Томина Н.И.* Гидроочистка смесей дизельных фракций с бензином и легким газойлем коксования // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 199.]
11. *Нагиев Р.С., Чернов Е.Б.* Разработка современных носителей для катализаторов гидроочистки на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Башк. хим. ж. 2015. Т. 22. № 2. С. 38.
12. *Руденко А.В.* Повышение эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива // Актуал. пробл. гуманит. естеств. наук. 2014. № 5-1. С. 25.
13. *Фомиченко И.В., Ускач Я.Л.* Совершенствование процесса гидроочистки дизельного топлива // Междунар. ж. прикл. фундам. исслед. 2010. № 8. С. 145.
14. *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Мойсеев И.К.* Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Росс. хим. ж. 2008. Т. 52. № 4. С. 41.
15. *Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б., Иванчина Э.Д., Головки А.К.* Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции // Фундам. исслед. 2013. № 8. С. 640.
16. *Li H., Yang J., Weng H., Wang J.* Kinetic study of liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors // China Pet. Process. Petrochem. Technol. 2015. V. 17. № 2. P. 1.
17. *Великов С.В., Покровская С.В., Булавка Ю.А.* Кинетические закономерности процесса гидрообессеривания дизельного топлива на установке Л-24/6 // Вестн. Полоцк. унив. Сер. В. Пром-сть. Прикл. науки. Хим. технол. 2014. № 11. С. 153.
18. *Nakano K., Ali S.A., Kim H.-J., Kim T., Alhooshani K., Park J.-I., Mochida I.* Deep desulfurization of gas oil over NiMoS catalysis supported on alumina coated USY-zeolite // Fuel Process. Technol. 2013. V. 116. P. 44.
19. *Shokri S., Marvast M.A., Tajerian M.* Production of ultra low sulfur diesel: simulation and software development // Pet. Coal. 2007. V. 49. № 2. P. 48.
20. *Al-Zeghayer Y.S., Jibri B.Y.* Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst // J. Eng. Res. 2006. V. 3. № 1. P. 38.
21. *Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурищikov А.А.* Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Изв. Томск. политех. унив. 2012. № 3. С. 121.
22. *Tang X., Li S., Yue C., He J., Hou J.* Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil // Oil Shale. 2013. V. 30. № 4. P. 517.
23. *Лебедев Б.Л., Логинов С.А., Коган О.Л., Лобзин Е.В., Капустин В.М., Луговской А.И., Рудяк К.Б.* Исследование состава и реакционной способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания на промышленной установке // Нефтеперераб. нефтехим. 2001. № 11. С. 62.

24. *Мановян А.К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа. М.: Химия, 2001.
25. *Рудин М.Г., Сомов В.Е., Фомин А.С.* Карманный справочник нефтепереработчика. М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 2004.
26. *Солодова Н.Л., Терентьева Н.А.* Гидроочистка топлив. Казань: КГТУ, 2008.
27. *Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф., Попадин Н.В., Тараканов А.Г.* Способ гидроочистки дизельного топлива. Пат. 2323958 РФ. 2008.
28. *Логинов С.А., Лебедев Б.Л., Капустин В.М., Луговской А.И., Курганов В.М., Рудяк К.Б.* Разработка новой технологии процесса гидрообессеривания дизельных топлив // Нефтеперераб. нефтехим. 2001. № 11. С. 67.
29. *Логинов С.А.* Совершенствование технологии промышленного производства высококачественных дизельных топлив. Дис. ... канд. техн. наук. Рязань: Рязанский нефтеперерабатывающий завод, 2002.
30. *Самойлов Н.А.* Перспективы математического моделирования и оптимизации гидроочистки дизельного топлива // Материалы IV Всероссийского (с международным участием) симпозиума "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов". Иваново, 2019. С. 379.
31. *Bannatham P., Teeraboonthaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W., Limtrakul S., Vatanatham T., Ramachandran P.A.* Kinetic evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 17. P. 4878.
32. *Мнушкин И.А., Самойлов Н.А., Жилина В.А.* Способ гидроочистки дизельного топлива. Пат. 2691965 РФ. 2019.

УДК 542.61

## ЭКСТРАКЦИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–СУЛЬФАТ НАТРИЯ–ВОДА

© 2021 г. И. В. Зиновьева<sup>а</sup>, Ю. А. Заходяева<sup>а, \*</sup>, А. А. Вошкин<sup>а</sup>

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

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

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Предложена экстракционная система на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия для извлечения молочной кислоты из водных растворов. Исследовано влияние времени проведения экстракции, исходной концентрации молочной кислоты, молекулярной массы полимера, содержания полимера и сульфата натрия в системе на извлечение молочной кислоты. На основании полученных экспериментальных данных показана возможность выделения молочной кислоты из растворов ферментации с использованием предложенной экологически безопасной экстракционной системы.

*Ключевые слова:* жидкостная экстракция, двухфазные водные системы, молочная кислота, полиэтиленгликоль 1500, сульфат натрия, зеленая химия

DOI: 10.31857/S0040357121010188

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка и внедрение “зеленых” методов получения химических веществ в настоящее время является ключевым вопросом в создании экологически безопасных безотходных технологий [1, 2]. Концепция производства необходимых химических продуктов из недорогих возобновляемых материалов (например, биомасса и отходы) при их одновременной утилизации получила широкое признание в промышленности [3, 4]. Одно- и многоатомные спирты, ацетон, карбоновые кислоты (масляная, янтарная, лимонная) и другие соединения с давних времен [5–7] получают с использованием процесса ферментации углеводов (например, моно- и дисахаридов). Одним из наиболее распространенных веществ, которое синтезируется путем ферментации в промышленном масштабе, является молочная кислота. Она широко используется в пищевой, фармацевтической, косметической промышленности, а также как прекурсор для синтеза акриловых полимеров и полиэфиров [8]. В полимерной промышленности из молочной кислоты получают биополимер полилактид – биоразлагаемый полимер, применяемый для изготовления упаковки, одноразовой посуды, средств личной гигиены, домашнего текстиля, детских игрушек и т.д. [9]. В промышленности ~90% молочной кислоты получают микробиологическим методом [3]. Почти все современные технологии получения молочной кислоты основаны на культивировании различных штам-

мов лактобактерий с последующим выделением синтезируемой кислоты из ферментационной среды.

Традиционным методом извлечения молочной кислоты из раствора ферментации является осаждение лактата кальция, однако он дает низкую чистоту готового продукта и большое количество образующегося гипса. К настоящему времени в литературе описаны различные способы выделения и очистки молочной кислоты из растворов ферментации, включая дистилляцию [10], экстракцию [11], мембранные методы [12], хроматографию [13], комбинацию нанофльтрации и обратного осмоса [14], адсорбцию [15], электродиализ [16] и др. Тем не менее промышленное применение большинства предложенных методов может быть ограничено из-за присущих им недостатков, таких как малая эффективность процесса, высокое энергопотребление, использование дорогостоящих материалов или оборудования [17]. Процесс выделения кислоты из водных сред является самым высокзатратным этапом при ее производстве, в связи с этим применение эффективных и экономически выгодных методов выделения молочной кислоты из раствора ферментации и ее очистки является важной практической задачей. Жидкостная экстракция применяется для выделения и разделения органических кислот с использованием различных экстрагентов [18–20]. Использование органических экстрагентов, таких как триоктиламин, трибутил-

фосфат, триоктилфосфиноксид в различных растворителях (метилизобутилкетон, 1-октанол, диэтиловый эфир, бензол, 1-гексанол и их смеси) для экстракции молочной кислоты приводит к высоким значениям эффективности извлечения [21–24]. Однако не все экстрагенты можно использовать для извлечения органических кислот из растворов ферментации, так как они могут быть довольно токсичны по отношению к микроорганизмам [25], продуцирующим кислоты, что ограничивает их промышленное применение [26]. К примеру, хлорид три-*n*-октилметиламмония или диоктиламин являются крайне токсичными, бутилацетат и гексан проявляют умеренную токсичность в отношении жизнеспособности бактерий, а олеиловый спирт может быть пригоден в качестве растворителя для органических экстрагентов [27]. Решение проблем токсичности классических экстрагентов требует создания новых высокоэффективных и экологически безопасных систем.

Альтернативой традиционным экстракционным системам являются системы на основе водорастворимых полимеров [28–33], гидрофильных спиртов [34–36], ионных жидкостей [37, 38], которые обладают целым рядом преимуществ перед традиционными: мягкие условия проведения процесса, легкая утилизация, селективность и доступность. Так, в работе [32] для выделения масляной кислоты из модельного раствора ферментации была предложена экстракционная система полиэтиленгликоль 6000–сульфат натрия–вода. Показано, что предложенная система обладает высокой селективностью по отношению к масляной кислоте, ее выход составляет 91%. Применение двухфазных водных систем в экстракции оправдано не только высокой селективностью и эффективностью извлечения, но и использованием простых и нетоксичных компонентов, что позволяет сохранять жизнеспособность микроорганизмов для повторного применения [39, 40]. Авторами в работах [41, 42] исследовано распределение и рост микробиологических клеток в системах полимер–соль или полимер–полимер и подтверждено, что в таких системах сохраняется их жизнеспособность.

Настоящая работа направлена на изучение экстракции молочной кислоты в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и сульфата натрия, а также на оценку влияния различных факторов (содержания полимера и соли в системе, исходной концентрации кислоты, молекулярной массы полимера) на эффективность ее извлечения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экстракционных экспериментов использовали молочную кислоту марки Acros Organics (90%). Исходный раствор молочной кис-

лоты готовили с концентрацией 0.01 моль/л разбавлением в дистиллированной воде.

Для приготовления двухфазных водных систем использовали полиэтиленгликоли с молекулярными массами 1500, 2000, 3000, 4000 и 6000 и фазообразующий компонент  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  фирмы Fluka. Исследование экстракционных равновесий проводили при температуре 25°C в градуированных пробирках с пришлифованными пробками в термостатированном шейкере Enviro-Genie (Scientific Industries, Inc.) при скорости перемешивания 40 об./мин. После расслаивания измеряли объемы фаз, разделяли и определяли концентрацию молочной кислоты в полимерной и солевой фазах.

Содержание молочной кислоты в полимерной и солевой фазах, а также в исходном растворе определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для этого использовали жидкостный хроматограф “Стайер” со спектрофотометрическим детектором UVV 104.1M (Аквилон, Россия). Хроматографическое определение осуществляли с использованием колонки Rezex ROA-Organic acid (Phenomenex, США) 300 × 7.8 и подвижной фазы состава 0.005 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Спектрофотометрическое детектирование проводили в УФ-области при длине волны 210 нм. Управление хроматографом и обработка полученных данных осуществлялись с помощью программного обеспечения “МультиХром” версии 3.1.

Все эксперименты проводились не менее трех раз и обработаны методом математической статистики.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

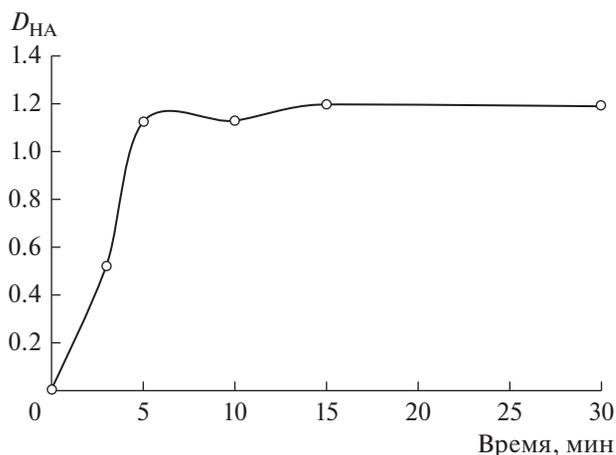
Проведено исследование межфазного распределения молочной кислоты в экстракционной системе полиэтиленгликоль–сульфат натрия–вода. Установлены количественные характеристики экстракции молочной кислоты в системе ПЭГ 1500 (15 мас. %)– $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (9 мас. %)– $\text{H}_2\text{O}$ , коэффициент распределения ( $D_{\text{HA}}$ ) и степень извлечения ( $E_{\text{HA}}$ ) составили 1.2 и 55.54% соответственно. На рис. 1 представлены результаты исследования по определению времени установления термодинамического равновесия при экстракции молочной кислоты в системе. Установлено, что 15 мин достаточно для установления равновесия в системе.

Проведя сравнительный анализ результатов, полученных нами и другими авторами [43, 44], в системах с наиболее часто используемыми экстрагентами (нейтральными и ионообменными кислород-, азот- и фосфорсодержащими органическими соединениями), можно сделать вывод, что по совокупности факторов двухфазная водная система на основе полиэтиленгликоля 1500 в большинстве случаев предпочтительнее традиционных экстрагентов для извлечения молочной

кислоты (табл. 1). Как было отмечено выше, использование большинства органических экстрагентов и разбавителей негативно влияет на жизнеспособность микроорганизмов и тем самым на выход готового продукта [45]. В свою очередь, системы на основе полиэтиленгликолей применяются для извлечения биологических соединений (нуклеиновых кислот, клеток, белков) ввиду мягких условий проведения процесса [46, 47].

В зависимости от условий проведения процесса ферментации (температуры, значений pH среды, времени инкубирования и др.), типа используемой культуры и количества углеводов концентрация полученной молочной кислоты может варьироваться. Поэтому для определения влияния исходной концентрации молочной кислоты на эффективность ее извлечения в системе ПЭГ 1500–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O была построена изотерма экстракции в диапазоне концентраций от 0.002 до 0.1 моль/л. На рис. 2 представлена экспериментальная изотерма экстракции молочной кислоты, имеющая прямолинейный характер зависимости. В данном случае коэффициент распределения не зависит от исходной концентрации извлекаемой кислоты, что важно при проведении экспериментов на реальных растворах ферментации. Полученные зависимости аналогичны зависимостям для ряда алифатических и ароматических кислот в экстракционной системе на основе ПЭГ 1500 [28, 31]. Наиболее вероятным механизмом экстракции молочной кислоты в исследуемой двухфазной водной системе является ее распределение за счет образования водородных связей с молекулами ПЭГ.

Молекулярная масса полимера оказывает влияние на межфазное распределение органических веществ ввиду изменения гидрофобности фазы или стерических эффектов. Ранее в работе [52] было показано, что при увеличении молекуляр-

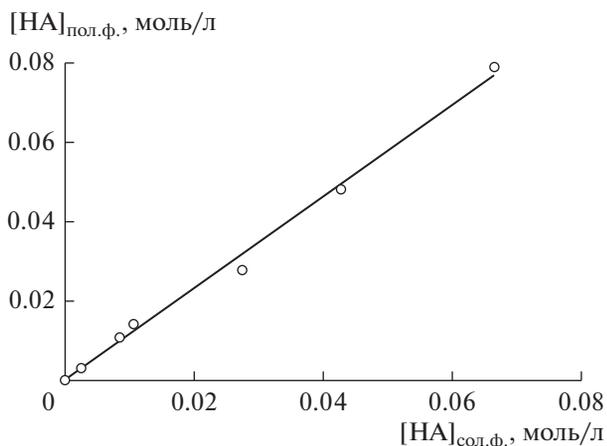


**Рис. 1.** Зависимость коэффициента распределения молочной кислоты от времени контакта фаз в системе ПЭГ 1500–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O при [НА]<sub>исх</sub> = 0.01 моль/л, T = 25°C, V<sub>пол. ф.</sub>/V<sub>сол. ф.</sub> = 1.

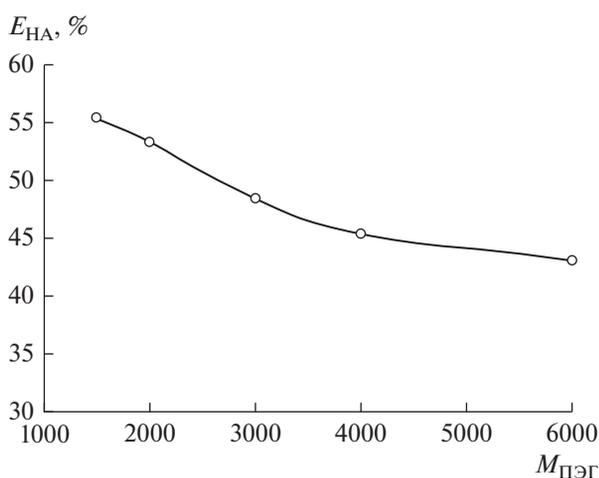
ной массы полиэтиленгликоля коэффициент распределения клавулановой кислоты уменьшается. Нами изучено влияние молекулярной массы полимера на распределение молочной кислоты в исследуемой системе. Была получена зависимость степени извлечения кислоты от молекулярной массы ПЭГ (рис. 3). Показано, что с увеличением молекулярной массы полимера в системе происходит уменьшение степени извлечения молочной кислоты. Вероятная причина этого заключается в увеличении гидрофобности полимерной фазы, сопровождающейся ростом молекулярной массы полимера, что затрудняет распределение гидрофильной молочной кислоты в ПЭГ-фазу. Кроме того, при увеличении молекулярной массы полимера возрастает вязкость полимерной фазы, затрудняя экстракцию кислоты.

**Таблица 1.** Коэффициенты распределения молочной кислоты в различных экстракционных системах

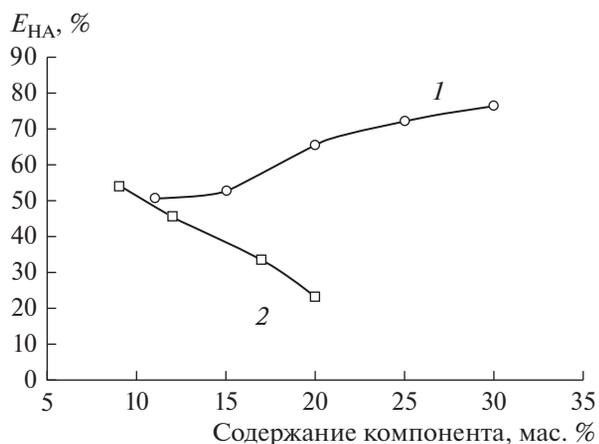
Экстрагенты	$D$	Литературный источник
Гексан	0.04	[48]
Гексан–10% гексано́л	0.09	[48]
Толуол	0.05	[48]
<i>n</i> -октано́л	0.32	[23]
<i>n</i> -пентано́л	0.40	[23]
Диэтиловый эфир	0.10	[23]
Метилизобутилкетон	0.14	[23]
ТБФ	~1	[49]
Aliquat 336	1.65	[50]
50% Alamine 336/2-октано́л	2.35	[50]
40% Alamine 336/метилизобутилкетон	4.24	[51]
ПЭГ 1500 (15 мас. %)–Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (9 мас. %)–H <sub>2</sub> O	1.20	Настоящее исследование



**Рис. 2.** Изотерма экстракции молочной кислоты в системе ПЭГ 1500–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O при T = 25°C, V<sub>пол. ф.</sub>/V<sub>сол. ф.</sub> = 1.



**Рис. 3.** Зависимость степени извлечения молочной кислоты от молекулярной массы полиэтиленгликоля при [HA]<sub>исх</sub> = 0.01 моль/л, T = 25°C.



**Рис. 4.** Зависимость степени извлечения молочной кислоты от содержания полимера (1) и сульфата натрия (2) в системе ПЭГ 1500–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O при [HA]<sub>исх</sub> = 0.01 моль/л, T = 25°C.

Аналогичная зависимость наблюдалась в работе [53] при экстракции фермента полифенолоксидазы в системе, состоящей из 14 мас. % ПЭГ и 14 мас. % фосфата калия.

Известно, что жидкие питательные среды для инкубирования молочнокислых бактерий и грибов содержат в своем составе разнообразные неорганические соли: фосфаты, сульфаты, ацетаты, цитраты и др. [54]. Варьирование концентрации как соли, так и полимера в двухфазной водной системе может влиять на экстракцию органических соединений [55]. Таким образом, изучено влияние состава системы на межфазное распределение молочной кислоты. Были проведены исследования с постоянным содержанием ПЭГ 1500 (15 мас. %) при варьировании содержания неорганической соли в системе, и наоборот, варьировали содержание полимера при постоянном содержании Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9 мас. %). Из рис. 4 видно, что степень извлечения молочной кислоты возрастает при увеличении содержания ПЭГ и уменьшении содержания сульфата натрия в системе.

Разработка новых химико-технологических решений для задач извлечения органических кислот из ферментационных растворов и их практическая реализация невозможны без предварительного установления закономерностей процесса экстракции. Полученные нами зависимости позволяют оценить эффективность применения предложенной экстракционной системы на основе ПЭГ 1500 для извлечения молочной кислоты из водных сред. В ходе настоящей работы проведены эксперименты по извлечению молочной кислоты из реального раствора ферментации с использованием системы ПЭГ 1500 (15 мас. %)–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9 мас. %)–H<sub>2</sub>O. Подтверждено, что экстракционная система на основе водорастворимого полимера эффективна для решения поставленной задачи выделения кислоты, к тому же, проведенная оценка жизнеспособности микроорганизмов показала возможность их дальнейшего использования. Для разработки полной принципиальной технологической схемы экстракции молочной кислоты из растворов молочнокислого брожения необходимы дальнейшие исследования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена экологически безопасная экстракционная система на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия для извлечения молочной кислоты из водного раствора; получены количественные характеристики экстракции. Установлена возможность эффективного извлечения молочной кислоты в широком диапазоне составов. Полученные данные иллюстрируют возможность успешного использования двухфазных водных систем в качестве конкурентной аль-

тернативы существующим решениям в задачах извлечения молочной кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>D</i>	коэффициент распределения
<i>E</i>	степень извлечения, %
<i>T</i>	температура, °C

### ИНДЕКСЫ

исх	исходное значение
пол. ф.	полимерная фаза
сол. ф.	солевая фаза

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mäki-Arvela P., Simakova I.L., Salmi T., Murzin D.Y.* Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities // *Chem. Rev.* 2013. V. 114. № 3. P. 1909.
2. *Ahmad A., Banat F., Taher H.* A review on the lactic acid fermentation from low-cost renewable materials: Recent developments and challenges // *Environ. Technol. Innovation.* 2020. V. 20. Article 101138.
3. *Wang Y., Tashiro Y., Sonomoto K.* Fermentative production of lactic acid from renewable materials: Recent achievements, prospects, and limits // *J. Biosci. Bioeng.* 2015. V. 119. № 1. P. 10.
4. *Eş I., Mousavi Khaneghah A., Barba F.J., Saraiva J.A., Sant'Ana A.S., Hashemi S.M.B.* Recent advancements in lactic acid production – a review // *Food Res. Int.* 2018. V. 107. P. 763.
5. *Northrop J.H., Ashe L.H., Morgan R.R.* A fermentation process for the production of acetone and ethyl alcohol // *Ind. Eng. Chem.* 1919. V. 11. № 8. P. 723.
6. *Abdel-Rahman M.A., Tashiro Y., Sonomoto K.* Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes // *Biotechnol. Adv.* 2013. V. 31. № 6. P. 877.
7. *Papagianni M.* Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: Biochemical aspects, membrane transport and modeling // *Biotechnol. Adv.* 2007. V. 25. № 3. P. 244.
8. *Wasewar K.L., Yawalkar A.A., Mouljin J.A., Pangarkar V.G.* Fermentation of glucose to lactic acid coupled with reactive extraction: a review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. № 19. P. 5969.
9. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering / Eds. Wong J., Tyagi R., Pandey A. Amsterdam: Elsevier, 2017.
10. *Kim J.Y., Kim Y.J., Hong W.H., Wozny G.* Recovery process of lactic acid using two distillation columns // *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2000. V. 5. P. 196.
11. *Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A., Belova V.V., Kostanyan A.E., Khol'kin A.I.* Extraction of lactic acid from technological (concentrated) solutions // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. P. 782.
12. *Gössi A., Burgener F., Kohler D., Urso A., Kolvenbach B.A., Riedl W., Schuur B.* In-situ recovery of carboxylic acids from fermentation broths through membrane supported reactive extraction using membrane modules with improved stability // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 241. Article 116694.
13. *Arcanjo M.R.A., Fernandes F.A.N., Silva I.J.* Separation of lactic acid produced by hydrothermal conversion of glycerol using ion-exchange chromatography // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2015. V. 33. № 2. P. 139.
14. *Li Y., Shahbazi A., Williams K., Wan X.* Separate and concentrate lactic acid using combination of nanofiltration and reverse osmosis membranes // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2008. V. 147. P. 1.
15. *Evangelista R.L., Nikolov Z.L.* Recovery and purification of lactic acid from fermentation broth by adsorption // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1996. V. 57. P. 471.
16. *Hábová V., Melzoch K., Rychtera M., Sekavová B.* Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth // *Desalination.* 2004. V. 162. P. 361.
17. *Yan L., Sun Y.-Q., Xiu Z.-L.* Sugaring-out extraction coupled with fermentation of lactic acid // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 161. P. 152.
18. *Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A., Belova V.V., Khol'kin A.I.* Extraction of monocarboxylic acids with binary extracting agents based on amines and quaternary ammonium bases // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. P. 739.
19. *Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A., Belova V.V., Khol'kin A.I.* Extraction of monocarboxylic acids by triethylmethylammonium di(2-ethylhexyl)phosphate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. V. 46. P. 413.
20. *Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Extraction of carboxylic acids with neutral extractants // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. P. 786.
21. *Tamada J.A., Kertes A.S., King C.J.* Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990. V. 29. P. 1319.
22. *Juang R.-S., Huang R.-H.* Equilibrium studies on reactive extraction of lactic acid with an amine extractant // *Chem. Eng. J.* 1997. V. 65. P. 47.
23. *Djas M., Henczka M.* Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 201. P. 106.
24. *Lan K., Xu S., Li J., Hu C.* Recovery of lactic acid from corn stover hemicellulose-derived liquor // *ACS Omega.* 2019. V. 4. № 6. P. 10571.
25. *Martak J., Sabolova E., Schlosser S., Rosenberg M., Kristofikova L.* Toxicity of organic solvents used in situ in fermentation of lactic acid by *Rhizopus arrhizus* // *Biotechnol. Tech.* 1997. V. 11. P. 71.
26. *Meng K., Zhang G., Ding C., Zhang T., Yan H., Zhang D., Fang T., Liu M., You Z., Yang C., Shen J., Jin X.* Recent advances on purification of lactic acid // *Chem. Rec.* 2020. V. 20. P. 1.

27. *Tong Y., Hirata M., Takanashi H., Hano T., Matsumoto M., Miura S.* Solvent screening for production of lactic acid by extractive fermentation // *Sep. Purif. Technol.* 1998. V. 33. № 10. P. 1439.
28. *Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Data on the extraction of benzoic, salicylic and sulfosalicylic acids from dilute solutions using PEG-based aqueous two-phase systems // *Data Brief.* 2020. V. 28. Article 105033.
29. *Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O., Voshkin A.A., Timoshenko A.V.* Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. V. 64. № 3. P. 1250.
30. *Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Interphase distribution of caffeine and coumarin in extraction systems with polyethylene glycol and sodium sulfate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 6. P. 996.
31. *Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Extraction of monocarboxylic acids from diluted solutions with polyethylene glycol // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 5. P. 871.
32. *Wu X., Li G., Yang H., Zhou H.* Study on extraction and separation of butyric acid from clostridium tyrobutyricum fermentation broth in PEG/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous two-phase system // *Fluid Phase Equilib.* 2015. V. 403. P. 36.
33. *Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O., Voshkin A.A., Timoshenko A.V.* Liquid–liquid equilibrium in an extraction system based on polyvinylpyrrolidone-3500 and sodium nitrate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 2. P. 159.
34. *Aydoğan Ö., Bayraktar E., Mehmetoğlu Ü.* Aqueous two-phase extraction of lactic acid: optimization by response surface methodology // *Sep. Sci. Technol.* 2011. V. 46. № 7. P. 1164.
35. *Li Z., Yan L., Zhou J., Wang X., Sun Y., Xiu Z.-L.* Two-step salting-out extraction of 1,3-propanediol, butyric acid and acetic acid from fermentation broths // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 209. P. 246.
36. *Xu S., Lan K., Li J., He T., Hu C.* Separation of lactic acid from synthetic solutions and the mixture directly derived from corn stover by aqueous two-phase extraction // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 204. P. 281.
37. *Li Y., Dai J.-Y., Xiu Z.-L.* Salting-out extraction of acetoin from fermentation broths using hydroxylammonium ionic liquids as extractants // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 240. Article 116584.
38. *Dai J., Wang H., Li Y., Xiu Z.-L.* Imidazolium ionic liquids-based salting-out extraction of 2,3-butanediol from fermentation broths // *Process Biochem.* 2018. V. 71. P. 175.
39. *Rosa P.A.J., Ferreira I.F., Azevedo A.M., Aires-Barros M.R.* Aqueous two-phase systems: A viable platform in the manufacturing of biopharmaceuticals // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. № 16. P. 2296.
40. *Panas P., Lopes C., Cerri M.O., Ventura S.P.M., Santos-Ebinuma V.C., Pereira J.F.B.* Purification of clavulanic acid produced by *Streptomyces clavuligerus* via submerged fermentation using polyethylene glycol/cholinium chloride aqueous two-phase systems // *Fluid Phase Equilib.* 2017. V. 450. P. 42.
41. *Mastiani, M., Firoozi, N., Petrozzi, N., Seo S., Kim M.* Polymer-salt aqueous two-phase system (ATPS) micro-droplets for cell encapsulation // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. Article 15561.
42. *Badhwar P., Kumar P., Dubey K.K.* Extractive Fermentation for process integration and amplified pullulan production by *A. pullulans* in aqueous two-phase systems // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. Article 32.
43. *Yankov D., Molinier J., Albet J., Malmay G., Kyuchoukov G.* Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-*n*-octylamine dissolved in decanol and dodecane // *Biochem. Eng. J.* 2004. V. 21. № 1. P. 63.
44. *Kyuchoukov G., Yankov D., Albet J., Molinier J.* Mechanism of lactic acid extraction with quaternary ammonium chloride (Aliquat 336) // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 15. P. 5733.
45. *Pérez A.D., Gómez V.M., Rodríguez-Barona S., Fontalvo J.* Liquid–liquid equilibrium and molecular toxicity of active and inert diluents of the organic mixture tri-*n*-octylamine/dodecanol/dodecane as a potential liquid membrane for lactic acid removal // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. V. 64. № 7. P. 3028.
46. *Phong W.N., Show P.L., Chow Y.H., Ling T.C.* Recovery of biotechnological products using aqueous two-phase systems // *J. Biosci. Bioeng.* 2018. V. 126. № 3. P. 273.
47. *Asenjo J.A., Andrews B.A.* Aqueous two-phase systems for protein separation: Phase separation and applications // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1238. P. 1.
48. *Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A., Belova V.V., Khol'kin A.I.* Extraction of monocarboxylic acids with binary extracting agents based on amines and quaternary ammonium bases // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. № 5. P. 739.
49. *Marinova M., Kyuchoukov G., Albet J., Molinier J., Malmay G.* Separation of tartaric and lactic acids by means of solvent extraction // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 37. № 3. P. 199.
50. *Yang S.T., White S.A., Hsu S.T.* Extraction of carboxylic acids with tertiary and quaternary amines: effect of pH // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. V. 30. № 6. P. 1335.
51. *Wasewar K.L., Pangarkar V.G., Heesink A.B.M., Versteeg G.F.* Intensification of enzymatic conversion of glucose to lactic acid by reactive extraction // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. № 15. P. 3385.
52. *Pereira J.F.B., Santos V.C., Johansson H.-O., Teixeira J.A.C., Pessoa A.* A stable liquid–liquid extraction system for clavulanic acid using polymer-based aqueous two-phase systems // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 98. P. 441.
53. *Niphadkar S.S., Vetal M.D., Rathod V.K.* Purification and characterization of polyphenol oxidase from waste potato peel by aqueous two-phase extraction // *Prep. Biochem. Biotechnol.* 2015. V. 45. № 7. P. 632.
54. *Chen P.-T., Hong Z.-S., Cheng C.-L., Ng I.-S., Lo Y.-C., Nagarajan D., Chang J.-S.* Exploring fermentation strategies for enhanced lactic acid production with polyvinyl alcohol-Immobilized *Lactobacillus plantarum* 23 using microalgae as feedstock // *Bioresour. Technol.* 2020. V. 308. Article 123266.
55. *Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Shkinev V.M.* Interphase distribution of aromatic acids in the polyethylene glycol–sodium sulfate–water system // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. P. 890.

УДК 661.632.722:666.189.3

## СИНТЕЗ И ВСПЕНИВАНИЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКЛОМАТРИЦ ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ МИКРОУДОБРЕНИЙ

© 2021 г. Б. М. Гольцман<sup>а</sup>, \*, Е. А. Яценко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,  
Новочеркасск, Россия

\*e-mail: boriuspost@gmail.com

Поступила в редакцию 18.05.2020 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Рассмотрена возможность вспенивания фосфатных стекломатриц для синтеза комплексных микроудобрений пролонгированного действия. Изучена область стеклообразования в системе  $K_2O$ – $CaO$ – $P_2O_5$ , выбран оптимальный состав исходного стекла. Проведено вспенивание исходных смесей по одностадийной и двухстадийной технологии, изучена их внутренняя структура, фазовый состав и стойкость к воздействию воды. Установлено, что вспенивание по двухстадийной технологии позволяет получить материал со стабильной структурой и свойствами, что важно при использовании в качестве удобрений пролонгированного действия.

*Ключевые слова:* фосфатное удобрение, пролонгированное действие, фосфатное стекло, пеностекло, вспенивание

DOI: 10.31857/S0040357121010073

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных причин слабого роста российского сельского хозяйства является очень низкий уровень потребления удобрений. При этом для получения высококачественных урожаев необходимо использовать не только основные элементы минерального питания растений, но и пополнять запасы микроэлементов в почве с помощью микроудобрений – особой группы удобрений, в которых, наряду с прочими компонентами, имеются необходимые растениям микроэлементы. У существующих на данный момент микроудобрений есть ряд существенных недостатков, мешающих их масштабному использованию. Минеральные микроудобрения [1, 2] малорастворимы, вызывают засаливание почв и т.д., тогда как хелатные микроудобрения [3, 4] требуют дополнительной корневой подкормки, а также регулярного внесения (2–4 раза за вегетационный период) при определенных погодных условиях.

Новым и малоизученным видом микроудобрений являются комплексные микроудобрения на основе фосфатных стекол. Стеклообразные фосфаты из-за низкой химической устойчивости характеризуются высокой биохимической активностью, что позволяет крайне эффективно использовать их в качестве удобрений. Кроме того, стеклянные удобрения не выветриваются, медленно растворяются в почве и обеспечивают пи-

тание растений в течение 3–5 лет. Важной особенностью стекловидной фазы здесь является возможность ее модифицирования одним или несколькими элементами [5, 6]. При взаимодействии с водой и компонентами почвы происходит удаление оксидов микроэлементов. Остающийся после удаления фосфор-кислородный каркас разрушается с образованием растворимых в воде гидратов оксидов фосфора, также потребляемых растениями. Однако существенным недостатком таких порошкообразных удобрений является их вымывание грунтовыми водами, что снижает эффективность их использования.

Данная проблема может быть решена путем синтеза мелкопористых стеклогранул, причем за счет развитой пористой поверхности стекла будет увеличиваться площадь взаимодействия с водой и достигаться больший эффект. Кроме того, за счет пористой структуры удобрения повысится равномерность насыщения почвы микроэлементами во времени, что позволит получать удобрения с заданным сроком действия. Также использование крупных (3–5 мм) высокопористых гранул вместо традиционных порошковых удобрений позволит обеспечить стабильный уровень залегания в почве без вымывания. Таким образом, целью данной работы была разработка технологии синтеза и вспенивания фосфатных стекломатриц для получения комплексных микроудобрений.

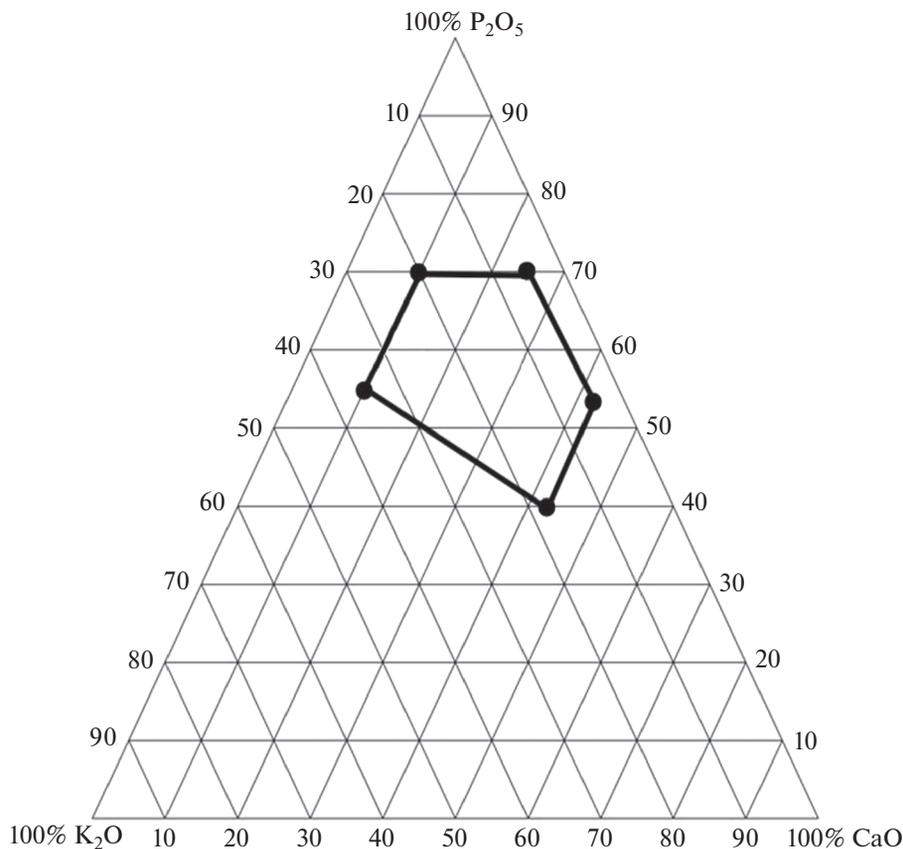


Рис. 1. Область стеклообразования в системе  $K_2O-CaO-P_2O_5$ .

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Разработка фосфатных стеклоудобрений, а также способов их модификации различными микроэлементами является одним из современных направлений, развивающихся как на территории Российской Федерации, так и на мировом уровне. В области биоразлагаемых стеклоудобрений работают коллективы исследователей из Сербии, Польши, Индии, Южной Кореи и др. [5–10]. На территории РФ разработкой стеклоудобрений пролонгированного действия наиболее активно занимается научная школа под руководством Г.О. Карапетяна [11, 12]. Более того, в России существует промышленное производство фосфатных стеклоудобрений [13], что подтверждает их экономическую эффективность.

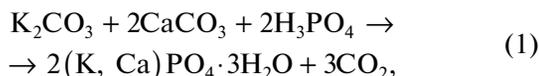
Методологической основой всех описанных исследований является синтез удобрений по традиционной стекольной технологии, включающей смешение шихт, их варку, выработку стекла и его измельчение с получением конечного продукта — порошкообразных стеклянных удобрений. Однако существенным недостатком таких удобрений являются изменения в кинетике пролонгированного действия, обусловленные замедлением разрушения стеклянных гранул с течением времени

за счет формирования на их поверхности низко-реакционного слоя гидроксидов, образовавшегося при контакте с водой. Это ведет к снижению эффективности удобрения и необходимости досрочного введения новых порций. Кроме того, как указывалось выше, удобрения в виде порошков вымываются грунтовыми водами, что также снижает их эффективность.

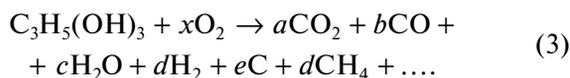
Для увеличения стабильности залегания удобрений в почве при сохранении большой поверхности контакта между удобрением и почвой, целесообразно применение высокопористых гранул с развитой поверхностью. По аналогии с пористыми силикатными материалами была рассмотрена применимость двух технологий синтеза пористых стекломатериалов — одностадийной (напрямую из шихты) и двухстадийной (варка промежуточного стекла и его дальнейшее вспенивание). В качестве исходной была выбрана трехкомпонентная система  $K_2O-CaO-P_2O_5$ , применяемая при синтезе различных видов биоактивных стекол [14–17]. На основании проведенных ранее исследований [14–19] была выбрана область стеклообразования, представленная на рис. 1.

Вспенивание по одностадийной технологии осуществлялось по так называемому гидратному

механизму за счет взаимодействия исходных компонентов шихты (мел, поташ, ортофосфорная кислота) по реакции (1) и последующей поризации размягченной фосфатной массы парами воды, что можно изобразить схемой (2):



Для вспенивания по двухстадийной технологии предварительно осуществлялась варка стекла из исходной шихты, его охлаждение, измельчение и вспенивание. Для вспенивания фосфатной массы был выбран порообразователь, применяемый на реальных производствах пеностекла – глицерин [20, 21]. При этом протекает каскад следующих реакций [22, 24]:



Основным преимуществом разработанной технологии является использование смеси порообразующих компонентов, позволяющих вести вспенивание в интервале температур от 250°C, что является превосходным показателем в сравнении с традиционными порообразователями, где температуры вспенивания составляют 700–900°C. Фактическая температура вспенивания будет равна температуре размягчения стекломассы, которая для легкоплавких фосфатных стекол составляет от 400°C. Кроме того, микропоры в межпоровых стенках в процессе взаимодействия с окружающей средой будут быстро разрушаться, открывая доступ к веществу внутренних слоев материала до разрушения всей межпоровой стенки и повышая равномерность насыщения почвы во времени.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для синтеза фосфатных стекломатриц были использованы реагенты марок “ХЧ”, “ЧДА”, а именно ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , карбонат кальция (мел)  $\text{CaCO}_3$ , карбонат калия (поташ)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Процесс подготовки шихты включал следующие стадии: расчет и отвешивание заданного количества компонентов, смешение компонентов в барабанной мельнице в течение 30 мин.

При одностадийной технологии из полученной шихты формовались полуфабрикаты-гранулы, которые подвергались термической обработке (вспениванию), описанной ниже. При двухстадийной

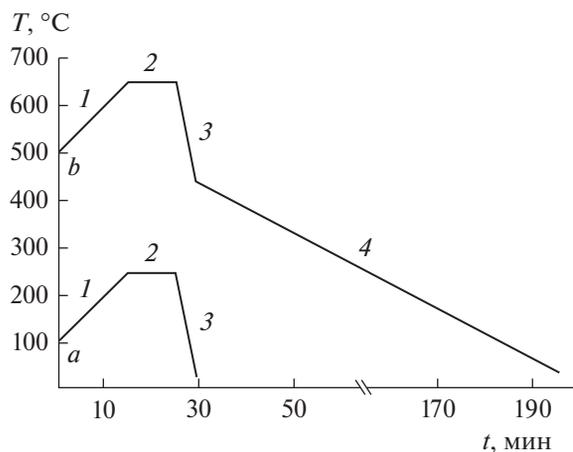


Рис. 2. Температурно-временной режим вспенивания: *a* – одностадийное вспенивание; *b* – двухстадийное вспенивание; 1 – нагрев; 2 – вспенивание; 3 – резкое охлаждение; 4 – отжиг.

технологии предварительная варка стекла осуществлялась по стекольной технологии и включала следующие стадии: загрузка шихты в шамотный тигель, установка тигля в электрическую муфельную печь при комнатной температуре, нагрев печи до заданной температуры варки со скоростью 5°C/мин, выдержка при температуре варки в течение 1 ч, сухая грануляция (выливание расплава стекла на металлическую гофру). Провар стекла определялся методом “проба на нить” путем опускания огнеупорного стержня из нержавеющей стали в стекломассу и последующего вытягивания нити. При полном проваре получаемая нить должна быть прозрачной, гладкой и не должна содержать гетерогенных включений.

Далее остывшее стекло размалывали до размера частиц менее 250 мкм (прохождение через стандартное сито № 60, что соответствует удельной поверхности 3000 см<sup>2</sup>/г), добавляли порообразующие и модифицирующие добавки, формовали полуфабрикаты-гранулы, которые подвергали термической обработке – вспениванию. В качестве порообразующей добавки применяли глицерин  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ , а в качестве модифицирующей добавки – техническую контактную серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вспенивание гранул осуществлялось согласно графику, представленному на рис. 2 [25, 26].

Отличия в режиме вспенивания по одностадийной и двухстадийной технологии заключались в следующем. При вспенивании по одностадийной технологии температура стадии 2 не превышала 300°C, вследствие чего необходимость в отжиге (стадия 4) отсутствовала. Также в зависимости от технологии температура загрузки образцов и температура стадии 2 варьировалась таким образом, чтобы обеспечить разницу между ними

**Таблица 1.** Исходные составы фосфатных стекломатриц

Оксид	Содержание оксида, мас. %, в составе №										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
K <sub>2</sub> O	18	6	10	18	20	25	35	15	25	25	20
CaO	42	41	30	32	20	22	10	15	15	10	10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40	53	60	50	60	53	55	70	60	65	70

150°C и обеспечение температурой вспенивания вязкости в диапазоне 10<sup>6</sup>–10<sup>4</sup> Па с.

После извлечения гранул из печи они подвергались исследованию внутренней структуры с использованием оптического микроскопа Bresser Duolux 20x-1280x. Определение кажущейся плотности образцов проводили согласно ГОСТ 9758-2012. Определение химической стойкости к воде проводили согласно методике ВНИИС, основанной на определении количества (мл) 0.01 н. раствора HCl, использованного на титрование 50 мл H<sub>2</sub>O, воздействовавшей на 2 г стекла за 1 ч при 100°C [27, с. 321]. Каждая приведенная величина является средним значением пяти параллельных измерений.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли с помощью порошкового рентгенофазового анализа. Образцы измельчали и исследовали с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра ARL (Thermo Fisher Scientific). Интерпретация данных проводилась с использованием базы данных ICDD (Международный центр дифракционных данных).

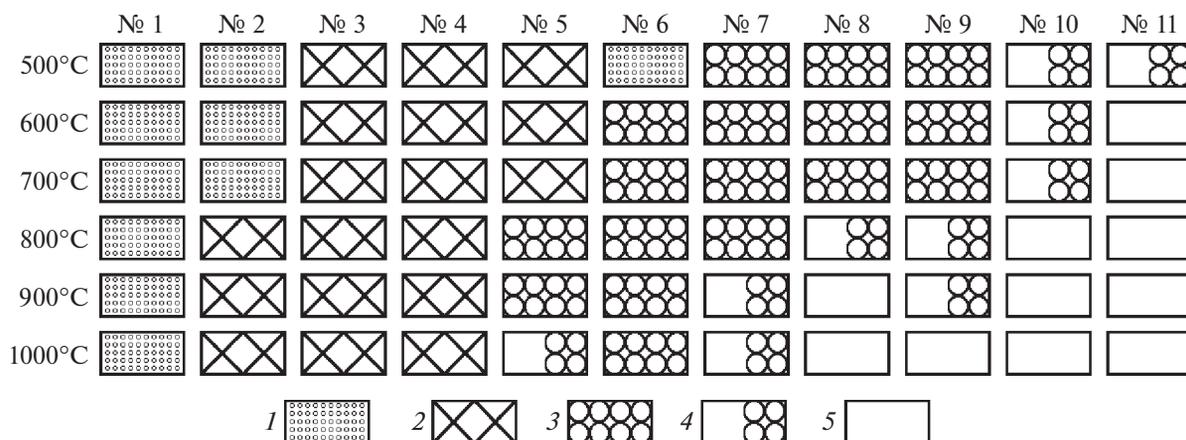
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

На основе выделенной области стеклования (рис. 1) был разработан ряд составов, представ-

ленный в табл. 1. Лимитирующим фактором в целях повышения энергоэффективности технологии была выбрана температура варки, которая должна быть ниже 1000°C. Результаты обжига разработанных составов при данной температуре также представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Из таблицы и рисунка видно, что основное влияние на плавкостные свойства стекла оказывают оксиды кальция и фосфора. Так, при соотношении P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : CaO < 1.5 отсутствует даже спекание шихты. При смещении соотношения в сторону P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> процессы спекания и плавления интенсифицируются. При соотношении P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : CaO > 3 наблюдается появление расплава, а при соотношении P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : CaO > 6 полное расплавление шихты обеспечивается уже при температуре ниже 800°C. Оксид калия снижает температуру плавления шихты.

Важным является тот факт, что в процессе термической обработки по достижении определенной вязкости шихта всех составов начинала вспениваться. Это подтверждает возможность формирования пористых материалов по одностадийной технологии. Оптимальным среди исследованных составов был выбран состав № 9, на основе которого и проводились дальнейшие исследования. Данный состав, с одной стороны, обладает широким диапазоном стабильности пены при обработке шихты, а с другой стороны, имеет достаточно



**Рис. 3.** Динамика плавления фосфатных шихт: 1 – неспеченный порошок; 2 – спек; 3 – пена; 4 – начало плавления; 5 – расплав.

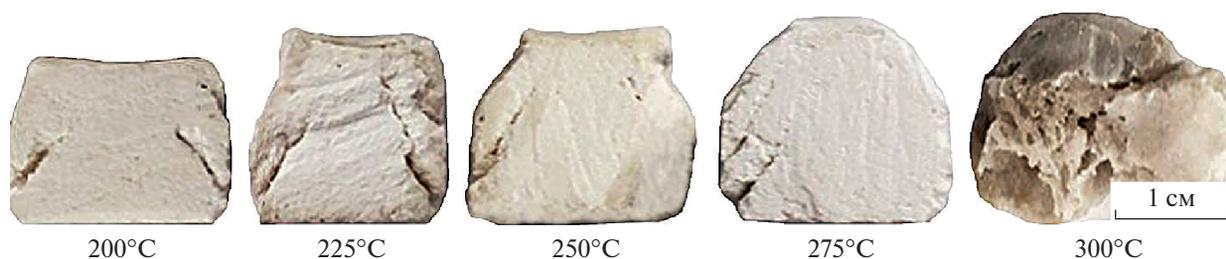


Рис. 4. Внутренняя структура образцов, синтезированных по одностадийной технологии.

низкую температуру варки, что обеспечивает повышение энергоэффективности технологии в случае двухстадийного вспенивания.

Была исследована возможность синтеза пористых стекломатриц по одностадийной технологии напрямую из шихты состава № 9. Анализ изменения вязкостных свойств позволил установить интервал размягчения шихты, составивший 200–300°C. Выше данной температуры вязкость стекломассы слишком низка, и пена оседает под собственным весом. Была проведена термическая обработка шихты состава № 9 в данном температурном интервале согласно рис. 2 и исследована плотность и внутренняя структура полученных образцов, представленная на рис. 4.

При различных температурах вспенивания плотность материала составляла: 200°C – 1310 кг/м<sup>3</sup>; 225°C – 1270 кг/м<sup>3</sup>; 250°C – 1260 кг/м<sup>3</sup>; 275°C – 1210 кг/м<sup>3</sup>; 300°C – 520 кг/м<sup>3</sup>. Таким образом, плотность материала меняется нелинейно, уменьшаясь за 25°C более чем в 2 раза. Дальнейшее увеличение температуры на 25°C ведет к полному оседанию образца, вследствие чего структуру образцов при температуре выше 300°C изучить практически невозможно. Диагональные трещины на внешней части образцов обусловлены неравномерным распределением давления прессования, что предъявляет особые требования к формованию гранул.

Анализируя изменения внутренней структуры материала, можно обозначить основные этапы формирования пор. При температуре 200°C в материале начинаются процессы твердофазового спекания, завершающиеся при 225°C. При этом возрастает плотность и прочность материала, что усложняет его механическую обработку. При этой

же температуре начинается жидкофазовое спекание, что ведет к началу деформации образца. Процессы жидкофазового спекания интенсифицируются с дальнейшим ростом температуры, вязкость материала при этом продолжает снижаться. При температуре 275°C вязкость достигает значений, позволяющих заключенным внутри материала водяным парам образовывать зародыши пор, из которых при дальнейшем повышении температуры образуются макропоры. Формирование макропор обеспечивается двумя процессами: увеличение объема отдельных пор, что обусловлено ростом давления паров внутри пор, и коалесценция отдельных пор. Как видно из рисунка, пористая структура крайне неоднородна, размер пор колеблется от 120 до 700 мкм. Подобный тип структуры характерен для пористых материалов, полученных по гидратному механизму, и объясняется высоким сродством порообразователя к стекломассе [23, 28].

Была исследована возможность синтеза пористых стекломатриц по двухстадийной технологии с предварительной варкой стекла. Для этого шихта состава 10 подвергалась варке и выработке согласно описанному выше режиму, после чего на основе полученного стеклопорошка формировались гранулы, содержащие порообразующие и модифицирующие добавки в различных соотношениях, представленных в табл. 2. Синтез полученных образцов проводился согласно рис. 2, плотность синтезированных составов представлена в табл. 2, а их структура – на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что введение порообразующей добавки (глицерина) в состав шихты не приводит к вспениванию массы. Более того, цвет исходного бесцветного (белого) стекла меняется на

Таблица 2. Шихтовые составы и плотность образцов, синтезированных по двухстадийной технологии

№	Содержание компонента, мас. %			Плотность образцов, кг/м <sup>3</sup> , при T, °C			
	стекло	глицерин	серная кислота	550	600	650	700
9.1	95.0	5.0	–	1221	1205	1244	1315
9.2	95.0	4.5	0.5	831	756	714	384
9.3	95.0	4.0	1.0	425	312	225	253

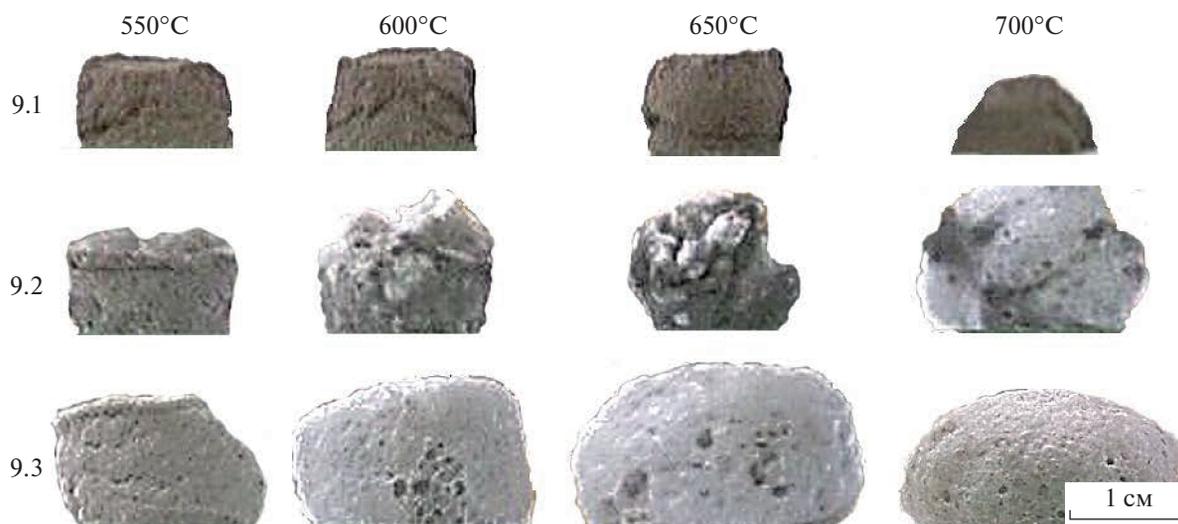


Рис. 5. Результаты термической обработки образцов, синтезированных по двухстадийной технологии.

коричнево-черный. Это объясняется термическим разложением глицерина по реакции (3), в результате которой остатки разложения оседают в виде тонкодисперсной сажи, меняя цвет образца. Введение 0.5 мас. % серной кислоты существенно изменяет процессы, протекающие в стекле. При повышении температуры до 600°C в образце появляются белые вспененные участки, что можно объяснить взаимодействием глицерина и серной кислоты.

Газообразование при использовании глицерина происходит за счет его испарения, а также за счет окислительно-восстановительной реакции между углеродным остатком и сульфат-ионами (обычно содержащимися в стекле) по реакции (4). При этом углерод окисляется до CO и CO<sub>2</sub>, а сульфат-ионы восстанавливаются до сульфидов. Поскольку углерод большей частью окисляется, то он практически не окрашивает стекломассу, и она остается белого цвета. В случае недостатка сульфатной серы (состав 9.2) в результате окислительно-восстановительной реакции углерод частично окисляется, и в таких зонах стекло представляет собой вспененную массу белого цвета. В остальной части образца вспенивание отсутствует, а цвет материала коричневый.

Из рис. 5 видно, что 0.5 мас. % серной кислоты (0.41 мас. % SO<sub>3</sub>) недостаточно для полного окисления углерода. В структуре образцов четко прослеживаются прореагировавшие и непрореагировавшие участки, отличающиеся по цвету и структуре. При повышении количества серной кислоты до 1 мас. % (0.82 мас. % SO<sub>3</sub>) в материале исчезают коричневые невспененные участки, что указывает на полное окисление углерода и равномерное вспенивание всего объема образца. Следует также отметить, что сульфат-ионы можно вводить в со-

став исходной шихты в виде, к примеру, сульфата натрия в количестве 1.5 мас. % (0.84 мас. % SO<sub>3</sub>). Это позволит упростить технологию смешения смеси и обеспечить равномерное распределение сульфат-ионов в стекломассе.

Поскольку порообразующие и модифицирующие добавки не оказывают влияния на вязкость стекла, то ее изменение в образцах всех трех составов происходит одинаково. В рассмотренном интервале температур 550–700°C стекло находится в вязкопластичном состоянии, вследствие чего материал способен изменять свою форму и размеры. При отсутствии порообразователя образец при нагревании уменьшается в размерах и, в дальнейшем, начинает оседать под собственным весом. При добавлении порообразователя вязкая масса раздувается газами от его разложения и существенно увеличивается в объеме. Однако по достижении температуры 700°C пена также начинает самопроизвольно оседать, поскольку вязкость массы достигла величины ниже 10<sup>4</sup> Па·с [29]. Для исследования внутренней структуры синтезированных образцов состава № 9.3 был проведен микроскопический анализ, представленный на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что с повышением температуры размер пор закономерно увеличивается с 70–400 мкм при 600°C до 1–3 мм при 750°C, что обусловлено описанными выше процессами уменьшения вязкости стекломассы и увеличением давления газов внутри пор. Кроме того, в структуре стекла видны темные вкрапления, представляющие собой частицы сажи, вплавленные в межпоровые перегородки. Эти вкрапления повышают стабильность пены, так как углерод обладает малым химическим сродством к стекломассе и выступает в качестве поверхностно-активного вещества [28]. По результатам изучения плотности

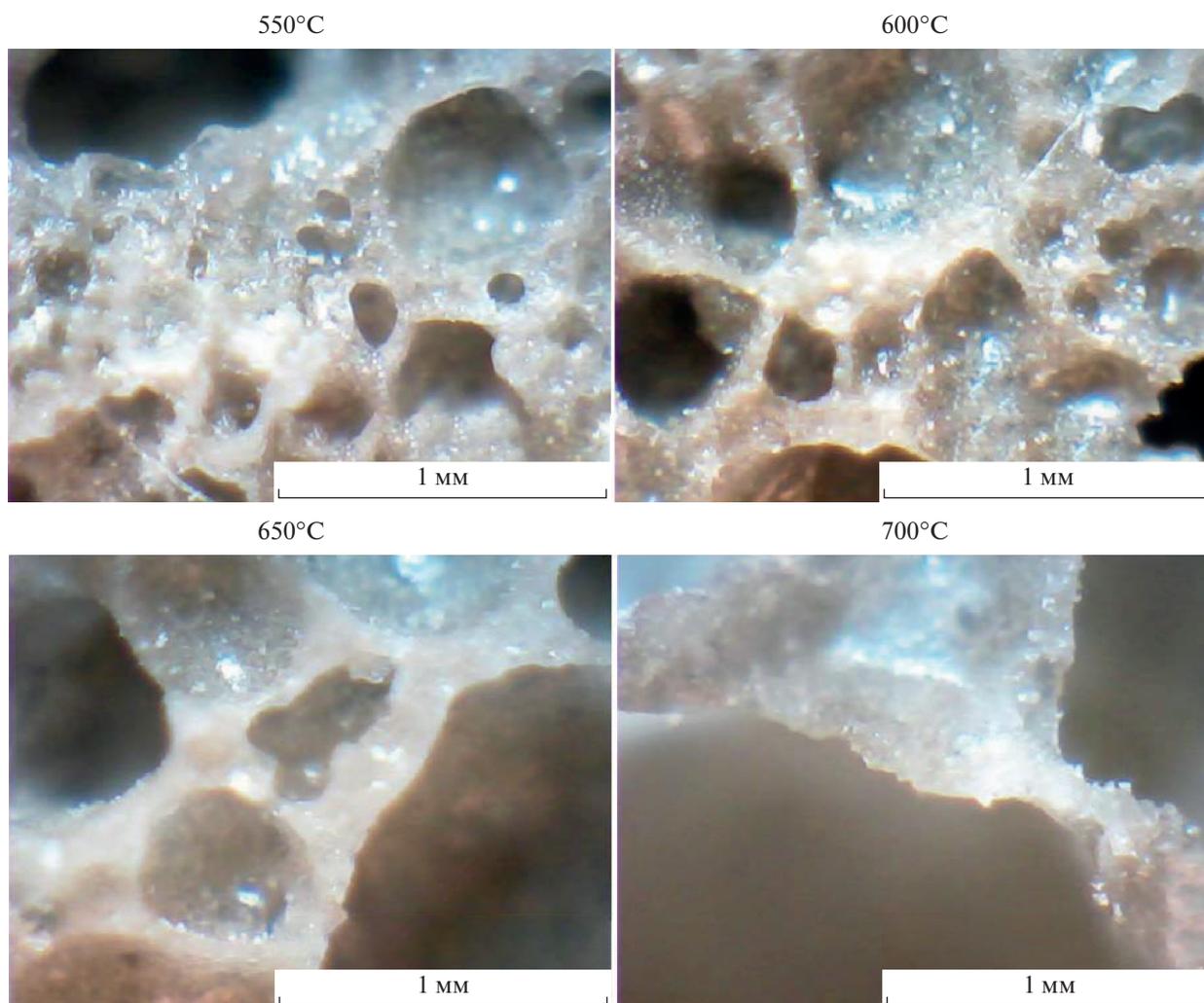


Рис. 6. Внутренняя структура образцов, синтезированных по двухстадийной технологии.

и структуры материалов оптимальной температурой вспенивания была выбрана температура 650°C, обеспечивающая максимальное вспенивание образцов без оседания пены.

С применением рентгенофазового анализа был исследован фазовый состав фосфатных стекломатриц, синтезированных по одностадийной и двухстадийной технологии. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 7.

Как видно из рентгенограммы, интенсивность пиков менее 800 ед., высокий фон и аморфное “гало” в области 20°–30° у обоих составов указывают на преобладание в них рентгеноаморфной стеклофазы, причем у стекломатрицы, полученной по двухстадийной технологии, “гало” выше, что ожидаемо указывает на большее количество стеклофазы. При этом фазовый состав материалов, синтезированных по одностадийной и двухстадийной технологии, существенно отличается. При одностадийном низкотемпературном вспени-

вании кристаллические фазы представлены гидрофосфатами калия и кальция. Это подтверждает гипотезу о вспенивании за счет удаления гидратной воды, а также указывает на ее неполное удаление.

Материал на основе предварительно сваренного стекла представлен кристаллическими фазами фосфата калия и двойного фосфата калия-кальция, причем в обоих случаях фосфаты представлены мета-формой. Это указывает на полное удаление молекул воды при термической обработке. Наличие значительного количества кристаллической фазы после вспенивания довольно необычно, так как исходное стекло было полностью прозрачным, при выработке обладало вязкостью, сопоставимой с вязкостью воды (исходя из динамики выработки), а тест “проба на нить” не выявил никаких гетерогенных включений. Вероятно, формирование кристаллической фазы обусловлено отличиями в изменении вязкости и кристаллизационной способности фосфатных стекол

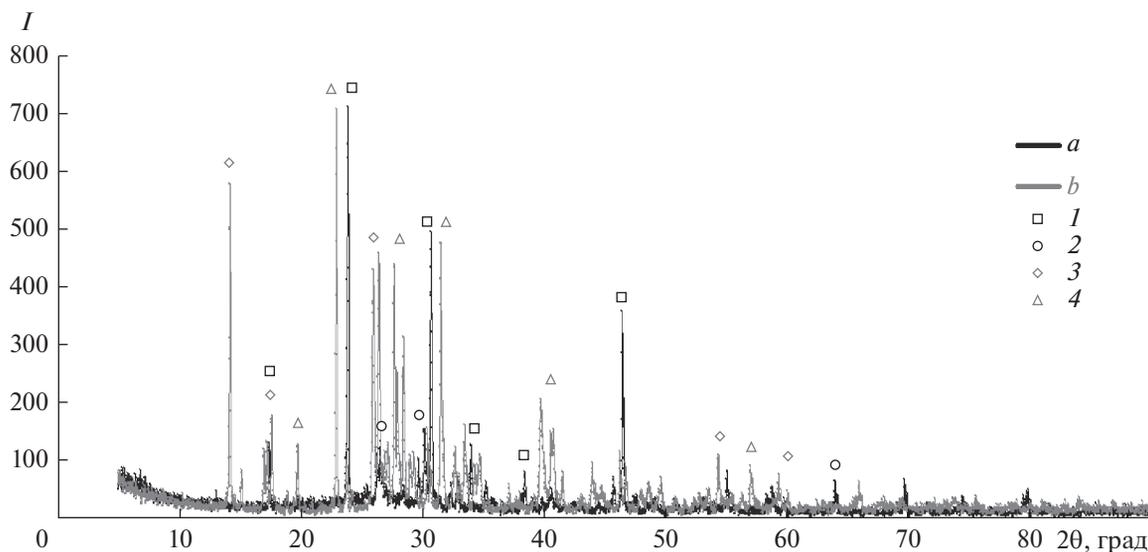


Рис. 7. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов: *a* – одностадийное вспенивание; *b* – двухстадийное вспенивание; 1 – арчерит  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ; 2 – монетит  $\text{CaHPO}_4$ ; 3 –  $\text{KPO}_3$ ; 4 –  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$ .

в сравнении с силикатными. Следовательно, необходимо более тщательно исследовать взаимозависимости скорости образования центров кристаллизации, линейной скорости роста кристаллов и вязкости, а также доработать температурно-временные режимы вспенивания, что будет являться целью дальнейших исследований.

Далее была исследована химическая стойкость разработанных материалов к воздействию воды, результаты определения представлены в табл. 3. Показатель количества раствора  $\text{HCl}$ , пошедшего на титрование, указывает на количество  $\text{K}_2\text{O}$ , перешедшего из материала в воду, что, в свою очередь, характеризует скорость выделения нутриентов в почву при внесении удобрения.

Из табл. 3 видно, что оба вида фосфатных стекломатриц обладают крайне низкой стойкостью к воде и принадлежат к V гидролитическому классу (неудовлетворительные стекла), причем количество перешедшего в раствор  $\text{K}_2\text{O}$  многократно превышает нижний предел класса. При этом стойкость материала, синтезированного по одностадийной технологии, в 2.5 раза ниже, чем для стекла, вспененного по двухстадийной технологии. Это, вероятно, объясняется наличием во вспененной шихте фосфатов калия, не вошедших в структуру стекла и потому легко переходящих в раствор.

Это может оказывать негативный эффект на свойства получаемых удобрений, поскольку полноту реакции структурообразования в таких шихтах контролировать достаточно проблематично.

Вклад проделанной работы в достижение поставленной цели, а именно в разработку технологии синтеза и вспенивания фосфатных стекломатриц для получения комплексных микроудобрений, заключается в установлении оптимальной области вспенивания исходных шихт, определении наиболее легкоплавкого состава шихты, исследовании особенностей вспенивания фосфатных стекломатриц по одностадийной и двухстадийной технологии, определении их структуры, фазового состава и химической стойкости, а также выработке рекомендаций для получения высокопористых фосфатных стекломатриц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фосфатные стеклоудобрения являются новым перспективным типом удобрений пролонгированного действия. В данной работе рассмотрена возможность увеличения стабильности действия удобрения путем синтеза пористых фосфатных стекломатриц по одностадийной (напрямую из шихты) и двухстадийной (вспенивание предвари-

Таблица 3. Результаты определения стойкости материалов к воде

Способ синтеза	Количество раствора $\text{HCl}$ на титрование, мл	Гидролитический класс
Одностадийное вспенивание	61.8	V (неудовлетворительное стекло, более 6.5 мл)
Двухстадийное вспенивание	24.8	V (неудовлетворительное стекло, более 6.5 мл)

тельно сваренного стекла) технологии. На основе трехкомпонентной системы  $K_2O-CaO-P_2O_5$  была выбрана область стеклообразования, разработаны исходные составы и проведена их термическая обработка. На основе полученных результатов выбран оптимальный состав шихты, пригодный для вспенивания согласно обеим технологиям.

Результаты синтеза по одностадийной технологии показали, что вспенивание шихты происходит весьма интенсивно, уменьшаясь за  $25^\circ C$  более чем в 2 раза, а дальнейшее увеличение температуры на  $25^\circ C$  ведет к полному оседанию образца. При этом пористая структура крайне неоднородна, размер пор колеблется в пределах 120–700 мкм. Подобный тип структуры объясняется высоким сродством порообразователя к стекломассе.

Вспенивание по двухстадийной технологии включало предварительную варку стекла, составление шихты, состоящей из стекла и модифицирующих добавок, и ее вспенивание. Установлено, что введение порообразующей добавки в состав шихты не приводит к вспениванию массы, а цвет меняется на коричнево-черный, что объясняется оседанием остатков от термического разложения глицерина. Дополнительное введение модифицирующей добавки серной кислоты ведет к формированию белых вспененных участков за счет окислительно-восстановительной реакции между углеродным остатком и сульфат-ионами. При этом углерод окисляется до  $CO$  и  $CO_2$ , формируя порообразующие газы и потому не изменяя окраску стекла. Установлено, что для полного окисления порообразователя достаточно 1 мас. %  $H_2SO_4$ . Микроскопический анализ образцов показал, что с повышением температуры размер пор закономерно увеличивается с повышением температуры. Также в структуре стекла выявлены темные вкрапления, представляющие собой частицы сажи, вплавленные в межпоровые перегородки и повышающие стабильность пены.

С применением рентгенофазового анализа был исследован фазовый состав фосфатных стекломатриц, синтезированных по одностадийной и двухстадийной технологии. Выявлено, что у обоих составов преобладает рентгеноаморфная стеклофаза, на что указывает низкая интенсивность пиков, высокий фон и аморфное “гало” в области  $20^\circ-30^\circ$ . Фазовый состав материалов существенно отличается: при одностадийном низкотемпературном вспенивании кристаллические фазы представлены гидрофосфатами калия и кальция за счет неполного удаления гидратной воды, а материал на основе предварительно сваренного стекла представлен кристаллическими фазами фосфата калия и двойного фосфата калия-кальция, причем в мета-форме, что указывает на полное удаление молекул воды при термической обработке.

Результаты исследования химической стойкости разработанных материалов к воздействию воды показали, что оба вида фосфатных стекломатриц обладают крайне низкой стойкостью к воде и принадлежат к V гидролитическому классу (неудовлетворительные стекла). Стойкость материала, синтезированного по одностадийной технологии, в 2.5 раза ниже, чем для стекла, полученного по двухстадийной технологии, что объясняется наличием во вспененной шихте фосфатов калия, не вошедших в структуру стекла и потому легко переходящих в раствор.

Таким образом, на основании спектра проведенных исследований можно заключить, что более пригодной для синтеза фосфатных стекломатриц является двухстадийная технология, позволяющая получить стеклообразный материал с контролируемой скоростью выхода нутриентов и возможностью в широких пределах варьировать размер пор. Вклад проделанной работы в достижение цели исследования заключается в установлении склонности фосфатных шихт к вспениванию и плавлению, исследовании особенностей их вспенивания по одностадийной и двухстадийной технологии, определении структуры, состава и свойств полученных пористых материалов, а также выработке рекомендаций для получения высокопористых фосфатных стекломатриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00015).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$I$	безразмерная интенсивность
$T$	температура, $^\circ C$
$t$	время, мин

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sigurnjak I., Michels E., Crappé S.* Utilization of derivatives from nutrient recovery processes as alternatives for fossil-based mineral fertilizers in commercial greenhouse production of *Lactuca sativa L.* // *Sci. Hortic.* (Amsterdam, Neth.). 2016. V. 198. P. 267.
2. *Li X., Lei Z., Qu J. et al.* Synthesizing slow-release fertilizers via mechanochemical processing for potentially recycling the waste ferrous sulfate from titanium dioxide production // *J. Environ. Manage.* 2017. V. 186. Part 1. P. 120.
3. *İpek M., Aras S., Arkan Ş. et al.* Root plant growth promoting rhizobacteria inoculations increase ferric chelate reductase (FC-R) activity and Fe nutrition in pear under calcareous soil conditions // *Sci. Hortic.* (Amsterdam, Neth.). 2017. V. 219. P. 144.
4. *Ghasemi S., Khoshgofarmanesh A., Afyuni M., Hadadzadeh H.* Iron(II)-amino acid chelates alleviate salt-stress induced oxidative damages on tomato grown

- in nutrient solution culture // *Sci. Hortic.* (Amsterdam, Neth.). 2014. V. 165. P. 91.
5. *Nikolić J.D., Živanović V.D., Matijašević S.D. et al.* Crystallization and sintering behaviors of the polyphosphate glass doped with Zn and Mn // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. P. 585.
  6. *Wacławska I., Szumera M., Stoch P., Sitarz M.* Structural role of Fe in the soil active glasses // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2011. V. 79. P. 728.
  7. *Hazra G., Das T.* A Review on Controlled Release Advanced Glassy Fertilizer // *Global J. Sci. Front. Res., B: Chem.* 2014. V. 14. № 4. P. 33.
  8. *Szumera M., Wacławska I., Olejniczak Z.* Influence of  $B_2O_3$  on the structure and crystallization of soil active glasses // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 99. P. 879.
  9. *Lee H., Hwang S., Kang W.* Preparation of  $K_2O-CaO-P_2O_5$  eco-glass fertilizers and effect in crops // *Mater. Sci. Forum.* 2005. V. 486–487. P. 407.
  10. *Vujošević A., Matijašević S., Smiljanić S. et al.* Polyphosphate glass as fertilizer for plant seedlings // *Zast. Mater.* 2019. V. 60. № 1. P. 96.
  11. *Kosareva I.A., Tkachenko K.G., Karapetjan G.O. et al.* Comparative analysis of impact of the complex vitreous fertilizers with microelements on the microflora of sod-podzolic and peat soils // *J. Plant Nutr.* 2006. V. 29. № 5. P. 933.
  12. *Kogan V.E., Karapetyan K.G.* Theoretical Analysis of the Influence of Particle Size Distribution on the Kinetics of the Dissolution of Phosphorus-Containing Vitreous Fertilizers // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 5. P. 394.
  13. ООО “Вита-АВА” (2020) Удобрения АВА от производителя. <https://avamarket.com>. Дата обращения: 17.05.2020.
  14. *Vujošević A., Matijašević S., Smiljanić S. et al.* Polyphosphate glass as fertilizer for plant seedlings // *Zast. Mater.* 2019. V. 60. № 1. P. 96.
  15. *Tošić M.B., Nikolić J.D., Grujić S.R. et al.* Dissolution behavior of a polyphosphate glass into an aqueous solution under static leaching conditions // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 362. P. 185.
  16. *Petropavlovskii I.A., Pochitalkina I.A., Ryashko A.I.* Graphic Study of the Dihydrate–Hemihydrate Process for the Synthesis of Phosphoric Acid According to the Diagram of the  $CaO-P_2O_5-SO_3-H_2O$  System // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 3. P. 364. [*Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Ряшко А.И.* Графическое исследование дигидратно-полуидратного процесса получения фосфорной кислоты по диаграмме системы  $CaO-P_2O_5-SO_3-H_2O$  // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 3. С. 276.]
  17. *Zhang Y., Santos J.D.* Crystallization and microstructure analysis of calcium phosphate based glass ceramics for biomedical applications // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 272. P. 14.
  18. *Амосов А.В., Джураев Н.Д., Дуботовко О.Е. и др.* Стеклообразное гранулированное удобрение пролонгированного действия на основе фосфатного стекла. Пат. 1742276 РФ. 1992.
  19. *Докукина А.Ф., Карапетян Г.О., Карапетян К.Г. и др.* Комплексное стекляннное удобрение пролонгированного действия и способ его получения. Пат. 2206552 РФ. 2001.
  20. *Лазарев Е.В.* Способ получения пеностекла. Пат. 2701951 РФ. 2019.
  21. *Фефелов А.Б., Никулин М.Л.* Фракционный утеплитель из вспененного стекла для железнодорожного строительства. Пат. 2681157 РФ. 2019.
  22. *Демидович Б.К.* Пеностекло. Минск: Наука и техника, 1975.
  23. *Шилл Ф.* Пеностекло. М.: Стройиздат, 1965.
  24. *Yatsenko E.A., Gol'tsman B.M., Kosarev A.S. et al.* Synthesis of Foamed Glass Based on Slag and a Glycerol Pore-Forming Mixture // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 2. P. 152. [*Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Косарев А.С. и др.* Синтез пеностекла с использованием шлаков и глицериновой порообразующей смеси // *Физ. хим. стекла.* 2018. Т. 44. № 2. С. 199.]
  25. *Goltsman B.M., Yatsenko L.A., Goltsman N.S.* Production of foam glass materials from silicate raw materials by hydrate mechanism // *Solid State Phenom.* 2020. V. 299. P. 293.
  26. *Yatsenko E.A., Ryabova A.V., Goltsman B.M.* Development of fiber-glass composite coatings for protection of steel oil pipelines from internal and external corrosion // *Chern. Met.* 2019. № 12. P. 46. [*Яценко Е.А., Рябова А.В., Гольцман Б.М.* Разработка стеклокомпозиционных покрытий для защиты стальных нефтепроводов от внутренней и внешней коррозии // *Черн. мет.* 2019. № 12. С. 46.]
  27. Справочник химика. Т. 5. Л.: Химия, 1966.
  28. *Жабрев В.А., Чуппина С.В., Катенев Е.В.* Межфазные реакции силикатной матрицы с фосфатными составляющими при формировании пеностекла // *Изв. С.-Петербург. гос. технол. инст. (тех. унив.).* 2016. № 33. С. 8.
  29. *Sarkisov P.D., Vinokurov E.G., Gradova N.B., Babusenko E.S., Bondar' V.V.* Bioengineering of glass surface // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. № 1. P. 14. [*Саркисов П.Д., Винокуров Е.Г., Градова Н.Б., Бабусенко Е.С., Бондарь В.В.* Инженерная биотехнология поверхности стекла // *Теор. осн. хим. технол.* 2013. Т. 47. № 1. С. 18.]

УДК 66.091.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОСАДКА, ВЫПАДАЮЩЕГО ИЗ РАСТВОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЕЦ И ЛИМОННУЮ КИСЛОТУ

© 2021 г. К. В. Нефедова<sup>а, \*</sup>, В. Д. Журавлев<sup>а</sup>, Ш. М. Халиуллин<sup>а</sup>,  
А. П. Тютюнник<sup>а</sup>, Л. Ю. Булдакова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: nefedova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 26.08.2019 г.

После доработки 07.08.2020 г.

Принята к публикации 23.09.2020 г.

Катодные материалы литий-ионных аккумуляторов могут быть эффективно и быстро получены методом SCS (solution combustion synthesis) из нитратных растворов *d*-элементов и лития в присутствии органических комплексообразующих агентов, таких как глицин и лимонная кислота. Однако при хранении слабокислых азотнокислых растворов марганца, никеля, кобальта после внесения глицина и лимонной кислоты выпадает осадок розового цвета, нарушающий стехиометрию исходного раствора. Методами термического и рентгеноструктурного анализа, а также химического анализа на определение содержания углерода, показано, что осадок представляет собой цитрат марганца состава  $Mn(HC_6H_5O_7) \cdot H_2O$ . Установлено, что состав цитрата марганца не зависит от соотношения количества лимонной кислоты и нитратов металла в рабочем растворе.

**Ключевые слова:** цитратные комплексы, цитрат марганца, прекурсоры катодных материалов литий-ионных аккумуляторов, термические свойства

**DOI:** 10.31857/S0040357121010115

### ВВЕДЕНИЕ

Полидентатные цитраты обладают выдающейся способностью создавать новые кластерные топологии в силу своей координационной гибкости [1]. Существуют сотни видов цитратных комплексов металлов различного строения, в том числе содержащие в своем составе катион марганца [2–10]. Важнейшей ролью цитрат-иона является создание растворимых и устойчивых в растворах хелатных соединений с ионами поливалентных металлов, что повышает их биодоступность и последующее поглощение биологическими тканями. Такие ионы включают железо, кальций, магний, цинк, никель и марганец. Марганец идентифицирован как ключевой ион металла, участвующий в активных центрах основных металлоферментов, связанных с физиологическими защитными метаболическими функциями [11, 12]. Широко известны полимеры цитратов марганца  $\{[Mn^{2+}(H_2O)_6] [Mn^{2+}C_6H_5O_7(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O\}_n$  [13] и  $[MnC_6H_6O_7 H_2O]_n$  [14].

Способность катионов марганца(II) формировать устойчивые растворимые совместные хелатные соединения в среде азотнокислых солей про-

чих металлов широко используют для синтеза простых и сложных оксидных функциональных соединений через реакции Печини [15–17], в процессах SCS (solution combustion synthesis) [18–22]. Процессы комплексообразования с лимонной кислотой наиболее полно протекают при  $pH > 3$ . Так, меньше 20% ионов  $Ni^{2+}$  вступает в реакцию с лимонной кислотой при значениях  $pH < 3$  при соотношении  $Ni^{2+}/H_3Cit = 1 : 1$  и ~40% – при соотношении 1 : 2. В обоих случаях преимущественно образуются комплексы  $NiHCit$  [23]. Поскольку лимонная кислота содержит донорно-активные группы: три карбоксильных и одну гидроксильную группу, то в зависимости от условий реакции (прежде всего от значения  $pH$ ) при взаимодействии с катионами металлов лимонная кислота может проявлять свойства моно-, би-, три- и тетрадентатного лиганда. В результате такого взаимодействия формируются различные по составу и структуре соединения (комплексные и неорганические соли). Цитраты марганца при термообработке разлагаются с образованием оксидов  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_5O_8$  и  $Mn_2O_3$  в зависимости от типа атмосферы и температуры прокаливания [24].

Таблица 1. Условия синтеза и результаты анализа продукта

№ опыта	Mn : H <sub>3</sub> Cit	Состав осадка	$\Delta m_{\text{exp}}$ , %	C, %	Соль марганца
1	1 : 2	Mn(HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) · H <sub>2</sub> O	71.0	27.0	MnCO <sub>3</sub> · Mn(OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
2	1 : 1	Mn(HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) · H <sub>2</sub> O	70.5	26.7	MnCO <sub>3</sub> · Mn(OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
3	1 : 1	Mn(HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) · H <sub>2</sub> O	69.80	27.4	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
4	1 : 1.33	Mn(HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) · H <sub>2</sub> O	68.50	–	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

В практике использования метода SCS для получения оксидов, в состав которых входят *d*- и *f*-элементы, в последние годы широко используют добавление лимонной кислоты в качестве второго восстановителя-комплексона [22, 25]. Как правило, это делают с целью снижения бурного процесса горения и увеличения дисперсности получаемых материалов.

Если комплексы с участием лимонной кислоты и марганца, как правило, хорошо растворимы в широком диапазоне температур и концентраций, то некоторые цитраты марганца являются малорастворимыми соединениями [26]. Например, товарный продукт цитрат марганца состава Mn<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (рег. номер CAS 10024-66-5) мало растворим в воде. Данное исследование возникло из необходимости выяснения причин нестабильности готового технологического раствора для синтеза катодного материала LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>. В процессе хранения рабочего раствора нитратов кобальта, никеля, марганца глицин и лимонной кислоты по методу SCS [20] из него выпадал розовый кристаллический осадок, нарушая исходную стехиометрию раствора. Предварительный анализ показал, что он представляет собой соединение марганца. Исследованию и моделированию состава данного осадка и посвящена данная статья.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили двумя способами: 1) взаимодействием марганца углекислого основного MnCO<sub>3</sub> · Mn(OH)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O с лимонной кислотой C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O и 2) путем обменной реакции марганца азотнокислого Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с раствором лимонной кислоты. В первом способе в нагретый до 40–50°C раствор лимонной кислоты вносили марганец углекислый и выдерживали при перемешивании при 80–95°C, поддерживая постоянный объем раствора. Выпавший осадок выдержи-

вали под маточным раствором в течение 24 ч для полноты протекания реакции и наступления равновесия, отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Во втором способе в растворе марганца азотнокислого с pH 3–4 растворяли при 40–50°C лимонную кислоту и перемешивали в течение 2 ч. Полученный раствор оставляли на несколько суток. Согласно мезокинетической модели образования твердого вещества, описанной в [27], после внесения реагентов, содержащих катионы марганца, в раствор лимонной кислоты начинали образовываться мелкие кластеры цитратов марганца, соизмеримые с размерами самих молекул. Эти кластеры играли роль первичных зародышей частиц, на которых формировались более крупные агрегаты. При увеличении их массы больше определенного значения они оседали на дно. Выпавший осадок отфильтровывали. В обоих экспериментах осадки сушили в сушильном шкафу при 40–50°C в течение 6–8 ч до постоянной массы.

Соотношение катионов *d*-металлов и лимонной кислоты при синтезе катодных материалов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в зависимости от их состава и технологической схемы может изменяться [22]. Следовательно, выпадающий в осадок цитрат марганца мог состоять из смеси цитратов марганца или кристаллизоваться с разным количеством цитрат-ионов. Поэтому синтез образцов был выполнен из реакционных растворов с различным соотношением Mn<sup>2+</sup>/(H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) · H<sub>2</sub>O (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ оксидов марганца проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK $\alpha$ <sub>1</sub>-излучение). Определение кристаллической структуры цитрата марганца проводили на образце, полученном при кристаллизации в опыте 4. Дифрактограмма была получена при комнатной температуре на дифрактометре STADI P (Stoe), CuK $\alpha$ <sub>1</sub>-излучение в диапазоне углов 2 $\theta$  от 5° до 120° с шагом 0.02°. Поликристаллический кремний

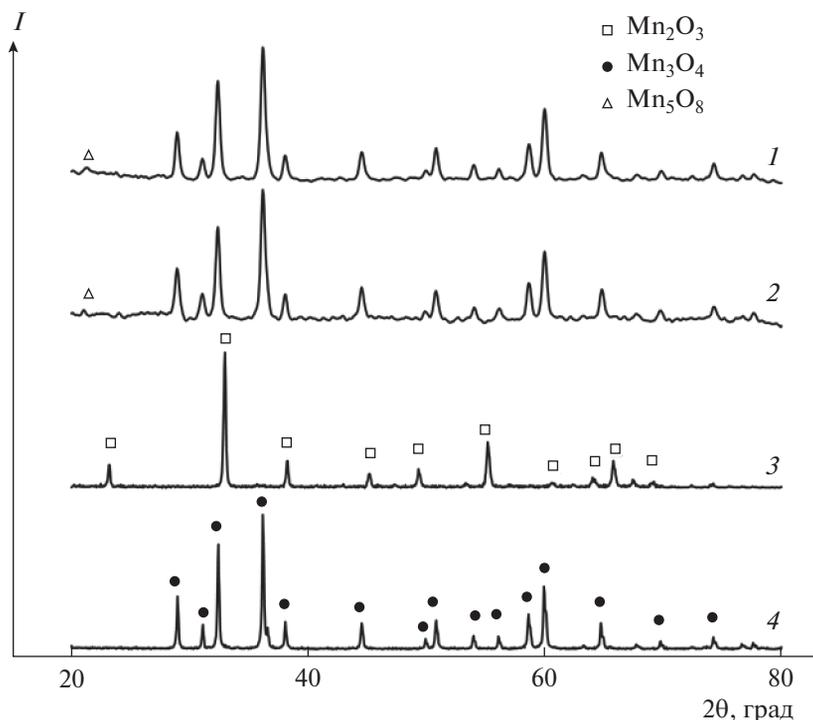


Рис. 1. Диффрактограммы оксидов марганца после прокалки образцов при 800°C: 1 – опыт 1, 2 – опыт 2, 3 – опыт 3, 4 – опыт 4.

( $a = 5.43075(5) \text{ \AA}$ ) был использован в качестве внешнего стандарта. Наличие возможных примесных фаз устанавливали путем сравнения их рентгенограмм с данными в базе данных PDF2. Рентгенограмма полученного цитрата марганца была проиндексирована с помощью программы TREOR и сравнена с аналогичной  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$  [14]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов проводили на термоанализаторе DTG-60 Shimadzu (Япония) от 30 до 500°C со скоростью нагрева 5°C в минуту. Определение общего количества содержащегося в образцах углерода проводили с помощью экспресс-анализатора “Метавак-CS-30” по методике, описанной в [28].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чтобы определить ориентировочный состав цитрата марганца, выпадающего из концентрированных растворов (~120 г/л  $\Sigma\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ) азотнокислых солей  $d$ -металлов, лимонной кислоты с глицином при получении катодных материалов ЛИА, осадки прокаливали при температуре 800°C в течение 5 ч. После такой термообработки они теряли кристаллизационную воду и цитратный анион, переходя в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (PDF 24-0734) тетрагонального типа или в  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  с орторомбической структурой (PDF 24-0508), близкой к кубической

(рис. 1). В образцах, приготовленных из карбоната марганца основного, присутствуют следы  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (PDF 39-1218).

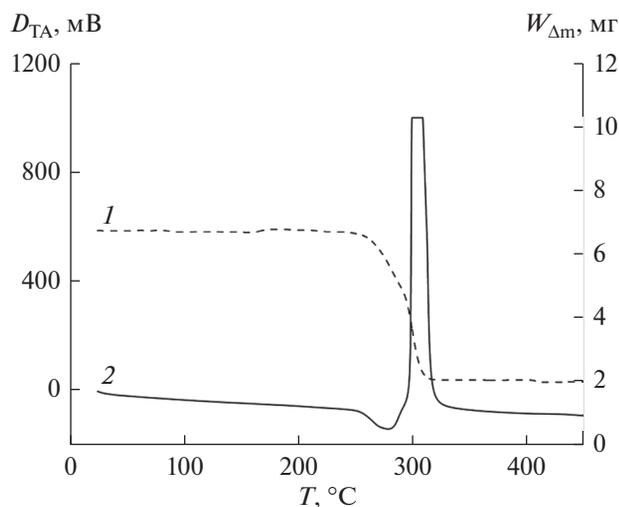
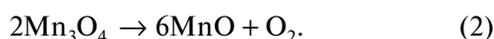
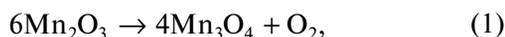
В случае образования солей с разным составом цитрат-аниона и количеством кристаллизационной воды расчетные потери массы при прокаливании должны быть различными (табл. 2).

Но все исследованные образцы цитрата марганца после 5 ч прокаливании в муфельной печи при 800°C продемонстрировали практически одинаковую убыль массы: 68.5–71.0% (табл. 1), хотя были получены при различных соотношениях  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В табл. 2 представлены теоретические потери массы образцов цитратов марганца после прокаливании до образования  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Полученные данные указывают на формирование двузамещенного цитрата марганца с содержанием 1 моля кристаллизационной воды  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Небольшой разброс в потере массы может быть связан со следующими факторами: 1) с потерей части кристаллизационной воды при сушке, 2) с процессами гидратации оксидов марганца после прокаливании, 3) с процессами диссоциации оксидов марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  при прокаливании. Диссоциация  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  происходит в соответствии с уравнениями (1) и (2) при условии, что давление кислорода над

**Таблица 2.** Теоретические потери массы образцов цитратов марганца разного состава после прокаливания при 800°C в расчете на получение  $Mn_3O_4$  или  $Mn_2O_3$ 

№	Состав	$M$ , г/моль	$\Delta m_{\text{theor}}$ , % (по $Mn_3O_4/Mn_2O_3$ )	$\Delta m(H_2O)$ , %	$C_{\text{theor}}$ , %
1	$Mn_3O_4$	228.82	—	—	—
2	$Mn_2O_3$	157.88	—	—	—
3	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2$	543.04	57.86/56.39	—	26.5
4	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 9H_2O$	705.22	67.55/66.42	23.00	20.4
5	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 10H_2O$	723.24	68.36/67.26	24.92	19.9
6	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 11H_2O$	741.26	69.13/68.05	26.74	19.4
7	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 12H_2O$	759.28	69.86/68.81	28.48	19.0
8	$Mn(HC_6H_5O_7)$	245.06	68.88/67.79	—	29.4
9	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot H_2O$	263.08	71.00/70.00	6.85	27.4
10	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot 2H_2O$	281.10	72.87/71.92	12.82	25.6
11	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot 3H_2O$	299.12	74.50/73.61	18.07	24.1
12	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot 4H_2O$	317.14	75.95/75.11	22.73	22.7
13	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot 5H_2O$	335.16	77.24/76.45	26.88	21.5
14	$Mn(H_2C_6H_5O_7)_2$	437.20	82.55/81.94	—	33.0

оксидом превышает парциальное давление кислорода в камерной печи:

**Рис. 2.** Термограмма разложения  $Mn(HC_6H_5O_7) \cdot H_2O$ : 1 – кривая ТГА, 2 – кривая ДТА.

Парциальное давление кислорода (мм рт. ст.) в логарифмических единицах равно 2.2. А давление кислорода над оксидами при 800°C для  $Mn_2O_3$  не превышает 1.8, а для  $Mn_3O_4$  – (–4) [29]. Следовательно, разброс в потере массы в большей степени связан с погрешностями в процессах гидратации и сушки образцов.

Эти выводы подтверждают результаты дифференциально-термического анализа образца 3 (рис. 2). На термограмме видно, что процесс разложения протекает в два этапа: потеря кристаллизационной воды и начало разложения цитрат-иона (эндотермический процесс). Затем на него накладывается окисление продуктов разложения цитрат-иона (экзотермический процесс). Процесс разложения начинается при 280°C и заканчивается при 302°C. Содержание углерода в образцах составляет  $27.0 \pm 0.4\%$ , т.е. соответствует выбранному составу цитрата марганца.

Идентичность осадка двузамещенному одноводному цитрату марганца подтверждает и проведенный рентгеноструктурный анализ (рис. 3): соединение кристаллизуется в кристаллической решетке орторомбического типа (табл. 3) и структурно  $Mn(C_6H_6O_7) (H_2O)$ , описанному в [14].

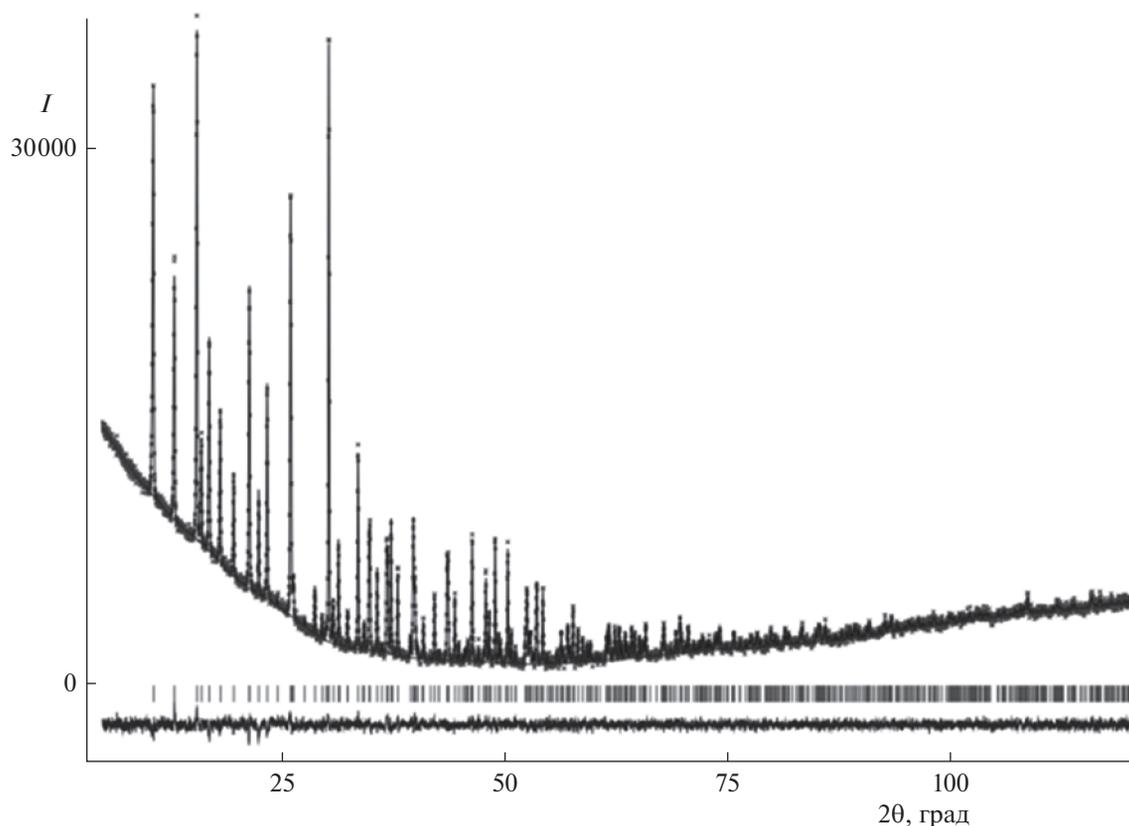


Рис. 3. Дифрактограмма  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$  для опыта 3.

Проведенные эксперименты показали, что из слабокислых цитратных растворов в интервале соотношения  $\text{Mn}^{2+}/(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$  от 1 : 1 до 1 : 2 медленно кристаллизуется малорастворимый осадок цитрата марганца состава  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено определение состава осадка, выпадающего из азотнокислых растворов никеля, мар-

ганца и кобальта для синтеза в реакциях SCS после введения лимонной кислоты и глицина. Осадок представляет собой одноводный двузамещенный цитрат марганца  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующийся в ромбической сингонии и мало растворимый в слабокислых и нейтральных растворах. Выпадение осадка цитрата марганца из рабочих растворов для метода SCS необходимо учитывать, так как оно нарушает стехиометрию получаемых оксидов, меняет сам процесс и условия синтеза.

Таблица 3. Параметры кристаллической структуры  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Параметры	$\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) (\text{H}_2\text{O})$ [14]	$\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Кристаллическая структура	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная группа	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
$a, \text{Å}$	6.030 (1)	6.03792(6)
$b, \text{Å}$	10.467(1)	10.46878(15)
$c, \text{Å}$	13.568 (1)	13.58013(19)
$V, \text{Å}^3$	856.4 (2)	858.396(19)
$Z$	4	4

Технологические растворы, в состав которых входит лимонная кислота и марганец азотнокислый, должны иметь  $\text{pH} < 1-2$  для предотвращения кристаллизации осадка.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (темы № АААА-А19-119031890026-6 и АААА-А19-119031890028-0).

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a, b, c$	параметры кристаллической решетки, Å
$C$	содержание углерода, %
$D$	тепловой поток, мВ
$I$	интенсивность
$M$	молярная масса, г/моль
$\Delta m$	убыль массы, г
$T$	температура, °C
$V$	параметр кристаллической решетки, Å <sup>3</sup>
$W$	масса образца, мг
$Z$	координационное число
$\theta$	угол, град

### ИНДЕКСЫ

exp	экспериментальный
TA	термический анализ
theor	теоретический
$\Delta m$	убыль массы

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W., Zhang X., Chen F., Ma C., Chen C., Liu Q., Liao D., Li L. Homo- and hetero-metallic manganese citrate complexes: Syntheses, crystal structures and magnetic properties // *Polyhedron*. 2005. V. 24. P. 1656.
2. Zhou Z., Huang Y., Jiang Y. Synthesis, structure and spectroscopic properties of nickel(II) citrate complexes // *Chin. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 13. P. 385.
3. Sagatys D.S., Smith G., Bott R.C., Lynch D.E., Kennard C.H.L. Preparation and crystal structure of polymeric ammonium silver(I) citrate hydrate,  $\{\text{NH}_4[\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  // *Polyhedron*. 1993. V. 12. P. 709.
4. Tsuji S., Shibata T., Ito Y., Fujii S., Tomita K.I. Structure of zinc(II) (RS)-l-isopropyl citrate tetrahydrate // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1991. V. 47. P. 528.
5. Tsaramyrsi M., Kaliva M., Salifoglou A., Raptopoulou C.P., Terzis A., Tangoulis V., Giapintzakis J. Vanadium(IV)-citrate complex interconversions in aqueous solutions. A pH-dependent synthetic, structural, spectroscopic, and magnetic study // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 5772.
6. Kakihana M., Tada M., Shiro M., Petrykin V., Osada M., Nakamura Y. Structure and stability of water soluble  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 891.
7. Feng T.L., Gurian P.L., Healy M.D., Barron A.R. Aluminum citrate: isolation and structural characterization of a stable trinuclear complex // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. P. 408.
8. Willey G.R., Somasunderam U., Aris D.R., Errington W. Ge(IV)-citrate complex formation: synthesis and structural characterisation of  $\text{GeCl}_4(\text{bipy})$  and  $\text{GeCl}(\text{bipy})(\text{Hcit})$  ( $\text{bipy}=2,2'$ -bipyridine,  $\text{H}_4\text{cit}=\text{citric acid}$ ) // *Inorg. Chim. Acta*. 2001. V. 315. P. 191.
9. Asato E., Katsura K., Mikuriya M., Turpeinen U., Mutikainen I., Reedijk J. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds and the bismuth-containing ulcer-healing agent colloidal bismuth subcitrate (CBS). 4. Crystal structure and solution behavior of a unique dodecanuclear cluster  $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{cit})_8](\text{H}_2\text{O})_{10}$  // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 2447.
10. Bott R.C., Smith G., Sagatys D.S., Lynch D.E., Kennard C.H.L. Group 15 complexes with  $\alpha$ -hydroxy carboxylic acids: 7. The preparation and structure determination of sodium (+)-tartrato arsenate(III),  $[\text{Na}_8\text{As}_{10}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_8(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{19}]_n$ ; silver(I) (+)-tartrato arsenate(III),  $[\text{Ag}_9\text{As}_{10}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_9(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)(\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$  and rubidium citrato antimonate(III),  $[\text{Rb}_2\text{Sb}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  // *Aust. J. Chem.* 2000. V. 53. P. 917.
11. Matzapetakis M., Karligiano N., Bino A., Dakanali M., Raptopoulou C.P., Tangoulis V., Terzis A., Giapintzakis J., Salifoglou A. Manganese citrate chemistry: syntheses, spectroscopic studies, and structural characterizations of novel mononuclear, water-soluble manganese citrate complexes // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. P. 4044.
12. Deng Y.F., Zhou Z.H. Manganese citrate complexes: syntheses, crystal structures and thermal properties // *J. Coord. Chem.* 2009. V. 62. № 5. P. 778.
13. Glusker J.P., Carrell H.L. X-ray crystal analysis of the substrates of aconitase: XI. Manganous citrate decahydrate // *J. Mol. Struct.* 1973. V. 15. P. 151.
14. Deng Y.F., Zhou Z.H., Wan H.L., Ng S.W.  $\Delta$ -Aqua-S-citrate(2-)-manganese(II) // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*. 2003. V. 59. P. m310.
15. Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent 3330697. 1967.
16. Tai L.W., Lessing P.A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. P. 502.
17. Tai L.W., Lessing P.A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. P. 511.
18. Behera P.S., Bhattacharyya S., Sarkar R. Effect of citrate to nitrate ratio on the sol-gel synthesis of nano-sized  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 15221.
19. Singh K.A., Pathak L.C., Roy S.K. Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zir-

- conia powders by nitrate–citrate process // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. P. 1463.
20. Zhuravlev V.D., Pachuev A.V., Nefedova K.V., Ermakova L.V. Solution-Combustion Synthesis of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as a cathode material for Lithium-Ion Batteries // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2018. V. 27. № 3. P. 154.
21. Lanina E.V., Zhuravlev V.D., Ermakova L.V., Petrov A.N., Pachuev A.V., Sheldeshov N.V. Electrochemical performances of composite cathode materials  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$  and  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$  // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 212. P. 810.
22. Журавлев В.Д., Нефедова К.В., Щеколдин С.И., Пачуев А.В. Способ получения катодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Пат. 2643164 РФ. 2018.
23. Hedwig G.R., Liddle J.R., Reeves R.D. Complex formation of nickel(II) ions with citric acid in aqueous solution: a potentiometric and spectroscopic study // *Aust. J. Chem.* 1980. V. 33. P. 1685.
24. Sugawara M., Ohno M., Matsuki K. Novel preparation method of manganese(II) manganese(IV) oxide ( $\text{Mn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ) by citrate process // *Chem. Lett.* 1991. V. 20. P. 1465.
25. Vasei V.H., Masoudpanah S.M., Adeli M., Aboutalebi M.R. Photocatalytic properties of solution combustion synthesized ZnO powders using mixture of CTAB and glycine and citric acid fuels // *Adv. Powder Technol.* 2019. V. 30. P. 284.
26. Kachhawaha M.S., Bhattacharya A.K. Electrometric study of the system Mn(II)-citrate // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1962. V. 315. P. 104.
27. Melikhov I.V., Simonov E.F. A model of an evolutionary route for the preparation of functional materials // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. № 5. P. 581. [Мелихов И.В., Симонов Е.Ф. Модель эволюционного маршрута создания функциональных материалов // *Теор. осн. хим. технол.* 2011. Т. 45. № 5. С. 490.]
28. Zhuravlev V.D., Nefedova K.V., Khaliullin Sh.M., Baklanova I.V., Buldakova L.Yu. Combustion in the  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{H}_2\text{O}$ –polyvinyl alcohol system: synthesis of  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Combust., Explos., Shock Waves.* 2019. V. 55. № 2. P. 167. [Журавлев В.Д., Нефедова К.В., Халиуллин Ш.М., Бакланова И.В., Булдакова Л.Ю. Процессы горения в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{H}_2\text{O}$ –ПВС: синтез нанокomпозитов  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Физ. горения взрыва.* 2019. Т. 55. № 2. С. 50.]
29. Казенас Е.К., Чижигов Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976.