

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 55, номер 2, 2021

---

Исследование кинетики процесса массообмена при ректификации изотопов водорода воды в присутствии карбамида

*Н. Н. Кулов, А. В. Полковниченко, Е. В. Лупачев, А. В. Кисель,  
А. А. Вошкин, Э. П. Магомедбеков*

135

Пути повышения энергетической эффективности и надежности асинхронных электродвигателей химических производств

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

143

Современное состояние в области анализа, синтеза и оптимального функционирования многоассортиментных цифровых химических производств: аналитический обзор

*А. Ф. Егоров, Т. В. Савицкая, П. Г. Михайлова*

154

Термодинамическая эффективность использования разделяющего агента в процессах ректификации

*И. А. Сукин, А. И. Балунов, А. М. Цирлин*

188

Тепломассоперенос при сушке пластины в непрерывно действующем электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты

*С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов, Г. А. Зуева*

195

Химия экстракции  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  из нитратных растворов смесями нитрата метилтри-*n*-октиламмония и три-*n*-бутилфосфата в толуоле

*С. И. Степанов, Нгуен Тхи Иен Хоа, А. М. Чекмарев, А. Ю. Цивадзе*

204

Линейные концентрационные и температурные законы сохранения в открытом безградиентном химическом реакторе

*Н. И. Кольцов*

210

Экстракция Pt(IV) и Pd(II) из солянокислых растворов полипропиленгликолем 425

*Ю. А. Заходяева, И. В. Зиновьева*

216

Фазовые равновесия в системах спирт–эфир с глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина при 293.15 и 313.15 К

*А. А. Самаров, М. А. Тойка, А. М. Тойка*

224

Определение эффективности насадочных газосепараторов капельных аэрозолей с учетом неравномерности профиля скорости газа

*А. Г. Лантев, Е. А. Лантева*

235

Разработка алгоритма расчета камеры для нанесения лакокрасочных материалов

*В. С. Болдырев, В. В. Меньшиков, Б. Б. Богомолов, С. В. Кузнецов, А. М. Зубарев*

242

Разложение ацетилена на водород и углерод: опыты с ДВС и эксперименты с проточным реактором

*М. С. Власкин, В. М. Зайченко, П. В. Белов, А. В. Григоренко, А. И. Курбатова,  
А. В. Еремин, В. Е. Фортон*

251

К вопросу о расчете скорости начала псевдооживления

*А. М. Трушин, М. А. Носырев, Л. В. Равичев, В. Е. Яшин*

261

---



УДК 66.096.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ КАРБАМИДА

© 2021 г. Н. Н. Кулов<sup>а, \*</sup>, А. В. Полковниченко<sup>а</sup>, Е. В. Лупачев<sup>а</sup>,  
А. В. Кисель<sup>б</sup>, А. А. Вошкин<sup>а</sup>, Э. П. Магомедбеков<sup>б</sup>

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

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

\*e-mail: kulovnn@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2020 г.

После доработки 27.11.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Проведена оценка эффективности массообмена при разделении изотопов водорода путем ректификации воды в присутствии разделяющего агента карбамида. Опыты проведены для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар в режиме с независимыми потоками. Рассмотрены два режима массообмена: первый, когда рабочая концентрация дейтерия в жидкой фазе ниже, чем равновесная пару ( $x_D < x_D^*$ ), и второй, когда она выше, чем равновесная пару ( $x_D > x_D^*$ ). Обнаружено существенное различие числа теоретических ступеней разделения для этих режимов. При ( $x_D > x_D^*$ ) в присутствии разделяющего агента карбамида число теоретических ступеней разделения оказалось в 3 раза меньше по сравнению с системой вода–пар. Таким образом, в процессе ректификации изотопов водорода воды карбамид препятствует переносу дейтерия из жидкой в паровую фазу, образуя с атомами дейтерия нелетучие комплексы.

**Ключевые слова:** изотопы, дейтерий, протий, солевая ректификация, карбамид

**DOI:** 10.31857/S0040357121020044

### ВВЕДЕНИЕ

Наиболее экологически чистым и безопасным методом разделения изотопов водорода и кислорода считается ректификация воды, которая характеризуется небольшими значениями коэффициента разделения  $\alpha$ , но достаточно высокой производительностью. Среди подходов, направленных на интенсификацию и совершенствование процессов изотопного разделения воды, весьма перспективным представляется использование метода солевой ректификации. Введение в рабочий поток воды разделяющего агента в виде растворимой в воде соли приводит к изменению равновесного состава пара и жидкости, что влияет на величину коэффициента разделения изотопов. В работе [1] нами был экспериментально изучен однократный разделительный эффект между дейтерием и протием при равновесии в системе водный солевой раствор–пар для ряда неорганических и органических солей с целью отыскания рационального разделяющего агента для процесса солевой ректификации воды. Опыты проводи-

ли в диапазоне температур от 59 до 94°C динамическим методом в кубе Бушмакина. Было установлено, что присутствие в воде карбамида существенно увеличивает коэффициент разделения  $D/H$  в рассматриваемом диапазоне температур, в отличие от остальных изученных 8 неорганических и 4 органических солей. Таким образом, однократные разделительные эффекты указывают на относительно высокий потенциал карбамида как солевого агента для разделения системы D/H при ректификации воды. Цель настоящей работы — изучение массообмена при разделении изотопов водорода методом ректификации воды в присутствии разделяющего агента карбамида.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Схема экспериментальной ректификационной колонны насадочного типа, спроектированной и изготовленной для изучения процесса разделения изотопов водорода и кислорода воды, из-

**Таблица 1.** Конструктивные характеристики ректификационной установки

| Наименование характеристики                        |                           | Значение                 |
|----------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Внутренний диаметр колонны, $\text{м} \times 10^3$ |                           | 48                       |
| Высота насадочного слоя $H$ , м                    |                           | 2                        |
| Тип насадки                                        |                           | Спирально-призматическая |
| Диаметр насадки, $\text{м} \times 10^3$            |                           | 3                        |
| Поверхность теплообмена дефлегматора, $\text{м}^2$ |                           | 0.25                     |
| Объем, $\text{м}^3 \times 10^3$                    | кубовой емкости           | 7                        |
|                                                    | дистиллянтной емкости     | 3                        |
|                                                    | емкости солевого раствора | 5                        |
|                                                    | приемной емкости          | 20                       |
|                                                    | дефлегматора              | 0.1                      |

**Таблица 2.** Гидравлические характеристики колонны при атмосферном давлении

|                                 |        |        |        |        |        |        |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $G$ , $\text{кг/с} \times 10^3$ | 0.0572 | 0.1663 | 0.2682 | 0.3933 | 0.4867 | 0.5238 |
| $\Delta P$ , мм рт. ст.         | 5.2    | 14.0   | 22.6   | 33.1   | 40.9   | 44.1   |
| $W_0$ , м/с                     | 0.053  | 0.154  | 0.248  | 0.364  | 0.451  | 0.485  |

ложена в работе [2]. Основные конструктивные характеристики установки приведены в табл. 1. Гидравлические характеристики колонны при атмосферном давлении приведены в табл. 2.

Оценку разделительной способности колонны и эффективности массообменного устройства проводили в условиях ректификации чистой воды природного изотопного состава в режиме полной флегмы при атмосферном давлении и величине  $W_0 = 0.408$  м/с. Для этих условий время выхода колонны на стационарный режим по изо-

топному равновесию для пары изотопов  $D/H$  составило 172 ч. Количество теоретических ступеней разделения рассчитано для режима полной флегмы по уравнению Фенске—Андервуда

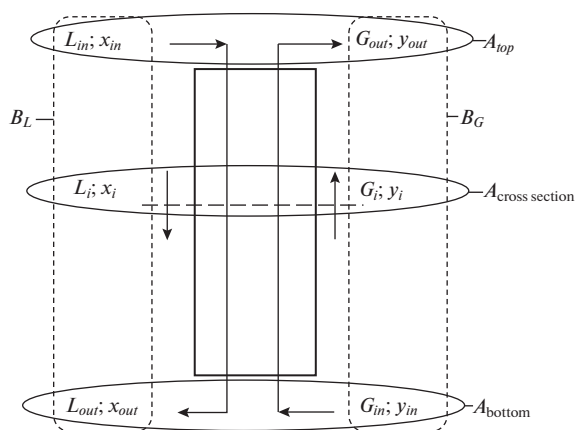
$$N = \log_{\alpha} \frac{x_w(1-x_d)}{x_d(1-x_w)} = 85,$$

где  $x_w = 0.00017$  ат.д.;  $x_d = 0.0000195$  ат.д.;  $\alpha D/H = 1.026$ .

Высота, эквивалентная теоретической ступени разделения, ВЭТС =  $H/N \approx 2.4$  см. Следует отметить, что экспериментально полученные величины  $N$  и значение ВЭТС близки к принятым при расчете в работе [2].

Серию экспериментов по оценке эффективности разделения изотопов водорода при ректификации воды в присутствии карбамида проводили в насадочной ректификационной колонне в режиме с независимыми потоками. Следует отметить, что ректификация изотопных систем характеризуется большим временем выхода на стационарный режим по изотопному равновесию. Режим работы с независимыми потоками позволяет значительно сократить время проведения эксперимента, а также провести оценку массообменного процесса в большом диапазоне движущих сил. Схема материальных потоков в насадочной ректификационной колонне в режиме с независимыми потоками представлена на рис. 1.

Опыты проведены для систем жидкость—пар и водный солевой раствор—пар в режиме с незави-

**Рис. 1.** Схема материальных потоков в насадочной ректификационной колонне в режиме с независимыми потоками.



симыми потоками. Рассмотрены два режима массообмена: первый, при пониженном содержании дейтерия в поступающем растворе, когда рабочая концентрация дейтерия в жидкой фазе ниже, чем равновесная пару ( $x_D < x_D^*$ ); и второй, при повышенной концентрации дейтерия в поступающем на орошение колонны потоке жидкости, когда рабочая концентрация дейтерия выше, чем равновесная пару ( $x_D > x_D^*$ ). В верхнюю часть колонны (рис. 1) подается поток жидкости  $L_{in}$  состава  $x_{in}$  с концентрацией карбамида  $C^{urea}$ . Расход жидкости  $L_{in}$  регулируется насосом ProMinent® серии gamma/L. Температура потока  $L_{in}$  соответствует температуре пара  $G_{out}$  в верху колонны. Прошедшая через слой насадки жидкость  $L_{out}$  состава  $x_{out}$  поступает на “глухую” тарелку, расположенную ниже слоя насадки, и стекает в приемник жидкой фазы. Входящий поток пара  $G_{in}$  состава  $y_{in}$  из куба колонны через “глухую” тарелку поступает в насадочную секцию. Расход пара регулируется нагрузкой на кипятильник. Прошедший через колонну пар  $G_{out}$  состава  $y_{out}$  конденсируется в дефлегматоре и в полном объеме отводится в приемник парового конденсата. В ходе эксперимента измеряли расходы и составы выходящих из колонны потоков — парового конденсата ( $G_{out}, y_{out}$ ) и стекающей со слоя насадки жидкости ( $L_{out}, x_{out}$ ).

Образцы жидкости и парового конденсата после предварительной подготовки анализировали на спектральном жидкостном изотопном анализаторе T-LWA-45-EP, предназначенном для анализа воды на уровне природного содержания изотопов с погрешностью измерения  $\pm 0.0001$  ат. % ( $1 \text{ млн}^{-1}$ ). В экспериментах использовали дистиллированную воду природного изотопного состава, а также воду с повышенным содержанием дейтерия. Для приготовления исходных солевых растворов использовали карбамид категории “ч. д. а.” чистой не менее 99.9 мас. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотопный солевой эффект при ректификации изотопов водорода воды обусловлен рядом факторов макроскопического и молекулярного масштаба, таких как различие молекулярных масс испаряющихся и конденсирующихся молекул, энергия образования комплекса с разделяющим агентом и энергия связи молекул воды в гидратной оболочке, что определенным образом влияет на соотношение величины потоков конденсации и испарения. Так, подача солевого раствора, поступающего в колонну при температуре пара в данном сечении, приводит к разности количества конденсируемого и испаряемого вещества, поскольку солевой раствор подается при температуре, отличающейся от температуры ки-

пения потока жидкости. В случае карбамида также следует обратить внимание и на эндотермический эффект смешения потоков, а также частичный гидролиз [3–5]. Таким образом, в этих условиях трудно в точности соблюсти тепловые потоки для системы водный солевой раствор—пар, а организация области смешения в аппарате требует дополнительного исследования с точки зрения создания оптимального теплового режима.

Для систем жидкость—пар и водный солевой раствор—пар ректификационная колонна в режиме с независимыми потоками работала при следующих расходах по жидкости и по пару:

$$G_{in} \neq G_{out}; \quad L_{in} \neq L_{out}; \quad L_i = G_i. \quad (1)$$

Заметим, что величина входящего потока по пару (жидкости) не равна величине выходящего потока (рис. 1, контур В). При этом абсолютную величину потерь тепла по высоте колонны считаем постоянной. Таким образом, соотношение потоков по высоте колонны составило  $G_{in} \approx L_{out}$ ,  $G_{out} \approx L_{in}$ ,  $G_i \approx L_i$  (рис. 1, контур А).

Материальный баланс по потокам (рис. 1) имеет вид

$$L_{in} + G_{in} = L_{out} + G_{out}, \quad L_{in} + G_i = L_i + G_{out}, \quad (2)$$

$$L_i + G_{in} = L_{out} + G_i,$$

$$L_{in}x_{in} + G_{in}y_{in} = L_{out}x_{out} + G_{out}y_{out}, \quad (3)$$

$$L_{in}x_{in} + G_iy_i = L_ix_i + G_{out}y_{out},$$

$$L_ix_i + G_{in}y_{in} = L_{out}x_{out} + G_iy_i, \quad (4)$$

$$y_i = x_i \frac{L_i}{G_i} + y_{in} \frac{G_{in}}{G_i} - x_{out} \frac{L_{out}}{G_i}.$$

Коэффициенты уравнения (4), согласно уравнению (1), имеют следующие соотношения:  $\frac{G_{in}}{G_i} \approx \frac{L_{out}}{G_i}$ ,  $y_{in} - x_{out} \approx \text{const}$  и  $\frac{L_i}{G_i} \approx \text{const}$ . Таким образом, уравнение (4) можно представить в виде зависимости  $y = ax + b$ , где коэффициент  $b = y_{in} \frac{G_{in}}{G_i} - x_{out} \frac{L_{out}}{G_i} = f(H)$  — линейная функция по высоте колонны. В условиях настоящего эксперимента ввиду небольших величин  $\alpha_{D/H}$  примем, что состав жидкой фазы по высоте колонны  $x = f(H)$  меняется линейно. Таким образом, сложение двух линейных функций  $b = f(H)$  и  $x = f(H)$  в уравнении  $y = ax + b$  позволяет утверждать, что зависимость  $y = f(x)$  уравнения (4) также линейна.

Эффективность процесса ректификации изотопов водорода D/H воды в присутствии карбамида можно выразить через отношение  $\frac{N^{pw}}{N^{urea}}$  — числа теоретических ступеней разделения в ре-

жиме с независимыми потоками для систем жидкость–пар  $N^{pw}$  и водный солевой раствор–пар  $N^{urea}$ . На практике, для случая  $0.5 \leq \frac{\bar{m}_F G}{L} \leq 2.0$  ( $\bar{m}_F$  – средний наклон равновесной линии), число теоретических ступеней разделения может быть аппроксимировано с погрешностью менее 4% как среднеарифметическое числа единиц переноса по пару  $N_{oy}$  и по жидкости  $N_{ox}$  [6]:

$$N = \frac{1}{2}(N_{oy} + N_{ox}). \quad (5)$$

Таким образом, отношение  $N^{pw}/N^{urea}$  примет вид

$$\frac{N^{pw}}{N^{urea}} = \frac{(N_{ox}^{pw} + N_{oy}^{pw})}{(N_{ox}^{urea} + N_{oy}^{urea})}. \quad (6)$$

Числа единиц переноса по пару  $N_{oy}$  и по жидкости  $N_{ox}$  представляют собой результат совместного решения уравнений равновесной и рабочей линий процесса, задаваемых начальными и конечными концентрациями:

$$\begin{aligned} N_{oy} &= \int \frac{dy}{(y - y^*)} \\ N_{ox} &= \int \frac{dx}{(x^* - x)} \end{aligned} \quad (7)$$

Коэффициент разделения  $\alpha_{D/H}$  для системы жидкость–пар принимаем равным  $\alpha_{D/H}^{pw} = 1.026$  [1]. Для системы водный солевой раствор–пар, вследствие разбавления потока жидкости по высоте колонны, коэффициент разделения  $\alpha_{D/H}^{urea}$  изменяется как функция от моляльности раствора и для произвольного сечения колонны рассчитывается как

$$\begin{aligned} \alpha_{D/H}^{urea} &= 0.0038C_i^{urea} + 1.026, \\ C_i^{urea} &= \frac{C_{urea}^{in} L_{in} M_{\text{среднее}}}{L_i M_{\text{среднее}}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Результаты экспериментов для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар в режиме с независимыми потоками для случаев массообмена, когда рабочая концентрация дейтерия в жидкой фазе ниже, чем равновесная пару ( $x_D < x_D^*$ ), и выше, чем равновесная пару ( $x_D > x_D^*$ ) представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что концентрации дейтерия во входящих потоках, обогащенных по тяжелому компоненту, для систем жидкость–пар (эксперименты 1, 2) и водный солевой раствор–пар (эксперименты 3, 4) различны. Однако, для

каждой из систем при различном положении рабочей линии относительно равновесной концентрации дейтерия во входящих потоках, обогащенных по тяжелому компоненту, приблизительно равны. Изменение направления массообмена для системы жидкость–пар не вызывает существенного различия в числе теоретических ступеней

разделения  $\frac{N_{\text{эксперимент 1}}^{pw}}{N_{\text{эксперимент 2}}^{pw}} \approx 1.3$ . Напротив, для си-

стемы водный солевой раствор–пар изменение направления массообмена приводит к существенному различию числа теоретических ступе-

ней разделения  $\frac{N_{\text{эксперимент 3}}^{urea}}{N_{\text{эксперимент 4}}^{urea}} > 3$ . Подобная тен-

денция согласуется с теоретическим анализом. Согласно приведенным данным по растворам карбамида [7] и распределению дейтерия между паровой и жидкой фазами [1, 8–10], карбамид препятствует переносу дейтерия из жидкой в паровую фазу. Таким образом, присутствие карбамида должно способствовать массообмену для случая  $x_D < x_D^*$  и препятствовать массообмену для случая  $x_D > x_D^*$ .

Для случая, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос тяжелолетучего компонента из жидкой фазы в паровую, число теоретических ступеней разделения в присутствии карбамида для системы водный солевой раствор–пар в 3 раза меньше по сравнению с си-

стемой жидкость–пар  $\frac{N_{\text{эксперимент 2}}^{pw}}{N_{\text{эксперимент 4}}^{urea}} \approx 3$ . Однако

для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар для случая, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос легколетучего компонента из жидкой фазы в паровую, число теоретических ступеней разделения при-

близительно равно  $\frac{N_{\text{эксперимент 1}}^{pw}}{N_{\text{эксперимент 3}}^{urea}} \approx 1.1$  (табл. 3). Та-

ким образом, присутствие карбамида увеличивает коэффициент относительной летучести  $\alpha_{D/H}$  и не оказывает существенного влияния на число теоретических ступеней разделения в процессе

ректификации для случая  $x_D < x_D^*$ . Интенсификация процесса разделения в таком случае будет происходить за счет увеличения относительной летучести между молекулами воды, содержащими и не содержащими дейтерий.

Объемные коэффициенты массопередачи в паровой  $K_{oy}a$  и жидкой  $K_{ox}a$  фазе, рассчитанные через изменение количества вещества в потоке  $\Delta G$  ( $\Delta L$ ), представлены в табл. 4 и рассчитаны как [6]

**Таблица 3.** Результаты экспериментов для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар в режиме с независимыми потоками для случаев массообмена  $x_D < x_D^*$  и  $x_D > x_D^*$ .  $T_d = 99.9 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ,  $T_w = 100.8 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ,  $\Delta P = 9.8 \pm 2.3$  мм рт. ст.

| $x_D < x_D^*$ (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос легколетучего компонента из жидкой фазы в паровую) |                                                                        |          |                         |                      |                         |                                                                            |                      |                         |          |                      |                         |          |                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|----------|----------------------|-------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\tau$ , мин                                                                                                                            | Эксперимент (1):<br>жидкость—пар                                       |          |                         |                      |                         | Эксперимент (3):<br>водный солевой раствор—пар $C_{urea}^{in} = 5$ моль/кг |                      |                         |          |                      |                         |          | $\frac{N^{pw}}{N^{urea}} = \frac{(N_{ox}^{pw} + N_{oy}^{pw})}{(N_{ox}^{urea} + N_{oy}^{urea})}$ |
|                                                                                                                                         | $L_{in} = 55.5 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 82.8 \pm 1.5$ моль воды/ч |          |                         |                      |                         | $L_{in} = 55.5 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 93.9 \pm 1.5$ моль воды/ч     |                      |                         |          |                      |                         |          |                                                                                                 |
|                                                                                                                                         | $x_D^{in} = 0.00014$ , ат. д.                                          |          |                         |                      |                         | $x_D^{in} = 0.00014$ , ат. д.                                              |                      |                         |          |                      |                         |          |                                                                                                 |
|                                                                                                                                         | $x_D^{out}$ , ат. д.                                                   | $N_{ox}$ | $L_{out}$ , моль воды/ч | $y_D^{out}$ , ат. д. | $G_{out}$ , моль воды/ч | $N_{oy}$                                                                   | $x_D^{out}$ , ат. д. | $L_{out}$ , моль воды/ч | $N_{ox}$ | $y_D^{out}$ , ат. д. | $G_{out}$ , моль воды/ч | $N_{oy}$ |                                                                                                 |
| 60                                                                                                                                      | 0.11531                                                                | 14.2     | 82.3                    | 0.00797              | 56.2                    | 14.2                                                                       | 0.08358              | 95.7                    | 8.8      | 0.00369              | 53.1                    | 10.5     | 1.5                                                                                             |
| 120                                                                                                                                     | 0.11184                                                                | 15.2     | 87.9                    | 0.00426              | 51.9                    | 16.2                                                                       | 0.08436              | 97.9                    | 14.8     | 0.00111              | 53.3                    | 18.1     | 1.0                                                                                             |
| 180                                                                                                                                     | 0.11323                                                                | 17.9     | 86.9                    | 0.00356              | 52.9                    | 19.0                                                                       | 0.08243              | 96.5                    | 14.6     | 0.00099              | 49.4                    | 18.2     | 1.1                                                                                             |
| 210                                                                                                                                     | 0.11408                                                                | 18.9     | 85.6                    | 0.00361              | 54.4                    | 19.8                                                                       | 0.08807              | 102.7                   | 16.1     | 0.00134              | 52.6                    | 18.8     | 1.1                                                                                             |
| 240                                                                                                                                     | 0.11579                                                                | 19.9     | 83.6                    | 0.00423              | 56.4                    | 20.5                                                                       | 0.08684              | 102.6                   | 16.5     | 0.00112              | 47.6                    | 19.5     | 1.1                                                                                             |
| 270                                                                                                                                     | 0.11687                                                                | 19.8     | 83.0                    | 0.00519              | 57.9                    | 20.0                                                                       | —                    | —                       | —        | —                    | —                       | —        | —                                                                                               |
| 300                                                                                                                                     | 0.11835                                                                | 20.6     | 80.1                    | 0.00634              | 58.0                    | 20.4                                                                       | —                    | —                       | —        | —                    | —                       | —        | —                                                                                               |

| $x_D > x_D^*$ (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос тяжелолетучего компонента из жидкой фазы в паровую) |                                                                        |          |                         |                      |                         |                                                                            |                      |                         |          |                      |                         |          |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|----------|----------------------|-------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\tau$ , мин                                                                                                                             | Эксперимент (2):<br>жидкость—пар                                       |          |                         |                      |                         | Эксперимент (4):<br>водный солевой раствор—пар $C_{urea}^{in} = 5$ моль/кг |                      |                         |          |                      |                         |          | $\frac{N^{pw}}{N^{urea}} = \frac{(N_{ox}^{pw} + N_{oy}^{pw})}{(N_{ox}^{urea} + N_{oy}^{urea})}$ |
|                                                                                                                                          | $L_{in} = 55.2 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 83.3 \pm 1.5$ моль воды/ч |          |                         |                      |                         | $L_{in} = 55.3 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 94.4 \pm 1.5$ моль воды/ч     |                      |                         |          |                      |                         |          |                                                                                                 |
|                                                                                                                                          | $x_D^{in} = 0.12747$ , ат. д.                                          |          |                         |                      |                         | $x_D^{in} = 0.09836$ , ат. д.                                              |                      |                         |          |                      |                         |          |                                                                                                 |
|                                                                                                                                          | $x_D^{out}$ , ат. д.                                                   | $N_{ox}$ | $L_{out}$ , моль воды/ч | $y_D^{out}$ , ат. д. | $G_{out}$ , моль воды/ч | $N_{oy}$                                                                   | $x_D^{out}$ , ат. д. | $L_{out}$ , моль воды/ч | $N_{ox}$ | $y_D^{out}$ , ат. д. | $G_{out}$ , моль воды/ч | $N_{oy}$ |                                                                                                 |
| 60                                                                                                                                       | 0.00769                                                                | 12.4     | 88.7                    | 0.11254              | 52.4                    | 11.9                                                                       | 0.00967              | 109.8                   | 6.4      | 0.07590              | 50.7                    | 5.6      | 2.0                                                                                             |
| 120                                                                                                                                      | 0.01381                                                                | 13.4     | 93.5                    | 0.11983              | 48.5                    | 14.4                                                                       | 0.01737              | 105.6                   | 4.4      | 0.07570              | 41.9                    | 4.2      | 3.2                                                                                             |
| 180                                                                                                                                      | 0.01401                                                                | 13.2     | 92.2                    | 0.11977              | 48.7                    | 14.2                                                                       | 0.01751              | 105.1                   | 4.6      | 0.07776              | 41.1                    | 4.6      | 3.0                                                                                             |
| 210                                                                                                                                      | 0.01527                                                                | 14.2     | 91.2                    | 0.12112              | 48.7                    | 15.7                                                                       | 0.01659              | 104.9                   | 5.1      | 0.07966              | 41.8                    | 5.1      | 2.9                                                                                             |
| 240                                                                                                                                      | 0.01472                                                                | 14.0     | 91.9                    | 0.12071              | 48.6                    | 15.2                                                                       | 0.01602              | 106.5                   | 5.1      | 0.07890              | 42.5                    | 5.1      | 2.9                                                                                             |
| 270                                                                                                                                      | 0.01416                                                                | 15.4     | 90.4                    | 0.12131              | 48.9                    | 16.8                                                                       | 0.01655              | 107.3                   | 5.1      | 0.07955              | 42.1                    | 5.1      | 3.2                                                                                             |
| 300                                                                                                                                      | 0.01282                                                                | 16.1     | 88.8                    | 0.12109              | 51.5                    | 17.3                                                                       | 0.01697              | 105.0                   | 4.8      | 0.07788              | 40.7                    | 4.7      | 3.5                                                                                             |

**Таблица 4.** Объемные коэффициенты массопередачи по паровой  $K_{oy}a$  и жидкой  $K_{ox}a$  фазе для систем жидкость—пар и водный солевой раствор—пар в режиме с независимыми потоками для случаев массообмена  $x_D < x_D^*$  и  $x_D > x_D^*$

| $x_D < x_D^*$ (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос легколетучего компонента из жидкой фазы в паровую)  |              |             |                            |             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|----------------------------|-------------|
| $\tau$ , мин                                                                                                                             | жидкость—пар |             | водный солевой раствор—пар |             |
|                                                                                                                                          | $K_{oy}a^*$  | $K_{ox}a^*$ | $K_{oy}a^*$                | $K_{ox}a^*$ |
| 60                                                                                                                                       | 18.71        | 18.58       | 13.34                      | 9.72        |
| 120                                                                                                                                      | 21.93        | 20.66       | 23.24                      | 16.90       |
| 180                                                                                                                                      | 25.75        | 24.36       | 23.45                      | 16.00       |
| 210                                                                                                                                      | 26.86        | 25.44       | 24.01                      | 20.14       |
| 240                                                                                                                                      | 27.70        | 26.66       | 25.07                      | 20.25       |
| 270                                                                                                                                      | 26.84        | 26.52       | —                          | —           |
| 300                                                                                                                                      | 27.07        | 26.93       | —                          | —           |
| $x_D > x_D^*$ (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос тяжелолетучего компонента из жидкой фазы в паровую) |              |             |                            |             |
| $\tau$ , мин                                                                                                                             | жидкость—пар |             | водный солевой раствор—пар |             |
|                                                                                                                                          | $K_{oy}a^*$  | $K_{ox}a^*$ | $K_{oy}a^*$                | $K_{ox}a^*$ |
| 60                                                                                                                                       | 9.65         | 10.86       | 2.98                       | 3.85        |
| 120                                                                                                                                      | 11.58        | 10.65       | 1.85                       | 2.19        |
| 180                                                                                                                                      | 11.47        | 10.49       | 2.02                       | 2.30        |
| 210                                                                                                                                      | 12.75        | 11.09       | 2.36                       | 2.61        |
| 240                                                                                                                                      | 12.33        | 10.96       | 2.33                       | 2.63        |
| 270                                                                                                                                      | 13.74        | 12.23       | 2.36                       | 2.56        |
| 300                                                                                                                                      | 14.92        | 13.11       | 2.05                       | 2.40        |

\*  $K_{oy}a$ ,  $K_{ox}a$  — кмоль/(ч м<sup>3</sup> ед. движ. силы).

$$K_{oy}a = \frac{N_{oy}\Delta G}{fH}, \quad K_{ox}a = \frac{N_{ox}\Delta L}{fH}. \quad (9)$$

Согласно данным табл. 4 присутствие карбамида занижает коэффициенты массопередачи в жидкой фазе по сравнению с чистой водой, а объемные коэффициенты массопередачи в жидкой и паровой фазе выше для случая  $x_D < x_D^*$  (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос легколетучего компонента из жидкой фазы в паровую).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведена оценка эффективности разделения изотопов водорода при ректификации воды в присутствии карбамида. Опыты для систем жидкость—пар и водный солевой раствор—пар в режиме с независимыми потоками проводили для

случаев массообмена  $x_D < x_D^*$  (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос легколетучего компонента из жидкой фазы в паровую) и  $x_D > x_D^*$  (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос тяжелолетучего компонента из жидкой фазы в паровую). Показано, что изменение направления массообмена для системы водный солевой раствор—пар приводит к существенному различию числа теоретических ступеней разделения

$\frac{N_{\text{эксперимент 3}}^{Urea}}{N_{\text{эксперимент 4}}^{Urea}} > 3$ . Таким образом, в процессе ректификации изотопов водорода воды карбамид препятствует переносу дейтерия из жидкой в паровую фазу. Для случая массообмена, когда  $x_D < x_D^*$ , число теоретических ступеней разделения в присутствии карбамида для системы водный солевой раствор—пар в 3 раза меньше по сравнению с системой жидкость—пар

$\frac{N_{\text{эксперимент 2}}^{PW}}{N_{\text{эксперимент 4}}^{Urea}} \approx 3$ . Заметим, что для систем жидкость—пар и водный солевой раствор—пар для случая массообмена, когда  $x_D > x_D^*$ , число теоретических ступеней разделения приблизительно равно  $\frac{N_{\text{эксперимент 1}}^{PW}}{N_{\text{эксперимент 3}}^{Urea}} \approx 1.1$  (табл. 3), а объемные ко-

эффициенты массопередачи в жидкой фазе  $K_{ox}a$  в присутствии карбамида ниже по сравнению с чистой водой. Интенсификация процесса разделения в таком случае будет происходить за счет увеличения относительной летучести между молекулами воды, содержащими и не содержащими дейтерий.

Изменение относительной летучести D/H воды в присутствии карбамида происходит в основном за счет различия в энергии образования комплекса с разделяющим агентом и различия энергии связи молекул воды в гидратной оболочке. Появляющаяся при этом скоростная неравномерность потоков пара и жидкости вызывает изменение коэффициентов массопередачи в результате возникающей неэквиволярности массообмена между паром и жидкостью. Таким образом, присутствие карбамида оказывает существенное влияние как на равновесие жидкость—пар, так и на кинетику процесса, что согласуется с данными работы [11].

Настоящая работа является одной из первых попыток в данной области. Несмотря на то, что присутствие карбамида увеличивает коэффициент относительной летучести между дейтерием и протием воды, его использование ограничено. Ограничения связаны с температурным режимом в результате частичного гидролиза при  $T > 60^\circ\text{C}$ , эндотермическим эффектом смешения, а также возникающей неэквиволярностью между паром и жидкостью. Это требует проведения дополнительных исследований для отыскания оптимального теплового режима и рациональной организации узла рекуперации солевого агента.

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

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

|           |                                                                                                        |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C$       | моляльность, моль/(кг воды)                                                                            |
| $f$       | площадь сечения аппарата, $\text{м}^2$                                                                 |
| $G$       | поток пара, (моль воды)/ч                                                                              |
| $H$       | высота насадочной части колонны, м                                                                     |
| $K$       | степень разделения                                                                                     |
| $K_{ox}a$ | объемный коэффициент массопередачи в жидкой фазе, $\text{кмоль}/(\text{ч м}^3 \text{ ед. движ. силы})$ |

|             |                                                                                                         |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $K_{oy}a$   | объемный коэффициент массопередачи в паровой фазе, $\text{кмоль}/(\text{ч м}^3 \text{ ед. движ. силы})$ |
| $L$         | поток жидкости, (моль воды)/ч                                                                           |
| $M$         | молекулярная масса, г/моль                                                                              |
| $\bar{m}_F$ | средний наклон равновесной линии                                                                        |
| $N$         | число теоретических ступеней разделения                                                                 |
| $N_{ox}$    | число единиц переноса по жидкой фазе                                                                    |
| $N_{oy}$    | число единиц переноса по паровой фазе                                                                   |
| $P$         | давление, мм рт. ст.                                                                                    |
| $T$         | температура, $^\circ\text{C}$                                                                           |
| $x$         | концентрация в жидкой фазе, ат. д.                                                                      |
| $y$         | концентрация в паровой фазе, ат. д.                                                                     |
| ВЭТС        | высота, эквивалентная теоретической ступени разделения, см                                              |
| $\alpha$    | коэффициент разделения                                                                                  |
| $\tau$      | время, ч                                                                                                |
| $W_0$       | приведенная скорость пара в расчете на полное сечение колонны, м/с                                      |

## ИНДЕКСЫ

|          |                              |
|----------|------------------------------|
| $D$      | дейтерий                     |
| $d$      | дистиллят                    |
| $H$      | протий                       |
| $i$      | произвольное сечение колонны |
| $in$     | вход                         |
| $out$    | выход                        |
| $pw$     | чистая вода                  |
| $urea$   | в присутствии карбамида      |
| $w$      | куб                          |
| $\Delta$ | разность                     |
| $*$      | равновесное значение         |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. № 4. P. 132. <https://doi.org/10.1134/S0040579520010108> [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. № 4. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0040357120010108>]
2. Kulov N.N., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Rastunova I.L., Magomedbekov E.P. Fractionation of D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  water isotopes in a packed distillation column // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. P. 389. <https://doi.org/10.1134/S0040579520030094> [Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., И.Л. Растунова, Магомедбеков Э.П. Фракционирование

- изотопов воды D/H и  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в насадочной ректификационной колонне // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 267.  
<https://doi.org/10.31857/S0040357120030094>
3. *Rahimpour M.R.* A non-ideal rate-based model for industrial urea thermal hydrolyser // Chem. Eng. Process. 2004. V. 43. № 10. P. 1299.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.12.005>
4. *Abuzarova K., Korchuganova O.* Nanosized iron oxyhydroxide: properties, application, preparation // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1534. Article number 012002.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1534/1/012002>
5. *Shahebrahimi Y., Fazlali A.* Vapor–liquid equilibrium of aqueous urea solution from dynamic vapor sorption measurements at 283.15–343.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. № 7. P. 3528.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01160>
6. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. Системы газ–жидкость, пар–жидкость, жидкость–жидкость. М.: Высшая школа, 1979.
7. *Jakli G., Van Hook W.A.* Isotope effects in aqueous systems. 12. Thermodynamics of urea-h<sub>4</sub>/water and urea-d<sub>4</sub>/water-d<sub>2</sub> solutions // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 23. P. 3480.  
<https://doi.org/10.1021/j150623a025>
8. *Kakiuchi M., Matsuo S.* Fractionation of hydrogen and oxygen isotopes between hydrated and free water molecules in aqueous urea solution // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 21. P. 4627.  
<https://doi.org/10.1021/j100267a043>
9. *Horita J., Wesolowski D.J.* Liquid–vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 16. P. 3425.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90096-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90096-5)
10. *Kakiuchi M.* Distribution of isotopic water molecules, H<sub>2</sub>O, HDO, and D<sub>2</sub>O, in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 9. P. 1485.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00281-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00281-1)
11. *Lotkhov V.A., Kvashnin S.Y., Kulov N.N.* Effect of separating agent in extractive distillation // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. P. 172. <https://doi.org/10.1134/S0040579520010145> [*Лотхов В.А., Квашнин С.Я. Кулов Н.Н.* Эффект разделяющего агента в экстрактивной дистилляции // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 1. С. 45  
<https://doi.org/10.31857/S0040357120010145>]

УДК 621.313.333,62-192

## ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ И НАДЕЖНОСТИ АСИНХРОННЫХ ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

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

\*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2020 г.

После доработки 11.09.2020 г.

Принята к публикации 18.09.2020 г.

Организация эффективной эксплуатации парка асинхронных электродвигателей химических производств является крупной отраслевой задачей, направленной на инновационное развитие химической отрасли. Стратегия эффективной эксплуатации отраслевого парка электродвигателей базируется на систематической диагностике его технического состояния. Для ее реализации необходимы сведения о текущих значениях показателей энергетической эффективности электродвигателей и их надежности. В научном аспекте это ставит ряд задач, касающихся их формулирования и систематизации требований к решению, выявления специфики объекта исследования, выработки критериев эффективности и методов их оценки. В статье анализируется представленный круг вопросов. Ключевым звеном повышения эффективности отраслевого парка электродвигателей призвана стать система периодической эксплуатационной диагностики. Формулируются задачи системы и требования к ней. Как объект эксплуатации асинхронный электродвигатель является неоднородной электромеханической системой, у которой эксплуатационные состояния и технические характеристики изменяются по мере течения времени эксплуатации. Решение задач эксплуатационной диагностики требует разработки специальных безусловных критериев текущего энергетического и технического состояния таких систем, которые должны отображать параметрическую неоднородность устройства и быть независимыми от режима ее эксплуатации. Такими критериями являются представленные в статье матрицы текущих отклонений. Они позволяют сформировать текущие оценки остаточного ресурса и вероятности сохранения работоспособного состояния электродвигателя, а также косвенно отображают текущий уровень энергетической и технической эффективности устройства. Проводится моделирование эксплуатационных состояний асинхронного электродвигателя. Приводятся результаты расчетов характеристик эксплуатационной надежности. Выработка и реализация стратегии эффективной эксплуатации отраслевого парка электродвигателей на базе аппарата матриц текущих отклонений позволяет качественно обновить силовое электрооборудование химических производств и повысить эффективность его эксплуатации.

**Ключевые слова:** энергетическая эффективность, эксплуатационная надежность, асинхронный электродвигатель, неоднородная электромеханическая система, эксплуатационное состояние, эксплуатационная диагностика, матрицы Грина, матрицы текущих отклонений

DOI: 10.31857/S0040357121020081

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие химического комплекса России происходит в условиях действия ряда системных проблем, среди которых – высокая степень износа оборудования и высокая степень зависимости от импорта высокотехнологичной продукции [1]. Для их разрешения в рамках действующей “Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 г.” был разработан и утвержден (распоряжение Правительства Российской Федерации от 18 мая 2016 г. № 954-р) со-

ответствующий план мероприятий, включающий ряд “дорожных карт” по приоритетным направлениям развития химического комплекса. В соответствии с ними форсированное развитие комплекса будет осуществляться по направлению “Совершенствование технического регулирования и стандартизация”. Существенная часть данного направления реализуется на силовом электрооборудовании химических производств, которое представляет собой сложные динамические химико-энерготехнологические системы, осно-

вой которых являются асинхронные электродвигатели (АЭД).

Мощность парка асинхронных электродвигателей химических производств России можно оценить по годовому уровню потребления электроэнергии химической промышленностью, составляющему около 40 млрд кВт ч. Это соответствует средней мощности потребления электроэнергии  $4,6 \times 10^6$  кВт, из которой 40–60% приходится на асинхронные электроприводы. Таким образом, установленную мощность парка АЭД химических производств можно оценить в  $2,3 \times 10^6$  кВт. Для сравнения отметим, что эта мощность соответствует парку из 300 тысяч электродвигателей АИР132М6. Эксплуатация такого парка АЭД требует существенных материальных и финансовых затрат. При длительности цикла обновления оборудования отрасли 10 лет, средней удельной цене АЭД 2000 руб./кВт и средней удельной массе АЭД 11 кг/кВт, необходимо ежегодно заменять 0,23 млн кВт установленной мощности на сумму 0,46 млрд руб. При этом ежегодно из эксплуатации выводятся 2,5 тысячи тонн черных и цветных металлов. К этому следует добавить расходы, связанные с аварийными заменами АЭД и потерями продукции от аварийных остановок технологического процесса. Приведенные выше оценки характеризуют задачу организации эффективной эксплуатации парка АЭД химических производств, как крупную отраслевую задачу, которую, в соответствии с «дорожной картой», предполагается решать техническими и нормативно-регламентными средствами.

В современном представлении задача повышения энергетической эффективности и надежности электрооборудования требуют скоординированных решений для всего жизненного цикла изделия, от его проектирования и изготовления до момента завершения эксплуатации. Стратегии и критерии эффективной эксплуатации АЭД могут быть сформулированы различным образом, в зависимости от реализуемой технической политики и конкретики производств. При этом очевидно, что показатели энергетической эффективности, и надежности в них будут иметь наибольший вес.

В очерченной выше общей задаче выделяют частные направления и отдельные задачи. В частности, в ее рамках осуществляются проектно-технологические и эксплуатационные меры, направленные на повышение эксплуатационных характеристик отраслевого парка АЭД. Проектно-технологическое направление реализует решение так называемой аналитической задачи эксплуатации в виде проектно-конструкторских и технологических рекомендаций для производителей АЭД. Содержанием аналитической задачи является получение сведений о степени

соответствия конструктивных и технологических решений, принятых в ходе проектирования и изготовления АЭД, условиям и режимам эксплуатации. Источниками информации для решения задачи служат обобщенные данные диагностических тестирований, а также результаты моделирования эксплуатационных состояний АЭД. Меры эксплуатационного направления реализуют принятую стратегию эксплуатации парка и осуществляются нормативно-регламентными средствами и средствами технического управления. Направление базируется на, так называемой, прогнозной задаче эксплуатации. Содержанием этой задачи является получение сведений о работоспособности устройства, в частности — получение прогнозных оценок остаточного ресурса и вероятности сохранения работоспособности АЭД. Источником информации для решения прогнозной задачи служат данные о текущем техническом состоянии эксплуатируемого АЭД, получаемые в результате диагностического тестирования. Выходом задачи является поддержка эксплуатационных решений по реализации принятой стратегии эксплуатации парка.

Таким образом, эксплуатационная диагностика связывает воедино проектировочные решения и производственные технологии — с одной стороны, текущие характеристики энергетической эффективности и надежности АЭД — с другой стороны. По этой причине она является ключевым звеном повышения энергетической эффективности и надежности в процессе эксплуатации отраслевого парка АЭД. Повышение эффективности осуществляется путем выработки стратегии и критериев эффективной эксплуатации парка, а также путем создания методов, способов, правил и технологий ее реализации.

Отмеченные выше проектно-технологические и эксплуатационные меры должны поддерживаться соответствующим научным обоснованием. Важнейшими его элементами являются следующие научные результаты.

1. Формулирование задач эксплуатационной диагностики и требований, предъявляемых к системе эксплуатационной диагностики.
2. Постулирование АЭД как специфического объекта эксплуатации — неоднородной электро-механической системы.
3. Выработка критериев энергетической и технической эффективности АЭД, адекватных степени неоднородности и текущему техническому состоянию данного устройства.
4. Создание метода оценки показателей надежности АЭД в текущем эксплуатационном состоянии.

В данной статье авторы представляют читателю, полученные ими результаты решения перечисленных выше задач. Для обозначения асинхронных



электродвигателей в однородных и неоднородных эксплуатационных состояниях ниже, наряду с АЭД, используется аббревиатура НЭМС – неоднородная электромеханическая система.

### ЗАДАЧИ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ДИАГНОСТИКИ И ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К СИСТЕМЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ДИАГНОСТИКИ

Под эксплуатационной диагностикой далее понимается совокупность процедур диагностического тестирования, обработки диагностической информации и выработки заключения о степени эффективности, надежности и работоспособности устройства. При этом диагностическое тестирование производится процессе эксплуатации устройства, без его разборки и демонтажа. Эксплуатационная диагностика не ставит цель выявления поврежденных узлов устройства, но ее результаты могут содержать указания на них.

Система эксплуатационной диагностики призвана решать следующие задачи.

1. Служить источником информации для принятия эксплуатационных решений и, через них, реализовывать принятую стратегию эксплуатации парка АЭД.
2. Служить источником информации для принятия проектно-технологических решений и, через них, осуществлять модернизацию парка АЭД.

Для выполнения своих функций система эксплуатационной диагностики должна обладать следующими свойствами.

1. Обследования парка, сбор информации, проводятся на эксплуатируемых электродвигателях без их демонтажа и разборки. Информация включает в себя данные о техническом состоянии АЭД, а также об условиях и характере его эксплуатации.
2. Обработка и хранение информации проводится для каждого электродвигателя в течение всего жизненного цикла.
3. Обобщение данных диагностических обследований проводится постоянно и отдельно по характерным эксплуатационным группам электрооборудования. Результаты обобщения информации предоставляются проектирующим и производящим АЭД предприятиям и организациям.
4. Диагностические методы должны обладать достаточной детальностью для достоверной оценки текущего технического состояния электродвигателя и прогнозирования текущих показателей надежности АЭД.
5. В необходимых случаях система сбора и обработки информации, а также система поддержки принятия эксплуатационных решений долж-

ны опираться на интеллектуальные модели, методы и технологии.

### АСИНХРОННЫЙ ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЬ КАК НЕОДНОРОДНАЯ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

По своим физическим и параметрическим характеристикам АЭД является неоднородной электромеханической системой, предназначенной для эксплуатации в однородных состояниях. На деле данный эксплуатационный принцип не выполняется как в связи с возможным действием несимметричного или несинусоидального питающего напряжения, так и по причине неравномерного эксплуатационного старения устройства.

Продemonстрируем неоднородность устройства на математической модели трехфазного АЭД с короткозамкнутым ротором, имеющим  $z_2$  фаз. При постоянстве частоты вращения ротора математическая модель АЭД представляет собой векторно-матричное уравнение, связывающее вектор вращающегося напряжения  $u_s$  и векторы токов обмоток статора и ротора  $i_s, i_r$ . При этом, как правило, векторы  $u_s, i_s$  записываются в базисе трехмерного векторного пространства, а вектор  $i_r$  – в базисе векторного пространства с  $z_2$  измерениями. Путем исключения вектора тока ротора, математической модели можно придать следующий вид:

$$u_s = Z_{sr} i_s. \quad (1)$$

В (1) векторы напряжения и тока записаны в одном из базисов трехмерного векторного пространства, а  $Z_{sr}$  параметрическая матрица в том же базисе. Матрица  $Z_{sr}$  параметрически неоднородна в том смысле, что она имеет различные собственные значения по осям базиса векторного пространства

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \gg \lambda_0.$$

Для АЭД собственные значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  либо равны, либо относительно близки. Первый вариант соответствует устройствам без признаков эксплуатационного старения, второй – устройствам, подвергшимся эксплуатационному старению. Если справедливо неравенство  $\lambda_1 > \lambda_2 \gg \lambda_0$ , то неоднородность устройства проявляется в любом режиме его эксплуатации, а если справедливо неравенство  $\lambda_1 = \lambda_2 \gg \lambda_0$ , неоднородность проявляется при выполнении некоторых условий, но она имеет место в любом случае. Это дает основания с топологических позиций классифицировать асинхронный электродвигатель как НЭМС.

Собственные значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  характеризуют двумерную область векторного пространства, называемую рабочей областью, которая также может также быть параметрически однородной ( $\lambda_1 = \lambda_2$ )

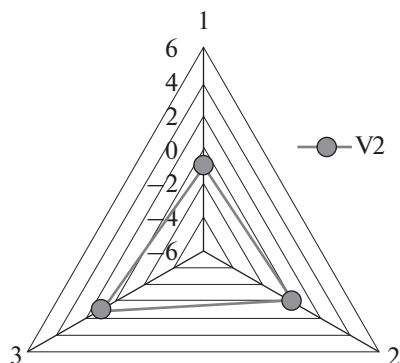


Рис. 1. Рабочая область АЭД со стороны обмотки статора.

или параметрически неоднородной ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ). При этом ей, полностью или частично, принадлежат векторы напряжения и тока НЭМС. Собственное значение  $\lambda_0$  характеризует одномерное подпространство “0”, ортогональное рабочей области. В это подпространство, в соответствии с (1), могут частично перераспределяться векторы напряжения и тока в результате операции с участием неоднородной матрицы  $Z_{sr}$ . Таким образом, даже при абсолютной симметрии и синусоидальности питающих напряжений, реализуются неоднородные эксплуатационные состояния НЭМС. В них перераспределение части энергии в область векторного пространства с низкими собственными значениями  $\lambda_2, \lambda_0$ , при прочих равных условиях, снижает энергетические показатели НЭМС.

Подробное исследование векторного пространства НЭМС проведено в источниках [2–4]. Ниже, в качестве иллюстраций, приведены изображения рабочей области векторного пространства трехфазного АЭД с короткозамкнутым ротором из 12 фаз. Изображения даны с позиции наблюдателя, находящегося в подпространстве “0”.

На рис. 1 в виде подобных треугольников приведено изображение рабочей области АЭД со стороны трехфазной обмотки статора. Номерами 1, 2, 3 обозначены оси фаз обмотки А, В, С. Точками показаны координаты вектора  $v2 = (-1 \ 0 \ 1)^{tr}$ , принадлежащего рабочей области. Здесь и далее в тексте  $tr$  — символ операции транспонирования вектора.

На рис. 2 в виде подобных 12-угольников приведено изображение рабочей области АЭД со стороны 12-фазной обмотки ротора. Номерами 1, 2, ..., 12 обозначены оси фаз обмотки ротора. Точками показаны координаты вектора

$$v8 = (\sqrt{3} \ 2 \ \sqrt{3} \ 1 \ 0 \ -1 \ -\sqrt{3} \ -2 \ -\sqrt{3} \ -1 \ 0 \ 1)^{tr},$$

принадлежащего рабочей области.

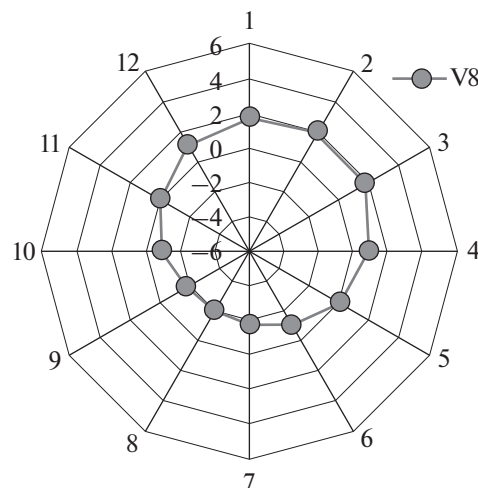


Рис. 2. Рабочая область АЭД со стороны обмотки ротора.

Векторы  $v2$  и  $v8$  приводимы к одному базису через операцию преобразования базисов. Например, вектор  $v8$  преобразуется в базис трехмерного пространства операцией

$$v8_3 = V_{3 \times 12} \cdot v8,$$

где  $V_{3 \times 12}$  — матрица преобразования базисов, содержащая 3 строки и 12 столбцов. Физически данная операция выполняется матрицей взаимной индукции обмоток ротора и статора. Важно подчеркнуть, что операция осуществима только благодаря наличию рабочей области, общей для обоих базисов.

Существует единственная ситуация, в которой возможны однородные и высокоэффективные эксплуатационные состояния НЭМС. Она определена следующими условиями:

- рабочая область параметрически однородна и имеет высокие собственные значения;
- векторы питающего напряжения, токов и других электромагнитных величин полностью принадлежат рабочей области.

Описанная ситуация отвечает эксплуатации АЭД без признаков эксплуатационного старения с симметричными и синусоидальными питающими напряжениями.

Существует множество ситуаций, в которых перечисленные выше условия не выполняются и в которых проявляется неоднородность АЭД. Данные ситуации отвечают эксплуатации АЭД с выраженным эксплуатационным старением и с отклонениями питающих напряжений от строгой симметрии и синусоидальности. В таких ситуациях находится большинство асинхронных электродвигателей в процессе эксплуатации. Этот

факт должен найти отражение и в методах проектирования, и в стратегии эксплуатации АЭД.

### ВЫРАБОТКА АДЕКВАТНЫХ КРИТЕРИЕВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЭД

Критериями энергетической эффективности АЭД принято считать их энергетические показатели — КПД и коэффициент мощности. Однако данные показатели слабо увязаны с задачами эксплуатационной диагностики. Основная причина этого — информационное наполнение, не соответствующее задачам диагностики. Это несоответствие предполагает разработку специальных диагностических критериев. Существенным требованием к ним, кроме прочих, является требование доступности информации для их определения в условиях действующего производственного оборудования.

Классические определения КПД и коэффициента мощности трехфазного АЭД выражаются известными формулами [5]

$$\eta = \frac{M\Omega}{P_s}, \quad (2)$$

$$\cos(\varphi) = \frac{P_s}{3U_s I_s}, \quad (3)$$

где  $M, \Omega$  — момент на валу и частота вращения вала АЭД,  $P_s, U_s, I_s$  — потребляемая электрическая мощность, действующие значения фазного напряжения и тока обмотки статора АЭД. Известно также, что формулы (2), (3) адекватны ситуации симметричного синусоидального питания, постоянного нагружения и полной параметрической однородности АЭД. С позиций реальных эксплуатации и текущих изменений технического состояния объекта, данная ситуация выглядит весьма локальной. Следует констатировать, что классические характеристики энергоэффективности не отвечают задачам эксплуатационной диагностики АЭД в связи с чрезмерным уровнем идеализации эксплуатационного состояния объекта.

Обобщенными критериями энергоэффективности являются выражения для КПД и коэффициента мощности, записанные для мгновенных значений электрических и механических величин и формально не зависящие от степени их симметрии, синусоидальности или параметрической однородности АЭД. Обобщенные выражения для КПД и коэффициента мощности определяются как

$$\eta = \frac{M\Omega}{(u_s, i_s)}, \quad (4)$$

$$\cos(\varphi) = \frac{(u_s, i_s)}{|u_s||i_s|}. \quad (5)$$

Выражения (4), (5) имеют достаточно широкую область определения и принципиально применимы для задач эксплуатационной диагностики. Вместе с тем следует подчеркнуть, что соотношение (4) выражает энергетический баланс и имеет физико-технический смысл только при отсутствии знакопеременных потоков мощности на электрическом и механическом входах АЭД. Как правило, это наблюдается в установившихся режимах его работы с постоянной нагрузкой.

Оценивая критерии (2)–(5) в целом, следует отметить, что основными их негативными качествами являются:

- информационное наполнение, не соответствующее задачам эксплуатационной диагностики;
- низкая доступность информации для их определения в условиях действующего электрооборудования. Прежде всего, это относится к информации о моменте на валу машины.

По информационному наполнению критерии (2)–(5) характеризуют не столько техническое состояние самого устройства, сколько энергетическую эффективность устройства в фиксированном режиме эксплуатации. В ходе эксплуатации режим АЭД может отклоняться от номинального по значениям питающего напряжения, частоты и нагрузки. Соответствующие им изменения энергетических критериев характеризуют изменения режима эксплуатации устройства, а не изменения, происходящие в самом устройстве. В этом смысле критерии энергетической эффективности (2)–(5) условны, то есть — обусловлены фиксированными значениями питающего напряжения, частоты и нагрузки. Так, например, измерение КПД при питающем напряжении  $u_s = U_{сн} (1 \ 1 \ 1)^T$ , где  $U_{сн}$  — номинальное фазное напряжение обмотки статора, даст значение “ноль”. Он указывает на то, что при данном способе питания энергетическая эффективность объекта равна нулю, но не несет в себе никакой информации о текущем техническом состоянии и работоспособности объекта при других питающих напряжениях.

По перечисленным выше причинам решение задач эксплуатационной диагностики предполагает разработку специальных критериев текущего технического и энергетического состояния АЭД. Последние могут быть прямыми или косвенными, но должны отражать возможную параметрическую неоднородность эксплуатационных состояний АЭД и должны быть безусловными, т.е. — не соотнесенными с режимом эксплуатации объекта.

Текущее энергетическое и техническое состояние АЭД может быть определено путем фиксации реакций устройства на импульсные напряжения, приложенные к обмотке статора. Данный инструмент дает безусловные результаты, поскольку любые системы питающих напряжений

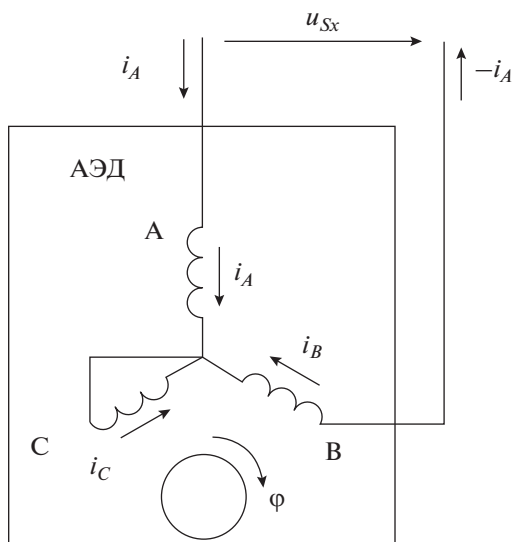


Рис. 3. Схема диагностического тестирования АЭД.

могут быть представлены как континуальные множества импульсных напряжений. Подобный подход к диагностике был назван топологическим и развит в [6–9]. Другие подходы к оценке надежности АЭД, диагностике их технического состояния и эксплуатации химических производств отражены в источниках, приведенных в библиографическом списке [10–29].

В соответствии с топологическим подходом, при проведении диагностического тестирования АЭД, векторы импульсных напряжений ориентируются по трем направлениям рабочей области векторного пространства  $x, y, z$ :

$$u_{Sx} = (\delta(t) \ -\delta(t) \ 0)^{tr}, \quad u_{Sy} = (0 \ \delta(t) \ -\delta(t))^{tr}, \\ u_{Sz} = (-\delta(t) \ 0 \ \delta(t))^{tr},$$

где  $\delta(t)$  – функция Дирака. Схема соединения фаз обмотки статора АЭД при подаче напряжения  $u_{Sx}$  показана на рис. 3.

В соответствии с (1) и схемой на рис. 3 под действием напряжения  $u_{Sx}$  в обмотке статора АЭД появятся токи, вектор которых записывается как

$$i_{Sx} = (i_A \ -i_A \ i_C)^{tr}.$$

Схемы соединения фаз обмотки статора при подаче напряжений  $u_{Sy}$  и  $u_{Sz}$  получаются из схемы рис. 3 круговой перестановкой фаз обмотки статора АЭД. Соответствующие им векторы токов

$$i_{Sy} = (i_A \ i_B \ -i_B)^{tr}, \quad i_{Sz} = (-i_C \ i_B \ i_C)^{tr},$$

совместно с вектором  $i_{Sx}$ , несут в себе информацию о текущем состоянии рабочей области АЭД. В частности, непропорциональность координат сходственных векторов, например – векторов  $u_{Sx}$

и  $i_{Sx}$ , свидетельствует о параметрической неоднородности рабочей области и частичном выходе вектора тока  $i_{Sx}$  в подпространство “0”. Фиксируемые, по мере течения времени эксплуатации, изменения сигналов  $i_{Sx}, i_{Sy}, i_{Sz}$  свидетельствует об изменении технических и энергетических свойств АЭД в связи с эксплуатационными повреждениями и старением.

Текущая информация, актуальная для фиксированного момента времени эксплуатации, сохраняется в матрице Грина. При этом для задач эксплуатационной диагностики, как правило, достаточно сохранить только амплитуды координат векторов токов. Сформированная таким образом и соотношенная с моментом времени эксплуатации  $t$  матрица Грина имеет вид

$$G(t) = \begin{pmatrix} I_{Am} & i_{Am} & -I_{Cm} \\ -I_{Am} & I_{Bm} & i_{Bm} \\ i_{Cm} & -I_{Bm} & I_{Cm} \end{pmatrix},$$

где большими символами обозначены амплитуды токов в фазах, подключенных к источнику питания (токов проводимости), а малыми – амплитуды токов короткозамкнутых фаз (индуцированных токов).

При эталонном техническом состоянии АЭД, фиксируемом в момент начала эксплуатации  $t = 0$ , матрица Грина имеет вид

$$G(0) = I_m \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix},$$

где  $I_m$  – амплитуда тока в любой из фаз обмотки статора, подключенных к источнику питания. Векторы – столбцы этой матрицы, задающие тестируемые направления рабочей области векторного пространства  $x, y, z$ , принадлежат рабочей области векторного пространства АЭД и сдвинуты между собой на углы  $2\pi/3$ . Третий столбец матрицы  $G(0)$  показан на рис. 1.

Для анализа и хранения информации о текущем техническом состоянии АЭД формируются матрицы текущих отклонений, записанные в относительных единицах

$$\Delta G(t) = \frac{1}{I_m} \text{abs}(G(0) - G(t)).$$

В соответствии спецификой формирования данных матриц, информация, содержащаяся в них, не соотносится с режимом эксплуатации АЭД, т.е. является безусловной. Отметим при этом, что матрицы  $\Delta G(t_1), \Delta G(t_2), \dots$  не являются прямыми критериями технической и энергетической эффективности АЭД. Вместе с тем, очевидно, что любые отклонения матрицы Грина от эталонной матри-

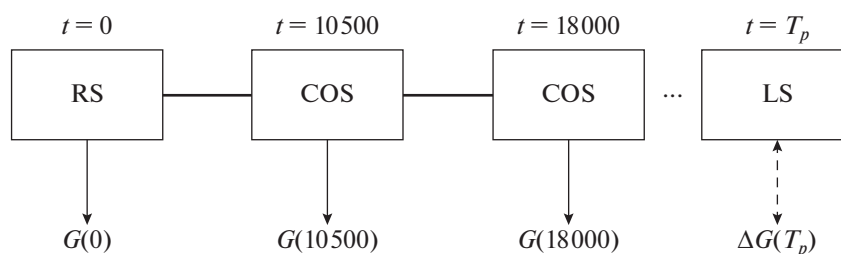


Рис. 4. Эксплуатационные состояния НЭМС.

цы  $G(0)$  снижают все технические показатели устройства и, в первую очередь — энергетические показатели. Поэтому матрицы отклонений можно рассматривать, как безусловные косвенные критерии энергетической эффективности АЭД.

#### МЕТОД ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ АЭД

При эксплуатационной диагностике элементы матрицы текущих отклонений сопоставляются с нормами предельных отклонений, достижение которых в некоторый момент времени  $t = T_p$  влечет за собой прекращение эксплуатации АЭД. Нормы предельных отклонений  $\Delta I, \Delta i$  в относительных единицах формируются экспертным путем отдельно для токов проводимости и индуцированных токов. Полученная после этого нормированная матрица текущих отклонений имеет вид

$$\|\Delta G(t)\| = \frac{1}{\Delta I} \begin{pmatrix} 1 - I_{Am}^* & i_{Am}^* \frac{\Delta I}{\Delta i} & 1 - I_{Cm}^* \\ 1 - I_{Am}^* & 1 - I_{Bm}^* & i_{Bm}^* \frac{\Delta I}{\Delta i} \\ i_{Cm}^* \frac{\Delta I}{\Delta i} & 1 - I_{Bm}^* & 1 - I_{Cm}^* \end{pmatrix},$$

где символ “\*” указывает на запись соответствующей величины в долях от амплитуды  $I_m$ . Нормированная матрица позволяет сформировать прогнозные оценки текущей вероятности сохранения работоспособности изделия

$$p(t) = 1 - \max \|\Delta G(t)\| \quad (6)$$

и текущего значения остаточного ресурса НЭМС

$$T_{op} = \left( \frac{1}{\max \|\Delta G(t)\|} - 1 \right) t. \quad (7)$$

На протяжении жизненного цикла эксплуатационные состояния НЭМС изменяются от эталонного состояния, имеющего место в момент выпуска с производящего предприятия  $t = 0$ , до предельного состояния, имеющего место в момент завершения эксплуатации  $t = T_p$ .

Состояния НЭМС в фиксированные моменты времени эксплуатации показаны на рис. 4.

Здесь RS — эталонное состояние НЭМС, в котором все ее технические показатели соответствуют требованиям нормативно-технической документации, а устройство полностью работоспособно. Вероятность сохранения работоспособности для состояния RS принимается равной единице. В процессе выходных испытаний снимается информация об эталонном техническом состоянии устройства и формируется эталонная матрица  $G(0)$ . COS — текущее эксплуатационное состояние, соответствующее фиксированному моменту эксплуатации  $t$ . На рис. 4 это время составляет 10500 и 18000 ч. В состоянии COS устройство уже подверглось эксплуатационному старению и, возможно, приобрело мелкие — не вызывающие потерю работоспособности, повреждения. В связи с этим технические характеристики устройства отклонились от эталонных значений, что можно трактовать как частичную утрату работоспособности. На рис. 4 показано также состояние LS — предельное состояние, соответствующее моменту прекращения эксплуатации. В предельном состоянии технические показатели НЭМС неустранимо ушли за рамки требований нормативно-технической документации. В этом — нормативно-техническом, смысле устройством полностью утрачена работоспособность, а вероятность сохранения работоспособности равна нулю. Состоянию LS соответствует матрица предельных отклонений  $\Delta G(T_p)$ . По меньшей мере, один из ее элементов достиг значения соответствующей нормы предельных отклонений.

Моделирование эксплуатационных состояний АЭД проводилось в предположении неравномерного эксплуатационного старения устройства. Его влияние на АЭД представляет рис. 5. Здесь в виде поверхностей показаны матрицы текущих отклонений  $\Delta G(0) = 0$ ,  $\Delta G(10500)$ ,  $\Delta G(18000)$ , а также — матрица предельных отклонений  $\Delta G(T_p)$ . Значения норм предельных отклонений  $\Delta I, \Delta i$  были приняты 0.15 и 0.10 соответственно.

Аппроксимация зависимостей по рис. 5 позволила определить эксплуатационный ресурс АЭД

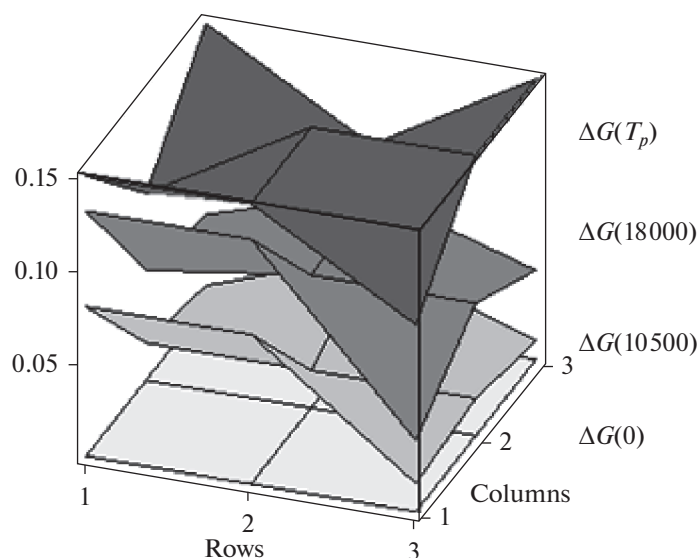


Рис. 5. Матрицы текущих отклонений для АЭД.

и дать текущие оценки остаточного ресурса и вероятности сохранения работоспособности для различных моментов времени. На рис. 6 показана зависимость остаточного ресурса АЭД по (6) от длительности эксплуатации. Точками показаны расчетные значения остаточного ресурса.

Как следует из рис. 6, текущая оценка остаточного ресурса, производимая в ходе эксплуатации, сходится к нулевому значению. Ему соответствует величина эксплуатационного ресурса АЭД 21000 ч.

На рис. 7 представлена зависимость текущей оценки вероятности сохранения работоспособности АЭД по (7) от длительности его эксплуатации.

При времени  $t = T_p = 21000$  ч вероятность сохранения работоспособности равна нулю. Как указывалось выше, этот результат следует трактовать как достижение состояния LS, в котором технические показатели АЭД неустранимо ушли за

рамки требований нормативно-технической документации и устройством полностью утрачена работоспособность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Силовое электрооборудование химических производств представляет собой сложные динамические химико-энерготехнологические системы, основой которых являются АЭД. Организация эффективной эксплуатации парка АЭД химических производств является крупной отраслевой задачей,

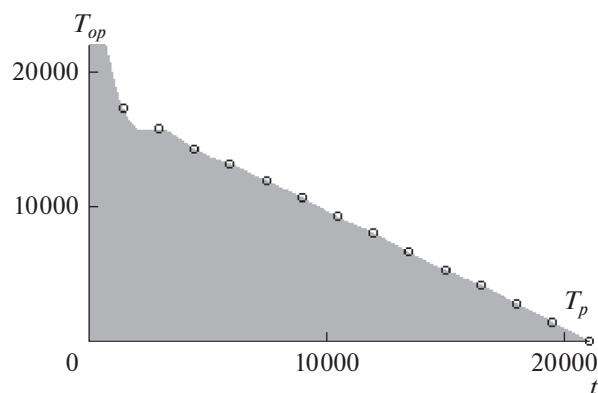


Рис. 6. Остаточный ресурс АЭД.

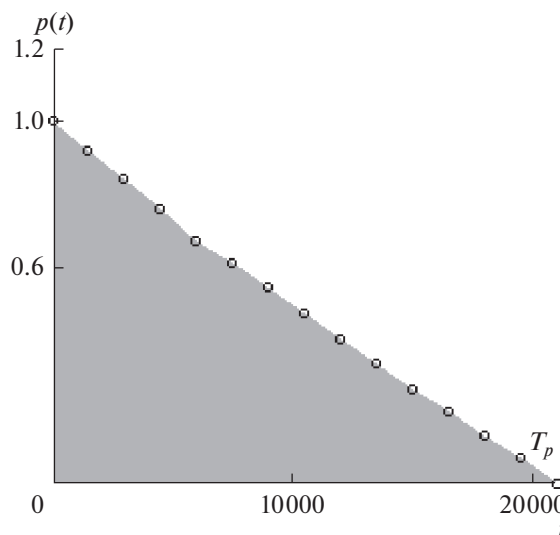


Рис. 7. Вероятность сохранения работоспособности АЭД.



решение которой направлено на инновационное развитие химического комплекса РФ.

Стратегия эффективной эксплуатации отраслевого парка АЭД базируется на систематической диагностике его технического состояния. Для выработки подобной стратегии необходимы сведения о текущих значениях показателей энергетической и технической эффективности электродвигателей. В научном аспекте эти обстоятельства выдвигают ряд задач, касающихся их формулирования и систематизации требований к решению, выявления специфики объекта, выработки критериев эффективности и методов их оценки в условиях действующего оборудования.

Ключевым звеном повышения эффективности эксплуатации парка АЭД химических производств призвана стать система периодической эксплуатационной диагностики, на основе которой решаются прогнозная и аналитическая задачи эксплуатации парка. Как объект эксплуатации АЭД является неоднородной электромеханической системой, эксплуатационные состояния и технические характеристики которой изменяются по мере роста времени эксплуатации. Зачастую при этом изменяется и степень неоднородности объекта.

Решение задач эксплуатационной диагностики предполагает разработку специальных безусловных критериев текущего энергетического и технического качества АЭД, которые должны отражать параметрическую неоднородность устройства и должны быть соотнесенными с текущим моментом эксплуатации. Такими критериями являются матрицы текущих отклонений матриц Грина. Нормированные матрицы текущих отклонений позволили сформировать текущие оценки остаточного ресурса и вероятности сохранения работоспособного состояния АЭД. Кроме того они дают возможность сделать ряд заключений о текущем техническом состоянии АЭД. В частности, это касается темпов эксплуатационного старения устройства и степени его однородности.

Выработка и реализация стратегии эффективной эксплуатации отраслевого парка электродвигателей на базе аппарата матриц текущих отклонений, позволяет качественно обновить силовое электрооборудование химических производств и повысить эффективность его эксплуатации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-01-00283.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

A, B, C обозначения фаз обмотки статора АЭД  
 $G(0)$  матрица Грина в момент начала эксплуатации, А

$G(t)$  матрица Грина в текущий момент эксплуатации, А  
 $\Delta G(t)$  матрица текущих отклонений  
 $\|\Delta G(t)\|$  нормированная матрица текущих отклонений  
 $I_{Am}, I_{Bm}, I_{Cm}$  амплитуды токов  $i_A, i_B, i_C$  в фазах, подключенных к источнику импульсного напряжения, А  
 $I_m$  значение амплитуд  $I_{Am}, I_{Bm}, I_{Cm}$  в эталонном состоянии АЭД, А  
 $I_S$  действующие значения фазного тока обмотки статора, А  
 $\Delta I$  норма предельных отклонений для токов проводимости  
 $i_A, i_B, i_C$  фазные токи обмотки статора АЭД, вызванные действием импульсного напряжения, А  
 $i_{Am}, i_{Bm}, i_{Cm}$  амплитуды токов  $i_A, i_B, i_C$  в короткозамкнутых фазах, А  
 $i_r$  вектор тока обмотки ротора, А  
 $i_S$  вектор тока обмотки статора, А  
 $\Delta i$  норма предельных отклонений для индуцированных токов;  
 $M$  момент на валу АЭД, Нм  
 $P_S$  потребляемая электрическая мощность, Вт  
 $p(t)$  текущее значение вероятности сохранения работоспособности АЭД  
 $T_{op}$  текущее значение остаточного ресурса АЭД, ч  
 $T_p$  эксплуатационный ресурс АЭД, ч  
 $t$  текущее время, отсчитываемое с момента начала эксплуатации АЭД, ч  
 $\delta(t)$  функция Дирака  
 $tr$  символ операции транспонирования вектора  
 $U_S$  действующие значения фазного напряжения обмотки статора, В  
 $U_{Sh}$  номинальное значение фазного напряжения обмотки статора, В  
 $u_S$  вектор вращающегося напряжения, В  
 $V_{3 \times 12}$  матрица преобразования базисов  
 $Z_{Sr}$  параметрическая матрица АЭД, Ом  
 $z_2$  число фаз обмотки ротора АЭД  
 $\eta$  коэффициент полезного действия АЭД  
 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_0$  собственные значения матрицы  $Z_{Sr}$ , Ом  
 $v_2$  один из ортов базиса рабочей области трехмерного векторного пространства

|                 |                                                                         |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------|
| $v_8$           | один из ортов базиса рабочей области 12-мерного векторного пространства |
| $v_{8_3}$       | вектор $v_8$ в базисе трехмерного векторного пространства               |
| $\cos(\varphi)$ | коэффициент мощности АЭД                                                |
| $\Omega$        | частота вращения вала АЭД, $\text{с}^{-1}$                              |
| COS             | текущее эксплуатационное состояние НЭМС                                 |
| LS              | предельное состояние НЭМС                                               |
| RS              | эталонное состояние НЭМС                                                |

## ИНДЕКСЫ

|           |                                                                             |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------|
| A, B, C   | принадлежащий фазе A, B, C обмотки статора                                  |
| $m$       | максимальный                                                                |
| $r$       | принадлежащий ротору                                                        |
| $S$       | принадлежащий статору                                                       |
| $Sr$      | принадлежащий статору и ротору                                              |
| $x, y, z$ | принадлежащий направлению $x, y, z$ рабочей области векторного пространства |
| *         | выраженный в долях от $I_m$                                                 |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гавриленко В.А. Системные проблемы химической и нефтехимической промышленности: что изменилось за период 2005–2017 гг. // Вестн. хим. пром-сти. 2018; <http://vestkhimprom.ru/author/556-gavpilenkova>
2. Курилин С.П., Денисов В.Н. Математическая модель неявнополюсной электрической машины в матричной форме // Электричество. 2014. № 4. С. 43.
3. Курилин С.П., Денисов В.Н. Энергетические поля и избыточное рассеяние энергии в неявнополюсной электрической машине // Электричество. 2015. № 3. С. 35.
4. Курилин С.П., Денисов В.Н. Топологические аспекты теории асинхронных электрических машин: монография. Смоленск: УНИВЕРСУМ, 2019.
5. Копылов И.П. Электрические машины: учебник для вузов. М.: Высшая школа, 2004.
6. Kurilin S.P., Denisov V.N. The Development of Topological Diagnostic Methods of Asynchronous Electric Machines // Diagn., Resour. Mech. Mater. Struct. 2018. № 6. P. 214. <https://doi.org/10.17804/2410-9908.2018.6.214-221>
7. Kurilin S.P., Denisov V.N., Fedulov A.S., Dli M.I. Scientific basis of methods for topological diagnostics of asynchronous electric machines // AIP Conf. Proc. 2018. V. 2053. Article number 030031. <https://doi.org/10.1063/1.5084392>
8. Kurilin S.P., Denisov V.N., Dli M.I., Bobkov V.I. A method for the operational diagnostics of induction motors // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2176. Article number 040008. <https://doi.org/10.1063/1.5135157>
9. Kurilin S.P., Denisov V.N., Dli M.I., Bobkov V.I. Vector space as an area of the operation risks characteristics for asynchronous electric machines // IOP Conf. Ser.: J. Phys. 2019. V. 1260. Article number 052017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1260/5/052017>
10. Демурчян К.С., Богуславский И.З. Методы аналитического исследования токов в короткозамкнутых обмотках ротора машин переменного тока // Изв. Акад. наук. Энерг. 1992. № 4. С. 35.
11. Степанов В.М., Свистунов Н.А. Диагностика и управление режимами работы электромеханических и электротехнических систем автономных источников электроэнергии для собственных нужд газораспределительных объектов // Изв. Тул. гос. ун-в. Тех. науки. 2018. № 12. С. 96.
12. Shprekher D.M., Kolesnikov E.B. The Remote Method of Diagnosing the Technical Condition of Complex Electromechanical Systems // 2018 International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon). 2018.
13. Yu M., Li M. Fault Detection and Isolation in a Non-linear Electromechanical System // 2017 International Conference on Sensing, Diagnostics, Prognostics, and Control (SDPC). Piscataway, N.J.: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2017.
14. Veresnikov G.S., Skryabin A.V. The Electromechanical Actuator Technical Condition Monitoring System Based on Data Mining Methods // Eleventh International Conference "Management of Large-Scale System Development" (MLSD). Piscataway, N.J.: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2018.
15. Moon J., Leeb S.B. Wire Less Sensors for Electromechanical Systems Diagnostics // IEEE Trans. Instrum. Meas. 2018. V. 67. № 9.
16. Калугин М.В., Бирюков В.В. Диагностика и надежность электромеханических систем транспортного комплекса. Новосибирск: НГТУ, 2018.
17. Гайдаш М.А. Прогнозирование показателей надежности технических систем по результатам ускоренных по времени испытаний // Научн. горизонты. 2018. № 3(7). С. 180.
18. Lamim Filho P.S.M., Pederiva R., Brito J.N. Detection of stator winding faults in induction machines using flux and vibration analysis // Mech. Syst. Signal Process. 2014. V. 42. P. 377.
19. Akseonov Y.P., Yaroshenko I.V., Noe G., Andreev A.V. Diagnostic technology for transformers: methods synergy and double-coordinate location // 2009 IEEE International Symposium on Diagnostics for Electric Machines, Power Electronics and Drives. Cargese, 2009. <https://doi.org/10.1109/DEMPED.2009.5292768>
20. Петухов В.С., Соколов В.А. Диагностика состояния электродвигателей. Метод спектрального анализа потребляемого тока // Нов. ЭлектроТех. 2005. № 1(31). С. 50.
21. Петухов В.С. Спектральный анализ модулей векторов Парка тока и напряжения // Нов. ЭлектроТех. 2008. № 1(49). С. 1.
22. Браун М., Раутани Дж., Пэттил Д. Диагностика и поиск неисправностей электрооборудования и цепей управления. М.: Додэка XXI, 2007.



23. *Thorsen V., Dalva M.* Condition Monitoring Methods, Failure Identification and Analysis for High Voltage Motors in Petrochemical Industry // 1997 Eighth International Conference on Electrical Machines and Drives (Conf. Publ. No. 444). Cambridge, 1997. P. 109. <https://doi.org/10.1049/cp:19971048>
24. *Гольдберг О.Д., Макаров Л.Н., Хелемская С.П.* Инженерное проектирование электрических машин. М.: БАСТЕТ, 2016.
25. *Pavlov S.Yu., Kerimov R.M., Kulov N.N.* Improvement of chemical engineering processes systems analysis // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 2. P. 117. [*Павлов С.Ю., Кулов Н.Н., Керимов Р.М.* Совершенствование химико-технологических процессов на основе системного анализа // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 2. С. 131.]
26. *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.]
27. *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.]
28. *Ostrovsky G.M., Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N., Silvestrova A.S.* Design of chemical engineering systems with chance constraints // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 961. [*Островский Г.М., Лантева Т.В., Зиятдинов Н.Н., Сильвестрова А.С.* Проектирование оптимальных химико-технологических систем при учете вероятностных ограничений // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 6. С. 618.]
29. *Ivanenko A.Y., Yablokova M.A.* Simulation of the vertical pneumatic transport of a polydisperse material // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 3. P. 432. [*Иваненко А.Ю., Яблокова М.А.* Математическое моделирование вертикального пневмотранспорта полидисперсного материала // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 3. С. 338.]

УДК 66.011

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В ОБЛАСТИ АНАЛИЗА, СИНТЕЗА И ОПТИМАЛЬНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ЦИФРОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ: АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

© 2021 г. А. Ф. Егоров<sup>а</sup>, \*, Т. В. Савицкая<sup>а</sup>, \*\*, П. Г. Михайлова<sup>а</sup>, \*\*\*

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

\*e-mail: egorov@muctr.ru

\*\*e-mail: savitsk@muctr.ru

\*\*\*e-mail: mikhaylova\_pavla@muctr.ru

Поступила в редакцию 14.09.2020 г.

После доработки 02.10.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Предложен аналитический обзор современного состояния в области многоассортиментных химических производств. Представлен всесторонний анализ трудов зарубежных и отечественных ученых по проблеме гибкости при проектировании многоассортиментных химико-технологических систем в условиях неопределенности. Рассмотрены работы по планированию и составлению расписания работы многоассортиментных химических производств. Рассмотрены формулировки задач смешанно-целочисленного линейного и нелинейного программирования, методы их решения и комплексы программных средств для их решения. Приведен краткий анализ отечественных информационных систем, баз данных по технологиям, оборудованию, производителям, потребителям, ассортименту мало- и среднетоннажной химической продукции. Представлен обзор современных направлений в области создания интеллектуальных систем проектирования и оптимального функционирования гибких автоматизированных многоассортиментных химических производств на основе базовых положений Индустрии 4.0.

**Ключевые слова:** многоассортиментные химические производства, гибкие автоматизированные производственные химико-технологические системы, интегрированные автоматизированные системы управления, моделирование, синтез, оптимальное функционирование, управление химико-технологическими процессами и системами, технико-экономическое и календарное планирование, интеллектуальные системы управления, цифровые химические производства

DOI: 10.31857/S0040357121010061

### ВВЕДЕНИЕ

В 2017 г. Правительство РФ утвердило план мероприятий “дорожной карты” по развитию малотоннажной химии в РФ до 2030 г. [1].

“Дорожная карта” разработана в соответствии с Планом мероприятий по реализации Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года, утвержденного распоряжением Правительства Российской Федерации от 18.05.2016 № 954-р. К реализации данной стратегии, наряду с Минпромторгом России, подключены другие министерства и ведомства РФ, в том числе Министерство науки и высшего образования РФ (Минобрнауки).

Основная цель развития производств малотоннажной химической продукции на современном этапе — импортозамещение.

Информация о классификации химических производств по объемам выпуска продукции представлена в табл. 1 [2].

В России к малотоннажной химии зачастую относят продукцию, которая в остальном мире считается среднетоннажной. Кроме того, российское потребление отдельных химических продуктов исчисляется не тоннами, а десятками и сотнями килограммов, что выводит производство подобных продуктов в область лабораторных технологий производства [2].

В [1] отмечается, что наиболее крупными сегментами в малотоннажной химии (МТХ) и среднетоннажной химии (СТХ) являются: полимеры, строительные добавки, поверхностно-активные вещества, вещества для электроники, на их долю должно приходиться 35% мирового потребления.

**Таблица 1.** Классификация химических производств по объемам выпуска продукции

| Объёмы производства                          | Размер рынка, млрд долл. | Единичная мощность, тыс. т | Количество продуктов | Цена, долл./кг |
|----------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------|----------------|
| Малотоннажная химия (fine chemicals)         | ~100                     | <50                        | ~100 000             | 5–10           |
| Среднетоннажная химия (speciality chemicals) | ~1100                    | <150                       | ~10 000              | 1.5–5          |
| Крупнотоннажная химия (commodity chemicals)  | ~1400                    | >150                       | 100–200              | 0.5–1.5        |

Мировые лидеры – производители MTX и CTX – компании BASF, DOW, Henkel, AkzoNobel, DuPont, Huntsman, Hexion, Spolcheme.

Наибольшее потребление продукции MTX в России в период 2013–2015 гг. наблюдалось в нефтегазовом секторе, сельском хозяйстве, товарах повседневного спроса [1].

Сравнительный анализ проблемы становления и развития малотоннажной химии в России и за рубежом за период 40 лет, включая современное состояние, в рамках реализации Мероприятий “Дорожной карты” [1] представлен в работах [3, 4]. В [5] проведен анализ зарубежного рынка производства и потребления высокотехнологичными отраслями промышленности химических реактивов и особо чистых веществ.

В соответствии со стратегией развития химической и нефтехимической промышленности России на период до 2030 г. в РФ предусмотрена модернизация действующих химических заводов и строительство новых [6, 7].

Периодические процессы, такие как производство лаков, красок, различных добавок и т.д., широко используются в малотоннажной химической промышленности. Они во многом определяют качество продукции других отраслей промышленности: текстильной, автомобильной, резиновой, радиотехнической и т.д.

Однако большинство направлений деятельности в области малотоннажной химии связано с развитием технологий, и не получил пока должного развития вопрос создания гибких многоассортиментных малотоннажных производств химической продукции. Создание именно таких производств является перспективным направлением реализации принципов энерго- и ресурсоэффективных химических производств [8].

За рубежом исследования в области создания гибких химических производств относятся к середине 70-х–началу 80-х гг. 20 в. [9–21]. Наиболее известными зарубежными учеными в этой области являются Гроссман И.Е. [10, 11, 16, 18–20], Риппин Д.В.Т. [12, 13, 17], Реклайтис Ж.В. [15], Сухами И. и Мах Р.С.Х. [14], Карими Л.А. [15] и другие. В России с середины 1980-х гг. были начаты активные работы по созданию методологии

проектирования гибких, легко перенастраиваемых производств [22], нашедшие свое воплощение в трудах Кафарова В.В. [22–28] и учеников его школы Мешалкина В.П. [25, 28], Перова В.Л. [29–31], Макарова В.В. [27, 32], Бодрова В.И. [33, 34], Дворецкого С.И. [33–35], Малыгина Е.Н. [36–38], Бессарабова А.М. [39, 40], Егорова А.Ф. [29, 30, 41], Островского Г.М. [42, 43] и других российских ученых. В те годы перед отраслями химического профиля стояла задача создания высокоэффективных ресурсо- и энергосберегающих технологических процессов, производств и аппаратов.

Актуальность создания гибких автоматизированных производственных систем (ГАПС) в химической и смежных отраслях промышленности связана, прежде всего, с необходимостью сокращения сроков проходящих от разработки способа получения химического продукта до его промышленной реализации.

Большое значение при проектировании гибких многоассортиментных химических производств имеет создание модульных установок и анализ гибкости модулей и химико-технологических систем [31, 44–48]. Эти вопросы также будут раскрыты в настоящей обзорной статье.

В первом разделе настоящего обзора представлен всесторонний анализ исследований проблемы гибкости при проектировании многоассортиментных химико-технологических систем (ХТС) в условиях неопределенности на основе трудов зарубежных [65, 69–81] и отечественных ученых [62, 66, 68, 83].

Следующим направлением исследований, рассмотренным во втором разделе данной статьи, является анализ планирования и составления расписания работы (функционирования) многоассортиментных химических производств. Эти проблемы базируются на фундаментальных постановках задач смешанно-целочисленного (дискретно-целочисленного) линейного или нелинейного программирования [86–95, 101–105].

В обзоре будут рассмотрены формулировки (постановки) задач смешанно-целочисленного линейного и нелинейного программирования, методы их решения и комплексы программных средств

для решения данного класса задач (разделы 2 и 3) [109–157].

В обзоре дается краткий анализ отечественных информационных систем, баз данных по технологиям, оборудованию, производителям, потребителям, ассортименту мало- и среднетоннажной химической продукции (раздел 4) [158–172].

В заключительной части статьи представлен обзор современных направлений в области создания интеллектуальных систем проектирования и оптимального функционирования гибких автоматизированных многоассортиментных химических производств на основе базовых положений Индустрии 4.0 – создания цифровой экосреды “Умного предприятия” (цифровых двойников, фабрик будущего, интернета вещей, обработки больших массивов данных и др.) (раздел 5) [71, 109, 173–184].

Таким образом, в настоящей статье представлен научно-аналитический обзор современного состояния в области анализа, синтеза и оптимального функционирования многоассортиментных гибких автоматизированных и цифровых химических производств.

## АНАЛИЗ, СИНТЕЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ ОБОРУДОВАНИЯ И ВЫПУСКА ПРОДУКЦИИ В УСЛОВИЯХ НЕЧЕТКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

**Модульный принцип организации гибких автоматизированных производственных систем.** Модульный принцип организации гибких автоматизированных производств является одним из наиболее перспективных направлений проектирования многоассортиментных производств в химических и смежных отраслях промышленности [44–56].

Модульность – это возможность использования многофункционального оборудования для реализации в нем множества типовых одностадийных химико-технологических процессов (ХТП) [44–47]. Организация гибкой ХТС по модульному принципу заключается в использовании унифицированного технологического оборудования многофункционального назначения [44], а также типовых конфигураций систем управления на базе ЭВМ. Многофункциональность оборудования заключается в возможности реализации на едином технологическом оборудовании разнообразных, технологически подобных процессов, а также возможность их совмещения в одном аппарате (перемешивание, нагрев, химическая реакция, массообмен, теплоотвод и т.п.).

Вопросы создания блочно-модульных гибких автоматизированных производственных систем в

химической и смежных отраслях промышленности рассмотрены в работах [44–52]. Известно применение модульного принципа для проектирования многофункционального оборудования и для проектирования модульных производств в условиях неопределенности ассортимента и поступления сырья [44, 45]. Предложено использование универсальных технологических модулей для реализации на их основе множества химико-технологических процессов для выпуска на единой перенастраиваемой схеме широкого ассортимента вяжущих материалов [49] и исследованы вопросы анализа и оценки их экологической безопасности. В [50] рассмотрены основы создания гибких блочно-модульных установок и схем для очистки сточных вод и регенерации растворителей. В [51] описана современная концепция организации модульного производства специализированных полимеров, организуемых на основе аппаратурных модулей со стандартизованными интерфейсами. Модульное производство реализуется на базе транспортных контейнеров и отвечает высокой степени индивидуализации и настройки на выпуск конкретного продукта ассортимента.

В [47, 48] дано определение модуля, согласно которому под модулем понимается относительно самостоятельная технологическая или аппаратурная единица, предназначенная для реализации одного или нескольких одностадийных химико-технологических процессов, включающая основное и вспомогательное оборудование, систему коммуникаций и средства оперативного управления.

Реализация множества ХТП в одном модуле, как правило, предполагает наличие многовариантности размеров оборудования, что соответствует гибкому аппаратурному модулю. Конструктивно гибкий аппаратурный модуль представляет собой относительно самостоятельную аппаратурную единицу, обладающую определенной функциональной избыточностью, позволяющей без изменения структуры реализовывать разные одностадийные ХТП.

Гибкий аппаратурный модуль отличается унифицированным характером функционирования за счет включения в него нескольких единиц основного однотипного или разнотипного оборудования одинакового или разного размера, согласующих емкостей, системы гибких коммуникаций, средств управления, позволяющих быстро и с минимальными затратами изменять его структуру при переходе с одного продукта на другой.

Множество аппаратурных модулей различного целевого назначения образуют аппаратурный блок, предназначенный для реализации одного или нескольких многостадийных ХТП. Совокупность аппаратурных блоков формирует тех-

нологическую структуру гибкой или совмещенной ХТС.

В [44] рассмотрены три основных направления реализации блочно-модульного подхода. Первое предполагает анализ возможности совмещения в группы выпуска многоассортиментной продукции по физико-химическим свойствам, технологическому и аппаратурному оформлению. Для больших групп продуктов разрабатываются аппаратурно-технологические комплексы жесткой нетрансформируемой структуры. Основная трудность его использования заключается в необходимости очистки при смене номенклатуры выпускаемой продукции.

Второе направление заключается в разработке единого многофункционального нетрансформируемого модульного блока с максимальной функциональной избыточностью оборудования, обеспечивающей возможность проведения различных последовательностей технологических операций за счет переключения аппаратов посредством коммуникационных линий.

Третье направление связано с созданием легко трансформируемых установок минимальной функциональной избыточности из аппаратов или их частей. Данный подход позволяет обеспечить выпуск заданной номенклатуры продукции при минимальных капитальных затратах; эффективное использование оборудования при минимальных его размерах, а также наибольшее соответствие аппаратурного оформления требованиям технологии.

В работе [45] рассматривается гибкое экспериментальное модульное производство химических реактивов с периодическим способом организации процессов. Проводится автоматизированный выбор оборудования при синтезе оптимальных гибких производств, в основу которого положен анализ сопоставления элементов подмножества физико-химических свойств процесса с элементами подмножества конструкционных параметров аппарата.

В [46] предложен модульный способ организации ХТС, базирующийся на перемещении оборудования, позволяющий изменять не только структуру производства при переходе с продукта на продукт, но и аппаратурный состав. В работе изложены принципы формирования оптимального парка аппаратурных модулей для организации многоассортиментного производства перспективного ассортимента продукции фиксированной структуры при минимальных затратах на его создание. Синтез модульных производств предложено выполнять в виде итеративной двухэтапной процедуры, включающей формирование оптимального парка аппаратурных модулей и последующий синтез из них модульного производства для выпуска продуктов фиксированного ассортимента.

В работах [32, 46, 47] рассмотрен процесс формирования аппаратурных модулей (стационарных или мобильных), из которых формируется аппаратурное оформление гибкого многоассортиментного производства.

Важные аспекты, связанные с исследованием возможности перенастройки модульных производств в режиме реального времени рассмотрены в работе [52].

Модульное системное проектирование рассматривается как метод для реализации различных функциональных требований с минимальным количеством ресурсов [53], а также возможностью оптимизировать операционную емкость всей системы, добавляя модули для лимитирующих стадий производства [54]. Современные модульные производственные системы не предназначены для реконфигурации в режиме реального времени. Для быстрого реагирования на новые продукты, которые имеют меньший размер партии, из-за более короткого жизненного цикла продукта, быстрая и экономичная реконфигурация, а также добавление функциональности имеют огромное значение [52].

Гибкая модульная производственная система является ключевым фактором для компаний-производителей реагирования на тенденцию производства отдельных продуктов, которые необходимы потребителям [55, 56]. Примеры создания блочно-модульных установок в производствах реактивов и особо чистых веществ в представлении далее в настоящем обзоре [164–168].

Создание гибких блочно-модульных производств неразрывно связано с исследованием проблем гибкости.

**Гибкость как мера неопределенности.** Гибкость, определяемая в широком смысле слова [23] — есть способность системы к быстрой ресурсосберегающей переориентации как отдельных подсистем, так и всего производства на выпуск другой продукции или переработку других видов сырья.

В гибкой ХТС различают три вида гибкости.

Технологическая гибкость — это способность технологической системы использовать различные виды многофункционального оборудования, при перенастройке этой системы с выпуска одной номенклатуры продукции на другую.

Технологическая гибкость [24] ХТС обеспечивается аппаратурным подобием технологических стадий, периодическим способом организации процессов и гибкими коммуникациями между аппаратами.

Аппаратурная гибкость — это способность быстро и с минимальными затратами перестраивать аппаратурное оформление в системе (как заменой отдельных конструктивных элементов, так и подключением отдельных единиц вспомога-

тельного оборудования). Аппаратурная гибкость должна быть обеспечена при перенастройке на выпуск другой номенклатуры продукции.

Структурная гибкость — это возможность изменения структуры гибкой схемы в процессе ее функционирования при переходе от одной номенклатуры продукции к другой.

Различным аспектам проблемы гибкости посвящены публикации [9, 11, 23, 24, 48, 57–81].

В [9] введено понятие статической гибкости или перестраиваемости процесса, характеризующее возможности заложенные в процессе и позволяющие перестроить его на выпуск других продуктов или использование других видов сырья и энергии. Кроме того, введено понятие динамической гибкости, характеризующей возможности технологической системы устойчиво работать при действии различного рода возмущений по составу сырья, параметрам используемой энергии, в условиях изменения спроса и т.п. В соответствии с этим подходом гибкость — это способность проектируемой системы сохранять работоспособность при изменении внешних и внутренних параметров системы [22, 57]. В этом заключается отличие понятия гибкости от понятия надежности, под которой понимается способность системы сохранять работоспособность во времени. Для того, чтобы производство обладало гибкостью необходимо на самых ранних стадиях проектирования учитывать эти особенности.

Вопросам оценки гибкости оборудования и ХТС в целом посвящены работы [9, 11, 23, 24, 42, 43, 48, 57–81]. Исследования [42, 43] посвящены теоретическим вопросам определения гибкости простых единиц оборудования. В работе [43] раскрыты смысловые аспекты анализа гибкости при создании модульных производств; предложено определять технологическую и конструкционную гибкость. Вопросам моделирования и проектирования ХТС с учетом гибкости посвящены работы [47, 48, 57–70].

В [71] проведен обзор трансформации подходов к гибкости.

В последние десятилетия многочисленные исследования были посвящены изучению гибкости производства и производственных систем [72–75].

Де Мейер и др. [72] определили четыре аспекта: качество, надежность, рентабельность и гибкость как конкурентные приоритеты в производстве, в то время как гибкость рассматривается как наивысший аспект. Авторы исследовали производственную стратегию крупных производителей Европы, Северной Америки и Японии в 1986 г. Чтобы справиться с сокращением жизненного цикла продукции и увеличением колебаний рынка/спроса, производство должно было обеспечить широкий спектр продуктов, конструкций и колебаний объема. Японские производители стреми-

лись повысить конструктивную гибкость и гибкость объема (производительности) и сосредоточились на решении традиционного конфликта между рентабельностью и гибкостью.

В работе [73] представлен обзор различных видов гибкости и их взаимосвязей. Классифицируются одиннадцать аспектов гибкости в производстве. Это гибкость машины, обработки материалов, эксплуатации, процесса, продукта, маршрутизации, объема, расширения, программ, производства и рынка. Эта классификация считается одной из наиболее основательных классификационных систем [74]. Гервин и Тарондо [75] рассматривали гибкость продукта, процесса и объема как гибкость, ориентированную на рынок.

Многочисленные исследования были посвящены изучению гибкости с помощью сетей Петри, которые представлены в [71]. Аланш и др. [76] представил симулятор на основе сети Петри для проектирования и внедрения гибких производственных систем (ГПС) (Flexible Manufacturing Systems (FMS)). Нарахари и др. [77] построили модель сети Петри для анализа различных аспектов поведения FMS. Эль-Сайед и др. [78] разработали имитационную модель для изучения производительности гибкой производственной системы с переменными производственными коэффициентами. Буалем и др. [79] использовали сеть массового обслуживания для моделирования гибкой производственной системы для анализа ее эффективности. В ходе их исследования была изучена модель очередей, состоящая из двух станций и трех классов. Сарен и Тибериу [80] рассмотрели литературу об использовании средств моделирования и их методологии для решения задач проектирования и эксплуатации в гибкой производственной системе в период с 1982 по 2015 г. Их исследования показывают, что инструменты Visual SLAM AweSim и (Colored Petri Nets) CPN в основном используются для решения FMS и других систем дискретных событий.

В работе [81] отмечается, что гибкость, присущая многоцелевым установкам, создает сложности при проектировании и синтезе таких установок. Чтобы гарантировать, что любой ресурс, включенный в проект, может использоваться максимально эффективно, на этапе проектирования должны учтены подробные соображения о планировании производства. Поэтому важно учитывать проектирование, синтез и планирование одновременно.

Проблема проектирования и эксплуатации периодических установок в условиях неопределенности актуальна в настоящее время. Существующие в литературе подходы к решению этой проблемы делятся на 2 группы.

1. Динамическое планирование. Данный подход регулирует неопределенность путем коррек-

тировки графика, сгенерированного детерминированной моделью, при реализации неопределенных параметров.

2. Стохастическое планирование. Этот подход учитывает информацию о неопределенности на первоначальном этапе планирования, и его целью является создание оптимальных и надежных графиков при наличии неопределенности.

**Синтез многономенклатурных производств химической продукции.** В работе [82] на основе отечественных и зарубежных публикаций приведена систематизация основных проблем оптимальной организации многономенклатурных производств химической продукции.

К этим проблемам относятся: автоматизированное моделирование; структурный и параметрический синтез; распределение ресурсов; календарное планирование; оперативное управление; организация работы технологического оборудования и производства в целом; моделирование технологических аппаратов, работающих в периодическом и полупериодическом режимах; логическое управление дискретными исполнительными механизмами.

Все перечисленные проблемы исследуются учеными с начала 1960-х годов и актуальны в настоящее время.

В соответствии с системным подходом [23–28] стратегия исследования гибких ХТС представляет собой многоэтапную задачу [47, 83].

1. Формирование ассортимента, предполагающее его классификацию на основной и дополнительный, и решение задачи синтеза оптимальной ХТС и возможности выпуска на ней дополнительного ассортимента.

2. Анализ возможности совместного выпуска ассортимента и определение минимального количества типов модулей для реализации совмещенной или гибкой ХТС в случае, если ассортимент совместим, или рекомендаций по их выпуску по индивидуальным технологиям в случае не совмещаемого ассортимента.

3. Формирование типовых модулей и построение принципиальной структуры гибкой ХТС в модульном исполнении.

4. Оценка степени гибкости модулей и производства в целом [9, 11, 23, 24, 42, 43, 48, 57–70].

5. Оптимизация выпуска ассортимента (группировка продуктов, маршруты и организация их выпуска) [82, 84, 85].

6. Структурно-параметрический синтез и многокритериальная оптимизация с использованием различных критериев: минимум капитальных или приведенных затрат, минимум времени выпуска ассортимента и/или простоев оборудования, максимум гибкости, — с целью определения оптимальной структуры и размеров оборудования.

В общем случае задача синтеза оптимальных ХТС представляет собой смешанно-целочисленную задачу линейного (Mixed-Integer Linear Programming (MILP)) [86–91] или нелинейного (Mixed-Integer Nonlinear Programming (MINLP)) программирования [92–95, 101–105]. Для решения данной задачи применяются алгоритмы [10, 17, 101–105]: эвристического, направленного перебора, анализа и отсеивания вариантов, ветвей и границ, целочисленного программирования, динамического программирования, геометрического программирования, обобщенного дизъюнктивного программирования [103, 104], внешней аппроксимации [105] и другие.

7. Оценка гибкости синтезируемой схемы и определение ее оптимального значения [47, 48, 61, 68, 83].

8. Разработка оптимального календарного плана с учетом реальной производственной ситуации [82, 90, 91, 115, 116, 118, 119].

9. Определение степени негативных воздействий основного производства, связанных со сбросами и выбросами в окружающую среду, и разработка рекомендаций по их уменьшению. Организация гибких схем очистки стоков и выбросов, регенерации растворителей и ценных компонентов, утилизации твердых отходов [49, 50].

10. Разработка технико-экономического обоснования целесообразности и эффективности действующего или проектируемого производства. Составление бизнес-плана [83].

11. Проектирование гибкой информационно-управляющей подсистемы — автоматизированной системы управления технологическими процессами и производством в целом [22, 29, 30, 101].

Каждый этап представляет самостоятельную задачу исследования с соответствующими теоретическими и практическими проработками. Предлагаемый подход применим для исследования индивидуальных, совмещенных и гибких ХТС в модульном исполнении. Относительная независимость этапов друг от друга позволяет решать некоторые из них в любой последовательности, а при необходимости, исключать этапы, не характерные для рассматриваемых производств.

Некоторые из перечисленных выше задач анализа и синтеза ХТС рассмотрены далее в настоящем обзоре.

Основным этапом технологического проектирования гибких ХТС является синтез химико-технологической системы. Синтез ХТС осуществляется на основе предварительно разработанных математических моделей [25, 28, 100, 108], конкретный вид которых зависит от количества производимых продуктов, числа и типов стадий, а также способа соединения аппаратных стадий между собой.

Целью синтеза химико-технологических систем является определение наилучшей структуры и оптимальных размеров оборудования, обеспечивающих достижение желаемой цели (заданной производительности, сроков выпуска и т.п.) на основе исходной информации о технологических процессах.

Вопросы синтеза решаются для индивидуальных, совмещенных и гибких химико-технологических систем фиксированного и переменного ассортимента.

Прежде, чем синтезировать совмещенную или гибкую ХТС, формируют оптимальный ассортимент продукции с учетом взаимозаменяемости ее отдельных видов. Задача формирования ассортимента является внешней по отношению к задаче синтеза совмещенной или гибкой ХТС. Но именно мобильность ассортимента служит основной причиной организации гибкого легко перенастраиваемого производства. Так как для каждого класса многоассортиментной продукции задача формирования ее оптимального ассортимента имеет свою специфику, то в дальнейшем будем считать, что ГАПС создается для оптимального ассортимента продукции.

Следует выделить два направления синтеза ХТС: структурный и структурно-параметрический.

В результате структурного синтеза формируется структура индивидуальной, совмещенной или гибкой химико-технологической системы, реализуемая на выбранных типах оборудования [26, 32, 36, 37, 96].

В результате реализации структурного синтеза определяется аппаратный состав и связи многоассортиментной (гибкой) ХТС. Это направление применимо для фиксированного ассортимента и схем с неполным совмещением стадий (с элементами гибкости). Однако структурный синтез не решает проблему синтеза полностью, так как не позволяет определить размеры оборудования синтезируемой ХТС. Эти вопросы решаются при структурно-параметрическом синтезе [26, 32, 47, 66, 83, 96–98].

**Моделирование, синтез, организация дискретных и дискретно-непрерывных многоассортиментных химических производств.** Моделирование дискретных интерактивных и конкурентных процессов в ХТС с периодическим режимом работы аппаратов представлено в работе [99].

При моделировании ХТС, включающей аппараты, работающие в периодическом режиме, появляются проблемы моделирования дискретных процессов: смена функциональных состояний технологических аппаратов; начало/окончание взаимодействия аппаратов при транспортных операциях; конфликты из-за общего ресурса и т.д.

В качестве примера рассмотрено моделирование простых и сложных взаимодействий подаю-

щих и принимающих аппаратов, соединенных общим коллектором. В роли моделей вышеупомянутых процессов использованы сети Петри. Синхронизация времени начала разгрузки подающего и загрузки принимающего аппаратов в асинхронной модели совершается по правилу редукции. Моделирование конфликта из-за общего ресурса отображается фрагментом сети Петри в виде общей позиции у нескольких переходов.

В работе [96] рассмотрен выбор оборудования, который основывается на методе трехуровневой иерархии задач:

на верхнем уровне в рассмотрение берется задача поиска параметров ХТС, которые будут обеспечивать эффективную эксплуатацию на производстве;

на среднем уровне задача выбора определяется для поиска размеров и требуемого количества оборудования. А также рассматривается задача поиска вариантов переработки партий продуктов для всех стадий ХТС;

на нижнем уровне процесс изучается как задача технологического и механического расчета оборудования на каждой стадии.

Автором предложен метод, который предусматривает декомпозицию основной задачи на задачу нелинейного программирования и на задачи дискретного программирования. К задаче нелинейного программирования относят поиск оптимальных параметров режима функционирования технологической системы. К задачам дискретного программирования относят оптимальный выбор оборудования для отдельно взятой стадии процесса. Декомпозируя так задачу, сначала совершается прогноз значений параметров. Затем параметры итеративно уточняются.

Авторами [98] представлен параллельный гибридный метаэвристический подход к оптимальному выбору производственного оборудования. Задача проектирования заключается в определении количества и производительности основного технологического оборудования, коммунальных услуг и резервуаров для хранения, таких, чтобы конструкционные и производственные цели достигались при минимальных капитальных и эксплуатационных затратах.

Задача оптимального проектирования многоцелевых периодических установок формулируется как смешанная задача целочисленного нелинейного программирования (MINLP). Многие нелинейные модели для периодических производств могут быть переформулированы, как смешанные целочисленные задачи линейного программирования (MILP), при условии, что размеры ограничены дискретными значениями. Поиск оптимального решения таких задач может стать проблемой, так как количество рассматриваемых операций растет экспоненциально, так что даже



самые быстрые компьютеры требуют огромного количества времени для анализа.

В статье предлагается подход к оптимальному проектированию многоцелевых периодических установок, который основан на двух метаэвристиках: имитация отжига и оптимизация муравьиной колонии. Имитация отжига широко используется для решения оптимизационных задач. Кроме этого, в работе приводится алгоритм реализации гибридного подхода муравьиной колонии и имитации отжига.

**Системы поддержки принятия решений при проектировании многоассортиментных производств.** Дальнейшим развитием предложенных задач выбора оборудования является разработка систем поддержки принятия решений для проектирования химико-технологического оборудования для периодического производства [6, 7].

Авторы [6] на основе исследования этапов жизненного цикла, которые проходят технологическое оборудование показали, что около 80% затрат на технологическое оборудование формируются на стадии его проектирования.

В современных условиях цифровизации экономики разработка технологического оборудования должна осуществляться с использованием информационных технологий, в том числе систем поддержки принятия решений (СППР) на всех этапах разработки, вплоть до формирования технической документации [6]. Авторы проводят обзор современного состояния развития систем поддержки принятия решений по автоматизированному проектированию технологического оборудования для химического периодического производства.

Также в статье [6] представлены методы и направления развития автоматизированных систем поддержки принятия решений, основные тенденции развития систем с элементами искусственного интеллекта.

В настоящее время для решения различных задач активно разрабатывают информационные системы на основе онтологии [6].

Для разработки объектно-независимых компонентных систем с искусственным интеллектом было проведено большое количество исследований, а также показано, что использование знаний является перспективным направлением развития автоматизированных информационных систем, и его следует использовать для решения задач разработки технологического оборудования.

Совместное рассмотрение знаний о разработке технологического оборудования и проблемы создания системы информационного обеспечения принятия решений предложено в работе [7]. Для выполнения ряда функций должна быть создана информационная система поддержки принятия решений.

Представлены информационные модели для решения задач расчета определяющих размеров аппаратов ХТС и разработки отдельного технологического аппарата. Предложены различные типы графов для формального описания структуры разрабатываемых ХТС и технологических аппаратов.

Основой системы информационной СППР для решения этих задач являются информационные модели, которые представляют собой формализованную совокупность фактов, понятий, конструкций, предназначенных для удовлетворения информационных потребностей решаемых задач. Информационные модели и результаты решения указанных задач должны храниться и обрабатываться в выбранном информационном хранилище, которое чаще всего используется в качестве базы данных.

Авторы подробно рассматривают задачу определения количества и размеров аппаратов на каждом этапе проектирования технологической системы [7]. Задача ставится как задача оптимизации, критерием оптимизации являются капитальные и эксплуатационные затраты.

**Проектирование ХТС в условиях неопределенности.** Проектирование ХТС при учете вероятностных ограничений. В работе [66] отмечается, что даже при известных исходных данных при проектировании оптимальных химико-технологических систем имеется неопределенность из-за внешних и внутренних воздействий на ХТС. Причины неопределенности могут быть следующие: непостоянность состава поступающего сырья; изменение массообменных, теплообменных характеристик оборудования; неточности коэффициентов математических моделей и др. Изменения условий функционирования ХТС влияют на эффективность работы системы. При решении задач проектирования оптимальных ХТС прогнозируемые изменения условий функционирования создаваемой ХТС формализуются в виде сведений о неопределенных параметрах.

Для решения задач оптимизации с учетом неопределенности существуют разные подходы: стохастическое программирование; робастная оптимизация; аппроксимирующее динамическое программирование; оптимизация с учетом мягких ограничений [62–66, 92–95, 101–107, 118, 119].

Для решения задач проектирования с учетом неопределенности в исходной информации используют одноэтапную (ОЭЗО) или двухэтапную (ДЭЗО) постановки задач оптимизации. ОЭЗО используется, если изменение управляющих воздействий на этапе функционирования ХТС не предполагается. ДЭЗО используется, если на этапе функционирования ХТС будут возможны уточнение экспериментальных данных и подстройка управления под изменения условий функциони-

рования. Автор статьи [66] рассматривает ОЭЗО с отдельными вероятностными ограничениями (ОЭЗОВО) и неопределенные параметры с известными параметрами закона распределения.

Основная трудность при использовании известных методов нелинейного программирования для решения задач проектирования заключается в объеме вычислений многомерных интегралов. Существует три группы методов снижения этих сложностей: модификации квадратур; методы статистических испытаний Монте-Карло; методы сведения вероятностных ограничений к детерминированному виду.

Автор предлагает подход к решению ОЭЗОВО, базирующийся на преобразовании отдельных вероятностных ограничений. Этот подход включает в себя следующие основные операции: 1) аппроксимация критерия с целью исключения на каждом шаге оптимизационной процедуры многомерного интегрирования; 2) аппроксимация областей совокупностями многомерных прямоугольников в пространстве неопределенных параметров; 3) уточнение используемых аппроксимаций за счет разбиения области неопределенности на подобласти.

Для демонстрации эффективности предложенного метода автор решает ОЭЗО с вероятностными и жесткими ограничениями для разных уровней вероятности и разных размеров области неопределенности предложенным способом (метод 1) и способом, описанным в [62] (метод 2), для двух ХТС.

В первом примере автор рассматривает технологическую систему, состоящую из реактора и теплообменника [63] с рециклом. Во втором примере рассматривается задача проектирования системы реакторов [64], которых протекают реакции превращения вещества А в вещество В и, далее, в вещество С.

При рассмотрении вышеупомянутых примеров автор доказывает, что без учета статистической зависимости неопределенных параметров решение ОЭЗОВО, полученное обоими методами, дает значение критерия, меньшее на 3–18%, чем в [64]. При этом время решения, затраченное при использовании первого метода, меньше, чем время, затраченное при использовании второго метода.

Предложенный в статье способ решения описывается на построение задач, дающих верхнюю оценку критерия ОЭЗОВО. Вычисление верхней оценки критерия ОЭЗОВО сводится к решению последовательности задач нелинейного программирования, размерность которых не изменяется от итерации к итерации.

На этапе формулирования задачи оптимизации решается задача выбора между подходом робастной оптимизации и стохастическим программированием [65]. При использовании робастной оптимизации (оптимизация с мягкими ограниче-

ниями, предпочтительнее для случая с небольшим временным интервалом учета неопределенности) основной задачей является обеспечение работоспособности или гибкости ХТС. Использование стохастического программирования применимо для задач с длительным периодом учета неопределенности, в течение которого возможна реконструкция ХТС. Существует 2 типа неопределенности — экзогенная (не зависит от получаемого решения) и эндогенная (на ее поведение влияет решение задачи оптимизации). Экзогенную неопределенность в химической технологии относят к неопределенности на рынке, например, ценам на нефть. Эндогенная неопределенность может быть оценена только после того, как решение было получено. Большинство задач включает оба типа неопределенности, но оптимизация с учетом обоих типов практически не изучалась. Автор работы [65] предлагает формулировку задачи многоэтапной оптимизации в виде задачи смешанного дискретно-непрерывного линейного диэюнктивного программирования. Кроме того, автор показывает, что учет экзогенной и эндогенной неопределенности приводит к резкому увеличению размерности решаемой задачи.

Авторы работы [66] формулируют задачу проектирования оптимальных ХТС, как задачу стохастического программирования в виде одноэтапной задачи оптимизации с вероятностными ограничениями. Предполагается, что оптимальный режим работы ХТС определяется на этапе проектирования и далее не изменяется. Сложность решения задач стохастического программирования заключается в огромных объемах вычисления на каждой итерации оптимизационной процедуры для определения значений левых частей ограничений и критерия задачи. Авторы [66] получают оценку искомого критерия в виде задачи нелинейного детерминированного программирования. Уточнение аппроксимаций в ходе итерационной процедуры проводится авторами за счет разбиения области неопределенности на подобласти. В отличие от ранее предложенных, этот метод не приводит к экспоненциальному увеличению размерности решаемых задач.

В [69] приведено использование методов стохастического программирования при решении задач проектирования многоассортиментных производств в условиях неопределенности.

При разработке технологической схемы важно учитывать неопределенность в поставках и ценах на сырье, а также в спросе на готовую продукцию.

Для решения таких задач используются методы стохастического программирования. В стохастическом программировании предполагается, что распределение вероятностей неопределенных параметров известны заранее.

Частным случаем стохастического программирования является двухэтапное стохастическое программирование.

Разработан и приведен улучшенный  $L$ -образный метод двухэтапного стохастического программирования [69] и приведены примеры решения задач.

Оптимальное проектирование многопродуктовых многосерийных (многостадийных) производств в детерминированных условиях. Рассматривается многопродуктовое (многоассортиментное) многостадийное производство (задача Гроссмана и Сарджента) [18]. Задача формулируется как двухэтапная задача стохастического программирования. На первом этапе рассчитывается количество и объем единиц оборудования. На втором этапе рассчитываются: размер партии каждого продукта; количество аппаратов на каждой стадии цикла; время выпуска (всех партий для каждого продукта). Приведена математическая постановка задачи.

Рассматривается пример многоассортиментного производства по выпуску 5 продуктов, включающего 6 стадий. На каждой стадии максимальное время обработки составляет 4 временных единицы. Предполагается существование трех сценариев выпуска продукции, для которых спрос на каждый продукт может быть высоким, средним или низким. Вероятность среднего спроса 25 или 50%. Высокий и низкий спрос +10 и –10% от среднего.

В детерминированной постановке задачи число оптимизируемых переменных составляет: 96 двоичных переменных, 64 непрерывных переменных, 316 ограничений.

Решена задача планирования в условиях неопределенности спроса на продукцию. Число оптимизируемых переменных в этом случае составляет: 84 — двоичных переменных; 2158 — непрерывных переменных; 2167 — ограничений.

Решение осуществлялось с использованием методов параллельных вычислений на 12 процессорном персональном компьютере.

В работе [102] авторами показана эволюция стратегий динамической оптимизации и ее влияние на оптимальное проектирование и управление ХТП и ХТС. Авторы приводят разностные схемы для численного решения двойственной задачи динамической оптимизации на основе предложенной математической формулировки задачи оптимизации, как задачи нелинейного программирования, учитывающей ограничения типа равенств и неравенств. На ряде реальных примеров из химической технологии авторы [102] продемонстрировали значительные достижения для эффективного и надежного решения задач динамической оптимизации. Примеры также показывают важность применения более гибких формулировок задач, усовершенствованных платформ для моделирования и эффективных программных

инструментов для решения задач нелинейного программирования большой размерности. В работе [102] также сформулированы перспективы дальнейшего развития данного направления. Делается упор на необходимость учета неопределенности и многокритериальности при формулировке решений задач оптимального управления.

**Проектирование химических производств с учетом гибкости.** При проектировании химических производств с учетом гибкости следует выделить два направления [83].

1. Проектирование с заданной степенью гибкости, т.е. определение допустимых диапазонов изменения значений параметров, которые в процессе проектирования должны обеспечивать заданную степень гибкости. Необходимым является удовлетворение экономическим критериям и обеспечение заданных производительностей.

2. Определение оптимальной степени гибкости, т.е. установление зависимости между затратами на повышение степени гибкости при проектировании или функционировании ХТС и его прибылью от использования гибкой ХТС (от реализации выпущенной продукции при ее эксплуатации), обеспечивающими оптимальную степень гибкости.

В [83] приведены постановки задач оптимального проектирования многоассортиментных периодических производств в условиях определенности исходной информации как задачи нелинейного программирования и проектирования с учетом неопределенных параметров, в качестве которых могут быть: коэффициенты переноса, константы скоростей химических реакций, стоимости выпускаемой продукции. Кроме того, во время эксплуатации производства случайным образом могут изменять внешние параметры (температуры, скорости, составы потоков сырья и др.).

Приводятся математические постановки задач определения теста гибкости — т.е. допустимого диапазона изменения технологических параметров, обеспечивающих функционирование системы и количественной оценки индекса гибкости системы для найденного допустимого диапазона изменения технологических параметров.

В работах [31, 47] рассмотрена проблема количественной оценки гибкости формируемых модулей многоассортиментных производств. Авторы приводят математическую постановку задачи оценки гибкости, алгоритмы решения смешанной дискретно-целочисленной оптимизационной задачи. На основе стратегии активных состояний в работах определяются выражения, которые являются необходимыми и достаточными для получения решения.

В [48, 61] рассмотрены вопросы создания многоассортиментных модульных химических производств с учетом гибкости. Предложен двух-

уровневый подход к оценке гибкости многоассортиментных модульных ХТС. На первом уровне оценивается гибкость модулей, на втором — ХТС в целом. Проводится классификация типовых структур модульных схем и приводятся математические постановки задач определения гибкости совмещенных ХТС с промежуточными емкостями и ХТС с неполным совмещением стадий с промежуточными емкостями и параллельными аппаратами разных типов и объемов. Предложена стратегия решения задач оценки гибкости многоассортиментных ХТС с использованием только активных состояний, сформулированы эвристические правила идентификации этих активных состояний и предложена методика их использования. В [61] приведены примеры практического использования разработанных в [48] методов и алгоритмов для проектирования многоассортиментного производства по выпуску двух продуктов на трех модулях, одном — типовом и двух — индивидуальных. В [61] предложена математическая постановка задачи синтеза многоассортиментных химических производств с учетом гибкости и предложен алгоритм ее решения.

В статье [69] содержится историческая перспектива и обзор новаторской работы, разработанной М. Морари [9] в области устойчивости к химическим процессам. Представлен обзор ранних математических формулировок и методов решения, разработанных И.Е. Гроссманом и его коллегами для количественной оценки статической устойчивости (гибкости). Дан краткий обзор некоторых основополагающих идей М. Морари и его коллег в области динамической устойчивости.

В статье [69] рассматриваются математические формулировки для анализа гибкости, разработанные И.Е. Гроссманом с соавторами в период 1983–1991 гг. [19, 57, 60, 63, 67], получившие развитие в последующих работах [65, 69, 70].

Приведены словесные и математические постановки задач анализа теста гибкости и индекса гибкости, а также методы их решения для случаев с независимыми и коррелированными неопределенными параметрами. Формулируется двухэтапная задача проектирования технологических процессов.

В работе [68] рассмотрена проблема оценки способности ХТС удовлетворять проектным ограничениям на этапе функционирования, возникающая при оптимальном проектировании.

Рассмотрена задача оценки гибкости ХТС для двух стадий: проектирования и функционирования.

На формулировку условий гибкости влияет ряд факторов. Формулировка условий гибкости, приведенная в работе, зависит от уровня неопределенности параметров на этапе функционирования. Неопределенные параметры делятся на 2 группы:

1) параметры, которые можно корректировать на этапе функционирования;

2) параметры, которые нельзя уточнить на этапе функционирования.

Существует 4 варианта условий гибкости для следующих случаев.

Вариант 1: рассматривают все неопределенные параметры первой группы. В этом случае ХТС при фиксированных значениях конструктивных переменных будет гибкой, если для любого значения неопределенного параметра, принадлежащего области значений, можно подобрать такие значения вектора управляющих переменных, что все ограничения будут выполняться.

Вариант 2: ХТС при фиксированных значениях конструктивных переменных будет гибкой, если для любых значений неопределенных параметров первой группы можно подобрать такие значения вектора управляющих переменных, что для всех значений неопределенных параметров второй группы все ограничения будут выполняться.

Вариант 3: вектор неопределенных параметров состоит из 2 подвекторов неопределенных параметров первой и второй групп. На этапе функционирования ХТС значения компонентов вектора неопределенных параметров первой группы могут быть определены с некоторой ошибкой, зависящей от неточности датчиков. При этом компоненты вектора неопределенных параметров второй группы не могут быть уточнены.

Вариант 4: вектор неопределенных параметров второй группы имеет недостаток, что он не учитывает дополнительную экспериментальную информацию, которая имеется на этапе функционирования. В данном случае ХТС при фиксированных значениях конструктивных переменных будет гибкой, если для любого значения вектора неопределенных параметров первой группы можно подобрать такие значения вектора управляющих переменных, что для всех значений неопределенных параметров второй группы все ограничения будут выполняться.

В статье авторы рассматривают 2 подхода к вычислению значений функции гибкости.

1. Метод “ветвей и границ”. Вычисление значения функции гибкости сводится к задаче максимизации функции, зависящей от вектора конструктивных переменных и неопределенных параметров. Данный метод является итерационной процедурой, которая позволяет определить положение максимума решаемой задачи.

2. Метод “разбиений и границ”. Данный метод представляет собой двухуровневую процедуру, которая основана на разбиении области неопределенных параметров на подобласти. На нижнем уровне вычисляют верхнюю и нижнюю границы

функции гибкости для всей области неопределенных параметров. Верхний уровень используют для разбиения некоторых подобластей, полученных на предыдущих итерациях.

В работе [106] предлагается многоцелевое линейное программирование для моделирования компромисса сложности и гибкости системы многоассортиментного периодического производства. Рассмотрены переменные стратегического, тактического и оперативного принятия решений.

В [107] авторами представлен обзор литературы, посвященной методологиям реализации “бережливого” производства. Обзор показывает, что принцип “бережливого” производства и инструменты для его реализации становятся довольно популярными для развития производственных систем путем сокращения расходования ресурсов, которые не вносят непосредственного вклада в создание ценности, воспринимаемой заказчиком. Области применения “бережливого” производства довольно разнообразны, начиная от промышленных секторов, таких как автомобилестроение, самолетостроение и заканчивая переработкой отходов [107, 117, 125, 173, 176].

Корректные методологии для реализации “бережливого” производства все еще обсуждаются в практических и научных сообществах, и целостные, единые подходы встречаются крайне редко.

В работе отмечается, что для дальнейшего расширения “бережливого” производства необходимы целостные подходы и совместные усилия между взаимосвязанными сторонами проектирования производственных систем.

Общий диагноз текущего состояния производственной системы может привести к более детальному плану и помочь сэкономить время, избегая повторяющихся процессов сбора информации [107].

Авторы работы представляют целостный методологический подход (на основе “бережливого” производства) к проектированию гибких производственных систем, интегрирующий все соответствующие компоненты, в том числе управление производственными ресурсами, планирование операций, а также внутреннюю логистику [107].

В статье описывается методология для комплексного проектирования производственных систем. Акцент делается на описании основных этапов методики и набора инструментов, которые могут быть использованы для поддержки каждого этапа. Также в работе описано применение данного методологического подхода к перепроектированию производственных систем.

В итоге, авторы делают вывод, что комплексный методологический подход, предложенный в работе, рассматривает все составляющие системы производства, включая планирование операций, определяющих компоновку производственного

оборудования, а также размеры логистической инфраструктуры. Этот подход и разработанные инструменты подходят для проектирования и оценки новых гибких производственных систем охвата заказных продуктов, которые производятся в небольшом объеме, и продуктов с высоким уровнем адаптации под индивидуальные требования заказчика.

#### ПЛАНИРОВАНИЕ И СОСТАВЛЕНИЕ РАСПИСАНИЙ РАБОТЫ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИНФОРМАЦИИ

Для обеспечения оптимального функционирования многоассортиментных химических производств (МАХП) известны традиционные подходы, на основе которых разработаны математические модели и алгоритмы: управления отдельными технологическими процессами; технико-экономического и календарного планирования [109–138].

В последние годы активно развиваются научные исследования в области решения следующих задач:

- планирования МАХП с учетом их последующего функционирования;

- планирования и составления расписаний в условиях неопределенности информации;

- интеграции методов планирования и составления расписаний;

- интеграции методов планирования, составления расписаний и управления в режиме реального времени.

Планирование технического обслуживания оборудования рассматривается отдельно от технологических решений, но связано с ними. Действия по техническому обслуживанию направлены на сохранение или восстановление производительности процесса. Профилактическое обслуживание планируется проводить регулярно, чтобы сохранить состояние оборудования, в то время как корректирующие действия по техническому обслуживанию необходимы, когда оборудование выходит из строя. Планирование процедур технического обслуживания является сложной задачей, так как операторы должны учитывать компромиссы между затратами на само техническое обслуживание, поддержание высокой готовности оборудования и причины производственных сбоев, которые создают помехи в реализации и исполнении плановых решений по планированию производственных процессов [109].

По сути, планирование технического обслуживания должно соединять временную шкалу планирования/планирования производственных процессов с более длительным временным гори-

зонтом, учитывающим влияние (отсутствие) технического обслуживания на долгосрочные технологические операции [110]. На самом простом уровне решения по техническому обслуживанию оборудования могут быть встроены в планирование производства с помощью параметризации ухудшения состояния оборудования. Например, можно предположить, что изменение состояния оборудования зависит только от количества времени, прошедшего с момента последнего события технического обслуживания [111], используя параметр скорости изменения, выведенный из архивных данных.

Более сложные модели снижения работоспособности могут быть построены на основе мониторинга производительности оборудования. Для этого могут быть использованы данные, например, о потреблении энергии, выходе процесса [112, 113], а полученные модели могут быть встроены в плановые расчеты. Последние разработки в области мониторинга состояния оборудования, которые опираются на потоки данных по конкретному оборудованию, такие как вибрация машины, температура, звук и видеозаписи для получения более точной информации о состоянии оборудования, также были включены в планирование производства [114–116].

В статье [117] приводится формулировка задач краткосрочного планирования и технического обслуживания для многоассортиментных периодических производств с учетом загрязнения технологического оборудования.

Рассмотрено многоассортиментное периодическое производство, включающее емкость для приготовления исходного сырья мономера, гомогенизатора для приготовления мономерной эмульсии и реактора периодического действия, в котором после загрузки эмульсии осуществляется процесс полимеризации с подачей инициатора. После завершения процесса полимеризации продукт перегружается в один из множества резервуаров.

Рассматривается описанный выше процесс для случая не более 20 заказов и не более трех уникальных рецептур (продуктов).

Сначала решались задачи без учета технического обслуживания, связанного с загрязнением оборудования — реакторов и теплообменников. Затем решалась задача с учетом технического обслуживания в зависимости от последовательности выпускаемых продуктов. Под техническим обслуживанием понимается очистка реакторов и теплообменников от загрязнения.

В работе составлены математические модели с учетом того, что отсутствуют емкости между стадиями производства и/или имеются емкости (резервуары) для хранения конечных продуктов бесконечного размера.

Рассмотрены различные постановки задач по техническому обслуживанию с целью устранения загрязнений:

модели по техническому обслуживанию, выполняемому независимо от производственных заказов;

модели технического обслуживания, выполняемого перед каждым производственным заказом.

Обзор составления расписаний и планирования в условиях неопределенности был предложен в статье [118], которая является первой работой, пытающейся дать всестороннее описание достижений и будущих направлений составления расписаний и планирования в условиях неопределенности информации.

Петков и Маранас рассмотрели планирование и составление расписаний для многопродуктовых серийных производств в условиях неопределенности спроса [119].

Баласубраманиян и Гроссман рассмотрели проблему планирования в условиях неопределенности спроса для многоассортиментной периодической установки [120], и эти неопределенности были подчинены стандартному нормальному распределению. Проблема оперативного планирования крупномасштабных промышленных периодических производств в условиях неопределенности сроков и объемов спроса была решена Вердерем и Флоудас с использованием различных методов, которые представляли собой робастную оптимизацию [121] и условную систему оценки риска [122].

В работе [123] рассмотрены вопросы проектирования и составления расписания для периодических химических производств. Приводятся результаты разработки и решения стохастической оптимизационной модели.

В работе [124] изложен алгоритм аналитического решения задач смешанно-целочисленного линейного программирования MILM (mp-MILP) для случая неопределенных значений коэффициентов левой и правой частей системы неравенств (ограничений) и коэффициентов целевой функции (данная неопределенность названа авторами глобальной неопределенностью).

В частности, рассматриваются решения задачи составления расписания в условиях глобальной неопределенности.

Рассмотрен ряд примеров решения задач составления расписаний. Рассмотрено двухстадийное производство трех продуктов (A, B и C). Предполагается, что время обработки продукта B на второй стадии является неопределенной величиной, равномерно распределенной на интервале 4–8 ч.

Также рассмотрен пример двухстадийного выпуска пяти продуктов. Были получены две аль-



**Рис. 1.** Иерархическая структура моделей оптимизации в масштабах всего предприятия: MILP — Mixed Integer Linear Programming (смешанное целочисленное линейное программирование), MINLP — Mixed Integer Nonlinear Programming (смешанное целочисленное нелинейное программирование), RTO — Real Time Optimization (оптимизация в реальном времени), MPC — Model Predictive Control (модель прогнозирующего управления).

тернативные последовательности выпуска продуктов: D—E—C—A—B и D—A—C—E—B.

Рассмотрена задача составления расписания для трехстадийного выпуска четырех продуктов, включающего стадию смешения, два параллельно работающих реактора и стадию сепарации.

Показана эффективность предложенных алгоритмов MILP-задач в условиях глобальной неопределенности на гипотетических примерах и при решении задач составления расписаний для многоассортиментных производств.

В статье [125] рассматривается интеграция тактических и оперативных решений, при которых известно прогнозируемое значение спроса на продукцию на определенный горизонт планирования (3–6 мес.). Необходимо принять решение о распределении выпуска продукции между отдельными ее производителями. Для каждого производителя необходимо решить задачи краткосрочного планирования производства продукции и выполнения заказов ее поставки различным потребителям на 2–3 нед. При этом задача планирования решается каждый месяц, а задача выполнения заказов — еженедельно. Эти периоды называются в статье “горизонты принятия решений”.

В качестве критериев оптимизации решения задач используется прибыль от реализуемой продукции (удовлетворяющей определенному спросу) при ограничениях на производственные, складские и транспортные расходы.

Представлена интегрированная модель планирования и составления расписаний (Integrated Planning and Scheduling Models (IPSM)), которая состоит из модели планирования и модели со-

ставления расписания, объединенными уравнениями связи (связующими ограничениями) [125].

Эта задача фактически является задачей составления оптимальной производственной программы.

Для моделирования в работе [125] используется агентное моделирование. Агентами, включенными в разработанную “платформу” для моделирования интегрированных процессов, являются: “планировщик” спроса, “планировщик” логистики, “планировщик” интегрированного планирования.

В статье [126] представлен краткий обзор проблемы многомасштабного временного моделирования, а также интеграции различных моделей для уровней принятия решений планирования, составления расписаний и контроля.

Оптимизация в масштабах всего предприятия (Enterprise-Wide Optimization (EWO)) стала основной целью в связи с растущим давлением для сохранения конкурентоспособности на мировом рынке. Она предполагает оптимизацию поставок, производственную и сбытовую деятельность компании для снижения затрат, материальных запасов и воздействия на окружающую среду и максимизацию прибыли.

Основные задачи оптимизации в масштабах всего предприятия включают в себя, прежде всего, интеграцию нескольких масштабов по шкале времени от нескольких лет, месяцев до минут для решения задач планирования, составления расписаний и контроля. Вторая серьезная проблема, которая является следствием характера трех основных уровней принятия решений — необходимо координировать различные типы моделей, как показано на рис. 1. Как правило, уровень планирования включает линейное программирование (Linear Program (LP)) и модели MILP, модели MILP/MINLP используются на уровне составления расписания и планирования, а модели прогнозирующего управления (Model Predictive Control (MPC)) и оптимизации в реальном времени (Real Time Optimization (RTO)) — на уровне управления.

Известны три основных подхода составления расписаний:

- 1) агрегация модели подробного планирования;
- 2) проекция модели планирования на решения уровня составления расписаний;
- 3) итеративная декомпозиция моделей планирования и составления расписаний.

Первый подход рассмотрен в работах Эрдирик—Доган и Гроссмана [127, 128]. Второй подход — в работе Сунга и Маравелиаса [129]. Третий подход — в работе Терразас и Гроссман [130] и Кальфа [131].



Авторы [127, 128] рассмотрели вопросы планирования и составления расписаний как задач смешанно-целочисленного линейного программирования (MILP). Эта модель основана на непрерывном представлении во временной области на основе временных интервалов.

Для обеспечения интеграции планирования и составления расписаний проблема разбивается на два основных уровня:

Верхний уровень соответствует модели планирования на заданном временном горизонте — упрощенная MILP, в которой влияние изменений отражается через ограничения [131]. Эта модель дает нижнюю границу общей стоимости.

На нижнем уровне модель планирования MILP для каждого объекта может быть решена независимо.

В работе [132] рассматриваются вопросы интеграции задач планирования, составления расписаний и многопараметрического нелинейного управления.

Изменчивая глобальная рыночная среда, растущая конкуренция и необходимость снижения затрат и воздействия на окружающую среду — некоторые из причин, которые привели обрабатывающие отрасли к поиску более оперативных и интегрированных производственных процессов. Оптимизация в масштабах предприятия направлена на решение вышеупомянутых задач.

В рамках EWO авторы стремятся к более интегрированному принятию решений посредством скоординированной оптимизации функциональных возможностей цепочки поставок, чтобы в целом гарантировать эффективный обмен информацией и оптимальные операции на разных уровнях принятия решений. Концептуальное представление оптимизации в масштабах предприятия объединяет различные уровни принятия решения, ключевые решения и временные шкалы — от планирования цепей поставок, составления расписания, календарного планирования до оптимизации (оперативного планирования) в режиме реального времени и управления [133].

Традиционно проблемы планирования, составления расписаний и управления моделировались и решались последовательно. В последнее время ряд исследовательских работ был посвящен их интеграции [132].

Естественно следует, что интеграция планирования, диспетчеризации (составления расписания, календарного планирования) и управления (Integrated Planning Scheduling and Control (iPSC)) может привести к более эффективному производству, поскольку синергетический эффект между отдельными проблемами может улучшить операции процесса.

В работе предложена структура для iPSC с обратной связью при динамических возмущениях и показано, как учет неопределенных условий работы вызывает необходимость интеграции среди разных уровней принятия решений.

Интеграция контроля и составления расписаний привлекла значительное внимание со стороны исследовательского сообщества из-за потенциальной выгоды, вытекающей из использования лежащих в их основе синергетических эффектов [134, 135].

В ходе ряда тематических исследований авторы продемонстрировали, как замкнутый контур интегрированного составления расписаний и управления (Integrated Scheduling and Control (iSC)) может справиться с отклонением помех в течение производственного и переходного периодов. Альтернативная методология для замкнутого цикла iSC была представлена в [136]. В автономном режиме авторы создали несколько PI-контроллеров для каждого возможного перехода и изучили интегрированную задачу как оптимальное одновременное планирование и выбор контроллера.

Стремясь сократить время, необходимое для решения этой задачи, Чжугэ и Иерапетритоу [137] предложили использовать многопараметрическую модель прогностического управления в контексте iSC. Сначала была линеаризована исходная нелинейная модель системы, а затем был разработан контроллер. Затем полученные решения были включены в модель планирования в виде набора ограничений, а общий замкнутый контур интегрированного составления расписаний и управления смоделирован как MILP. Позже те же авторы предложили использовать быструю модель прогнозирующего управления [138].

Для уровня управления представлена новая концепция контроллеров с несколькими заданными значениями для специального класса нелинейных динамических систем. Исследования показывают, что использование контроллеров с несколькими заданными значениями в рамках замкнутого цикла позволяет в реальном времени реализовывать решения, принятые интегрированной системой в условиях динамических сбоях.

#### **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МОДЕЛИРОВАНИЯ, СИНТЕЗА, ПРОЕКТИРОВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДСТВАМИ**

Для решения задач смешанного целочисленного линейного программирования, смешанного целочисленного нелинейного программирования



Таблица 2. Типы моделей GAMS

| Тип модели GAMS | Описание типа модели                                    |                                                                              |
|-----------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| LP              | Linear Program                                          | Линейное программирование                                                    |
| NLP             | Nonlinear Program                                       | Нелинейное программирование                                                  |
| QCP             | Quadratically Constrained Program                       | Программирование с квадратичными ограничениями                               |
| DNLP            | Discontinuous Nonlinear Program                         | Дискретное нелинейное программирование                                       |
| MIP             | Mixed Integer Program                                   | Частично-целочисленное программирование                                      |
| RMIP            | Relaxed Mixed Integer Program                           | Мягкое смешанное целочисленное программирование                              |
| MINLP           | Mixed Integer Nonlinear Program                         | Частично-целочисленное нелинейное программирование                           |
| RMINLP          | Relaxed Mixed Integer Nonlinear Program                 | Мягкое частично-целочисленное нелинейное программирование                    |
| MIQCP           | Mixed Integer Quadratically Constrained Program         | Частично-целочисленное программирование с квадратичными ограничениями        |
| RMIQCP          | Relaxed Mixed Integer Quadratically Constrained Program | Мягкое частично-целочисленное программирование с квадратичными ограничениями |

ния, обобщенного дизъюнктивного программирования (Generalized Disjunctive Programming (**GDP**)) широко используется программный продукт GAMS (General Algebraic Modeling System).

GAMS — это высокоуровневая система моделирования для математического программирования и оптимизации. Он состоит из компилятора языка и ряда связанных с ним так называемых решателей, которые представляют собой либо автономные исполняемые файлы, либо библиотеки, доступные из программы [139].

Язык моделирования GAMS позволяет быстро переводить задачи оптимизации в компьютерный код. Компилятор языка GAMS затем переводит этот код в формат, который решатели могут интерпретировать и выполнить. Такая архитектура обеспечивает большую гибкость, позволяя изменять используемые решатели без изменения формулировки модели.

GAMS создает задачи оптимизации из пользовательских моделей и данных, а также извлекает результаты для анализа и обработки, но не решает задачу оптимизации. Вместо этого в GAMS используются вышеупомянутые решатели (в настоящее время — 53 шт.). На сайте [139] представлено их краткое описание, типы моделей (табл. 2) и поддерживаемые платформы.

Базовый модуль GAMS включает в себя все решатели с открытым исходным кодом, некоторые бесплатные решатели и ссылки (около 20), а также все другие решатели в ограниченных по размеру версиях. Хотя все они включены в систему

GAMS, некоторые из них требуют коммерческой лицензии, а использование регулируется лицензионным соглашением. Есть бесплатная ознакомительная лицензия.

В обзоре [140] представлен широкий спектр зарубежного коммерческого и свободно распространяемого программного обеспечения для решения задач MINLP, в том числе и языка MINOPT (Mixed Integer Nonlinear Optimizer — смешанный целочисленный нелинейный оптимизатор), который был разработан К.А. Швайгером и К.А. Флудасом (кафедра химического машиностроения, Принстонский университет) в качестве языка моделирования для широкого круга оптимизационных задач. Для задач MINLP в MINOPT предложено несколько алгоритмов, таких как варианты внешней аппроксимации (Outer Approximation (OA)), общего разложения по Бендерсу (General Benders Decomposition (GBD)) и обобщенная перекрестная декомпозиция (Generalized Cross Decomposition (GCD)) [140].

Дистрибутив языка свободно доступен на сайте <http://titan.princeton.edu/MINOPT>.

MINOPT — это язык моделирования для решения широкого спектра оптимизационных задач, сформулированных в виде математических программ. Это комплексная система, которая может решать задачи линейного программирования, смешанного целочисленного линейного программирования, нелинейного программирования, нелинейного программирования с дифференциальными и алгебраическими ограничениями, задачи

смешанного целочисленного нелинейного программирования с дифференциальными и алгебраическими ограничениями, задачи оптимального управления и смешанные целочисленные задачи оптимального управления. MINOPT имеет также интерфейсы к коммерческому программному обеспечению для задач оптимизации [141].

Авторами [140] представлены для ознакомления широкодоступные решатели MINLP и описания их основных свойств. Большинство решателей не основаны на “чистом” алгоритме, но они объединяют несколько методов и идей для повышения своей производительности. Среди решателей MILP наиболее известными коммерческими являются CPLEX, Gurobi и XPRESS. Решатели GLPK и Cbc, последний является частью инициативы COIN-OR (Computational Infrastructure for Operations Research – вычислительная инфраструктура для исследования операций) и является одним из наиболее признанных решателей с открытым исходным кодом для MILP. Все эти решатели реализуют арсенал методов в рамках структуры ветвей и границ. В случае нелинейного программирования (НЛП) такие решатели, как CONOPT, Knitro, Mosek и SNOPT, являются хорошо известными коммерческими продуктами, а IPOPT (Interior Point Optimizer – оптимизатор внутренней точки) – хорошо известным решателем с открытым исходным кодом (также частью инициативы COIN-OR). Существует большая вариативность алгоритмов, лежащих в основе решателей НЛП. Например, CONOPT реализует обобщенный метод редуцированного градиента (Generalized Reduced Gradient (**GRG**)), в то время как IPOPT, Knitro и Mosek используют метод внутренней точки. А SNOPT использует подход последовательного квадратичного программирования (Sequential Quadratic Programming (**SQP**)) [142].

В обзоре [140] приводятся только основные характеристики решателей. Краткое изложение решателей и программное обеспечение для решения проблем MINLP ранее также было предоставлено [143]. Решатели реализованы на различных языках программирования либо в виде автономных исполняемых файлов, либо в виде библиотек, доступных из программ алгебраического моделирования, таких как GAMS, AMPL (A Mathematical Programming Language – язык математического программирования) и AIMMS (Advanced Interactive Multimedia Modeling System – усовершенствованная интерактивная мультимедийная система моделирования). Другие решатели реализованы непосредственно на тех же языках программирования, что и их моделирующие системы, например MATLAB, Python-Pyomo, Julia-JuMP. Решатели, используемые при численном моделировании, представлены в табл. 3.

Таким образом, в зарубежной практике для решения смешанно-целочисленных задач нелинейного программирования широко используются специализированные системы моделирования и оптимизации.

Кроме перечисленных выше программных комплексов для моделирования химико-технологических процессов и систем широко используются следующие программные комплексы.

Aspen HYSYS (<https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspens-hysys>). Программа позволяет производить динамическое моделирование отдельных процессов и всей технологической цепочки, а также разрабатывать и отлаживать схемы регулирования процессов. Имеется возможность выполнять расчеты основных конструктивных характеристик сепарационного оборудования, емкостей, теплообменной аппаратуры, тарельчатых и насадочных ректификационных колонн и оценку стоимости оборудования. Программа имеет развитый графический интерфейс и хорошо интегрирована с офисными приложениями Microsoft. Программа платная, но доступна пробная версия [144].

Aspen Plus (<https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspens-plus>). Продукт американской компании Aspen Technologies Inc. Программа Aspen Plus разработана для Unix-платформ DEC-alpha и Solaris. Aspen Plus – система для статического моделирования процессов, основанных на химическом и фазовом превращении. Имеет широкий набор алгоритмов, который постоянно расширяется. Система имеет развитый графический интерфейс. Имеется возможность выполнять расчеты основных конструктивных характеристик и оценку стоимости оборудования. Программа платная, пробной версии нет [145].

ChemCad (<https://www.chemstations.com/CHEMCAD>). Продукт американской компании ChemStations Inc. ChemCad – пакет программ для моделирования и расчета технологических схем с рециклическими потоками органических и неорганических веществ и смесей (например, нефтяных фракций), а также энергетических потоков. ChemCad позволяет создавать, анализировать и оптимизировать различные варианты технологического оформления производственных процессов, оценивать их эффективность и выбирать наилучший из них [146].

ChemCad предназначен для выполнения следующих задач:

подготовки оптимальных исходных данных по единицам оборудования и трубопроводным системам для рабочего инженерно-технического проектирования при создании новых, а также реконструкции и диверсификации действующих химических и нефтехимических производств;

исследования и оптимизации работы систем автоматического регулирования химико-техно-

Таблица 3. Обзор и сравнение решателей для выпуклой MINLP [140]

| № п/п | Решатель                                                                                                                                                                  | Разработчик(и), страна, сайт                                                                                                                                                           | Реализованные алгоритмы, методы                                                                                                                                                                                                                                                                          | В каких пакетах прикладных программ может использоваться                       | Тип лицензии                         |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1.    | AlphaECP (Alpha Extended Cutting Plane – альфа-расширенный метод секущих плоскостей)                                                                                      | Исследовательская группа Т. Вестерлунда в университете Або Академии, Финляндия, <a href="http://www.gams.com/latest/docs/S_ALPHAECP.html">www.gams.com/latest/docs/S_ALPHAECP.html</a> | ECP (Extended Cutting Plane – расширенный метод секущих плоскостей), GAECP (Generalized Alpha Extended Cutting Plane – обобщенный альфа-расширенный метод секущих плоскостей)                                                                                                                            | GAMS, NEOS (Network-Enabled Optimization System – сетевая система оптимизации) | Коммерческая                         |
| 2.    | ANTIGONE (Algorithms for continuous/Integer Global Optimization of Nonlinear Equations – алгоритмы непрерывной/целочисленной глобальной оптимизации нелинейных уравнений) | Майзнер (R. Misener) и Флоудас (C.A. Floudas), Принстонский университет, США, <a href="http://www.gams.com/latest/docs/S_ANTI-GONE.html">www.gams.com/latest/docs/S_ANTI-GONE.html</a> | Метод ветвей и границ, локальные решатели CONOPT или SNOPT для поиска возможных решений и CPLEX для ослабления ограничений MILP                                                                                                                                                                          | GAMS, NEOS                                                                     | Коммерческая                         |
| 3.    | AOA (AIMMS Outer Approximation)                                                                                                                                           | AIMMS, Нидерланды, <a href="http://www.aimms.com/english/developmenters/resources/solvers/aoa">www.aimms.com/english/developmenters/resources/solvers/aoa</a>                          | Основан на методах внешней Аппроксимации и реализует как обычные методы ОА, так и линейные и нелинейные методы ветвей и границ LP/NLP-BB. CPLEX и Gurobi доступны в качестве линейных подпрограмм. Для решения задач НЛП можно использовать CONOPT, IPOPT, Knitro, Minos и SNOPT                         | AIMMS                                                                          | Коммерческая (исходный код доступен) |
| 4.    | BARON (Branch and Reduce Optimization Navigator – навигатор оптимизации ветвей и границ)                                                                                  | Исследовательская группа Н.В. Сахинидиса, США, <a href="http://www.minlp.com/baron">www.minlp.com/baron</a>                                                                            | Метод многогранных ветвей и границ решает линейные задачи программирования-релаксации в узлах BB. Включает IPOPT, FilterSD или FilterSQP для решения подзадач NLP, а также может использовать любой доступный решатель NLP в GAMS. Cbc, CPLEX или Xpress могут использоваться как подпрограммы LP и MILP | автономно: AIMMS, AMPL, GAMS, JuMP, MATLAB, NEOS, Ruomo, YALMIP                | Коммерческая                         |

Таблица 3. Продолжение

| № п/п | Решатель                                                                                                                                               | Разработчик(и), страна, сайт                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Реализованные алгоритмы, методы                                                                                                                                                                                                                                                                                   | В каких пакетах прикладных программ может использоваться                                                                                                    | Тип лицензии                                             |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 5.    | BONMIN (Basic Open-source Nonlinear Mixed Integer Programming – базовое нелинейное смешанное целочисленное программирование с открытым исходным кодом) | П. Бонами в сотрудничестве между Университетом Карнеги-Меллона (США) и IBM Research в рамках инициативы COIN-OR (Computational Infrastructure for Operations Research – вычислительная инфраструктура для исследования операций), <a href="http://projects.coin-or.org/Bonmin">projects.coin-or.org/Bonmin</a> | NLP-BV, LP/NLP-BV, OA, алгоритм تکنیکو-экономического планирования, метод ветвей и границ на основе OA, гибридный подход.<br>В качестве подпрограмм BONMIN использует IPOPT для NLP и Cbc или CPLEX для проблем MILP                                                                                              | автономно; AMPL, C++, GAMS, JuMP, MATLAB, NEOS, OS, Python, YALMIP                                                                                          | Открытый исходный код (EPL (Eclipse Public License) 1.0) |
| 6.    | Couenne (Convex Over and Under Envelopes for Nonlinear Estimation – выпуклые над и под огибающими для нелинейной оценки)                               | Разработан П. Белотти в рамках инициативы COIN-OR в сотрудничестве между Университетом Карнеги-Меллона (США) и IBM Research<br><a href="http://projects.coin-or.org/Couenne">projects.coin-or.org/Couenne</a>                                                                                                  | Реализует основанный на LP метод пространственных ветвей и границ в качестве своего основного алгоритма в дополнение к методам сокращения границ и первичной эвристике.<br>Использует IPOPT как подпрограмму NLP, CBC или CPLEX как подпрограмму MILP и CLP, CPLEX, Gurobi, SoPlex или Xpress как подпрограмму LP | автономно; AMPL, C++, GAMS, JuMP, NEOS, OS, Python.<br>В настоящее время это единственный глобальный решатель MINLP, доступный в пакете оптимизации COIN-OR | Открытый исходный код (EPL 1.0)                          |
| 7.    | DICOPT (Discrete Continuous Optimizer – дискретный непрерывный оптимизатор)                                                                            | Разработан исследовательской группой И.Е. Гроссмана в Университете Карнеги-Меллона (США), <a href="http://www.gams.com/latest/docs/S_DICOPT.html">www.gams.com/latest/docs/S_DICOPT.html</a>                                                                                                                   | Методы ослабления равенства и расширенного штрафа в сочетании с внешней аппроксимацией OA.<br>DICOPT может использовать любые доступные подпрограммы MILP и NLP, имеющиеся в GAMS                                                                                                                                 | GAMS, NEOS                                                                                                                                                  | Коммерческая                                             |

Таблица 3. Продолжение

| № п/п | Решатель                                                                                                                       | Разработчик(и), страна, сайт                                                                                                                                                                                                                       | Реализованные алгоритмы, методы                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | В каких пакетах прикладных программ может использоваться                                                | Тип лицензии                                                                                    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8.    | Knitro (Nonlinear Interior point Trust Region Optimization – нелинейная внутренняя точечная оптимизация доверительной области) | Artelys (США),<br>www.artelys.com/knitro                                                                                                                                                                                                           | Первый метод использует алгоритм NLP-BB, и второй метод основан на алгоритме LP/NLP-BB. Третий метод, основанный на подходе последовательного квадратичного программирования, в основном предназначен для задач со стоимостными функциями и может обрабатывать задачи MINLP, где дискретные переменные не могут быть ослаблены, например, функции, заданные симуляторами черного ящика                                                                                                                | AIMMS, AMPL, C++, C#, Fortran, Java, JuMP, GAMS, NEOS, Pyomo, Python, YALMIP                            | коммерческая                                                                                    |
| 9.    | LINDO (Linear, Interactive, and Discrete Optimizer – линейный, интерактивный и дискретный оптимизатор)                         | LINDO Systems Inc.,<br>www.lindo.com                                                                                                                                                                                                               | Включает специальные алгоритмы для решения линейного, квадратичного программирования (QP), конечного программирования, полуопределенного программирования (Semidefinite Programming (SDP) и общих задач нелинейного программирования. Для задач со смешанными целыми числами LINDO использует подход ветвей и границ. Для решения общих нелинейных задач LINDO требуется решатель NLP CONOPT. Кроме того, если доступен решатель Mosek, он используется для эффективного решения конечных и SDP-задач | C, C++, Delphi, Excel/What's Best!, Fortran, Java, JuMP, GAMS, LINGO, MATLAB, NEOS, .NET, Ox, Python, R | коммерческая                                                                                    |
| 10.   | SCIP (Solving Constraint Integer Programs – решение целочисленных программ с ограничениями)                                    | Разработан Т. Ахтербергом в Берлинском институте Цузе в сотрудничестве с Техническим университетом Дармштадта, Рейнско-Вестфальским техническим университетом Ахена и университетом Эрлангена-Нюрнберга. Дополнен Вигерске и Глейксер, scip.zib.de | Основан на ветвлении для целочисленного программирования с ограничениями и смешанного целочисленного программирования. Для решения выпуклой и невыпуклой задачи MINLP с использованием многогранных внешних аппроксимаций и метода пространственных ветвей и границ. В решателе также используются различные первичные эвристические методы и методы сжатия границ                                                                                                                                    | автономно; AMPL, C, GAMS, JuMP, MATLAB, NEOS, Java, Pyomo, Python                                       | Свободно распространяемое для академического использования (ZIB academic license); коммерческая |

**Таблица 4.** Программы для разработки и моделирования гибких производственных систем

| № п/п | Название программы         | Описание, функциональные возможности                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.    | ARENA                      | Моделирование дискретных событий. Создает модель процесса, размещающая модули (элементы), которые отображают последовательные процессы или логику событий                                                                                                                                                                                     |
| 2.    | Auto Mod                   | Моделирование производственных и логистических систем. Графическое моделирование для анализа сложных производственных систем и систем обработки материалов. Предназначена для детального анализа операций и потоков                                                                                                                           |
| 3.    | Visual SLAM AweSim         | Создание сети или блок-схемы для моделирования дискретных событий и непрерывных моделей                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 4.    | MATLAB Petri Net Toolbox   | Моделирование, анализ и проектирование дискретных систем событий на основе моделей сети Петри                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 5.    | CPN tools                  | Графическое моделирование и анализ раскрашенных сетей Петри                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 6.    | TINA                       | Набор инструментов для создания временных сетей Петри                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 7.    | CPN-AMI                    | Набор инструментов для моделирования и верификации сетей Петри                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 8.    | GreatSPN                   | Качественный и количественный анализ сетей Петри (в том числе, стохастических)                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 9.    | Romeo                      | Набор инструментов для временных сетей Петри T-Time                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 10.   | Snoopy                     | Создавание и анимация иерархических графов, среди прочего, сетей Петри (стохастических, непрерывных, временных, гибридных/расширенных)                                                                                                                                                                                                        |
| 11.   | SimHPN                     | Моделирование, анализ и синтез систем, смоделированных с помощью гибридных сетей Петри                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 12.   | Delphi simulation software | Моделирование гибкой производственной системы. Объектно-ориентированные функциональные сети в гибкой производственной системе                                                                                                                                                                                                                 |
| 13.   | Artifex PN software tool   | Среда моделирования и симуляции поддерживает проектирование систем дискретных событий (в том числе сетей Петри)                                                                                                                                                                                                                               |
| 14.   | QUEST                      | Инструменты моделирования и симуляции для производственной системы. Объектно-ориентированное моделирование. Системный анализ и возможность вывода результатов для системы дискретных событий                                                                                                                                                  |
| 15.   | SIM PROCESS                | Инструмент иерархического моделирования, сочетающий в себе отображение процессов, объектно-ориентированное моделирование, моделирование дискретных событий и калькуляцию затрат. Разработка графических моделей, оптимизация процессов, оценки деятельности, ресурсов и производственных затрат, визуализация динамики процессов и узких мест |

логических процессов, в том числе и в составе систем автоматизированного управления технологическими процессами;

разработки динамических моделей действующих технологических процессов, так называемых “виртуальных производств” при создании тренажеров для операторов и инженеров химических производств.

Пакет программ платный, но доступна демо-версия.

В работе [147] продемонстрированы возможности универсальной моделирующей программы ChemCad [148] для решения задач системного анализа и оптимизации ХТС.

В статье [80] приведено программное обеспечение для моделирования гибких производственных систем (табл. 4).

Для исследований авторами рекомендуется использовать CPNtools (графическое моделирование раскрашенных сетей Петри) и MATLAB Petri Net Toolbox, поскольку они подходят для

академических целей и могут быть связаны с другими модулями, такими как, например, нечеткая логика или нейронные сети, что удовлетворяет исследовательским требованиям. А инструменты Visual SLAM AweSim (сетевые или поточные диаграммы) и CPN Tools в основном используются для решения задач моделирования гибких производственных систем и других систем дискретных событий.

Решение производственных задач с использованием специализированного программного обеспечения представлено в работах [132, 149–151].

Работа [149] посвящена конкретному практическому применению метода “ветвей и границ” (Branch and Bound (**B&B**)) на графических процессорах – оптимальному подбору химического оборудования для многопродуктовых периодических установок.

Наиболее распространенный подход, используемый для решения этой проблемы, формулируется как модель смешанного целочисленного нелинейного программирования (MINLP). Вариант, гарантирующий глобальную оптимальность в решении задачи периодического проектирования, основывается на разработке линейных моделей. Многие нелинейные модели для периодического проектирования можно переформулировать, как задачи линейного программирования (MILP), в которых размеры ограничены дискретными значениями. С помощью подхода B&B уменьшаются объемы вычислений.

Современные компьютеры все чаще становятся гетерогенными, с различными типами вычислительных единиц. Например, многоядерные системы повышают производительность не только за счет добавления ядер, но также и путем включения специализированных возможностей обработки (графические процессоры (Graphics Processing Units (**GPUs**)), цифровые процессоры (Digital Signal Processors (**DSPs**)), и т.д.) для обработки конкретных задач. Графические процессоры (GPUs) в настоящее время являются самым мощным вычислительным оборудованием, при этом доступным по цене. С помощью центрального процессора (Central Processing Unit (**CPU**)) графические процессоры могут не только создавать 3D-графики, но и выполнять высокопроизводительные универсальные расчеты.

В данной статье авторы исследуют реализацию метода B&B на CPU-GPU системе с использованием среды программирования CUDA. Чтобы облегчить структурированное исследование пространства поиска, оно рассматривается как дерево. Автор подробно описывает структуру дерева, а также как им пользоваться.

Далее перечислены некоторые примеры использования системы GAMS.

Оптимизация планирования предприятия в условиях изменяющейся во времени неопределенности: на примере исследования производства поливинилхлорида [150].

Решение задачи краткосрочного (оперативно-го) планирования параллельного процесса крекинга с несколькими типами сырья [151].

Моделирование интегрированной задачи планирования, составления расписаний и управления производством продукта в непрерывном реакторе с мешалкой [132].

В результате проведенного анализа можно сказать, что основными ограничениями массового использования зарубежного программного обеспечения являются: дороговизна; англоязычные интерфейсы; решение в основном задач оптимизации, и в меньшей степени задач моделирования гибких ХТС и организации выпуска ассортимента.

Кафедра компьютерно-интегрированных систем в химической технологии (КИС ХТ) РХТУ им. Д.И. Менделеева на протяжении долгих лет занимается разработкой программного обеспечения решения задач синтеза гибких и индивидуальных ХТС.

Далее представлены разработки кафедры КИС ХТ РХТУ им. Д.И. Менделеева [152–157].

1. Программное обеспечение для расчета длительностей технологических операций Duration.

Предназначено для решения задач синтеза гибких и индивидуальных ХТС по критерию капитальных затрат на оборудование.

Для работы программного модуля разработаны и интегрированы множество разнообразных алгоритмов, наиболее важные из них: обобщенный алгоритм расчета; алгоритмы расчета постадийного материального индекса, подходящего размера аппарата, определения общего аппарата, проверки коэффициентов заполнения аппарата, определения подходящего размера емкости и другие. Заполнение исходных данных разделено на этапы, которые включают: плановый срок выпуска продукции, количество продуктов, размеры партий продуктов, плотности входящего и дополнительного потоков, коэффициенты заполнения аппаратов, стандартные ряды аппаратов (их размеры и стоимость), длительности стадий и другие данные для расчета. В результате осуществляется подбор оборудования и определяется время, необходимое для проведения типовых технологических операций (нагревание/охлаждение, загрузка/выгрузка) в выбранном оборудовании [152, 153].

2. Программный модуль SoF CES (Synthesis of Flexible Chemical Engineering Systems – синтез гибких химико-технологических систем) предназначен для синтеза гибких и индивидуальных химико-технологических систем [154, 155].

Для реализации программного модуля разработаны и интегрированы следующие алгоритмы: формирования принципиальной структуры многоассортиментной ХТС и расчета материальных балансов, расчета постадийных объемов потоков, определения подходящих размеров аппаратов периодического или полунепрерывного действия и емкостей, расчета стоимости оборудования. Ввод исходных данных разделен на 9 шагов, которые включают плановый срок выпуска продукции, количество продуктов, количество стадий, производительность схемы, коэффициенты заполнения аппаратов, стандартные ряды аппаратов (их размеры и стоимость), длительности стадий и др.

В процессе вычисления программный модуль выводит на экран не только конечные результаты (капитальные затраты на схему, количество партий продуктов, время выпуска продукции), но и промежуточные результаты, такие как коэффициенты заполнения аппаратов, таблицы материальных потоков и другие.

3. Программный модуль I2S предназначен для задач моделирования многоассортиментных химико-технологических систем [156, 157], а именно — для определения лучшей последовательности выпуска многоассортиментной продукции гибкой или совмещенной ХТС.

Программа по заданным временам производства продуктов и длительностям переналадок рассчитывает время, необходимое для производства всех вариантов последовательностей выпуска продукции. Работа программы основана на следующих алгоритмах: определения начального и конечного времени производства продукта в последовательности, обработки заданных значений, вывода графических зависимостей и создания текстового отчета о произведенных расчетах. Исходными данными являются: матрица времени производства и матрица переналадок. Результаты расчета — времена выпуска, вычисленные для каждой последовательности продуктов. На выходе программа выдает полную информацию о рассчитанной последовательности в виде графиков и текстового отчета.

Перечисленные программные модули написаны на языке Delphi в интегрированной среде разработки приложений — Delphi версий XE8 и 10.2.

На все разработки кафедры КИС ХТ имеются свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ [152, 154, 156].

Разработанные программные средства широко используются для учебных и научно-исследовательских задач моделирования и синтеза многоассортиментных ХТС и организации выпуска ассортимента.

## АНАЛИЗ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ: БАЗ ДАННЫХ И ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ, ОБОРУДОВАНИЮ, ПРОИЗВОДИТЕЛЯМ, ПОТРЕБИТЕЛЯМ, АССОРТИМЕНТУ МАЛО- И СРЕДНЕТОННАЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

При решении задач проектирования, планирования, составления расписания работы многоассортиментных химических производств с использованием специализированного программного обеспечения необходимо использовать информационные ресурсы.

В рамках “дорожной карты” по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 г. было предложено рассмотреть возможность создания на базе государственной информационной системы промышленности (ГИСП) [158] информационно-справочного раздела по малотоннажной химической продукции, выпускаемой на территории Российской Федерации.

Информационно-справочный раздел по малотоннажной химической продукции, выпускаемой на территории Российской Федерации, должен охватывать вопросы технического регулирования малотоннажной и среднетоннажной химической продукции в России и за рубежом, отслеживать мировые новости, способствовать координации науки и бизнеса в данной области, освещать вопросы сырьевого обеспечения, создавать систему горизонтальных связей между производством и потреблением [1].

В государственной информационной системе промышленности имеется раздел Каталог продукции, который представляет собой полный унифицированный перечень промышленной продукции и услуг, выпускаемой предприятиями РФ: формируется производителями содержит карточки промышленной продукции с указанием технических характеристик, сертификатов, стандартов и т.д., предоставляет статистические данные по запросу: региональные, отраслевые, направления импортозамещения и т.д. включает возможность быстрого поиска продукции.

Для химической продукции в настоящее время в каталоге доступно 3173 наименования, для фармацевтической — 1611.

При поддержке Минпромторга России, НТЦ “Химвест”, Российского союза химиков и РХТУ им. Д.И. Менделеева реализуется информационный ресурс “Химический комплекс России”, в котором имеется раздел по развитию малотоннажной химии в России [2].

В данном разделе представлена информация о классификации химических производств по объемам выпуска продукции (табл. 1), рассмотрены основные направления использования малотон-



нажной химии, перечислены научные центры и предприятия по выпуску продукции малотоннажной химии.

Важным информационным ресурсом является также Бюро наилучших доступных технологий (НДТ) [159].

На сайте Бюро НДТ [160] для зарегистрированных пользователей доступна база данных “Бюро НДТ” – система, предназначенная для сбора и обработки данных, необходимых для определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки и актуализации информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям. Позволяет обработать исходные данные предприятий с целью получения обобщенных данных по отраслям промышленности или областям применения наилучших доступных технологий [161].

В соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации № 1508 от 28 декабря 2016 г. функции Бюро НДТ переданы в созданный в рамках проведения в России Года Экологии Центр экологической промышленной политики (ЦЭПП) [161].

Для разработки нормативно-методической базы в области НДТ приказом Росстандарта от 1 августа 2014 г. № 1236 создан Технический комитет ТК 113 “Наилучшие доступные технологии”.

Полноправными членами ТК 113 в настоящее время являются 40 организаций и компаний [162], среди них: ОАО “РОСНАНО”, ПАО “Газпром”, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ООО “Сибур” (управляющая компания), АО “МХК “ЕвроХим”, Минприроды России, Минэнерго России, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Минпромторг России.

Примером зарубежных баз данных по наилучшим доступным технологиям является перечень справочных документов, представленный на сайте Европейской комиссии в разделе Европейское бюро по комплексному предотвращению и контролю загрязнения (European Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Bureau (EIPPCB)) [163].

Наряду с поиском информации по предприятиям и технологиям, при проектировании многоассортиментных химических производств важными являются информационные ресурсы по оборудованию. При решении задач выбора оборудования для моделирования и синтеза многоассортиментных ХТС рекомендуется использовать актуальную информацию, представленную на сайтах предприятий-производителей и компаний-дистрибьютеров лабораторного и промышленного оборудования.

В качестве примеров можно отметить следующие:

каталог оборудования группы компаний ТЭФОС, ООО ТД “Нефтехиммаш КО” (Нижний Новгород) [www.tefos.ru](http://www.tefos.ru);

лабораторное оборудование компании “БИО-ХИМПРО” [www.biohimpro.ru](http://www.biohimpro.ru);

официальный дистрибьютор высокотехнологичного оборудования химических процессов от ведущих производителей Китая компания AKIKO [www.akiko.ru](http://www.akiko.ru).

Для разработки гибких технологий производств химических реактивов, особо чистых веществ, защитных пропиточных композиций для дорожных покрытий и др. Научным центром “Малотоннажная химия” давно и активно используются CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support (CALS) – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [164–168].

В работах [164–168] представлены основные направления использования CALS-технологий для информационной поддержки, создания и сопровождения блочно-модульных производств химических реактивов и особо чистых веществ.

Авторами научного центра разработана методология синтеза и практической реализации гибких технологий получения химических реактивов и особо чистых веществ на базе концепции CALS. В статье [164] разработаны типовые CALS-проекты универсальных модульных установок на примере ассортимента алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации. При создании многоассортиментных производств химических реактивов и особо чистых веществ рассматриваются четыре иерархических уровня: номенклатурный, производственно-технологический, организационно-технологический и организационно-производственный. Созданной иерархической структуре соответствуют три вида гибкости: технологическая, структурная и организационная.

Сотрудниками Научного центра “Малотоннажная химия” разработаны информационные модели на базе CALS-технологии для производства ортофосфорной кислоты особой чистоты, используемой в методе высокоэффективной жидкостной хроматографии. Разработаны информационный CALS-проект исходных данных на проектирование и CALS-система компьютерного менеджмента качества, содержащая иерархическую базу данных об анализируемых веществах, составе их примесей и аналитических методах [166].

Использование CALS-концепции в проекте ортофосфорной кислоты особой чистоты позволяет сделать серьезный шаг к разработке базы для внедрения автоматизированных систем менеджмента качества, сократить время аналитических исследований и повысить достоверность результатов научных исследований [166].

Концепция CALS максимально упрощает многие процедуры подготовки документов. Так, данные для лабораторной аккредитации по оборудованию в форме таблицы готовятся в автоматическом режиме по базе данных измерительных средств с необходимыми характеристиками. Кроме того, можно автоматизированно решать такие задачи, как заказ материалов и запасных частей, планирование и учет работ, предусмотренных регламентом, диагностика и поиск неисправностей оборудования и многое другое [166].

В [165] представлены результаты разработки модульного производства защитных пропиточных композиций для дорожных асфальтобетонных покрытий, а именно технологического регламента, в основе информационной структуры которого лежит “Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса” с использованием системы компьютерной поддержки – CALS-технологии. Для этого использованы реализованные ранее авторами базы данных, в которые заложены основные типы нормативно-технической документации: технические условия, технологический регламент, лабораторный регламент, исходные данные на проектирование.

На основе информационных CALS-технологий в [167] проведена разработка аппаратных модулей многоассортиментных производств на примере ассортимента алифатических углеводородов особой чистоты. Созданы CALS-проекты технологических регламентов модулей адсорбционной очистки, химической очистки, предварительной ректификации, точной ректификации и финишной ректификации.

Кроме разработки гибких модульных производств химических реактивов и особо чистых веществ в Научном центре “Малотоннажная химия” проведен анализ зарубежного рынка малотоннажной химии для обеспечения высокотехнологичных отраслей промышленности указанными продуктами, представленный в [5].

В настоящее время разработан ряд баз данных и информационных систем для решения задач проектирования оборудования многоассортиментных химических производств и химических продуктов [169].

На кафедре “Компьютерно-интегрированные системы в машиностроении” Тамбовского государственного технического университета разработана методика и создана система автоматизированного выбора и расчета фильтров для разделения суспензий. Система реализована в среде Visual Basic [170]. Промышленная версия данной системы была принята конструкторским отделом ОАО “Пигмент”.

В работе [171] описывается модуль подбора оборудования, который является частью интел-

лектуальной системы информационной поддержки по выбору технологических схем производства твердых лекарственных форм Pharmsystem.

В статье [172] рассматриваются автоматизированные методы и инструменты для разработки продуктов на основе химических веществ.

## ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ОПТИМАЛЬНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ГИБКИХ АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ НА ОСНОВЕ БАЗОВЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ИНДУСТРИИ 4.0

Индустрия 4.0 – четвертая промышленная революция [173–184] – создание цифровой экосреды “Умного предприятия” (цифровых двойников, фабрик будущего, интернета вещей, обработки больших массивов данных и др.).

Четвертая промышленная революция представляет собой объединение промышленности и цифровых технологий, приводящее к созданию цифровых производств или умных заводов и фабрик, где все устройства, машины, продукция и люди общаются между собой посредством цифровых технологий и интернета.

Индустрия 4.0 охватывает всевозможные направления и технологии: аддитивные технологии, 3D-печать; моделирование и визуализация; интеграция систем; интернет вещей; кибербезопасность; облачные сервисы; дополненная реальность; виртуальная реальность; планирование и анализ в режиме реального времени; искусственный интеллект; большие данные и аналитика.

Наиболее известные проекты по внедрению новых цифровых технологий в промышленности, которые заявили о себе, можно привести в качестве примера Индустрии 4.0.

1. Модуль моделирования и визуализации. При проектировании различных химических аппаратов с использованием систем автоматизированного проектирования разработчик может произвести симуляцию с использованием 3D-графики.

2. Программное обеспечение, позволяющее объединить отдельные технологические процессы, информация от которых собирается в нем, которое систематизирует данные, а также сигнализирует о различных событиях (времени работы, простое, перегреве, вибрации, износе узлов и т.д.).

3. Самовосстанавливающееся оборудование. При достижении некоторого износа оборудования, информация об этом поступает механику и в службу снабжения предприятия. Эта операция реализуется с помощью специальных датчиков на оборудовании.

4. Цифровой двойник оборудования и производственной системы.

5. Единое цифровое пространство производства продукции.

6. Удаленная настройка оборудования для производства умной продукции.

7. Мониторинг всех производственных, технологических и других процессов.

Химические предприятия являются источниками больших массивов данных. На большинстве производственных объектов базы данных хранят показания датчиков и управляющих воздействий (часто записанные с частотой (шагом) 1 мин или менее), и во многих случаях имеются архивы за десять или более лет. Таким образом, наука о данных может оказать значительное влияние на анализ и совершенствование функционирования химических процессов.

В работе [109] авторы полагают, что данные могут предоставить еще один класс ценных сведений, помимо обнаружения неисправностей, в работе химических процессов. Рассматривается роль данных как “моста”, соединяющего различные временные/пространственные шкалы химических процессов в математическом моделировании и многокритериальном, интегрированном принятии решений. Анализ “больших данных” находит применение в химической промышленности, включающей сложные физико-химические системы. Исторические (имевшие место, архивные) эксплуатационные данные (которые являются многочисленными и доступны при небольших затратах) могут быть преобразованы в полезную информацию для многомасштабного математического моделирования химических процессов.

На современных производственных объектах предпринимаются большие усилия по использованию текущих достижений в области информационно-коммуникационных технологий с целью повышения эффективности и экономии энергии и затрат. Технологическое оборудование оснащается все большим количеством датчиков и обладает более совершенными коммуникационными и вычислительными возможностями, что делает их кибер-физическими системами, способными взаимодействовать с окружающей средой не только физически, но и посредством цифровой связи. Они собирают, хранят и обмениваются информацией, обеспечивая потенциал для улучшения производственного процесса. Для систематического использования имеющейся информации широко принята концепция создания цифрового двойника физического объекта [176]. Цифровой двойник хранит исторические данные и текущее состояние физического объекта, которые могут быть использованы для прогнозирования его будущего поведения. Экономическая цель этих разработок состоит в том, чтобы всегда поддерживать оптимальное состояние производства, имея

возможность адаптироваться к изменениям спроса и получать запросы на индивидуализированную продукцию.

В статье [177] авторами показано, как использовать возможности, которые предлагает структура моделирования на основе сети Петри, предложенная в работе [178], для планирования гибких производственных систем. Основанная на базовой информации о производственной системе, которая, как ожидается, будет элементарной частью цифрового двойника, предложенная структура моделирования позволяет генерировать сетевую модель системы Петри. В работе [177] предложена методика использования математического описания модели [178] для определения гибкого производственного графика, минимизирующего себестоимость продукции, с помощью модели прогнозирующего (упреждающего) управления (MPC).

Существует большое количество литературы по управлению с использованием сетей Петри (например, [179]), которые в основном могут быть классифицированы на проблемы запрещенных состояний и проблемы запрещенной последовательности. В отличие от этих двух классов проблем, авторами [177] рассмотрены специально разработанные сети Петри с желаемыми степенями свободы.

Индустрия 4.0 характеризуется сильной индивидуализацией выпускаемой продукции в условиях высоко гибкого производства. Ориентированное на клиента производство ведет непосредственно к сложным гибким производственным системам, для функционирования которых необходимы моделирование и оптимизация. Анализ наличия гибких производственных систем в Индустрии 4.0 направлен на снижение рисков непредвиденных отказов оборудования и связанных с ними потерь, а также поддержку оптимизации производственных систем. В работе [71] используются расширенные цветные стохастические сети Петри для построения модели гибкой производственной системы с тремя единицами оборудования.

Индивидуализация является одним из восьми наиболее важных современных глобальных мегатрендов, которые оказывают непосредственное влияние на производство [180]. В их работе описаны пять концепций фабрик будущего. Это адаптируемое производство, сетевое производство, цифровое производство, обучающее производство и устойчивое на протяжении жизненного цикла производство. Эти концепции фабрик будущего указывают на направление развития производственных систем в Индустрии 4.0.

С ростом насыщения рынка эти рынки трансформировались в рынки покупателей, что вынудило производителей к дифференциации продукции [181]. Растущие требования к индивидуаль-

ным продуктам для конкретного клиента, не только постепенно привлекают внимание производителей, но и незаметно влияют на их производственную стратегию. В связи с растущей глобальной конкуренцией многие компании ориентируются на продукты под заказ и быстрое время выхода на рынок [181]. Для производителя необходимо эффективно изготавливать различные варианты продукции в разных размерах партии.

В отличие от рассмотренных выше, в работе [71] построена модель расширенных цветных стохастических сетей Петри для моделирования гибкости производственных систем с тремя независимыми линиями (единицами оборудования). По сравнению с моделями системы с фиксированной структурой, она может моделировать гибкие структуры и, следовательно, гибкие производственные процессы. Рассмотрены различные комбинации единиц оборудования (линий) для моделирования производства различных вариантов с различными процессами.

В последнее время было предложено множество решений для отслеживания цепочки поставок, основанных на блокчейне [182].

В работе [183] отмечается, что получение адекватной и своевременной информации о жизненном цикле продукта и процессах его производства является трудоемкой и дорогостоящей процедурой. Эта проблема может быть в некоторой степени облегчена с помощью Интернета вещей (Internet of Things (IoT)), который отслеживает данные в режиме реального времени. Чтобы управлять жизненным циклом продукта, необходимо оценить множество альтернативных сценариев, которые невозможно выполнить вручную. Поэтому в исследовании [183] авторами разработан инструмент поддержки принятия базовых решений интернета вещей для управления жизненным циклом.

Управление жизненным циклом не является постепенным односторонним процессом, поскольку в течение жизненного цикла могут происходить определенные изменения в течение срока службы продукта. Поэтому необходимо время от времени учитывать переоценку жизненного цикла продукта, когда продукт доступен на рынке, по различным причинам, таким как изменения в сырье или поставок, изменение технологии, изменение источника энергии и др. Таким образом, управление жизненным циклом продукта играет ведущую роль.

За последние несколько лет технологии отслеживания (сбора, мониторинга) информации через Интернет вещей стали широко использоваться в различных областях, поскольку IoT работает с разнообразным оборудованием и системами считывания информации, таким как сенсорные сети, устройство считывания радиочастотной идентификации (Radio Frequency Identification

(RFID)), штрих-код и оборудование для двумерного кода, а также имеет множество глобальных средств, влияющих на различные промышленные разработки [184]. Поэтому необходимо интегрировать надлежащий механизм сбора данных, чтобы упростить управление жизненным циклом продукта и повысить экологические характеристики продукта в течение срока его службы на рынке.

В этой связи “зеленая маркировка” (Green Label) требует от производителей проводить анализ и учет влияния производимых продуктов на окружающую среду на каждом этапе жизненного цикла продукта или процесса, от подготовки к производству до утилизации [183]. Следовательно, объединенная методика переоценки жизненного цикла продукта, которая связана с получением данных в реальном времени, экологическим дизайном и поддержкой принятия решений на основе облачных вычислений в единую модель, является перспективным направлением создания экологически чистых производств в будущем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей обзорной статье представлено всестороннее системно-аналитическое исследование современного состояния и развития теоретических основ в области анализа, синтеза и оптимального функционирования малотоннажных многоассортиментных химических производств, подготовленное по материалам публикаций ведущих ученых и научных школ в периодических изданиях, рецензируемых в международных и отечественных базах данных, монографиях и диссертациях. Проведенное исследование показало, что теоретические основы, заложенные более 40 лет назад ведущими зарубежными и отечественными учеными, не потеряли свою актуальность и находят практическое применение при создании высокотехнологичных цифровизированных наукоемких производств в химической и смежных отраслях промышленности на основе базовых положений Индустрии 4.0.

Настоящий обзор будет полезен специалистам, занимающимся вопросами проектирования, реконструкции, модернизации предприятий химического комплекса в отраслевых сегментах, где намечены приоритетные и прорывные направления импортозамещения мало- и среднетоннажной химии, а также ученым, преподавателям, аспирантам и студентам вузов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правительство России: официальный сайт (2020) План мероприятий (“дорожная карта”) по разви-

- тию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 г. Утвержден распоряжением Правительства Российской Федерации от 15 декабря 2017 г. № 2834-р. <http://static.government.ru/media/files/BXMy-JhAEHhR9pbRmu4rQxY2ZA7P7GF.pdf>. Дата обращения: 27.07.2020.
2. Химический комплекс России (2020) Развитие малотоннажной химии в России. <http://chemcomplex.ru/мало>. Дата обращения: 28.07.2020.
  3. Калюжный С.В. Мал золотник да дорог // Хим. жизнь. 2018. № 6.
  4. Клепиков Д.Н., Выголов Н.В., Ильиных Л.В. Приоритетные направления развития малотоннажной химии в Российской Федерации // Вестн. хим. пром-сти. 2016. № 5(92). С. 18.
  5. Клевцов А.А., Трохин В.Е., Бессарабов А.М., Стоянов О.В. Разработка стратегии координирующего органа для эффективного управления производством продукции малотоннажной химии в РФ // Вестн. технол. унив. 2019. Т. 22. № 11. С. 141.
  6. Mokrozub V.G., Malygin E.N. Development of decision-making support systems to design chemical process equipment for batch production // Adv. Mater. Technol. 2019. № 2. P. 48.
  7. Mokrozub V., Malygin E., Nemtinov V. Information models for problems solving of hardware design of multi-range chemical industries // MATEC Web Conf. 2018. V. 224. Article number 02060. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201822402060>
  8. 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 энергоресурсо-эффективной химической технологии // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 5. С. 483.]
  9. Morary M. Flexibility and resiliency of process systems // Comput. Chem. Eng. 1983. V. 7. № 4. P. 423.
  10. Grossmann I.E. Mixed-integer programming approach for the synthesis of integrated process flowsheets // Comput. Chem. Eng. 1985. V. 9. P. 463.
  11. Grossmann I.E., Floudas C.A. Active constraint strategy for flexibility analysis in chemical processes // Comput. Chem. Eng. 1987. V. 11. P. 675.
  12. Rippin D.W.T. Design and operation of multiproduct and multipurpose batch chemical plants an analysis of problem structure // Comput. Chem. Eng. 1983. V. 7. P. 463.
  13. Rippin D.W.T. Simulation of single and multiproduct batch chemical plants for optimal design and operation // Comput. Chem. Eng. 1983. V. 7. № 3. P. 137.
  14. Suhani I., Mah R.S.H. Optimal design of multipurpose batch plants // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1982. V. 21. № 1. P. 94.
  15. Karimi I.A., Reklaitis G.V. Intermediate storage in noncontinuous processes involving stage of parallel units // AIChE J. 1985. V. 31. № 1. P. 44.
  16. Swaney R.E., Grossmann I.E. An index for operational flexibility in chemical process design. Part II: Computational algorithms // AIChE J. 1985. V. 31. № 4. P. 631.
  17. Sparrow R.E., Forder G.J., Rippin D.W.T. The choice of equipment sizes for multiproduct batch plants. Heuristics vs. branch and bound // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1975. V. 14. № 3. P. 197.
  18. Grossmann I.E., Sargent R.W. Optimum design of multipurpose chemical plants // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1979. V. 18. № 2. P. 343.
  19. Grossmann I.E., Halemane K.P., Swaney R.E. Optimization strategies for flexible chemical processes // Comput. Chem. Eng. 1983. V. 7. № 4. P. 439.
  20. Grossmann I.E., Halemann K.P. A decomposition strategy for designing flexible chemical plants // AIChE J. 1982. V. 28. № 4. P. 686.
  21. Floudas C.A., Grossmann I.E. Synthesis of flexible heat exchanger networks with uncertain flowrates and temperatures // Comput. Chem. Eng. 1987. V. 11. № 4. P. 319.
  22. Специальный выпуск, посвященный гибким автоматизированным системам в малотоннажной химии // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 3.
  23. Кафаров В.В., Макаров В.В., Егоров А.Ф. Гибкие автоматизированные производственные системы химической и смежных отраслей промышленности // Итоги науки и техники. Процессы и аппараты химической технологии. Т. 16. М.: ВИНТИ, 1988. С. 92.
  24. Кафаров В.В. Гибкие автоматизированные производственные системы химической промышленности // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 3. С. 252.
  25. Кафаров В.В., Перов В.Л., Мешалкин В.П. Принципы математического моделирования химико-технологических систем. М.: Химия, 1974.
  26. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Перов В.Л. Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. М.: Химия, 1979.
  27. Кафаров В.В., Макаров В.В. Гибкие автоматизированные производственные системы в химической промышленности. М.: Химия, 1990.
  28. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез ХТС. Учебник для вузов. М.: Химия, 1991.
  29. Перов В.Л., Егоров А.Ф. Использование принципов адаптации при построении гибких автоматизированных производственных систем // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 3. С. 322.
  30. Перов В.Л., Егоров А.Ф. Стратегия гибкого управления многоассортиментными химическими производствами в условиях неопределенности // Теор. осн. хим. технол. 1994. Т. 28. № 5. С. 519.
  31. Перов В.Л., Бельков В.П., Савицкая Т.В. Теоретические и практические аспекты гибкости многоассортиментных производств // Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол. 1991. № 12. С. 98.
  32. Макаров В.В., Тарасова Е.С. Модель и алгоритм синтеза гибкой ХТС многоассортиментного про-

- изводства // Принципы кибернетической организации химических производств. Труды МХТИ. 1988. Вып. 152. С. 81.
33. Кафаров В.В., Бодров В.И., Дворецкий С.И. и др. Новое поколение гибких автоматизированных химических производств // Теор. осн. хим. технол. 1993. Т. 27. № 2. С. 254.
  34. Бодров В.И., Дворецкий С.И., Матвейкин В.Г. Проблемы управления в многоассортиментных ГАПС нового поколения // Теор. осн. хим. технол. 1994. Т. 28. № 5. С. 537.
  35. Дворецкий С.И. Синтез гибких автоматизированных малотоннажных химических производств. Дис. ... докт. техн. наук. Тамбов: ТИХМ, 1991.
  36. Малыгин Е.Н., Мищенко С.В. Проектирование гибких производственных систем в химической технологии // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 3. С. 280.
  37. Малыгин А.Н. Методы автоматизированного синтеза многоассортиментных химических производств. Дис. ... докт. техн. наук. Тамбов: ТИХМ, 1986.
  38. Малыгин Е.Н., Фролова Т.А. Задача оптимального календарного планирования гибких химико-технологических схем // Хим. пром-сть. 1992. № 6. С. 55.
  39. Рябенко Е.А., Малышев Р.М., Бессарабов А.М. Гибкие многоассортиментные химико-технологические системы в технологии химических реактивов и особо чистых веществ // Теор. осн. хим. технол. 1996. Т. 30. № 1. С. 104.
  40. Бессарабов А.М. Синтез оптимальных химико-технологических систем получения особо чистых оксидных материалов. Дис. ... докт. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1991.
  41. Егоров А.Ф. Принципы и стратегия гибкого управления многоассортиментными химическими производствами в условиях неопределенности. Дис. ... докт. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1996.
  42. Ostrovsky G.M., Volin Y.M., Senyavin M.M. About one approach solving two stage optimization problem under uncertainty // Comput. Chem. Eng. 1997. V. 21. № 3. P. 317.
  43. Островский Г.М., Волин Ю.М., Сеньявин М.М., Бережинский Т.А. О гибкости химико-технологических процессов // Теор. осн. хим. технол. 1994. Т. 28. № 1. С. 54.
  44. Задорский В.М., Русалин С.М., Фокин А.П., Жиденко В.Ф. Аппаратурно-технологическое обеспечение гибкости ХТС // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 3. С. 273.
  45. Лысенко А.Ю. Моделирование и оптимизация при реконструкции действующих многоассортиментных производств. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1988.
  46. Кадосова Е.С. Синтез модульных ХТС в промышленности синтетических красителей. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990.
  47. Савицкая Т.В. Использование модульного принципа при построении гибких производственных систем медицинской промышленности. Дис. ... докт. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1992.
  48. Перов В.Л., Бельков В.П., Савицкая Т.В. Проектирование многоассортиментных химико-технологических систем с учетом гибкости. Ч. 1. Теоретические основы оценки гибкости // Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол. 2000. Т. 43. Вып. 6. С. 81.
  49. Вердиян М.А., Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Тюрина Н.С. Гибкие малоотходные технологии функциональных порошковых материалов // Хим. технол. 2003. № 11. С. 38.
  50. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Пугачева В.С. Проектирование гибких схем производства лекарственных препаратов и очистки сточных вод // Сборник научных статей "Математическое моделирование, ресурсосбережение и экологическая безопасность технологий". М.: МГУИЭ, 1998. С. 49.
  51. Becker T., Lier S., Werners B. Value of modular production concepts in future chemical industry production networks // Eur. J. Oper. Res. 2019. V. 276. № 3. P. 957.
  52. Friedrich J., Scheifele S., Verl A., Lechler A. Flexible and modular control and manufacturing system // Procedia CIRP. 2015. V. 33. P. 115.
  53. Reuter A., Kircher C., Verl A. Manufacturer-independent mechatronic information model for control systems // Prod. Eng. 2010. V. 4. P. 165.
  54. Wang W., Koren Y. Scalability planning for reconfigurable manufacturing systems // J. Manuf. Syst. 2012. V. 31. № 2. P. 83.
  55. Mass Customization und Kundenintegration. Neue Wege zum innovativen Produkt / Ed. Piller F.T., Stotko C.M. Düsseldorf: Symposium, 2003.
  56. Business-wissen.de – Werkzeuge für Organisation und Management (2020) Mass Customization – Mit individualisierten Standardprodukten zum Erfolg. <http://www.business-wissen.de/artikel/mass-customization-mit-individualisierten-standardprodukten-zum-erfolg>. Cited 24 July 2020.
  57. Pistikopoulos E.N., Grossmann I.E. Optimal design of flexibility in linear systems // Comput. Chem. Eng. 1988. V. 12. № 5. P. 383.
  58. Straub D.A., Grossmann I.E. Evaluation and optimization of stochastic flexibility in multiproduct batch plants // Comput. Chem. Eng. 1992. V. 16. № 2. P. 69.
  59. Pistikopoulos E.N., Grossmann I.E. Evaluation and redesign for improving flexibility in linear system with infeasible nominal parameters // Comput. Chem. Eng. 1988. V. 12. № 12. P. 841.
  60. Pistikopoulos E.N., Grossmann I.E. Optimal retrofit design for improving process flexibility in nonlinear systems. Part I: Fixed degree of flexibility. Part II: Optimal degree of flexibility // Comput. Chem. Eng. 1988. V. 12. № 12. P. 719.
  61. Перов В.Л., Бельков В.П., Савицкая Т.В. Проектирование многоассортиментных химико-технологических систем с учетом гибкости. Ч. 2. Практическое использование критерия гибкости // Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол. 2001. Т. 44. № 4. С. 93.

62. *Ostrovsky G.M., Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N.* Optimal design of chemical processes under uncertainty // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 5. P. 583. [Островский Г.М., Лантева Т.В., Зиятдинов Н.Н. Проектирование оптимальных химико-технологических систем в условиях неопределенности // *Теор. осн. хим. технол.* 2014. Т. 48. № 5. С. 527.]
63. *Halemane K.P., Grossmann I.E.* Optimal process design under uncertainty // *AIChE J.* 1983. V. 29. P. 425.
64. *Wendt M., Li P., Wozny G.* Nonlinear chance-constrained process optimization under uncertainty // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 3621.
65. *Grossmann I.E., Apap R.M., Calfa B.A., Garcia-Herberos P., Zhang Q.* Mathematical programming techniques for optimization under uncertainty and their application in process systems engineering // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 6. P. 893.
66. *Ostrovsky G.M., Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N., Silvestrova A.S.* Chemical process design with chance constraints // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 6. P. 961. [Островский Г.М., Лантева Т.В., Зиятдинов Н.Н., Сильвестрова А.С. Проектирование химико-технологических систем при учете вероятностных ограничений // *Теор. основы хим. технологии.* 2017. Т. 51. № 6. С. 618.]
67. *Grossmann I.E., Straub D.A.* Recent developments in the evaluation and optimization of flexible chemical processes // *Proceedings of COPE-91* / Eds. Puigjaner L., Espuna A. Barcelona, 1991. P. 49.
68. *Ostrovskii G.M., Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V., Pervukhin I.D.* Flexibility analysis of chemical technology systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2007. V. 41. № 3. P. 235. [Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лантева Т.В., Первухин И.Д. Оценка гибкости химико-технологических систем // *Теор. осн. хим. технол.* 2007. Т. 41. № 3. С. 249.]
69. *Li C., Grossmann I.E.* An improved L-shaped method for two-stage convex 0-1 mixed integer nonlinear stochastic programs // *Comput. Chem. Eng.* 2018. V. 112. P. 165.
70. *Grossmann I.E., Calfa B.A., Garcia-Herreros P.* Evolution of concepts and models for quantifying resiliency and flexibility of chemical processes // *Comput. Chem. Eng.* 2014. V. 70. P. 22.
71. *Long F., Zeiler P., Bertsche B.* Modelling the flexibility of production systems in Industry 4.0 for analysing their productivity and availability with high-level Petri nets // *IFAC-PapersOnLine.* 2017. V. 50. № 1. P. 5680.
72. *De Meyer A., Nakane J., Miller J.G., Ferdows K.* Flexibility: The next competitive battle the manufacturing futures survey // *Strategic Manage. J.* 1989. V. 10. № 2. P. 135.
73. *Sethi A.K., Sethi S.P.* Flexibility in manufacturing: a survey // *Int. J. Flexible Manuf. Syst.* 1990. V. 2. № 4. P. 289.
74. *Gupta Y.P., Somers T.M.* The measurement of manufacturing flexibility // *Eur. J. Oper. Res.* 1992. V. 60. № 2. P. 166.
75. *Gerwin D., Tarondeau J.C.* Consequences of Programmable Automation for French and American Automobile Factories: An International Case Study // *Production Management: Methods and Studies* / Ed. Lev B. Amsterdam: North-Holland, 1986. P. 85.
76. *Alanche P., Benzakour K., Dolle F., Gillet P., Rodrigues P., Valette R.* PSI: A Petri net based simulator for flexible manufacturing systems // *Advances in Petri Nets* 1984 / Ed. Rosenberg G. Berlin: Springer, 1985. V. 188. P. 1.
77. *Narahari Y., Viswanadham N.* A Petri net approach to the modelling and analysis of flexible manufacturing systems // *Ann. Oper. Res.* 1985. V. 3. № 8. P. 449.
78. *El-Sayed H.M., Younis M.A., Mahmoud M.S.* Modeling and simulation of a flexible manufacturing system with variable production ratios // *Appl. Math. Modell.* 1989. V. 13. № 7. P. 397.
79. *Boualem M., Cherfaou M., Bouchentouf A.A., Aïssani D.* Modeling, Simulation and Performance Analysis of a Flexible Production System // *Eur. J. Pure Appl. Math.* 2015. V. 8. № 1. P. 26.
80. *Saren S.K., Tiberiu V.* Review of flexible manufacturing system based on modeling and simulation // *Ann. Univ. Oradea, Fasc. Manage. Technol. Eng.* 2016. V. 25 (15). № 1. P. 113.
81. *Floudas C.A., Lin X.* Continuous-time versus discrete-time approaches for scheduling of chemical processes: a review // *Comput. Chem. Eng.* 2004. V. 28. № 11. P. 2109.
82. *Макаров В.В.* Оптимальная организация производства многоменклатурной химической продукции // *Хим. пром-сть сегодня.* 2008. № 1. С. 29.
83. *Бельков В.П.* Разработка методов анализа и синтеза гибких многоассортиментных химических производств периодического действия. Дис. ... докт. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004.
84. *Vaselenak A., Grossmann I.E., Westeberg W.* An embedding formulation for the optimal scheduling and design of multipurpose batch plants // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. V. 26. № 1. P. 139.
85. *Егоров А.Ф., Бельков В.П., Комиссаров Ю.А., Савицкая Т.В.* Одновременный синтез и составление расписания выпуска продукции многоассортиментных химических производств // *Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол.* 2004. Т. 47. № 10. С. 93.
86. *Bansal V., Sakizlis V., Ross R., Perkins J.D., Pistikopoulos E.N.* New algorithms for mixed-integer dynamic optimization // *Comput. Chem. Eng.* 2003. V. 27. № 5. P. 647.
87. *Shimizu Y., Takamatsy T.* Application of mixed-integer linear programming in multiterm expansion planning under multi-objectives // *Comput. Chem. Eng.* 1985. V. 9. № 4. P. 367.
88. *Birewar D.B., Grossmann I.E.* Efficient optimization algorithms for zero-wait scheduling of multiproduct batch plants // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989. V. 28. № 9. P. 1333.
89. *Roman R., Grossmann I.E.* Relation between MILP modelling and logical inference for chemical process synthesis // *Comput. Chem. Eng.* 1991. V. 15. № 2. P. 73.
90. *Sahinidis N.V., Grossmann I.E.* Reformulation of multi-period MILP model for planning and scheduling of chemical processes // *Comput. Chem. Eng.* 1991. V. 15. № 3. P. 255.

91. Orçun S., Altinel I.K., Hortaçsu Ö. General continuous time models for production planning and scheduling of batch processing plants: mixed integer linear program formulations and computational issues // Comput. Chem. Eng. 2001. V. 25. № 2–3. P. 371.
92. Kocis G.R., Grossmann I.E. Global optimization of nonconvex mixed-integer nonlinear programming (MINLP) problems in process synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. № 8. P. 1407.
93. Viswanathan J., Grossmann I.E. A combined penalty function and outer-approximation method for MINLP optimization // Comput. Chem. Eng. 1991. V. 15. № 11. P. 769.
94. Türkay M., Grossmann I.E. Logic-based MINLP algorithms for the optimal synthesis of process networks // Comput. Chem. Eng. 1996. V. 20. № 8. P. 959.
95. Su L.J., Tang L.X., Grossmann I.E. Computational strategies for improved MINLP algorithms // Comput. Chem. Eng. 2015. V. 75. P. 40.
96. Карпушкин С.В. Методология аппаратного оформления многоассортиментных химических производств. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Тамбов: ТГТУ, 2007.
97. Егоров А.Ф., Бельков В.П., Тюрина Н.С. Оптимальный выбор типового оборудования при проектировании многоассортиментных химических производств // Хим. пром-сть. 2001. № 2. С. 40.
98. Borisenko A.B., Gorlatch S. Parallel hybrid meta-heuristics approach for optimal selection of production equipment // Вестн. ТГТУ. 2018. Т. 24. № 2. С. 228.
99. Голубчиков М.А., Макаров В.В. Моделирование дискретных интерактивных и конкурентных процессов в ХТС с периодическим режимом работы аппаратов // Усп. хим. хим. технол. 2012. Т. 26. № 1(130). С. 18.
100. Ziyatdinov N.N. Modeling and optimization of chemical engineering processes and systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 889. [Зиятдинов Н.Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 6. С. 613.]
101. 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.]
102. Biegler L.T. Integrated optimization strategies for dynamic process operations // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 910.
103. Trespalacios F., Grossmann I.E. Review of mixed-integer nonlinear and generalized disjunctive programming methods programming models // Chem. Ing. Tech. 2014. V. 86. № 7. P. 1.
104. Lee S., Grossmann I.E. New algorithms for nonlinear generalized disjunctive programming // Comput. Chem. Eng. 2000. V. 24. P. 2125.
105. Floudas C.A. Nonlinear and Mixed-Integer Optimization: Fundamentals and Applications. Oxford: Oxford Univ. Press, 1995.
106. Javid N., Khalili-Damghani K., Makui A., Abdi F. Multi-objective flexibility-complexity trade-off problem in batch production systems using fuzzy goal programming // Expert Syst. Appl. 2020. V. 148. P. 113266.
107. Marques A.F., Alves A.C., Sousa J.P. An approach for integrated design of flexible production systems // Procedia CIRP. 2013. V. 7. P. 586.
108. Meshalkin V.P., Panchenko S.V., Dli M.I., Panchenko D.S. Analysis of the thermophysical processes and operating modes of electrothermic reactor using a computer model // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 2. P. 166. [Мешалкин В.П., Панченко С.В., Дли М.И., Панченко Д.С. Анализ теплофизических процессов и режимов работы электротермического реактора с использованием компьютерной модели // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 2. С. 141.]
109. Tsay C., Baldea M. 110th Anniversary: Using Data to Bridge the Time and Length Scales of Process Systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 36. P. 16696.
110. Hadidi L.A., Al-Turki U.M., Rahim A. et al. Integrated models in production planning and scheduling, maintenance and quality: a review // Int. J. Ind. Syst. Eng. 2012. V. 10. № 1. P. 21.
111. Pistikopoulos E.N., Vassiliadis C.G., Arvela J., Papageorgiou L.G. Interactions of maintenance and production planning for multipurpose process plants a system effectiveness approach // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 3195.
112. Yildirim M.B., Nezami F.G. Integrated maintenance and production planning with energy consumption and minimal repair // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2014. V. 74. P. 1419.
113. Liu S., Yahia A., Papageorgiou L.G. Optimal production and maintenance planning of biopharmaceutical manufacturing under performance decay // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 17075.
114. Meeker W.Q., Hong Y. Reliability meets big data: opportunities and challenges // Qual. Eng. 2014. V. 26. P. 102.
115. Yildirim M., Sun X.A., Gebraeel N.Z. Sensor-driven condition-based generator maintenance scheduling—Part I: Maintenance problem // IEEE Trans. Power Syst. 2016. V. 31. № 6. P. 4253.
116. Yildirim M., Sun X.A., Gebraeel N.Z. Sensor-driven condition-based generator maintenance scheduling — Part II: Incorporating operations // IEEE Trans. Power Syst. 2016. V. 31. № 6. P. 4263.
117. Wu O., Ave G.D., Harjunkoski I., Bouaswaig A., Schneider S.M., Roth M., Imsland L. Optimal production and maintenance scheduling for a multiproduct batch plant considering degradation // Comput. Chem. Eng. 2020. V. 135. P. 106734.
118. Verderame P.M., Elia J.A., Li J. et al. Planning and scheduling under uncertainty: A review across multiple sectors // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. № 9. P. 3993.
119. Petkov S.B., Maranas C.D. Multiperiod Planning and Scheduling of Multiproduct Batch Plants under Demand Uncertainty // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 11. P. 4864.



120. Balasubramanian J., Grossmann I.E. Approximation to Multistage Stochastic Optimization in Multiperiod Batch Plant Scheduling under Demand Uncertainty // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. № 14. P. 3695.
121. Verderame P.M., Floudas C.A. Operational Planning of Large-Scale Industrial Batch Plants under Demand Due Date and Amount Uncertainty. I. Robust Optimization Framework // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 15. P. 7214.
122. Verderame P.M., Floudas C.A. Operational Planning of Large-Scale Industrial Batch Plants under Demand Due Date and Amount Uncertainty: II. Conditional Value-at-Risk Framework // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 48. № 15. P. 7214.
123. De Miranda J.L., Casquilho M. Design and Scheduling of Chemical Batch Processes: Generalizing a Deterministic to a Stochastic Model // *Theor. Appl. Math. Comput. Sci.* 2011. V. 1. № 2. P. 71.
124. Charitopoulos V.M., Papageorgiou L.G., Dua V. Multiparametric mixed integer linear programming under global uncertainty // *Comput. Chem. Eng.* 2018. V. 116. P. 279.
125. Brunaud B., Amaran S., Bury S., Wassick J., Grossmann I.E. Novel Approaches for the Integration of Planning and Scheduling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 43. P. 19973.
126. Castro P.M., Grossmann I.E., Zhang Q. Expanding Scope and Computational Challenges in Process Scheduling // *Comput. Chem. Eng.* 2018. V. 114. P. 14.
127. Erdirik-Dogan M., Grossmann I.E. Planning Models for Parallel Batch Reactors with Sequence-Dependent Changeovers // *AIChE J.* 2007. V. 53. P. 2284.
128. Erdirik-Dogan M., Grossmann I.E. Slot-Based Formulation for the Short-Term Scheduling of Multistage, Multiproduct Batch Plants with Sequence-Dependent Changeovers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 1159.
129. Sung C., Maravelias C.T. A Projection-Based Method for Production Planning of Multiproduct Facilities // *AIChE J.* 2009. V. 55. P. 2614.
130. Terrazas-Moreno S., Grossmann I.E. A multiscale decomposition method for the optimal planning and scheduling of multisite continuous multiproduct plants // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 4307.
131. Calfa B.A., Agarwal A., Grossmann I.E., Wassick J.M. Hybrid Bilevel-Lagrangian Decomposition Scheme for the Integration of Planning and Scheduling of a Network of Batch Plants // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 2152.
132. Charitopoulos V.M., Papageorgiou L.G., Dua V. Closed-loop integration of planning, scheduling and multiparametric nonlinear control // *Comput. Chem. Eng.* 2019. V. 122. P. 172.
133. Grossmann I.E. Advances in mathematical programming models for enterprise-wide optimization // *Comput. Chem. Eng.* 2012. V. 47. P. 2.
134. Chu Y., You F. Model-based integration of control and operations: Overview, challenges, advances, and opportunities // *Comput. Chem. Eng.* 2015. V. 83. P. 2.
135. Dias L.S., Ierapetritou M.G. Integration of scheduling and control under uncertainties: Review and challenges // *Chem. Eng. Res. Des.* 2016. V. 116. P. 98.
136. Chu Y., You F. Integration of scheduling and control with online closed-loop implementation: Fast computational strategy and large-scale global optimization algorithm // *Comput. Chem. Eng.* 2012. V. 47. P. 248.
137. Zhu J., Ierapetritou M.G. Integration of scheduling and control for batch processes using multi-parametric model predictive control // *AIChE J.* 2014. V. 60. № 9. P. 3169.
138. Zhu J., Ierapetritou M.G. An integrated framework for scheduling and control using fast model predictive control // *AIChE J.* 2015. V. 61. № 10. P. 3304.
139. GAMS Development Corp. and GAMS Software GmbH (2020) System Overview. <https://www.gams.com/products/gams/gams-language>. Cited 25 July 2020.
140. Kronqvist J., Bernal D.E., Lundell A., Grossmann I.E. A review and comparison of solvers for convex MINLP // *Optim. Eng.* 2019. V. 20. P. 397.
141. Schweiger C., Floudas C.A. The MINOPT Modeling Language // *Modeling Languages in Mathematical Optimization (Series in Applied Optimization. V. 88)* / Ed. Kallrath J. Boston: Springer, 2004. P. 185.
142. Biegler L.T. Nonlinear Programming: Concepts, Algorithms, and Applications to Chemical Processes (MOS-SIAM Series on Optimization). Philadelphia: SIAM, 2010.
143. Bussieck M.R., Vigerske S. MINLP solver software // *Wiley Encyclopedia of Operations Research and Management Science* / Eds. Cochran J.J., Cox L.A.Jr., Keskinocak P., Kharoufeh J.P., Smith J.C. New York: Wiley, 2010.
144. Aspen Technology Inc (2020) Aspen HYSYS. <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys>. Cited 19 June 2020.
145. Aspen Technology Inc (2020) Aspen Plus. <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus>. Cited 19 June 2020.
146. Chemstations Inc. (2020) CHEMCAD: Chemical Engineering Simulation Software. <https://www.chemstations.com/CHEMCAD>. Cited 19 June 2020.
147. Latypov R.M., Osipov E.V., Telyakov E.Sh. Systems Analysis of Equipment and Technology for Production of Glycols // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 6. P. 980. [Латыпов Р.М., Осипов Э.В., Теляков Э.Ш. Системный анализ аппаратурно-технологического оформления производств гликолей // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 6. С. 637.]
148. Зиятдинов Н.Н., Лантева Т.В., Рыжов Д.А. Математическое моделирование химико-технологических систем с использованием программы CHEMCAD: учебно-методическое пособие. Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 2008.
149. Borisenko A.B., Haidl M., Gorlatch S. Using parallel Branch-and-Bound algorithm on GPUs for optimal design of multi-product batch plants // *Вестн. ТГТУ*. 2015. Т. 21. № 3. С. 406.
150. Gao X., Wang Y., Feng Z., Huang D., Chen T. Plant Planning Optimization under Time-Varying Uncertainty: Case Study on a Poly(vinyl chloride) // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 36. P. 12182.

151. *Su L., Tang L., Grossmann I.E.* Scheduling of cracking production process with feedstocks and energy constraints // *Comput. Chem. Eng.* 2016. V. 94. P. 92.
152. Сальников Е.Д., Савицкая Т.В. Программа для ЭВМ. Программное обеспечение для выбора оборудования периодического действия и расчета длительностей технологических операций "Duration". Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017662859 РФ. 2017.
153. *Savitskaya T.V., Egorov A.F., Mikhaylova P.G., Dementienko A.V.* Multilevel training of chemists and technologists in the interdisciplinary training system using distance educational technologies // *Proc. 4th International Conference on Information Technologies in Engineering Education (Inforino 2018)*. Moscow, 2018. <https://doi.org/10.1109/INFORINO.2018.8581753> [Савицкая Т.В., Егоров А.Ф., Михайлова П.Г., Демитиенко А.В. Многоуровневая подготовка химиков-технологов в междисциплинарной системе обучения с использованием дистанционных образовательных технологий // Сб. тр. Информатизация инженерного образования. Междунар. науч.-практ. конф. — ИНФОРИНО-2018. М.: Национальный исследовательский ун-т "МЭИ", 2018. С. 515.]
154. Сальников Е.Д., Савицкая Т.В. Программа для ЭВМ. Программное обеспечение для синтеза химико-технологических систем "SoF CES". Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017662858 РФ. 2017.
155. Сальников Е.Д., Савицкая Т.В. Программный модуль для решения задач синтеза многоассортиментных химико-технологических систем // Сб. тр. Информатизация инженерного образования. Междунар. науч.-практ. конф. — ИНФОРИНО-2016. М.: МЭИ, 2016. С. 429.
156. Чернухин А.В., Сверчков А.М., Савицкая Т.В. Программное приложение для задач моделирования многоассортиментных химико-технологических систем. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019665460 РФ. 2019.
157. *Chernukhin A.V., Savitskaya T.V., Sverchkov A.M., Egorov A.F.* Software Application for Research on the Organization of Cyclic Production of Multi-assorted Products // *Proc. 5th International Conference on Information Technologies in Engineering Education (Inforino 2020)*. Moscow, 2020. <https://doi.org/10.1109/Inforino48376.2020.9111749>
158. Минпромторг России (2020) Государственная информационная система промышленности. <https://gispr.gov.ru/gisplk>. Дата обращения: 03.08.2020.
159. Бюро наилучших доступных технологий (2020) О нас. <http://burondt.ru/index/o-nas.html>. Дата обращения: 01.08.2020.
160. Бюро наилучших доступных технологий (2020) База данных "Бюро НДТ". <http://burondt.ru/lpage/#base-buro>. Дата обращения: 01.08.2020.
161. Научно-исследовательский институт "Центр экологической промышленной политики" (2020) Наилучшие доступные технологии. <https://eipc.center/ndt>. Дата обращения: 01.08.2020.
162. Бюро наилучших доступных технологий (2020) ТК113. <http://burondt.ru/informacziya/tk113/tk113.html>. Дата обращения: 01.08.2020.
163. European Commission (2020) Reference Documents. European IPPC Bureau. <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference>. Cited 1 August 2020.
164. Бессарабов А.М., Казаков А.А., Трохин В.Е., Стоянов О.В. Проблемно-ориентированные гибкие CALS-системы многоассортиментных производств химических реактивов и особо чистых веществ // *Вестн. Казан. технол. ун-в.* 2014. Т. 17. № 3. С. 292.
165. Разинов А.Л., Глушко А.Н., Бессарабов А.М., Чигорина Е.А., Приоров Г.Г., Стоянов О.В. Разработка информационной CALS-технологии модульного производства дорожных пропиток // *Вестн. технол. ун-в.* 2017. Т. 20. № 14. С. 94.
166. Бессарабов А.М., Трохин В.Е., Филатова Л.Н., Малышев Р.М., Стоянов О.В., Абзальдинов Х.С. Разработка информационной CALS-технологии процесса получения и аналитического мониторинга ортофосфорной кислоты особой чистоты // *Вестн. технол. ун-в.* 2019. Т. 22. № 11. С. 111.
167. Казаков А.А., Трохин В.Е., Вендило А.Г., Бессарабов А.М. Информационные CALS-проекты аппаратных модулей в технологии особой чистоты // *Усп. хим. хим. технол.* 2012. Т. 26. № 1(130). С. 93.
168. Трохин В.Е., Бессарабов А.М., Вендило А.Г., Стоянов О.В. Разработка на основе концепции CALS модульной технологии получения ассортимента триметилалкоксиланов особой чистоты // *Вестн. технол. ун-в.* 2016. Т. 19. № 2. С. 94.
169. Егоров С.Я., Шаронин К.А., Андреев Г.И., Немтинов К.В. Методика разработки электронно-графических каталогов технологического оборудования многоцелевого назначения // *Инф. технол. проект. производ.* 2011. № 2. С. 67.
170. Тамбовский государственный технический университет (2020) Кафедра "Компьютерно-интегрированные системы в машиностроении". <http://www.apto.tstu.ru>. Дата обращения: 31.08.2020.
171. Таттунов В.Н. Интеллектуальная система информационной поддержки выбора технологических схем производства твердых лекарственных препаратов. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2012.
172. *Zhang L., Mao H., Liu Q., Gani R.* Chemical product design — recent advances and perspectives // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2020. V. 27. P. 22.
173. *Monostori L., Kádár B., Bauernhansl T. et al.* Cyber-physical systems in manufacturing // *CIRP Ann.* 2016. V. 65. № 2. P. 621.
174. *Bashir M., Muhammad B.B., Li Z.* Minimal supervisory structure for flexible manufacturing systems using Petri nets // *Proceedings of the 2nd International Conference on Control, Automation and Robotics (ICCAR)*. 2016. P. 291.
175. *Hernández-Martínez E.G., Puga-Velazquez E.S., Foy-Valdés S.A., Campaña J.M.* Task-based Coordination of Flexible Manufacturing Cells using Petri Nets and

- ISA standards // IFAC-PapersOnLine. 2016. V. 49. № 12. P. 1008.
176. *Negri E., Fumagalli L., Macchi M.A.* Review of the Roles of Digital Twin in CPS-based Production Systems // *Procedia Manuf.* 2017. V. 11. P. 939.
177. *Wenzelburger P., Allgöwer F.* A Novel Optimal Online Scheduling Scheme for Flexible Manufacturing Systems // *IFAC-PapersOnLine.* 2019. V. 52. № 10. P. 1.
178. *Wenzelburger P., Allgöwer F.* A Petri Net Modeling Framework for the Control of Flexible Manufacturing Systems // *IFAC-PapersOnLine.* 2019. V. 52. № 13. P. 492.
179. *Holloway L.E., Krogh B.H., Giua A.* A Survey of Petri Net Methods for Controlled Discrete Event Systems // *Discrete Event Dyn. Syst.* 1997. V. 7. № 2. P. 151.
180. *Westkämper E., Löffler C.* Strategien der Produktion. Technologien, Konzepte und Wege in die Praxis. Berlin: Springer, 2016.
181. *Brettel M., Friederichsen N., Keller M., Rosenberg M.* How virtualization, decentralization and network building change the manufacturing landscape: An industry 4.0 perspective // *Int. J. Mech. Ind. Sci. Eng.* 2014. V. 8. № 1. P. 37.
182. *Westerkamp M., Friedhelm V., Küpper A.* Tracing manufacturing processes using blockchain-based token compositions // *Digital Commun. Networks.* 2020. V. 6. № 2. P. 167.
183. *Kamalakkannan S., Kulatunga A.K., Bandara L.A.D.A.D.* The conceptual framework of IoT based decision support system for life cycle management // *Procedia Manuf.* 2020. V. 43. P. 423.
184. *Liu Y., Zhou G.* Key Technologies and Applications of Internet of Things // *Proc. 2012 Fifth International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation.* Zhangjiajie, 2012. P. 197.

УДК 66.048.3

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗДЕЛЯЮЩЕГО АГЕНТА В ПРОЦЕССАХ РЕКТИФИКАЦИИ

© 2021 г. И. А. Сукин<sup>а, \*</sup>, А. И. Балунов<sup>б</sup>, А. М. Цирлин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт программных систем им. А.К. Айламазяна РАН, Веськово, Ярославская область, Россия

<sup>б</sup>Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

\*e-mail: ivsukin@gmail.com

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 14.02.2020 г.

Получена граница производительности колонны бинарной ректификации в зависимости от затрат теплоты. Показано, что затраты теплоты на моль разделяемой смеси в обратимом процессе для многокомпонентных смесей зависят от порядка разделения, а необратимые затраты монотонно с ними связаны. Это позволяет для выбора порядка разделения применять обратимые показатели. Рассмотрена задача о целесообразности использования разделяющего агента для повышения экономичности разделения смесей с близкими температурами кипения компонентов.

**Ключевые слова:** ректификация, многокомпонентные смеси, температурный коэффициент, порядок разделения, предельная производительность, минимальные затраты теплоты, разделяющий агент

**DOI:** 10.31857/S0040357121010139

### ВВЕДЕНИЕ

Анализу процессов разделения жидких смесей в колоннах ректификации посвящена обширная литература (см. [1–7] и др.). При этом одним из центральных вопросов является оценка минимальных затрат теплоты, необходимых для процесса разделения. Эти затраты определяют сложность разделения смеси при той или иной границе между фракциями, отделяемыми в куб и в дефлегматор. Затраты теплоты состоят из двух составляющих: затраты в обратимом процессе и дополнительные затраты, связанные с необратимостью процессов теплообмена в кубе и дефлегматоре и массообмена по высоте колонны. Когда размеры колонны, а вместе с ними и коэффициенты тепло- и массопереноса растут, необратимая составляющая затрат стремится к нулю.

На первый взгляд, в рамках обратимых процессов связь теплоты с производительностью установить невозможно, так как молярная работа разделения Гиббса зависит только от состава разделяемой смеси и не отражает таких ее свойств, как температуры кипения компонентов. Но это не так для процессов, использующих теплоту. Здесь требуется учесть коэффициент превращения теплоты в работу, а этот коэффициент для колонны ректификации зависит от температур в кубе и в дефлегматоре и уменьшается при сближении этих температур. Поэтому в процессах ректификации компоненты смеси с близкими температурами кипения

можно разделить лишь при значительных затратах энергии.

Мы рассмотрим необратимые оценки затрат энергии на разделение смеси в процессе бинарной ректификации, покажем, что эти оценки хотя и больше, чем обратимые, но монотонно от них зависят. Выясним, в каком случае добавление в исходную смесь дополнительного компонента (разделяющего агента) позволяет получить экономию энергии.

### СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ С ЗАТРАТАМИ ТЕПЛОТЫ

Процесс разделения многокомпонентной смеси на две фракции в колонне ректификации характеризуется следующими параметрами.

1. Свойства разделяемой смеси: мольные доли компонентов в разделяемом потоке  $x_{Fi}$ , температуры кипения  $T_i^0$  и мольные теплоты парообразования компонентов  $r_i$ ,  $i = 1, \dots, n$  при атмосферном давлении. Ниже предполагаем, что индексы  $i$  возрастают по мере роста температуры кипения.

2. Состав продуктов: мольные доли компонентов в дефлегматоре (легкая фракция)  $x_{Di}$  и в кубе (тяжелая фракция)  $x_{Bi}$ .

3. Технологические параметры колонны: давление, поддерживаемое в колонне  $\bar{P}$ , температура в кубе  $T_B$ , температура в дефлегматоре  $T_D$  (см. рис. 1).

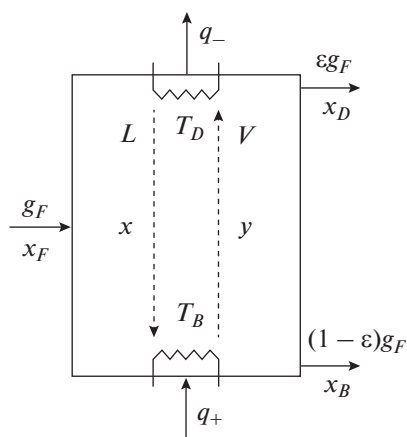


Рис. 1. Расчетная схема колонны ректификации.

В условиях фиксированных составов потоков на входе и выходе колонны эти потоки пропорциональны друг другу и в качестве целевого может быть выбран любой из них, в частности поток  $g_F$  разделяемой смеси. В этом случае под коэффициентом полезного действия (КПД) колонны будем понимать отношение числа молей разделяемой смеси на единицу затраченного тепла  $q_+$ , подводимого в куб колонны.

Запишем уравнения термодинамических балансов колонны — энергетического, материального и энтропийного [8, 9]:

$$g_F x_F - g_F \varepsilon x_D - g_F (1 - \varepsilon) x_B = 0, \quad (1)$$

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \varepsilon h_D - g_F (1 - \varepsilon) h_B = 0, \quad (2)$$

$$g_F \varepsilon s_D + g_F (1 - \varepsilon) s_B + \frac{q_-}{T_D} - g_F s_F - \frac{q_+}{T_B} = \sigma \geq \sigma_{\min}. \quad (3)$$

Здесь  $\sigma > 0$  — производство энтропии в колонне,  $h$  — мольные энтальпии потоков,  $s$  — мольные энтропии потоков,  $\varepsilon = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B}$  — доля отбора верхнего продукта,  $x_F$ ,  $x_D$ ,  $x_B$  — мольная доля легкой фракции, т.е. компонентов, чьи температуры кипения ниже выбранной границы разделения, в соответствующем потоке.

Предполагая, что колонна теплоизолирована и потери теплоты в окружающую среду значительно меньше, чем поток теплоты, затрачиваемый на разделение, можно считать, что  $q_+ = q_- = q$ .

После исключения из этих соотношений всех переменных кроме потока разделяемой смеси, потока теплоты и производства энтропии получим неравенство, связывающее производительность и затраты теплоты с величиной производства энтропии:

$$q \geq g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} A_G + \sigma_{\min} \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}, \quad (4)$$

где  $A_G$  — молярная обратимая работа разделения смеси, равная разности мольной свободной энергии (химических потенциалов) потоков, покидающих колонну, и потока сырья

$$A_G = -RT_D \left[ \sum_i x_{Fi} \ln x_{Fi} - \varepsilon \sum_i x_{Di} \ln x_{Di} - (1 - \varepsilon) \sum_i x_{Bi} \ln x_{Bi} \right]. \quad (5)$$

Здесь  $\varepsilon$  — доля отбора верхнего продукта.

Как правило, давление в колонне выбирают таким образом, чтобы для охлаждения дефлегматора можно было использовать наружную воду, т.е. величина  $T_D$  была несколько выше температуры окружающей среды.

### СВЯЗЬ МЕЖДУ ЗАТРАТАМИ ТЕПЛОТЫ В ОБРАТИМОМ И В НЕОБРАТИМОМ ПРОЦЕССАХ

Как следует из (4), соотношение между затратами теплоты и работой разделения в обратимом процессе таково же как между мощностью и затратами тепла в обратимой тепловой машине с КПД Карно, равным

$$\eta_c = 1 - \frac{T_D}{T_B}.$$

Пусть законы теплопереноса в кубе и в дефлегматоре имеют форму

$$q = \beta_B (T_+ - T_B) = \beta_D (T_D - T_-), \quad (6)$$

где  $T_+$  и  $T_-$  — температуры греющего пара и охлаждающей жидкости,  $\beta_B$  и  $\beta_D$  — коэффициенты теплопереноса в кубе и дефлегматоре соответственно, а кинетика массообмена между потоком пара и жидкости в каждом сечении колонны характеризуется выражением

$$g(y, y^0) = k \frac{[\mu(T, y^0) - \mu(T, y)]}{T}, \quad (7)$$

где  $y$  — концентрация компонента, соответствующая рабочей линии,  $y^0$  — равновесная концентрация,  $\mu$  — химические потенциалы,  $k$  — коэффициент массопереноса. Концентрации и температура меняются от сечения к сечению.

Для такой кинетики минимальная диссипация зависит от потока теплоты как [9]

$$\sigma_{\min} = q^2 \left( \left[ \frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} \right] + \left[ \frac{2(x_D - x_B)}{kr^2} \right] \right). \quad (8)$$

После подстановки этого выражения в (4) можно привести это неравенство, определяющее границу области реализуемых режимов колонны, к следующему виду:

$$g_F \leq bq - aq^2, \quad (9)$$

где  $b$  и  $a$  — характеристические параметры, связанные с параметрами колонны как

$$a = \left[ \frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} + \frac{2(x_D - x_B)}{kr^2} \right] \frac{T_D}{A_G}, \quad (10)$$

$$b = \frac{\eta_c}{A_G} = \frac{T_D}{A_G K_T}. \quad (11)$$

Здесь  $K_T$  — температурный коэффициент:

$$K_T = \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (12)$$

КПД колонны (затраты теплоты на моль разделяемой смеси), соответствующий границе области реализуемости, выраженный через характеристические параметры, примет следующий вид:

$$\eta = \frac{g_F}{q} = b - aq. \quad (13)$$

Из (13) следует, что КПД достигает максимума, равного  $b$  в обратимом процессе, когда  $g_F$  и  $q$  стремятся к нулю.

Рабочий участок границы области реализуемости соответствует тем значениям  $q$ , при которых производительность с ростом затрат тепла не убывает. Он ограничен значением  $q^* = \frac{b}{2a}$ . КПД на рабочем участке линейно уменьшается от  $b$  до  $b/2$ .

Введем относительный поток теплоты  $q^0 = q/q^*$ . На рабочем участке  $q^0$  изменяется от нуля до единицы. КПД колонны как функция  $q^0$  равен

$$\eta = b(1 - 0.5q^0). \quad (14)$$

Так что, если величина обратимого КПД  $b$  у одной колонны больше чем у другой, то это неравенство сохраняется и для КПД колонны в классе необратимых процессов во всей рабочей области.

### РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУР В КУБЕ И В ДЕФЛЕГМАТОРЕ

Температуру в дефлегматоре на практике, как правило, задают приблизительно равной  $T_D = 323$  К, чтобы в качестве охлаждающей жидкости можно было использовать воду при температуре окружающей среды, равной примерно 300 К.

Составы паровой фазы  $y_D$  и жидкой фазы  $x_D$  в дефлегматоре связаны друг с другом через константы фазового равновесия  $K_{iD}$ , зависящие от свойств  $i$ -го компонента, температуры  $T_D$  и давления  $\bar{P}$  в дефлегматоре:

$$y_{Di} = x_{Di} K_{iD}(T_D, \bar{P}).$$

Так как мольная доля каждого из компонентов в паре в равновесии равна отношению парциально-

го давления этого компонента  $P_{iD}$  к общему давлению  $\bar{P}$ , то

$$K_{iD}(T_D, \bar{P}) = \frac{P_i^0(T_D)}{\bar{P}}. \quad (15)$$

Парциальное давление  $P_{iD}(T_D)$  — произведение давления паров чистого компонента  $P_i^0(T_D)$  на мольную долю этого компонента в жидкости.

Рассмотрим равновесие парожидкостной смеси в верхней части колонны. Состав потока, выходящего из дефлегматора, определен составом пара у парожидкостной смеси. Состав жидкости в верхней части колонны зависит от  $y$ , давления  $\bar{P}$  и температуры  $T_D$  как

$$x_D = \frac{y_D}{K_D(T_D, \bar{P})}. \quad (16)$$

Поскольку  $\sum_i x_{Di} = 1$ , то из (15), (16) можно выразить  $\bar{P}$  через  $x_D$ :

$$\bar{P} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_{Di}}{P_i^0(T_D)}}. \quad (17)$$

Аналогичным образом, зная давление в колонне  $\bar{P}$ , состав и свойства компонентов в кубе, можно найти температуру  $T_B$  в кубе из уравнения парожидкостного равновесия для кубового продукта:

$$\bar{P} = \sum_{i=1}^n x_{Bi} P_i^0(T_B). \quad (18)$$

Полученное уравнение в подавляющем большинстве случаев может быть разрешено относительно  $T_B$  только численно, но в силу того, что его правая часть монотонно растет с ростом  $T_B$ , оно имеет единственный действительный корень.

Если фракции представляют собой идеальные растворы, то для расчета давлений пара каждого из компонентов можно воспользоваться уравнением Антуана [11]:

$$P_i^0(T) = 10^{\left( A_i - \frac{B_i}{T+C_i} \right)}, \quad (19)$$

где  $A_i$ ,  $B_i$  и  $C_i$  — эмпирические коэффициенты, таблицы для которых имеются для большинства веществ. В случае неидеальности фракций необходимо использовать более сложные зависимости давления насыщенного пара компонента от температуры и его мольной доли в жидкости [7].

Таким образом, алгоритм для расчета температур в кубе и в дефлегматоре состоит в следующем.

1. Задают температуру в дефлегматоре колонны  $T_D$ , составы потоков  $x_F$ ,  $x_D$ ,  $x_B$  и соответствующую

**Таблица 1.** Данные о смеси и продуктах разделения для примера 1

| Компонент | $x_F$ | $x_D$ | $x_B$ | $A$     | $B$      | $C$     | $r$ , кДж/моль |
|-----------|-------|-------|-------|---------|----------|---------|----------------|
| Бензол    | 0.4   | 0.95  | 0.1   | 4.01814 | 1203.835 | -53.226 | 33.9           |
| Толуол    | 0.6   | 0.05  | 0.9   | 4.07827 | 1343.943 | -53.773 | 37             |

**Таблица 2.** Данные о смеси и продуктах разделения для примера 2

| Компонент        | $x_F$ | $x_D$ | $x_B$ | $A$     | $B$      | $C$     | $r$   | $T_0$ , К |
|------------------|-------|-------|-------|---------|----------|---------|-------|-----------|
| Метан            | 0.26  | 0.435 | 0     | 3.9895  | 443.028  | -0.49   | 8.5   | 111.65    |
| Этан             | 0.09  | 0.15  | 0     | 4.50706 | 791.3    | -6.422  | 9.76  | 184       |
| Пропан           | 0.25  | 0.41  | 0.01  | 4.53678 | 1149.36  | 24.906  | 16.25 | 231       |
| <i>n</i> -бутан  | 0.17  | 0.005 | 0.417 | 4.35576 | 1175.581 | -2.071  | 22.4  | 272       |
| <i>n</i> -пентан | 0.11  | 0     | 0.274 | 3.9892  | 1070.617 | -40.454 | 26.5  | 309       |
| <i>n</i> -гексан | 0.12  | 0     | 0.299 | 3.45604 | 1044.038 | -53.893 | 31    | 341       |

щие коэффициенты уравнения Антуана  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  для каждого компонента.

2. Рассчитывают давление, которое необходимо поддерживать в колонне, чтобы при заданном составе температура  $T_D$  принимала нужное значение, используя уравнение парожидкостного равновесия в дефлегматоре колонны (17). Необходимые значения давлений пара для каждого из компонентов находят из уравнения Антуана (19).

3. Решают численно относительно температуры кипения в кубе  $T_B$  уравнение парожидкостного равновесия (18).

**Пример 1. Двухкомпонентная смесь.** Рассмотрим разделение смеси, данные о которой приведены в табл. 1 [7, 12].

1. Температура в дефлегматоре задана и равна  $T_D = 323$  К. Свойства разделяемой смеси и продуктов разделения представлены в табл. 1.

2. Найдем парциальные давления чистых компонентов, воспользовавшись выражением (19):

$$P_1^0(T_D) = 10^{\left(4.01814 - \frac{1203.835}{323+53.226}\right)} = 6.58,$$

$$P_2^0(T) = 10^{\left(4.07827 - \frac{1343.943}{323+53.773}\right)} = 3.25.$$

По формуле (17) общее давление в колонне равно

$$\bar{P} = \frac{1}{\frac{0.95}{6.58} + \frac{0.05}{3.25}} = 6.26.$$

3. Составим уравнение парожидкостного равновесия для куба колонны (см. (18)) и определим температуру в кубе:

$$6.26 = 0.1 \times 10^{\left(4.01814 - \frac{1203.835}{T_B+53.226}\right)} + 0.9 \times 10^{\left(4.07827 - \frac{1343.943}{T_B+53.773}\right)}.$$

Решив это уравнение численно, получим величину  $T_B = 351$  К.

4. Значение обратимого КПД  $\eta_c$  равно

$$\eta_c = \frac{351 - 323}{351} = 0.08.$$

Таким образом, обратимый КПД колонны ректификации очень мал, а в режиме максимальной производительности он составит 4%.

**Пример 2. Многокомпонентная смесь.** Рассмотрим процесс разделения смеси, данные о котором приведены в табл. 2 [7, 12]. Граница разделения проходит между пропаном и *n*-бутаном. Найдем температурный коэффициент для выбранного варианта разделения, воспользовавшись вышеописанным алгоритмом.

1. Температура в дефлегматоре задана и равна  $T_D = 323$  К. Свойства разделяемой смеси и продуктов разделения представлены в табл. 2.

2. Давление, которое необходимо установить в колонне, находим из уравнения (17):

$$\bar{P} = 36.35.$$

3. Из (18) после его численного решения аналогично примеру 1 найдем температуру в кубе:

$$T_B = 425 \text{ К.}$$

4. Обратимый КПД равен

$$\eta_c = 1 - \frac{323}{425} = 0.24.$$

## ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗДЕЛЯЮЩЕГО АГЕНТА

В процессах ректификации для разделения веществ с близкими температурами кипения или азеотропов используют схемы с разделяющим агентом (РА) [14]. При этом к разделяемой смеси

добавляют РА, имеющий температуру кипения более низкую, чем компоненты разделяемой смеси (азеотропная ректификация) или более высокую (экстрактивная ректификация). Получившуюся трехкомпонентную смесь разделяют в каскаде из двух колонн. В первой из них отделяют смесь РА с компонентом, близким к нему по температуре кипения, а во второй разделяют эту смесь, возвращая РА на вход системы. На рис. 2 и 3 представлены схемы экстрактивной и азеотропной ректификации.

Термодинамический анализ таких систем [14] позволяет на качественном уровне выяснить, при каких условиях добавление РА снижает затраты теплоты на разделение 1 моля смеси.

Использование РА может оказаться целесообразным не только для азеотропных смесей, но и для трудноразделяемых веществ с близкими физико-химическими свойствами. При этом необходимо сопоставить затраты теплоты в системе с РА из двух колонн и смесителя с затратами теплоты в одной колонне с близкокипящими компонентами. Используя приведенные выше соотношения, вытекающие из термодинамических балансов, выясним, при каких условиях использование РА приведет к экономии тепловой энергии на 1 моль разделяемой смеси в обратимом приближении. В силу монотонной зависимости затрат тепла в необратимом процессе от его затрат в обратимом процессе это условие позволит оценить целесообразность использования РА и при заданной ненулевой производительности.

Подробнее рассмотрим экстрактивную ректификацию, а аналогичные соотношения для азеотропной ректификации приведем без вывода.

**Сравнение обратимых затрат теплоты для экстрактивной ректификации.** Обозначим через  $\varepsilon$  число молей РА, добавляемое на один моль исходной смеси (степень разбавления), через  $\eta_{c0}$ ,  $\eta_{c1}$ ,  $\eta_{c2}$  — обратимые КПД колонны, разделяющей исходную смесь, смесь трех компонентов с РА в первой колонне каскада и смесь РА с компонентом, ближайшим к нему по температуре кипения, во второй колонне.

Условие целесообразности использования РА в этих обозначениях примет следующую форму:

$$\frac{(x_1 + \varepsilon)A_{G1}}{\eta_{c1}} + \frac{(x_2 + \varepsilon)A_{G2}}{\eta_{c2}} < \frac{A_{G0}}{\eta_{c0}}. \quad (20)$$

Здесь  $x_1$  — мольная доля низкокипящего компонента в исходной смеси,  $x_2$  — мольная доля высококипящего компонента,  $x_2 = 1 - x_1$ . В левой и в правой части этого неравенства фигурируют обратимые затраты теплоты, отнесенные к 1 молю исходной смеси. Мольная работа разделения равна

$$A_{G1} = -RT_D \left( \frac{x_1}{1 + \varepsilon} \ln \frac{x_1}{1 + \varepsilon} + \frac{x_2 + \varepsilon}{1 + \varepsilon} \ln \frac{x_2 + \varepsilon}{1 + \varepsilon} \right). \quad (21)$$

Аналогично

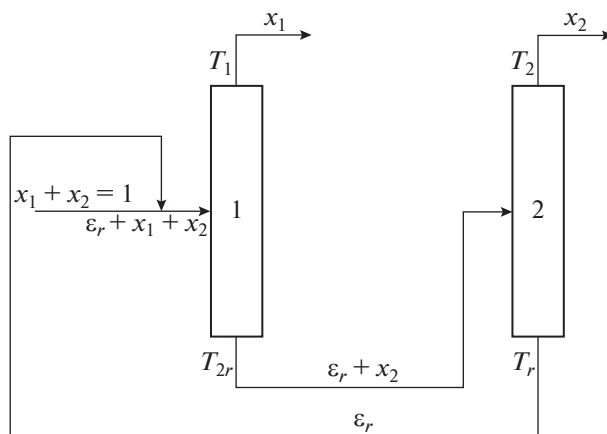


Рис. 2. Схема экстрактивной ректификации двухкомпонентной смеси.

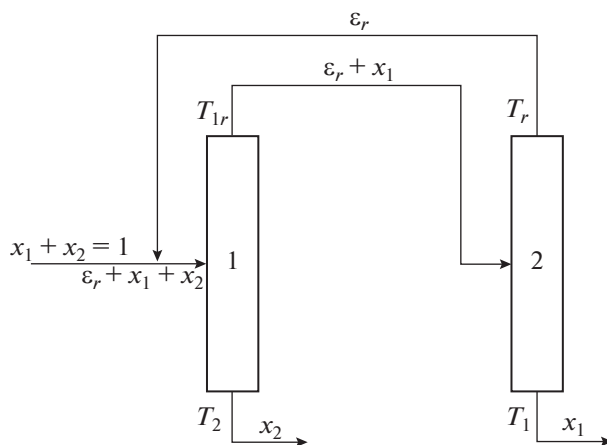


Рис. 3. Схема азеотропной ректификации двухкомпонентной смеси.

$$A_{G2} = -RT_D \left( \frac{x_2}{x_2 + \varepsilon} \ln \frac{x_2}{x_2 + \varepsilon} + \frac{\varepsilon}{x_2 + \varepsilon} \ln \frac{\varepsilon}{x_2 + \varepsilon} \right), \quad (22)$$

$$A_{G0} = -RT_D (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (23)$$

Нетрудно видеть, что подстановка этих выражений в неравенство (20) после сокращения левой и правой части неравенства на  $RT_D$  приводит его к виду

$$\begin{aligned} & - \frac{x_1 \ln x_1 + (x_2 + \varepsilon) \ln(x_2 + \varepsilon) - (1 + \varepsilon) \ln(1 + \varepsilon)}{\eta_{c1}} - \\ & - \frac{x_2 \ln x_2 + \varepsilon \ln \varepsilon - (x_2 + \varepsilon) \ln(x_2 + \varepsilon)}{\eta_{c2}} < \\ & < - \frac{x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2}{\eta_{c0}}. \end{aligned} \quad (24)$$

С учетом независимости отношения температур кипения от давления в колонне термические обратимые КПД равны



$$\eta_{c0} = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad \eta_{c1} = 1 - \frac{T_1}{T_{2s}(\epsilon)}, \quad \eta_{c2} = 1 - \frac{T_2}{T_s}. \quad (25)$$

Здесь  $T_s$  — температура кипения РА,  $T_{2s}$  — температура кипения смеси второго компонента и РА,  $T_2$  — температура кипения второго компонента при атмосферном давлении.

Справедливы следующие неравенства:

$$T_1 < T_2 < T_{2s} < T_s.$$

Сумма выражений, стоящих в числителях дробей в левой части неравенства (24), больше чем  $A_{G0}$ , так как схема с РА содержит смеситель и на разделение смешивающихся в нем потоков необходима дополнительная работа разделения.

**Сравнение обратимых затрат теплоты для азеотропной ректификации.** Для данного типа ректификации имеем  $T_s < T_{1s} < T_1 < T_2$ , а выражения для обратимых работ разделения (21), (22) переписутся в следующем виде:

$$A_{G1} = -RT_D \left( \frac{x_1 + \epsilon}{1 + \epsilon} \ln \frac{x_1 + \epsilon}{1 + \epsilon} + \frac{x_2}{1 + \epsilon} \ln \frac{x_2}{1 + \epsilon} \right), \quad (26)$$

$$A_{G2} = -RT_D \left( \frac{x_1}{x_1 + \epsilon} \ln \frac{x_1}{x_1 + \epsilon} + \frac{\epsilon}{x_1 + \epsilon} \ln \frac{\epsilon}{x_1 + \epsilon} \right). \quad (27)$$

Условие целесообразности использования РА, подобное (24), для азеотропной ректификации примет форму

$$\begin{aligned} & - \frac{x_2 \ln x_2 + (x_1 + \epsilon) \ln(x_1 + \epsilon) - (1 + \epsilon) \ln(1 + \epsilon)}{\eta_{c1}} - \\ & - \frac{x_1 \ln x_1 + \epsilon \ln \epsilon - (x_1 + \epsilon) \ln(x_1 + \epsilon)}{\eta_{c2}} < \\ & < - \frac{x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2}{\eta_{c0}}. \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь

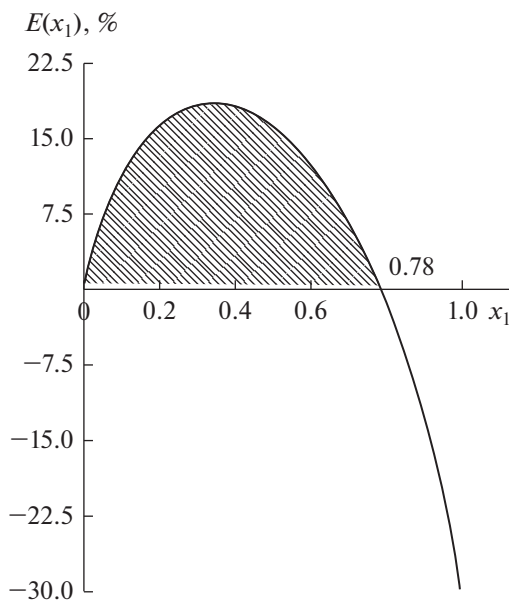
$$\eta_{c0} = 1 - \frac{T_D}{T_2}, \quad \eta_{c1} = 1 - \frac{T_D}{T_{2s}(\epsilon)}, \quad \eta_{c2} = 1 - \frac{T_D}{T_1},$$

где  $\hat{T}_2(\epsilon)$  — температура кипения второго компонента при выборе такого давления в колонне, для которого температура смеси первого компонента с разделяющим агентом имеет заданное значение  $T_D$ ;  $T_1$  — температура кипения первого компонента при давлении в колонне, обеспечивающем температуру кипения РА, равную  $T_D$ .

В силу того что отношение температур кипения мало зависит от давления, в выражениях для  $\eta$  можно использовать отношения температур кипения при атмосферном давлении, тогда

$$\eta_{c0} = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad \eta_{c1} = 1 - \frac{T_{1s}(\epsilon)}{T_2}, \quad \eta_{c2} = 1 - \frac{T_s}{T_1}. \quad (29)$$

**Пример 3.** Рассмотрим азеотропное разделение смеси вода—пиридин [15] с концентрациями 0.51 и 0.49 соответственно. Температуры кипения



**Рис. 4.** Зависимость экономии энергозатрат от состава смеси. В заштрихованной области использование РА целесообразно.

компонентов: вода —  $T_1 = 373$  К, пиридин —  $T_2 = 388$  К. В качестве разделяющего агента используем метанол с  $T_s = 338$  К, который образует с водой смесь, кипящую при температуре  $T_{1s} = 353$  К при соотношении молей 14 : 86 [16]. Таким образом, к одному молю смеси вода—пиридин с мольными долями воды  $x_1$  и пиридина  $x_2$  нужно добавить  $\epsilon = 0.16x_1 = 0.082$  моль метанола.

Рассчитаем термические КПД по формулам (29):

$$\begin{aligned} \eta_{c0} &= 1 - \frac{373}{388} = 0.039, \quad \eta_{c1} = 1 - \frac{353}{388} = 0.08, \\ \eta_{c2} &= \frac{338}{353} = 0.042 \end{aligned}$$

и подставим в неравенство (28). Получим

$$\begin{aligned} & \frac{0.35 + 0.31 + 0.085}{0.08} + \frac{0.343 + 0.205 - 0.31}{0.042} < \\ & < \frac{0.343 + 0.35}{0.039}. \end{aligned}$$

Левая часть этого неравенства равна 15, а правая 17.8. Относительная экономия  $E$  составила 16%.

В предположении, что степень разбавления РА и все термические КПД фиксированы, построим зависимость процента экономии энергии от состава исходной смеси. График этой функции изображен на рис. 4. Видно, что добавление метанола в мольном соотношении 14 : 86 (массовое соотношение приблизительно 5 : 18) к воде целесообразно при мольной доле воды в исходной смеси  $x_1 < 0.78$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены уравнения, определяющие границу области возможных режимов колонны бинарной ректификации с заданной производительностью. Обратимые затраты теплоты зависят от порядка разделения в силу того, что от них зависит термический КПД колонны. Показано, что затраты теплоты на 1 моль разделяемой смеси с учетом необратимости монотонно зависят от обратимых затрат, что позволяет использовать обратимые показатели для выбора порядка разделения. Приведены условия, при которых использование РА позволяет получить экономию затрат энергии.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

|                    |                                                                 |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $A_G$              | мольная работа разделения, Дж/моль                              |
| $a$                | коэффициент необратимости                                       |
| $b$                | обратимый КПД                                                   |
| $g_F$              | поток разделяемой смеси, моль/с                                 |
| $h_F, h_D, h_B$    | мольные энтальпии потоков, Дж/моль                              |
| $K_D$              | константа фазового равновесия                                   |
| $K_T$              | температурный коэффициент                                       |
| $k$                | коэффициент массопереноса                                       |
| $P$                | парциальное давление, Па                                        |
| $p^0$              | давление паров чистого компонента, Па                           |
| $\bar{P}$          | давление в колонне, Па                                          |
| $q_+, q_-, q$      | потоки теплоты, Вт                                              |
| $r_i$              | мольная теплота парообразования $i$ -го компонента, кДж/моль    |
| $s_F, s_D, s_B$    | мольные энтропии потоков, Дж/(моль К)                           |
| $T_B$              | температура в кубе, К                                           |
| $T_D$              | температура в дефлегматоре, К                                   |
| $T_i$              | температура кипения $i$ -го компонента, К                       |
| $x_{Bi}$           | мольная доля $i$ -го компонента в кубе (тяжелая фракция)        |
| $x_{Di}$           | мольная доля $i$ -го компонента в дефлегматоре (легкая фракция) |
| $x_{Fi}$           | мольная доля $i$ -го компонента в разделяемой смеси             |
| $y^0$              | равновесная концентрация                                        |
| $\alpha$           | относительная летучесть                                         |
| $\beta_D, \beta_B$ | коэффициенты теплообмена в дефлегматоре и кубе, Вт/К            |

|               |                             |
|---------------|-----------------------------|
| $\varepsilon$ | степень разбавления РА      |
| $\eta$        | термический КПД             |
| $\sigma$      | производство энтропии, Вт/К |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. М.: Химия, 1978.
2. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981.
3. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987.
4. Петлюк Ф.Б. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983.
5. Плановский А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. Учебник для вузов. М.: Химия, 1987.
6. Holland C.D. Fundamentals of Multicomponent Distillation. N.Y.: McGraw-Hill, 1981.
7. Kister H.Z. Distillation Design. N.Y.: McGraw-Hill, 1992.
8. Цирлин А.М. Необратимые оценки предельных возможностей термодинамических и микроэкономических систем. М.: Наука, 2003.
9. Sukin I.A., Balunov A.I., Schwalbe K. The Rule of Temperature Coefficients for Selection of Optimal Separation Sequence for Multicomponent Mixtures in Thermal Systems // J. Non-Equilib. Thermodyn. 2017. V. 42. № 4. P. 359.
10. Tsirlin A.M., Sukin I.A., Balunov A.I. Estimates of Energy Consumption and Selection of Optimal Distillation Sequence for Multicomponent Distillation // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 3. P. 250. [Цирлин А.М., Сукин И.А., Балунов А.И. Оценки затрат энергии на разделение многокомпонентных смесей в термических системах. Выбор последовательности разделения // Теор. осн. хим. технол. 2016. Т. 50. № 3. С. 258.]
11. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. Properties of Gases and Liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 2004.
12. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology (NIST), 2018.
13. Prigogine I., Kondepudi D. Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures. N.Y.: Wiley, 2014.
14. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. М.: Химия, 1971.
15. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980.
16. Berg L., Zuyin Y. Separation of Pyridine from Water by Extractive Distillation. Pat. 5100514 USA. 1992.

УДК 66.011

## ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС ПРИ СУШКЕ ПЛАСТИНЫ В НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ ВЫСОКОЙ И СВЕРХВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

© 2021 г. С. П. Рудобашта<sup>а</sup>, \*, Э. М. Карташов<sup>б</sup>, Г. А. Зуева<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, Россия

<sup>б</sup>Российский технологический университет — МИРЭА (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

<sup>с</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: rudobashta@mail.ru

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 16.11.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Рассмотрено поглощение электромагнитной энергии пластиной в высокочастотном и сверхвысокочастотном диапазонах. Сформулированы и аналитически решены линейные (постоянство параметров процесса) задачи нагрева пластины при этих видах энергоподвода в условиях конвективной сушки и с учетом ее конвективного тепло- и массообмена с внешней газовой средой — как в общем случае, так и при сушке в первом периоде. В первом случае интенсивность сушки описана на основе аналитического решения задачи массопроводности (диффузии влаги) при условии, что фазовые превращения происходят у поверхности тела. Применительно к процессу сушки в первом периоде принято, что вся подводимая к телу теплота расходуется на испарение влаги и поэтому нагрев тела не происходит и что парциальное давление пара у поверхности пластины равно давлению насыщенного пара при температуре поверхности пластины. При этом зависимость давления насыщенного пара от температуры описана уравнением Антуана. Решения задач нагрева получены применительно к локальной и средней по объему пластины температуре. На их основе проведено численное моделирование процесса нагрева тела и его влияния на кинетику сушки, показывающее работоспособность полученных уравнений. Для учета изменения параметров процесса в его ходе предложено использовать зональный кусочно-ступенчатый метод расчета.

**Ключевые слова:** сушка, электромагнитный нагрев, токи высокой и сверхвысокой частоты, конвективный тепломассообмен, аналитическое решение

**DOI:** 10.31857/S0040357121020093

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание в исследованиях уделяется процессу электромагнитной сушки различных материалов, особенно пищевых, в электромагнитном поле (ЭМП) токов высокой и сверхвысокой частоты (ТВЧ- и СВЧ-сушка). Этот процесс достаточно широко применяется в промышленности [1–4]. При этом для термолабильных материалов для сохранения их качества электромагнитный энергоподвод осуществляется, как правило, в прерывистом режиме [5–11], который позволяет не перегревать материал. Электромагнитную сушку часто комбинируют с конвективной сушкой [1–4, 10, 12]. Математические модели, описывающие прерывистый процесс конвективной, электромагнитной и комбинированной сушки, приведены в [5, 8, 11–15]. Они используют как численные [5, 6,

11–13], так и аналитические [8, 14, 15] решения задач. В [8, 14, 15] полученные решения были использованы для компьютерного анализа процесса осциллирующей электромагнитной сушки семян овощных культур с целью поиска необходимого технологического режима процесса.

Осциллирующий подвод электромагнитной энергии, как отмечено выше, необходим при сушке термолабильных материалов. Однако на практике высушивается достаточно большое количество материалов, которые таковыми не являются. Для расчета и анализа тепломассопереноса при их сушке необходимы математические модели, описывающие их непрерывный электромагнитный нагрев с учетом стока теплоты на испарение влаги. В [18] приведены математические модели для “чистого” (без массообмена) нагрева

тела в форме пластины при постоянном внутреннем источнике теплоты.

Целью данной работы является разработка аналитических математических моделей, описывающих процесс непрерывного электромагнитного нагрева влажного тела в форме пластины в поле токов высокой и сверхвысокой частоты, учитывающей сток теплоты на испарение влаги и конвективный теплообмен поверхности тела с внешней газовой средой, в процессе которого может происходить либо дополнительный нагрев тела (при температуре внешней среды выше температуры поверхности тела), либо его охлаждение, когда температура поверхности тела ниже температуры внешней среды. В сочетании с представленным в работе математическим описанием массообмена эти модели позволят рассчитывать кинетику сушки.

### АНАЛИЗ ВНУТРЕННИХ ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛОТЫ ПРИ ТВЧ- И СВЧ-СУШКЕ

За глубину проникновения ЭМП в материал принимают глубину  $\Delta$ , на которой напряженность поля уменьшается в  $e$  раз, где  $e$  — основание натуральных логарифмов. Величина  $\Delta$  (м) определяется формулой [1]

$$\Delta = 2C/(\omega\sqrt{\epsilon'}\operatorname{tg}\delta), \quad (1)$$

где  $C$  — скорость света, равная  $3 \times 10^8$  м/с;  $\omega$  — круговая (угловая) частота, рад/с;  $\epsilon'$  — относительная диэлектрическая проницаемость материала;  $\operatorname{tg}\delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь.

Поскольку  $\omega = 2\pi f$ , то формулу (1) можно представить также в виде

$$\Delta = 9.55 \times 10^7 / (f\sqrt{\epsilon'}\operatorname{tg}\delta), \quad (2)$$

где  $f$  — частота электромагнитного поля, Гц.

Из уравнения (2) видно, что глубина проникновения ЭМП в материал обратно пропорциональна частоте поля  $f$ .

При ТВЧ-сушке  $f = 10\text{--}25$  МГц, при СВЧ-сушке обычно используется разрешенная частота  $f = 2450$  МГц. Анализ глубины проникновения ЭМП в высушиваемый материал на основе уравнения (2) при частотах  $f$ , характерных для ТВЧ- и СВЧ-диапазонов, показывает, что она достаточно велика (масштаб сантиметров), а коэффициент затухания лучистого потока, поступающего в тело, соответственно мал. Поэтому при сушке дисперсных материалов в аппарате, в котором происходит облучение материала по всей поверхности частиц, можно принять, что при ТВЧ- и СВЧ сушке в силу большой глубины проникновения ЭМП во все частицы внутренний объемный источник теплоты  $q_v$  (Вт/м<sup>3</sup>) в каждой частице постоянен:  $q_v = \text{const}$ .

Величину внутреннего объемного источника теплоты  $q_v$  можно определить из теплового баланса сушильного аппарата, содержащего этот источник

$$N_{em}\eta_t = q_v V = q_v V_{rab} (1 - \epsilon), \quad (3)$$

откуда получаем

$$q_v = N_{em}\eta_t / (V_{rab}(1 - \epsilon)), \quad (4)$$

где  $N_{em}$  — действующий внутри сушильного аппарата источник электромагнитной энергии, Вт;  $\eta_t$  — термический КПД этого источника;  $V_{rab}$  — рабочий объем аппарата, м<sup>3</sup>;  $(1 - \epsilon)$  — доля рабочего объема, занятого материалом, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ НАГРЕВА МАТЕРИАЛА ПРИ СУШКЕ В ПОЛЕ ТВЧ- И СВЧ

С учетом вышеизложенного сформулируем задачу нагрева влажного тела в форме неограниченной пластины при ее сушке в поле токов высокой и сверхвысокой частоты, приняв следующие условия и допущения:

- объемный источник теплоты в теле постоянен:  $q_v = \text{const}$ ;
- у поверхностей пластины имеет место конвективный тепло- и массообмен с внешней газовой средой в соответствии с граничными условиями теплообмена [18] и массообмена [19] 3-го рода;
- температура внешней среды постоянна;
- в момент начала процесса температура в пластине распределена равномерно;
- все теплофизические характеристики процесса постоянны;
- пластина равномерно облучается с обеих сторон;
- испарение влаги происходит у поверхностей пластины (внутренние фазовые стоки теплоты отсутствуют);
- термодиффузия (термовлагопроводность) пренебрежимо мала;
- усадка пластины отсутствует.

С учетом изложенного сформулируем линейную задачу электромагнитного нагрева пластины, поместив начало координат в ее центральную плоскость, в виде

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + q_v^*, \quad 0 < x < R, \quad \tau > 0; \quad (5)$$

$$t(x, \tau)|_{\tau=0} = t_n, \quad 0 \leq x \leq R; \quad (6)$$

$$-\lambda \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=R} = \alpha [t(x, \tau)|_{x=R} - t_s] + r^* i, \quad \tau > 0; \quad (7)$$

$$\frac{\partial t}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \tau \geq 0, \quad (8)$$

где  $a, q_v^* = \frac{q_v}{c\rho}$ ,  $\lambda, r^*, \alpha, R, t_n, t_s = \text{const}$ .

Когда температура пластины больше температуры внешней среды (за счет электромагнитного энергоподвода), то левая часть уравнения (7) больше нуля и, поскольку  $t(x, \tau)|_{x=R} - t_s > 0$ , то имеет место теплоотдача с поверхности пластины во внешнюю более холодную среду, кроме того, отводимая от пластины теплота расходуется на испарение влаги:  $r^*i(\tau)$ . При  $t(x, \tau)|_{x=R} - t_s < 0$  (температура внешней среды больше температуры пластины) теплота из этой среды подводится к пластине, расходуется на испарение влаги, а оставшаяся часть идет на нагрев пластины. Таким образом, уравнение (7) учитывает как теплопотери в окружающую холодную среду, так и комбинированный нагрев пластины за счет электромагнитного энергоподвода и подвода теплоты конвекцией от внешней горячей среды. В обоих случаях учитывается сток теплоты на испарение влаги.

Интенсивность сушки  $i$  изменяется в ходе процесса, ее можно представить в зависимости от скорости сушки  $\left|\frac{d\bar{u}}{d\tau}\right|$  в виде [19]:  $i = \left|\frac{d\bar{u}}{d\tau}\right| R_V \rho_0$ , где  $R_V$  – отношение объема тела к его поверхности (для пластины  $R_V = R$ ). Воспользуемся аналитическим решением линейной задачи массопроводности для среднеобъемного влагосодержания в пластине при граничном условии массообмена 3-го рода [19]

$$\bar{E} = \frac{\bar{u} - u_r^*}{u_n - u_r^*} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\text{Bi}_m^2}{\mu_k^2 (\text{Bi}_m^2 + \mu_k^2 + \text{Bi}_m)} \exp(-\mu_k^2 \text{Fo}_m),$$

из которого найдем  $\left|\frac{d\bar{u}}{d\tau}\right|$  и далее  $i(\text{Fo})$ , имея ввиду, что  $\text{Fo}_m = \text{LuFo}$ , в виде

$$i(\text{Fo}) = \left[ \frac{\rho_0 a}{R} \text{Lu} \sum_{k=1}^{\infty} B_k \mu_k^2 \exp(-\mu_k^2 \text{LuFo}) \right] (\bar{u}_n - u_r^*), \quad (9)$$

где

$$B_k = \frac{2\text{Bi}_m^2}{\mu_k^2 (\text{Bi}_m^2 + \mu_k^2 + \text{Bi}_m)}, \quad (10)$$

$\mu_k$  – корни характеристического уравнения

$$\text{ctg} \mu_k = \frac{\mu_k}{\text{Bi}_m}. \quad (11)$$

Найдем решение задачи (5)–(8), перейдем к безразмерным величинам:

$$\begin{aligned} z &= \frac{x}{R}; \quad \text{Fo} = \frac{a\tau}{R^2}; \quad \text{Bi} = \frac{\alpha R}{\lambda}; \\ \varphi(\text{Fo}) &= 1 - \frac{r^*i(\text{Fo})R}{\text{Bi}\lambda(t_s - t_n)} = 1 - \frac{r^*i(\text{Fo})}{\alpha(t_s - t_n)}; \\ W(z, \text{Fo}) &= \frac{t(x, \tau) - t_n}{(t_s - t_n)}; \quad q_0 = \frac{q_v^* R^2}{a(t_s - t_n)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда задача (5)–(8) примет следующий вид:

$$\frac{\partial W}{\partial \text{Fo}} = \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} + q_0, \quad 0 < z < 1, \quad \text{Fo} > 0; \quad (13)$$

$$W|_{\text{Fo}=0} = 0, \quad 0 \leq z \leq 1; \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial W}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \text{Fo} > 0; \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial W}{\partial z} \right|_{z=1} = -\text{Bi} [W|_{z=1} - \varphi(\text{Fo})], \quad \text{Fo} > 0. \quad (16)$$

Задачу (13)–(16) решаем методом интегральных преобразований по таблицам Карташова [20, 21]. Запишем три формулы:

интегральное преобразование

$$\bar{W}(\mu_n, \text{Fo}) = \int_0^1 W(z, \text{Fo}) \cos \mu_n z dz; \quad (17)$$

формула отображения

$$W(z, \text{Fo}) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + \text{Bi}^2)}{\mu_n^2 + \text{Bi}^2 + \text{Bi}} \bar{W}(\mu_n, \text{Fo}); \quad (18)$$

изображение оператора  $\frac{\partial^2 W}{\partial z^2}$ :

$$\begin{aligned} \int_0^1 \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \cos \mu_n z dz &= \left( \frac{\partial W}{\partial z} \text{Bi} W \right) \cos \mu_n - \left. \frac{\partial W}{\partial z} \right|_{z=0} - \\ &- \mu_n^2 \bar{W}(\mu_n, \text{Fo}), \end{aligned} \quad (19)$$

где  $\mu_n > 0$  – корни уравнения  $\text{ctg} \mu_n = \frac{\mu_n}{\text{Bi}}$ .

При нахождении решения с помощью (17)–(19) учли, что

$$\int_0^1 \cos \mu_n z dz = \frac{1}{\mu_n} \sin \mu_n; \quad 2 \cos \mu_n \sin \mu_n = \sin 2\mu_n.$$

Решение для локальной температуры в безразмерных переменных имеет вид

$$W(z, Fo) = 2Bi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2) \cos \mu_n \cos \mu_n z}{\mu_n^2 + Bi^2 + Bi} \times \\ \times \int_0^{Fo} \varphi(\xi) \exp(-\mu_n^2(Fo - \xi)) d\xi + \\ + 2q_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2) \sin \mu_n \cos \mu_n z}{\mu_n^3 (\mu_n^2 + Bi^2 + Bi)} (1 - \exp(-\mu_n^2 Fo)). \quad (20)$$

Найдем решение для среднеобъемной температуры

$$\bar{W}(Fo) = \int_0^1 W(z, Fo) z dz$$

$$\bar{W}(Fo) = Bi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2) \sin 2\mu_n}{\mu_n (\mu_n^2 + Bi^2 + Bi)} \int_0^{Fo} \varphi(\xi) \times \\ \times \exp(-\mu_n^2(Fo - \xi)) d\xi + \\ + q_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2) \sin^2 \mu_n}{\mu_n^4 (\mu_n^2 + Bi^2 + Bi)} (1 - \exp(-\mu_n^2 Fo)). \quad (21)$$

Если  $\varphi(Fo) = \varphi_0 = \text{const}$ , то в выражении (21) интеграл может быть найден. Он равен

$$\int_0^{Fo} \varphi(\xi) \exp(-\mu_n^2(Fo - \xi)) d\xi = \frac{\varphi_0}{\mu_n^2} (1 - \exp(-\mu_n^2 Fo)). \quad (22)$$

Условию  $\varphi_0 = \text{const}$  соответствует постоянная интенсивность сушки:  $i = \text{const}$  (первый период сушки).

Для этого случая можно получить также независимое (более простое) решение задачи электромагнитного нагрева пластины в процессе сушки, если принять, что в периоде постоянной скорости сушки вся подводимая теплота расходуется на испарение влаги и поэтому нет изменения температуры пластины во времени. Сформулируем для этого случая задачу в виде

$$a \frac{d^2 t}{dx^2} + q_v^* = 0, \quad 0 < x < R, \quad (23)$$

$$-\lambda \left. \frac{dt(x)}{dx} \right|_{x=R} = \alpha [t(x)|_{x=R} - t_s] + r^* i_1, \quad x = R, \quad (24)$$

$$\left. \frac{dt}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad x = 0, \quad (25)$$

где  $a, q_v^*, r^*, \lambda, \alpha, i_1, R, t_s = \text{const}$ .

Получим решение задачи (23)–(25). Перейдем к безразмерным величинам:

$$z = \frac{x}{R}; \quad W(z) = \frac{t(x) - t_s}{t_s}; \quad Bi = \frac{\alpha R}{\lambda}; \quad (26)$$

$$\varphi_0 = \frac{r^* i_1 R}{Bi \lambda t_s}; \quad q_0 = \frac{q_v^* R^2}{a t_s}.$$

Задача (23)–(25) примет следующий вид:

$$\frac{d^2 W}{dz^2} + q_0 = 0, \quad 0 < z < 1; \quad (27)$$

$$\left. \frac{dW}{dz} \right|_{z=0} = 0; \quad (28)$$

$$\left. \frac{dW}{dz} \right|_{z=1} = -Bi [W(z)|_{z=1} - \varphi_0]. \quad (29)$$

Решение задачи (27)–(29) находим по таблицам Карташова [20, 21]. В безразмерных величинах оно имеет вид

$$W(z) = 2q_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2) \sin \mu_n \cos \mu_n z}{\mu_n^3 (\mu_n^2 + Bi^2 + Bi)} - \\ - 2Bi\varphi_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2) \cos \mu_n \cos \mu_n z}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi^2 + Bi)}, \quad (30)$$

где  $\mu_n > 0$  – корни уравнения:  $\text{ctg} \mu_n = \mu_n / Bi$ .

Средняя по толщине температура  $\bar{W} = \int_0^1 W(z) z dz$  равна

$$\bar{W} = 2q_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2) \sin^2 \mu_n}{\mu_n^4 (\mu_n^2 + Bi^2 + Bi)} - \\ - Bi\varphi_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2) \sin 2\mu_n}{\mu_n^3 (\mu_n^2 + Bi^2 + Bi)}. \quad (31)$$

## ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА

Полученные решения были использованы для численного анализа влияния параметров процесса на кинетику сушки и кинетику электромагнитного нагрева пластины в условиях сушки. Примем:  $t_s = 20^\circ\text{C}$ ;  $t_n = 18^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 0.5 \text{ Вт/(м К)}$ ;  $c = 1250 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $\rho = 2000 \text{ кг/м}^3$ ;  $N_{em} = 75 \times 10^3 \text{ Вт}$ ;  $\eta_t = 0.9$ ;  $V_{rab} = 0.4 \times 0.4 \times 1 = 0.16 \text{ м}^3$ ;  $\varepsilon = 0.5$ ;  $r^* = 2400 \times 10^3 \text{ Дж/кг}$ ;  $R = 0.040 \text{ м}$ ; примем далее  $\alpha = 10 \text{ Вт/(м}^2 \text{ К)}$ ;  $k = 0.5 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ , что соответствует порядку коэффициента массопроводности капиллярно-пористых материалов с макрокапиллярами [19]. Приведенным выше данным соответствуют следующие параметры задачи:

$q_v = 8.44 \times 10^5 \text{ Вт/м}^3$ ;  $q_v^* = 0.3375^\circ\text{C/с}$ ;  $q_0 = 1350$ ;  $a = 2 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $Bi = 0.8$ ;  $\varphi(Fo) = 1 - r^* i(Fo) / (\alpha(t_s -$

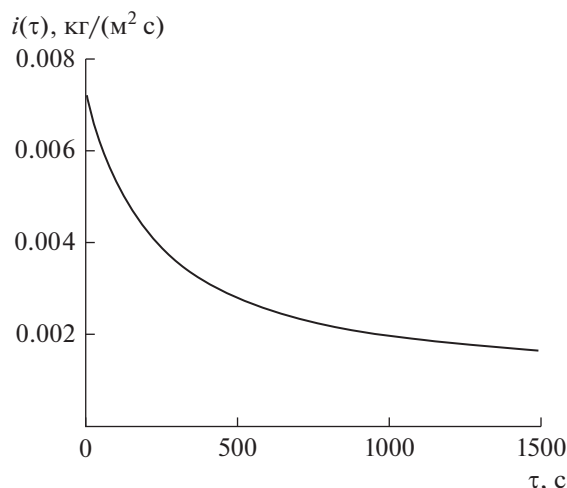


Рис. 1. Зависимость  $i(\tau)$  согласно уравнению (9)

( $k = 0.5 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $\bar{u}_n = 0.25$ ;  $u_r^* = 0$ ;  $R = 0.040 \text{ м}$ ;  $Bi_m = 100$ ).

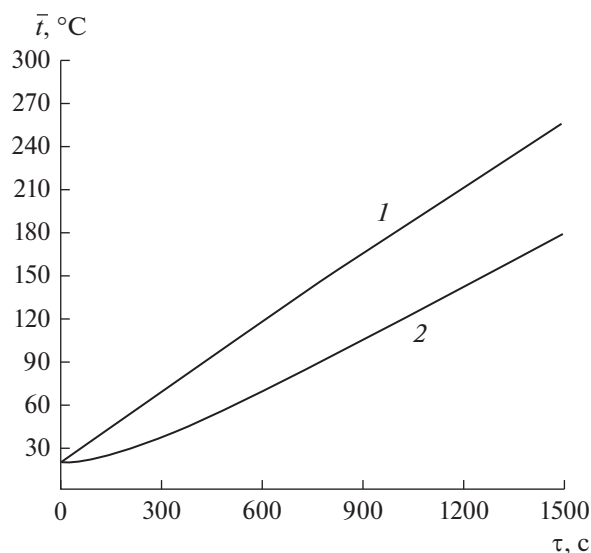


Рис. 2. Зависимость  $\bar{t} = f(\tau)$ : 1 – при  $i = 0$  (отсутствие сушки), 2 – при  $i \neq 0$  (сушка при  $Bi_m = 100$ ).

–  $t_n$ )) =  $1 - 1.2 \times 10^5 i(Fo)$ . Примем далее, что  $u_r^* = 0$ , а  $\bar{u}_n = 0.25$ . При принятых толщине пластины  $2R = 0.08 \text{ м}$  и величине коэффициента массопроводности  $k = 0.5 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  задача массообмена будет чисто внутренней, поэтому анализ будем проводить при  $Bi_m = 100$ . Рассчитанная по уравнению (9) интенсивность сушки  $i(\tau)$  при выбранных параметрах процесса показана на рис. 1. Как видно из графика, она в ходе процесса плавно снижается.

Примем приведенные выше значения  $a$  и  $k$ , которым соответствует число  $Lu = 0.25$  и рассмотрим чисто электромагнитный нагрев (температура  $t_s = 20^\circ\text{C}$ ). На основе приведенных выше данных по уравнению (21) с использованием уравнения (9) были рассчитаны функции  $\bar{W} = f(Fo)$  при значениях числа  $Bi_m = 100$ , которые далее были пересчитаны в функции  $\bar{t} = f(\tau)$ . Результаты расчетов показаны на рис. 2.

Как видно из графиков, в отсутствие испарения ( $i = 0$ ) нагрев материала, как и следовало ожидать, происходит более быстро, наличие испарения замедляет процесс нагрева.

Проанализируем далее влияние мощности электромагнитного источника на кинетику нагрева пластины при тех же условиях ее сушки. Результаты этого анализа показаны на рис. 3.

Как показывает рисунок, с увеличением мощности  $N_{em}$  темп нагрева высушиваемого тела закономерно увеличивается. При мощностях электромагнитного источника  $N_{em} = 40$  и  $50 \text{ кВт}$  (кривые 1 и 2 на графиках) наблюдается сначала понижение температуры материала во времени, а затем ее рост. Это объясняется влиянием испарительного охла-

ждения: мощность электромагнитного источника в этих случаях мала и ее вначале не хватает на испарение влаги, поэтому для испарения влаги частично используется теплота, аккумулированная в материале, что понижает его температуру. По мере сушки интенсивность сушки снижается (рис. 1), поэтому подводимая с помощью электромагнитного источника теплота идет уже не

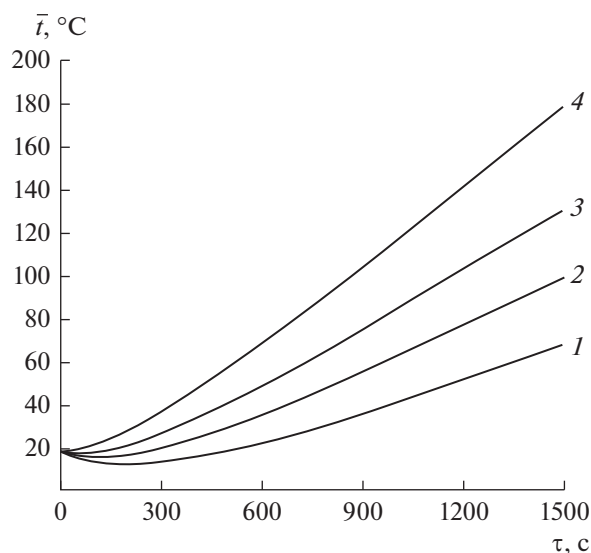


Рис. 3. Зависимость  $\bar{t} = f(\tau)$  при  $N_{em}$ , равном: 1 – 40 кВт; 2 – 50; 3 – 60; 4 – 75 кВт ( $t_s = 20^\circ\text{C}$ ;  $t_n = 18^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 0.5 \text{ Вт}/(\text{м К})$ ;  $c = 1250 \text{ Дж}/(\text{кг } ^\circ\text{C})$ ;  $\rho = 2000 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;  $\eta_l = 0.9$ ;  $V_{rab} = 0.16 \text{ м}^3$ ;  $\epsilon = 0.5$ ;  $r^* = 2400 \times 10^3 \text{ Дж}/\text{кг}$ ;  $R = 0.040 \text{ м}$ ;  $Bi = 0.8$ ;  $Lu = 0.25$ ;  $Bi_m = 100$ ).

только на испарение влаги, но и на нагрев материала, в результате чего его температура растет. При мощностях 60 и 50 кВт подводимой с помощью электромагнитного источника теплоты достаточно для испарения влаги, в результате чего его температура растет сразу после начала процесса. Проведение такого рода расчетов по представленной модели позволяет подобрать необходимую мощность электромагнитного источника.

Если известно, что сушка пластины протекает в первом периоде (высоковлажные материалы), то интенсивность сушки можно рассчитать, используя уравнение (30). При обычной конвективной сушке расчет интенсивности сушки в первом периоде проводят по уравнению массоотдачи

$$i_1 = \beta_c (C_{s,p} - C_s) = \beta_p (p_p - p_s), \quad (32)$$

где  $\beta_c, \beta_p$  — коэффициенты массоотдачи, отнесенные соответственно к разности концентраций пара в воздухе ( $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  ( $\text{кг}/\text{м}^3$ )) и к разности парциальных давлений пара ( $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{Па})$ );  $C_{s,p}, C_s$  — концентрация пара соответственно у поверхности тела и в ядре потока внешней фазы (в среде),  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $p_p, p_s$  — давление пара соответственно у поверхности испарения и в ядре потока внешней фазы (в среде), Па. Отметим, что расчет интенсивности массоотдачи с использованием коэффициента  $\beta_p$  характерен для работ немецкой научной школы [22].

Концентрацию пара у поверхности материала при конвективной сушке материала в первом периоде находят обычно по температуре мокрого термометра  $t_{m,t}$  с помощью  $H, d$ -диаграммы влажного воздуха. Но при электромагнитной или комбинированной “электромагнитно-конвективной” сушке температура поверхности материала в первом периоде не равна температуре мокрого термометра, поэтому для нахождения интенсивности сушки  $i_1$  в этом случае необходимо найти температуру поверхности тела, а по ней определить давление насыщенного пара у поверхности материала (считая, что  $p_p = p_{nas,p}$ ) — например, с помощью уравнения Антуана, имеющего вид [23]

$$p_{nas} = 10^5 \exp(A - B/(T - C))/760, \quad (33)$$

где  $p_{nas}$  — давление насыщенного пара, Па;  $A, B, C$  — константы, для воды равные:  $A = 18.3036$ ;  $B = 3816.44$ ;  $C = 46.13$ ;  $T = t + 273$ , К.

В этих расчетах сначала по соответствующему критериальному уравнению определяют коэффициент массоотдачи  $\beta_c$ , который затем пересчитывают в коэффициент массоотдачи  $\beta_p$  по соотношению [22, 24]:  $\beta_p = \beta_c / (R_{par} T_{sr})$ , где  $T_{sr} = \frac{T_p + T_s}{2}$  — средняя температура пограничного слоя, К [24]. Расчет интенсивности сушки по уравнению (32) ведут в следующей последовательности: 1) задают

произвольно температуру поверхности тела  $t_p$ ; 2) по этой температуре по уравнению Антуана рассчитывают давление насыщенного пара  $p_{nas}$ ; 3) по критериальному уравнению определяют коэффициент  $\beta_c$ , который затем пересчитывают в коэффициент  $\beta_p$ ; 4) по уравнению (32) рассчитывают интенсивность сушки; 5) по уравнению (30) определяют температуру поверхности тела  $t_p$  и сопоставляют ее с предварительно заданной; 6) при несовпадении рассчитанной температуры  $t_p$  с предварительно принятой по рассчитанной температуре  $t_p$  по уравнению Антуана определяют новое значение  $p_{nas}$  и повторяют расчет (вторая итерация). Итерации повторяют до нужного совпадения предыдущего и последующего значений  $t_p$ ; 7) получив необходимое совпадение значений  $t_p$ , по уравнению (32) находят окончательно интенсивность сушки.

В качестве примера рассчитаем распределение температуры по толщине пластины и интенсивность сушки  $i_1$  при следующих параметрах процесса:  $N_{em} = 0.5$  кВт;  $V_{rab} = 0.16$  м<sup>3</sup>;  $\epsilon = 0.5$ ;  $\lambda = 0.5$  Вт/(м К);  $c = 1250$  Дж/(кг К);  $\rho = 2000$  кг/м<sup>3</sup>;  $\eta_t = 0.9$ ;  $r^* = 2400 \times 10^3$  Дж/кг;  $R = 0.040$  м;  $\alpha = 10$  Вт/(м<sup>2</sup> К). Указанным параметрам соответствует значение числа  $Bi = 0.8$ . Коэффициент массоотдачи  $\beta_c$  пересчитаем из коэффициента теплоотдачи, используя соотношение [22]:

$$\frac{\alpha}{\beta_c} = \rho c_p \frac{P - p_{par, sr}}{P}, \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}), \quad (34)$$

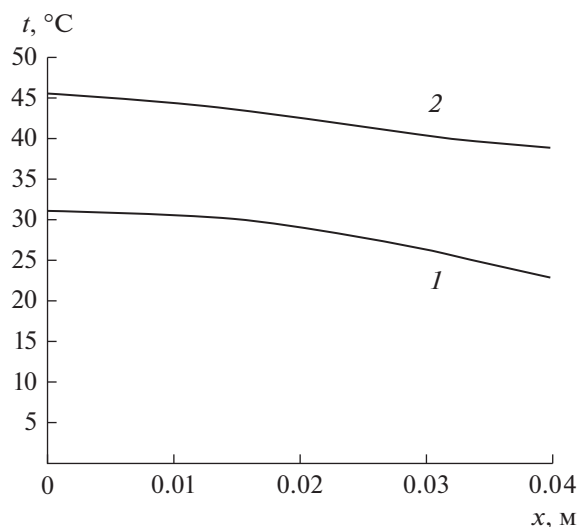
где  $p_{par, sr}$  — среднее парциальное давление пара в пограничном слое, Па;  $\rho c_p$  — объемная изобарная теплоемкость влажного воздуха (Дж/(м<sup>3</sup> К)), которую находили как теплоемкость газовой смеси, состоящей из двух компонентов — сухого воздуха (условный газ) и водяного пара — по правилу: объемная теплоемкость газовой смеси равна сумме произведений объемных теплоемкостей компонентов на их объемные доли, которые для газовой смеси равны мольным долям. Для сухого воздуха в расчетном температурном интервале приняли  $\rho_v c_{p,v} = 1300$  Дж/(м<sup>3</sup> К), для водяного пара  $\rho_{par} c_{p,par} = 1550$  Дж/(м<sup>3</sup> К) [25]. Тогда теплоемкость влажного воздуха равна

$$\rho c_p = \rho_v c_{p,v} (1 - y_{sr}) + r_{par} c_{p,par} y_{sr}, \quad (35)$$

где  $y_{sr}$  — средняя мольная доля пара в пограничном слое, равная согласно закону Дальтона  $y_{sr} = p_{par, sr}/P$ , причем  $p_{par, sr} = (p_{par, p} + p_{par, s})/2$ .

Примем влагосодержание воздуха, поступающего в сушилку,  $d_s = 0.008$  кг/(кг сух. воздуха), ему при атмосферном давлении  $P = 0.98 \times 10^5$  Па соответствует парциальное давление пара  $p_s =$





**Рис. 4.** Распределение температуры по толщине пластины при ее сушке в первом периоде ( $t_s = 100^\circ\text{C}$ ;  $N_{em} = 0.5 \text{ кВт}$ ;  $\lambda = 0.5 \text{ Вт/(м К)}$ ;  $c = 1250 \text{ Дж/(кг К)}$ ;  $\rho = 2000 \text{ кг/м}^3$ ;  $\eta_t = 0.9$ ;  $V_{rab} = 0.16 \text{ м}^3$ ;  $d_s = 0.008 \text{ кг/(кг сух. воздуха)}$ ).

$= \frac{Pd_s}{0.622 + d_s} = 1244 \text{ Па}$ . Примем далее для 1-го варианта расчета  $t_s = 20^\circ\text{C}$ ; для 2-го варианта  $t_s = 100^\circ\text{C}$ . Для рассматриваемого процесса:  $q_v = 0.5625 \times 10^4 \text{ Вт/м}^3$ ;  $a = 2 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $q_v^* = 2.25 \times 10^{-3} \text{ К/с}$ ;  $\varphi_0 = \frac{r^* i_1 R}{\text{Bi} \lambda t_s} = 2.4 \times 10^5 \frac{i_1}{t_s}$ ;  $q_0 = \frac{q_v^* R^2}{at_s} = \frac{18}{t_s}$ . Результаты расчета при этих параметрах приведены на рис. 4 и в табл. 1.

Как видно из рис. 4, при данных параметрах в пластине устанавливается достаточно пологий профиль температуры с ее понижением у поверхности к температуре  $t_p$ , которая обеспечивает постоянство скорости сушки. Температура поверхности пластины выше температуры мокрого термометра, которая при  $d_s = 0.008 \text{ кг/(кг сух. воздуха)}$  и  $t_s = 20^\circ\text{C}$  равна  $t_{m.t} = 14^\circ\text{C}$ , а при  $t_s = 100^\circ\text{C}$  равна  $t_{m.t} = 34.5^\circ\text{C}$ . В случае же электромагнитного энергоподвода и  $t_s = 20^\circ\text{C}$  температура  $t_p = 22.9^\circ\text{C}$ , а при  $t_s = 100^\circ\text{C}$  температура  $t_p = 38.7^\circ\text{C}$ . Таким

образом, дополнительный электромагнитный энергоподвод удельной объемной мощностью  $q_v = 5.625 \text{ кВт/(м}^3 \text{ материала)}$  приводит к повышению температуры поверхности материала соответственно на  $8.9$  и  $4.2^\circ\text{C}$ .

Таблица 1 показывает влияние электромагнитного энергоподвода на интенсивность сушки.

Как видно из табл. 1, электромагнитный энергоподвод в рассматриваемом случае интенсифицирует процесс сушки при  $t_s = 20^\circ\text{C}$  в  $4.9$  раза, а при  $t_s = 100^\circ\text{C}$  – в  $1.4$  раза. Эти примеры показывают, что предложенная методика позволяет рассчитывать интенсивность сушки в первом периоде как при чисто электромагнитном, так и при комбинированном “электромагнитно-конвективном” энергоподводе и численным методом определять эффект интенсификации процесса.

Приведенные математические модели получены при условии постоянства параметров процесса, однако, ряд из них изменяется в ходе процесса (коэффициенты  $\lambda$ ,  $\rho$ ,  $c$ ,  $a$  зависят от влагосодержания и температуры материала, теплота парообразования  $r^*$  – от температуры). Для учета их изменения может быть использован зональный кусочно-ступенчатый метод расчета [19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развиты аналитические математические модели, описывающие нагрев пластины при ее сушке с действующим внутри непрерывным постоянным электромагнитным источником энергии в условиях конвективного тепло- и массообмена пластины с внешней газовой средой. На основе полученных решений выполнен численный анализ процессов тепло- и массообмена, показывающий их работоспособность как в условиях “чистого” электромагнитного, так и комбинированного “электромагнитно-конвективного” энергоподвода. Применительно к первому периоду сушки получено отдельное решение задачи, позволяющее рассчитывать интенсивность сушки, а также локальные и среднеобъемную температуры пластины. Для учета изменения параметров процесса в его ходе предложено использовать зональный кусочно-ступенчатый метод.

**Таблица 1.** Влияние электромагнитного энергоподвода на интенсивность сушки

| $t_s, ^\circ\text{C}$ | $q_v = 0$                 |                                  | $q_v = 5.625 \text{ кВт/(м}^3 \text{ материала)}$ |                                        |                 |
|-----------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|
|                       | $t_{m.t}, ^\circ\text{C}$ | $i_1, \text{ г/(м}^2 \text{ ч)}$ | $t_p, ^\circ\text{C}$                             | $i_{1.dop}, \text{ г/(м}^2 \text{ ч)}$ | $i_{1.dop}/i_1$ |
| 20                    | 14                        | 61.9                             | 22.9                                              | 303                                    | 4.9             |
| 100                   | 34.5                      | 945.4                            | 38.7                                              | 1296                                   | 1.4             |

| ОБОЗНАЧЕНИЯ                                       |                                                                                                      |                           |                                                                                                    |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a$                                               | коэффициент температуропроводности пластины, м <sup>2</sup> /с                                       | $\beta_p$                 | коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности парциальных давлений пара, кг/(м <sup>2</sup> с Па) |
| $C$                                               | скорость света, м/с                                                                                  | $\epsilon$                | доля свободного объема аппарата, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>                                    |
| $C_s$                                             | концентрация пара в сушильном агенте, кг/(м <sup>3</sup> )                                           | $\lambda$                 | коэффициент теплопроводности пластины, Вт/(м К)                                                    |
| $c$                                               | теплоемкость пластины, Дж/(кг К)                                                                     | $\rho$                    | плотность материала пластины, кг/м <sup>3</sup>                                                    |
| $d$                                               | влажностное содержание воздуха, обдуваемого высушиваемый материал, кг/(кг сух. воздуха)              | $\tau$                    | время, с                                                                                           |
| $\bar{E} = \frac{\bar{u}(\tau) - u_r}{u_n - u_r}$ | среднеобъемное относительное влажностное содержание пластины;                                        | $\omega$                  | круговая (угловая) частота электромагнитного поля, рад/с                                           |
| $f$                                               | частота электромагнитного поля, Гц                                                                   | $Bi = \alpha R / \lambda$ | тепловое число Био                                                                                 |
| $i$                                               | интенсивность сушки пластины, кг/(м <sup>2</sup> с)                                                  | $Bi_m$                    | модифицированное массообменное число Био                                                           |
| $k$                                               | коэффициент массопроводности (коэффициент диффузии влаги в пластине), м <sup>2</sup> /с              | $Fo = \alpha \tau / R^2$  | тепловое число Фурье                                                                               |
| $N_{em}$                                          | мощность электромагнитного источника, Вт                                                             | $Fo_m = k \tau / R^2$     | массообменное число Фурье                                                                          |
| $q_0$                                             | плотность потока лучистой энергии, падающего на поверхность пластины, Вт/м <sup>2</sup>              | $Lu = k/a$                | число Лыкова                                                                                       |
| $q_v = \frac{N_e \eta}{V(1 - \epsilon)}$          | внутренний объемный источник теплоты в пластине, Вт/м <sup>3</sup>                                   | ИНДЕКСЫ                   |                                                                                                    |
| $q_v^* = \frac{q_v}{c_p}$                         | внутренний объемный источник теплоты в пластине, отнесенный к ее объемной теплоемкости, °С/с         |                           |                                                                                                    |
| $P$                                               | общее давление, Па                                                                                   | 0                         | абсолютно сухой материал                                                                           |
| $R$                                               | половина толщины пластины, м                                                                         | 1                         | первый период сушки                                                                                |
| $R_{par}^*$                                       | газовая постоянная водяного пара, равная 462 Дж/(кг К)                                               | dop                       | с дополнительным электромагнитным энергоподводом                                                   |
| $R_v$                                             | отношение объема пластины к ее поверхности, м                                                        | em                        | электромагнитный                                                                                   |
| $r^*$                                             | теплота парообразования, включая теплоту десорбции влаги, Дж/кг                                      | m                         | массообменный                                                                                      |
| $T$                                               | температура, К                                                                                       | m. t                      | мокрый термометр                                                                                   |
| $t$                                               | локальная температура в пластине, °С                                                                 | n                         | начальный                                                                                          |
| $\bar{t}$                                         | среднеобъемная температура пластины, °С                                                              | p                         | поверхность пластины                                                                               |
| $u, \bar{u}$                                      | локальное и среднее по объему пластины влажностное содержание соответственно, кг/(кг сух. материала) | par                       | пар                                                                                                |
| $V$                                               | внутренний объем аппарата, м <sup>3</sup>                                                            | r                         | равновесный                                                                                        |
| $x$                                               | декартова координата, м                                                                              | s                         | сушильный агент                                                                                    |
| $\alpha$                                          | коэффициент теплоотдачи, Вт/(м <sup>2</sup> К)                                                       | sr                        | среднее значение                                                                                   |
| $\beta_c$                                         | коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности концентраций $C_s$ , м/с                              | t                         | термический                                                                                        |
|                                                   |                                                                                                      | v                         | воздух                                                                                             |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогов И.А., Некрутман С.В. Сверхвысокочастотный нагрев пищевых продуктов: учебное пособие. М.: Агропромиздат, 1986.
2. Kudra T., Strumillo Cz. Thermal Processing of Bio-Materials. Amsterdam: Gordon and Breach Science, 1998.
3. Акулич П.В., Драгун В.Л., Куц П.С. Технологии и техника сушки и термообработки материалов. Минск: Белорусская наука, 2006.
4. Ratti C., Mujumdar A.S. Handbook of Industrial Drying. Boca Raton, Fla.: CRC, 2007.

5. *Bon J., Kudra T.* Enthalpy-Driven Optimization of Intermittent Drying // *Drying Technol.* 2007. V. 25. № 4. P. 523.
6. *Vaquiro H.A., Clemente G., Garcia-Perez J.V., Mulet A., Bonb J.* Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2009. V. 87. P. 885.
7. *Рудобашта С.П., Григорьев И.В.* Импульсная инфракрасная сушка семян // *Пром. теплотех.* 2011. Т. 33. № 8. С. 85.
8. *Рудобашта С.П., Карташов Э.М., Зувев Н.А.* Тепло-массоперенос при сушке в осциллирующем электромагнитном поле // *Теор. осн. хим. технол.* 2011. Т. 45. № 6. С. 641.
9. *Zhao D., An K., Ding S., Liu L., Xu Z., Wang Z.* Two-stage intermittent microwave coupled with hot-air drying of carrot slices: Drying kinetics and physical quality // *Food Bioprocess Technol.* 2014. V. 7. № 8. P. 2308.
10. *Kumar C., Joardder M.U.H., Farrell T.W., Millar G.J., Karim M.A.* Mathematical model for intermittent microwave convective drying of food materials // *Drying Technol.* 2016. V. 34. № 8. P. 962.
11. *Гринчик Н.Н., Акулич П.В., Адамович А.Л., Куц П.С., Кундас С.П.* Моделирование неизотермического тепло- и влагопереноса в капиллярно-пористых средах при периодическом микроволновом нагреве // *Инж.-физ. журн.* 2007. Т. 80. № 1. С. 3.
12. *Акулич П.В.* Теплообмен капли раствора при комбинированном энергетическом воздействии и углублении зоны испарения // *Инж.-физ. журн.* 2016. Т. 89. № 3. С. 527.
13. *Акулич П.В., Темрук А.В., Акулич А.В.* Моделирование и экспериментальное исследование тепло- и влагопереноса при СВЧ-конвективной сушке растительных материалов // *Инж.-физ. журн.* 2012. Т. 85. № 5. С. 951.
14. *Rudobashta S.P., Zueva G.A.* Heat and mass transfer when drying a spherical particle in an oscillating electromagnetic field // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 5. P. 718.
15. *Rudobashta S.P., Zueva G.A., Kartashov E.M.* Heat and mass transfer in the drying of a cylindrical body in an oscillating electromagnetic field // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2018. V. 91. № 1. P. 227.
16. *Rudobashta S., Zueva G., Zuev N.* Mathematical Modeling and Numerical Simulation of Oscillating Infrared Seeds Drying Process // *Drying Technol.* 2014. V. 32. № 11. P. 1352.
17. *Rudobashta S., Zueva G.* Drying of seeds through oscillating infrared heating // *Drying Technol.* 2016. V. 34. № 5. P. 505.
18. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1968.
19. *Рудобашта С.П.* Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980.
20. *Рудобашта С.П., Карташов Э.М.* Химическая технология: диффузионные процессы. Часть 2. М.: Юрайт, 2015.
21. *Карташов Э.М.* Оригиналы операционных изображений для обобщенных задач нестационарной теплопроводности // *Тонкие хим. технол.* 2019. Т. 14. № 4. С. 77.
22. *Krischer O.* Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknung Technik. Heidelberg: Springer-Verlag, 1957.
23. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
24. *Лыков А.В.* Теория сушки. М.: Госэнергоиздат, 1950.
25. *Рабинович О.М.* Сборник по технической термодинамике. М.: Машиностроение, 1969.

УДК 542.61:661.865.4

## ХИМИЯ ЭКСТРАКЦИИ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ И $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ НИТРАТА МЕТИЛТРИ-*n*-ОКТИЛАММОНИЯ И ТРИ-*n*-БУТИЛФОСФАТА В ТОЛУОЛЕ

© 2021 г. С. И. Степанов<sup>а, \*</sup>, Нгуен Тхи Иен Хоа<sup>а</sup>, **А. М. Чекмарев<sup>а</sup>**, А. Ю. Цивадзе<sup>б</sup>

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

<sup>б</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: chao\_step@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 01.12.2020 г.

Принята к публикации 03.12.2020 г.

Методом изомольярных серий установлены границы областей синергетной экстракции нитрата лантана и нитрата церия(III) из низкокислотных нитратных растворов с высаливателем  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1.0 М изомольярными смесями нитрата три-*n*-октилметиламмония с три-*n*-бутилфосфатом в толуоле. Впервые химия экстракции в установленных областях проявления синергетного эффекта определена как непрерывная последовательность экстрагируемых смешанных комплексов состава  $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n} \cdot m\text{ТБФ}]$ , где  $n = 1-3$ ,  $m = 3-1$  для лантана и  $n = 1-3$ ,  $m = 4-1$  для церия(III) в зависимости от мольного соотношения экстрагентов. Антибатная последовательность в изменении значений  $n$  и  $m$  в смешанных комплексах с ростом концентрации четвертичной соли в смеси объяснена замещением фосфорильных лигандов три-*n*-бутилфосфата нитратными лигандами нитрата три-*n*-октилметиламмония вплоть до полного их вытеснения из координационной сферы лантаноида.

**Ключевые слова:** нитрат лантана, нитрат церия(III), синергетная экстракция, нитрат метилтри-*n*-октиламмония, три-*n*-бутилфосфат, смеси экстрагентов, нитратные растворы

**DOI:** 10.31857/S0040357121020111

### ВВЕДЕНИЕ

Экстракция редкоземельных элементов (РЗЭ) смесями экстрагентов различных классов нашла широкое применение в технологии их разделения в 1980-х годах. В большинстве случаев экстракционные смеси, состоящие, как правило, из двух экстрагентов, проявляли синергетный эффект, заключающийся в сверхаддитивном распределении целевого компонента (применительно к тематике данной статьи – редкоземельного элемента (Ln)) из водной фазы в смесь двух экстрагентов [1]. Промышленное применение для разделения РЗЭ средней группы нашли синергетные смеси солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО, ЧАС) и нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС), в частности нитрат метилтриалкиламмония (ТАМАН) и три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) [2]. В научно-технической литературе конца XX–начала XXI вв. разгорелась широкая полемика о химии экстракции РЗЭ смесями ЧАС и НФОС, в том числе о составе экстрагируемых синергетных соединений. Достаточно подробный обзор работ по этой тематике до 2004 г. представлен в монографии С.И. Степанова и А.М. Чекмарева [3, с. 149–156]. Основные споры велись вокруг двух

ключевых экстрагируемых комплексов – однозарядного смешанного комплекса состава  $\text{R}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4 \cdot n(\text{НФОС})]$  и двухзарядного комплекса  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5 \cdot n(\text{НФОС})]$ , где  $\text{R}_4\text{N}$  – однозарядный катион четвертичного аммония,  $n = 1-3$ , НФОС: ТБФ, фосфиноксид разноразмерный (ФОР), ди-*изо*-октилметилфосфонат (ДИОМФ), три-*n*-октилфосфиноксид (ТОФО).

В работах А.К. Пяртмана [4, 5] была постулирована экстракция однозарядного комплекса РЗЭ цериевой группы, т.е. элементов от La до Nd, и двухзарядного – для РЗЭ средней и тяжелой групп от Sm до Lu.

В работах С.И. Степанова и А.М. Чекмарева [3, с. 172–184] рассматривали более широкий спектр образующихся соединений, выходящий за рамки только одно- или двухзарядного комплексов.

Развитие редкометалльной промышленности, наступившее после 2011 г., в том числе редкоземельного производства, поставило новые задачи по разделению РЗЭ всех трех групп – легкой, средней и тяжелой. Основными средами, принятыми для разделения РЗЭ в нашей стране, являются азотнокислые среды. Однако высокая стои-

мость азотной кислоты, потребление которой в экстракционной технологии велико, потребовали перехода к низкокислотным нитратным растворам как средам для разделения РЗЭ и поискам эффективных экстракционных систем для разделительных процессов. Такими эффективными системами являются смеси ЧАС и НФОС, и, в частности, смеси нитрата метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) и ТБФ. Если для разделения РЗЭ средней группы накоплен достаточно большой опыт использования смесей ТАМАН–ТБФ из нитратных растворов, то разделение легкой группы РЗЭ (ЛРЗЭ) этими смесями практически не изучено. И в первую очередь для решения практических задач экстракционной технологии необходимо точное знание составов экстрагируемых соединений ЛРЗЭ из низкокислотных нитратных растворов смесями ЧАС–ТБФ в широкой области соотношений компонентов.

Целью настоящей работы является определение методом изомолярных серий областей синергетной экстракции и состава экстрагируемых соединений нитрата лантана и нитрата церия(III) из низкокислотных нитратных растворов с высаливателем смесями ТОМАН–ТБФ во всей области изменения их молярных отношений в смесях с использованием статистической обработки экспериментальных данных для выявления всех статистически значимых смешанных экстрагируемых соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ТБФ квалификации “ч”;  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HNO}_3$ , толуол квалификации “х. ч.”. ТОМАН был получен по оригинальной методике с содержанием основного вещества  $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NNO}_3$  99.9% в пересчете на сухой безводный продукт.

Исходные 1.0 М водные растворы  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  готовили растворением точных навесок  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в расчетном количестве концентрированной  $\text{HNO}_3$  и дистиллированной воде соответственно, после чего в полученные растворы вносили расчетную навеску твердого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и после полного ее растворения доводили pH приготовленного раствора до 2, что соответствовало концентрации  $\text{HNO}_3 \sim 0.01$  М, 1.0 М водными растворами аммиака или  $\text{HNO}_3$ .

1.0 М изомолярные растворы ТОМАН–ТБФ в толуоле готовили в мерных колбах на 100 мл. В колбу вносили расчетное количество 3.65 М ТБФ и расчетное количество 1.96 М ТОМАН, после чего смесь доводили толуолом до метки. Концентрацию ТОМАН в исходном экстрагенте устанавливали по содержанию  $\text{R}_4\text{N}^+$  групп потенциометрическим титрованием йодидной формы четвертичной соли 0.1 М водным раствором  $\text{AgNO}_3$  в смеси 50 об. %

пропанола и 50 об. % воды в присутствии йодид-селективного электрода фирмы “Раделкис” (Венгрия).

Экстракцию лантана и церия проводили в стеклянных пробирках с притертыми крышками объемом 10–25 мл при комнатной температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , интенсивном перемешивании, соотношении объемов органической и водной фаз  $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$  (по 5–10 мл), времени контакта фаз 15 мин, времени расслаивания фаз 10–20 мин, после чего проводили отбор аликвоты водной фазы, которую анализировали на содержание лантаноида комплексонометрическим титрованием в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [6].

Для верификации результатов, полученных при анализе водной фазы на содержание La и Ce в отдельных пробах, проводили их определение в равновесных органических фазах после “мокрого” сжигания аликвоты экстракта в смеси кислот  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  в колбах Кьельдаля при нагревании на газовой горелке. Пробу раствора после “мокрого” сжигания количественно переносили в коническую колбу из термостойкого стекла на 250 мл и анализировали трилонометрическим методом.

Коэффициенты распределения  $D_{\text{Ln}}$  рассчитывали по традиционной формуле:  $D_{\text{Ln}} = C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{водн}})/C_{\text{водн}}$ , где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{водн}}$  и  $C_{\text{орг}}$  – исходная концентрация La или Ce(III) в водной и равновесные концентрации в водной и органической фазах, соответственно. Синергетный эффект  $S_{\text{Ln}}$  рассчитывали по уравнению  $S_{\text{Ln}} = D_{\text{см}}/(D_1 + D_2)$ , где  $D_{\text{см}}$  – экспериментально определенный коэффициент распределения La или Ce(III) для раствора смеси экстрагентов;  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты распределения La или Ce(III) для индивидуального раствора каждого экстрагента при их концентрациях, равных в смешанном растворе. При  $S_{\text{Ln}} > 1$  наблюдается синергетный эффект, а при  $S_{\text{Ln}} < 1$  – антисинергетный или антагонистический эффект [3, с. 135–137].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов распределения лантана  $D_{\text{La}}$  от исходных концентраций ТБФ, ТОМАН и состава их 1.0 М изомолярных смесей при экстракции из низкокислотного нитратного раствора с высаливателем. Для зависимости  $D_{\text{La}}$  от концентрации ТБФ средняя статистическая ошибка определения концентрации лантана в исходном (титрование 5 аликвот) и равновесных водных растворах по 9 точкам (3 серии экспериментов с трехкратным титрованием каждой точки) при доверительной вероятности 95% составила 0.028 и 3.93% соответственно. Средняя статистическая ошибка в опре-

делении величины  $D_{La}$  для трех идентичных серий экспериментов этой зависимости составила 7.89%. Для зависимости  $D_{La}$  от концентрации ТОМАН средняя ошибка определения равновесной концентрации при тех же условиях составила 3.23%, а для  $D_{La}$  — 6.49%. Для усредненных экспериментальных точек обеих зависимостей была проведена процедура сглаживания по 5 точкам [7].

Результирующие зависимости после соответствующей обработки (рис. 1) представляют собой плавные кривые с промежуточными перегибами, целочисленные молярные отношения  $La : TB\Phi(TOMAN)$  для которых соответствуют образованию в органической фазе сольватов  $La(NO_3)_3 \cdot mTB\Phi$  и комплексам состава  $(R_4N)_n[La(NO_3)_{3+n}]$ , где  $n = 1-2$  [3].

Зависимость  $D_{La}$  от состава изомолярных смесей ТОМАН—ТБФ представляет собой кривую с 4 выраженными максимумами для составов ТОМАН—ТБФ: 0.35—0.65; 0.55—0.45; 0.75—0.25 и 0.9—0.1. Средняя статистическая ошибка экспериментального определения  $D_{La}$  для этой зависимости составила 4.51%, что верифицирует значимость максимумов на экспериментальной кривой.

На рис. 1 представлена также синергетная кривая или зависимость синергетного эффекта  $S_{La}$  от состава изомолярных смесей, рассчитанная по описанным выше зависимостям  $D_{La}$ . Точки, лежащие выше значений  $S_{La} = 1$ , определяют область синергетной экстракции, которая простирается от состава 0.15 М ТОМАН—0.85 М ТБФ до состава 0.9 М ТОМАН—0.1 М ТБФ. Прилежащие к этой области составы ТОМАН—ТБФ характеризуются антагонистическим эффектом. На синергетной кривой выделяются два ярко выраженных максимума с величиной  $S_{La} = 1.33$  и 1.30 для составов 0.35 М ТОМАН—0.65 М ТБФ и 0.55 М ТОМАН—0.45 М ТБФ соответственно. Для си-

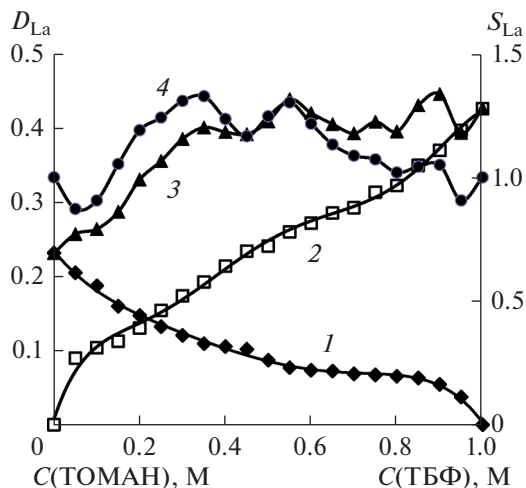


Рис. 1. Зависимость  $D_{La}$  от концентрации ТБФ (1), ТОМАН (2), состава смесей ТОМАН—ТБФ (3) и синергетная кривая (4) при экстракции лантана из раствора, содержащего 0.88 М  $La(NO_3)_3$ , 4.0 М  $NH_4NO_3$ , 0.01 М  $HNO_3$ .

нергетных смесей с шагом в 0.05 М были проведены расчеты молярных отношений  $La : ТОМАН : ТБФ$  по экспериментально определенным содержаниям лантана в органической фазе, представленные в табл. 1.

С учетом высокой концентрации  $La(NO_3)_3 = 0.88$  М в исходном нитратном растворе и наличия в водной фазе высаливателя содержание лантана в органических экстрактах близко к насыщению. Поэтому молярные отношения, представленные в табл. 1, можно рассматривать как отношения компонентов в экстрагируемом комплексе, на основании которых может быть предложен состав экстрагируемых соединений.

Таблица 1. Молярные отношения  $La : TB\Phi : TOMAN$  в области синергетной экстракции из растворов, содержащих 0.88 М  $La(NO_3)_3$ , 4.0 М  $NH_4NO_3$  и 0.01 М  $HNO_3$

|                        |         |       |         |         |         |       |         |       |
|------------------------|---------|-------|---------|---------|---------|-------|---------|-------|
| ТБФ, М                 | 0.85    | 0.80  | 0.75    | 0.70    | 0.65    | 0.60  | 0.55    | 0.50  |
| ТОМАН, М               | 0.15    | 0.20  | 0.25    | 0.30    | 0.35    | 0.40  | 0.45    | 0.50  |
| ТБФ : ТОМАН            | 5.7 : 1 | 4 : 1 | 3 : 1   | 2.3 : 1 | 1.9 : 1 | 3 : 2 | 1.2 : 1 | 1 : 1 |
| $La(NO_3)_3$ , орг., М | 0.196   | 0.219 | 0.231   | 0.245   | 0.252   | 0.249 | 0.248   | 0.255 |
| ТБФ : $La(NO_3)_3$     | 4.33    | 3.66  | 3.25    | 2.86    | 2.58    | 2.41  | 2.22    | 1.96  |
| ТОМАН : $La(NO_3)_3$   | 0.76    | 0.92  | 1.08    | 1.23    | 1.39    | 1.61  | 1.82    | 1.96  |
| ТБФ, М                 | 0.45    | 0.40  | 0.35    | 0.30    | 0.25    | 0.20  | 0.15    | 0.10  |
| ТОМАН, М               | 0.55    | 0.60  | 0.65    | 0.70    | 0.75    | 0.80  | 0.85    | 0.90  |
| ТБФ : ТОМАН            | 1 : 1.2 | 2 : 3 | 1 : 1.9 | 1 : 2.3 | 1 : 3   | 1 : 4 | 1 : 5.7 | 1 : 9 |
| $La(NO_3)_3$ , орг., М | 0.268   | 0.260 | 0.254   | 0.248   | 0.255   | 0.249 | 0.265   | 0.271 |
| ТБФ : $La(NO_3)_3$     | 1.68    | 1.54  | 1.38    | 1.21    | 0.98    | 0.80  | 0.57    | 0.37  |
| ТОМАН : $La(NO_3)_3$   | 2.05    | 2.31  | 2.56    | 2.82    | 2.94    | 3.21  | 3.21    | 3.32  |



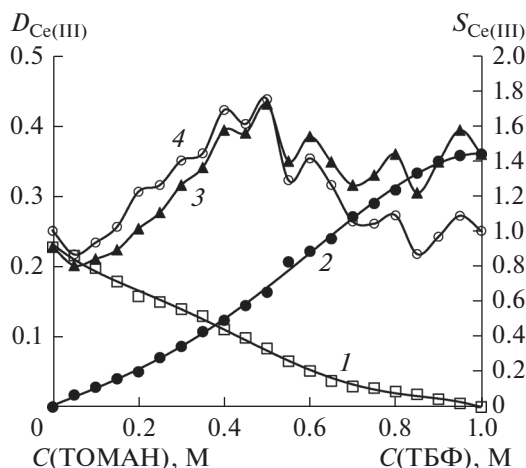


Рис. 2. Зависимость  $D_{\text{Ce(III)}}$  от концентрации ТБФ (1), ТОМАН (2), состава смесей ТОМАН–ТБФ (3) и синергетная кривая (4) при экстракции церия(III) из раствора, содержащего 1.0 М  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 4.0 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0.01 М  $\text{HNO}_3$ .

В соответствии с литературными данными, рассмотренными в [3, с. 149–156], экстракция РЗЭ смесями нитратов ЧАО с ТБФ сопровождается образованием смешанных комплексов состава  $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n} \cdot m\text{ТБФ}]$ , где  $n = 1-2$ ,  $m = 1-3$ . Согласно данным табл. 1, в области изменения концентрации ТОМАН от 0.15 до 0.3 М химию экстракции определяет образование комплексов состава  $\text{R}_4\text{N}[\text{La}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТБФ}]$  и  $\text{R}_4\text{N}[\text{La}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}]$ . Дальнейший рост концентрации ТОМАН в смеси вплоть до 0.6 М сопровождается образованием двухзарядных комплексов состава  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{ТБФ}]$  и  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{ТБФ}]$ , которые экстрагируются наряду с однозарядными смешанными комплексами ТОМАН с ТБФ. В области 0.6–0.9 М ТОМАН протекает образование трехзарядных смешанных комплексов состава  $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6 \cdot (1-2)\text{ТБФ}]$ , содержащих 1 или 2 молекулы ТБФ в своем составе. При концентрации 0.9 М ТОМАН и выше экстракция сопровождается образованием анионных нитратных комплексов лантана с ТОМАН состава  $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{La}(\text{NO}_3)_{3+n}]$ , где  $n = 3-4$ . ТБФ в этом случае полностью вытесняется из координационной сферы лантана нитратным лигандом и не оказывает влияния на его экстракцию четвертичной солью.

Два максимума на синергетной кривой соответствуют экстракции наиболее устойчивых смешанных комплексов состава  $\text{R}_4\text{N}[\text{La}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТБФ}]$  и  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{ТБФ}]$ . Основным мотивом в изменении состава экстрагируемых смешанных соединений лантана является замещение во внутренней координационной сфере фосфорильного лиганда нитратным при увеличении содержания

ТОМАН в смеси. При значительном преобладании ТОМАН наблюдается образование трехзарядного анионного комплекса, содержащего 1 молекулу ТБФ (один фосфорильный лиганд) и последующее образование анионного комплекса с ТОМАН, содержащего 6 и даже 7 нитратных лигандов в своем составе.

Область с низким содержанием ТОМАН, от 0.05 до 0.15 М, характеризуется антагонистическим эффектом при экстракции лантана из нитратных растворов с низкой кислотностью и высоким содержанием высаливателя. Этот эффект обусловлен, по-видимому, сольватацией ТОМАН избытком ТБФ в органической фазе, приводящей к понижению термодинамической активности ТОМАН [3, с. 42], неспособного в этих условиях эффективно экстрагировать однозарядный анионный комплекс состава  $\text{NH}_4[\text{La}(\text{NO}_3)_4]$ , который образуется в водном нитратном растворе при избытке  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

На рис. 2 представлены зависимости  $D_{\text{Ce(III)}}$  от концентрации ТОМАН, ТБФ и состава их 1.0 М изомольных смесей, а также синергетная кривая.

Как и при экстракции лантана смесями ТОМАН–ТБФ, на синергетной кривой  $S_{\text{Ce(III)}}$  – состав 1.0 М изомольных смесей ТОМАН–ТБФ выделяется область синергетной экстракции, простирающаяся от состава 0.2 М ТОМАН–0.8 М ТБФ до состава 0.7 М ТОМАН–0.3 М ТБФ с максимумом  $S_{\text{Ce(III)}} = 1.75$  для состава 0.5 М ТОМАН–0.5 М ТБФ. Области 1.0–0.85 М ТБФ и от 0.25–0.95 М ТБФ характеризуются антагонистическим эффектом –  $S_{\text{Ce(III)}} < 1$ .

Таким образом, область синергетной экстракции  $\text{Ce(III)}$  1.0 М смесями ТОМАН–ТБФ в толуоле сужается по сравнению с таковой для La. Однако, максимальное значение синергетного эффекта для  $\text{Ce(III)}$  в 1.3 раза выше, чем для La, а положение максимума смещено в область 0.5 М ТОМАН–0.5 М ТБФ. В табл. 2 представлены молярные отношения  $\text{Ce(III)} : \text{ТБФ} : \text{ТОМАН}$  для области синергетной экстракции с шагом 0.05 М.

Данные табл. 2 позволяют сделать заключение о составе экстрагируемых соединений  $\text{Ce(III)}$  смесями ТОМАН–ТБФ различного состава. При молярном отношении ТОМАН : ТБФ = 1 : 4 экстракция  $\text{Ce(III)}$  сопровождается образованием смешанного комплекса  $\text{R}_4\text{N}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{ТБФ}]$ , содержащего 4 фосфорильных лиганда во внутренней координационной сфере. С ростом концентрации ТОМАН в смесях от 0.2 до 0.5 М наряду с однозарядным анионным смешанным комплексом наблюдается экстракция двухзарядного, состава  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5 \cdot (2-3)\text{ТБФ}]$ , в котором с уменьшением концентрации ТБФ закономерно уменьшается число фосфорильных лигандов от 3 до 2. В точке максимума синергетного эффекта –

**Таблица 2.** Мольные отношения Ce(III) : ТБФ : ТОМАН в области синергетной экстракции из растворов, содержащих 1.0 М Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 4.0 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и 0.01 М HNO<sub>3</sub>

|                                             |       |         |         |         |         |         |
|---------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ТБФ, М                                      | 0.80  | 0.75    | 0.70    | 0.65    | 0.60    | 0.55    |
| ТОМАН, М                                    | 0.20  | 0.25    | 0.30    | 0.35    | 0.40    | 0.45    |
| ТБФ : ТОМАН                                 | 4 : 1 | 3 : 1   | 2.3 : 1 | 1.9 : 1 | 3 : 2   | 1.2 : 1 |
| Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , орг., М | 0.202 | 0.216   | 0.240   | 0.254   | 0.282   | 0.280   |
| ТБФ : Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>     | 3.96  | 3.47    | 2.92    | 2.56    | 2.13    | 1.96    |
| ТОМАН : Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | 0.99  | 1.16    | 1.25    | 1.38    | 1.42    | 1.61    |
| ТБФ, М                                      | 0.50  | 0.45    | 0.40    | 0.35    | 0.30    | 0.25    |
| ТОМАН, М                                    | 0.50  | 0.55    | 0.60    | 0.65    | 0.70    | 0.75    |
| ТБФ : ТОМАН                                 | 1 : 1 | 1 : 1.2 | 2 : 3   | 1 : 1.9 | 1 : 2.3 | 1 : 3   |
| La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , орг., М | 0.301 | 0.259   | 0.277   | 0.258   | 0.240   | 0.248   |
| ТБФ : Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>     | 1.66  | 1.74    | 1.44    | 1.36    | 1.21    | 1.01    |
| ТОМАН : Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | 1.66  | 2.13    | 2.16    | 2.52    | 2.92    | 3.03    |

0.5 М ТОМАН—0.5 М ТБФ в соответствии с наблюдаемыми мольными отношениями Ce(III) : ТБФ : ТОМАН наиболее вероятно совместная экстракция двух смешанных комплексов состава R<sub>4</sub>N[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 4ТБФ] и (R<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> · 2ТБФ] в равных долях. Дальнейшее повышение содержания ТОМАН в смесях сопровождается образованием трехзарядного нитратного анионного комплекса Ce(III) с ТОМАН, включающего 1 молекулу ТБФ (R<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> · ТБФ], вплоть до состава 0.75 М ТОМАН—0.25 М ТБФ. Для составов, содержащих более 0.75 М ТОМАН, экстракция протекает с образованием трехзарядного комплекса состава (R<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], не содержащего молекул ТБФ в своем составе. Мольное отношение Ce(III) : ТОМАН в этой области увеличивается от 3.0 до 3.8 для 1.0 М раствора ТОМАН в толуоле, однако концентрация Ce(III) в органической фазе изменяется от 0.233 до 0.264 М. При экстракции индивидуальными 0.75—1.0 М растворами ТОМАН концентрация Ce(III) в органической фазе также изменяется от 0.235 до 0.264 М, что подтверждает образование только анионных нитратных комплексов Ce(III) с ТОМАН. Возможно, что экстракция комплекса (R<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] сопровождается дополнительной сольватацией 1—2 свободными молекулами R<sub>4</sub>NNO<sub>3</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом изомолярных серий определены границы синергетной экстракции нитрата лантана и нитрата церия(III) из растворов, содержащих 0.88 М La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> или 1.0 М Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0.01 М HNO<sub>3</sub>, 4.0 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, соответственно, 1.0 М изомолярными смесями ТОМАН—ТБФ в толуоле, простирающиеся от состава 0.15 М ТОМАН—0.85 М ТБФ до состава 0.9 М ТОМАН—0.1 М ТБФ для лантана и от 0.2 М ТОМАН—0.8 М ТБФ до 0.7 М

ТОМАН—0.3 М ТБФ для церия(III). В отличие от известных литературных данных об экстракции лантана и церия(III) преимущественно в форме одного или двух смешанных комплексов с нитратом ЧАО + ТБФ, впервые химия экстракции в установленной области проявления синергетного эффекта определена как непрерывная последовательность экстрагируемых смешанных комплексов состава (R<sub>4</sub>N)<sub>n</sub>[Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3+n</sub> · mТБФ], где  $n = 1-3$ ,  $m = 3-1$  для лантана и  $n = 1-3$ ,  $m = 4-1$  для церия(III) в зависимости от соотношения ТОМАН—ТБФ. С ростом концентрации ТОМАН в смеси фосфорильные лиганды ТБФ замещаются нитратными лигандами ТОМАН вплоть до полного вытеснения ТБФ из координационной сферы лантана или церия(III). Этот процесс сопровождается повышением зарядности образующихся анионных нитратных комплексов от одного до трехзарядного и понижением сольватного числа ТБФ от 3—4 до 1. При значительном избытке ТБФ в смесях с ТОМАН наблюдается антагонистический эффект экстракции лантана и церия(III), обусловленный сольватацией ТОМАН молекулами ТБФ и понижением его термодинамической активности в экстракционном процессе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782).

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

|          |                           |
|----------|---------------------------|
| <i>C</i> | концентрация, М           |
| <i>D</i> | коэффициент распределения |
| <i>S</i> | синергетный коэффициент   |



## ИНДЕКСЫ

|         |                                              |
|---------|----------------------------------------------|
| 1, 2    | номера экстрагентов                          |
| Ce(III) | церий трехвалентный                          |
| La      | лантан                                       |
| Ln      | лантаноид                                    |
| водн    | равновесная концентрация в водной фазе       |
| исх     | исходная концентрация                        |
| орг     | равновесная концентрация в органической фазе |
| см      | смесь экстрагентов                           |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косынкин В.Д., Сарычев Г.А., Селивановский А.К., Трубаков Ю.М., Федулова Г.Т. Технология получения индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ) из суммарного концентрата, выделенного из монацита, основанная на отечественных экстрагентах // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сб. тез. докл. сателл. конф. XX Мендел. съезда по общ. и прикл. химии. 16–20 мая 2016 г.: в 3 т. Волгоград: ВолгГТУ, 2016. Т. 1. С. 124.
2. Вальков А.В., Сергиевский В.В. Смеси фосфорорганических экстрагентов с нитратом метилтриалкил-аммония в технологии самария, гадолиния, тербия и эрбия // Перспективы добычи, производства и применения РЗМ: тез. докл. 1-й Всеросс. науч.-практ. конф. 26–27 сентября 2011 г. М.: ВНИИХТ, 2011. С. 1.
3. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004.
4. Пяртман А.К., Копырин А.А., Ковалев С.В., Кескинов В.А. Влияние разбавителей на процессы экстракции нитратов лантанидов(III) и иттрия(III) нитратами четвертичных аммониевых оснований и три-н-бутилфосфатом // Проблемы комплексного использования руд. Тез. докл. 2-го Межд. симп. СПб., 1996. С. 244.
5. Копырин А.А., Пяртман А.К. Закономерности распределения лантанидов(III) в многокомпонентных системах при использовании экстрагентов различных классов и их смесей // 11-я Российская конференция по экстракции. Тез. докл. М., 1998. С. 133.
6. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978.
7. Румишский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное руководство. М.: Наука, 1971.

УДК 541.124/128

# ЛИНЕЙНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ В ОТКРЫТОМ БЕЗГРАДИЕНТНОМ ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

© 2021 г. Н. И. Кольцов\*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

\*e-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 27.11.2020 г.

Найдены новые линейные концентрационные и температурные законы сохранения для химических реакций, протекающих по нелинейным механизмам в открытом неизотермическом реакторе идеального смешения. Такие законы связывают нестационарные значения концентраций и температуры с начальными условиями и тепловыми эффектами реакций и могут использоваться для идентификации механизмов химических реакций.

**Ключевые слова:** химическая кинетика, неизотермический безградиентный реактор, линейные концентрационные и температурные законы сохранения

DOI: 10.31857/S0040357121020032

## ВВЕДЕНИЕ

Линейные законы сохранения (ЛЗС) представляют собой комбинации нестационарных значений концентраций реагентов, температуры и других параметров реакции, сохраняющие постоянные значения в течение всей реакции (автономные инварианты). К настоящему времени известно [1–6], что в закрытом неизотермическом реакторе идеального смешения (НРИС) всегда выполняются концентрационные стехиометрические ЛЗС (ЛСЗС), число которых равно числу различных (независимых) атомов реагентов. Кроме ЛСЗС, в закрытом реакторе могут выполняться и более сложные концентрационные кинетические ЛЗС (ЛКЗС), зависящие от особенностей кинетики химической реакции. В закрытых системах могут выполняться и температурные ЛЗС (ЛТЗС). В открытых идеальных системах, из-за переменного потока реагентов, эти закономерности нарушаются и ЛЗС могут вообще отсутствовать. Поэтому, обнаружить ЛЗС, в особенности – температурные, в открытых системах сложнее и в настоящее время механизмы их формирования и методы установления не известны. В связи с этим целью данной работы является разработка метода установления концентрационных и температурных ЛЗС в сложных химических реакциях, протекающих по линейным и нелинейным механизмам в открытом НРИС. Идея метода состоит в использовании двух или более диффе-

ренциальных соотношений, которые являются обобщением аналогичных ЛЗС в закрытых системах. Эти соотношения представляют собой обыкновенные линейные дифференциальные уравнения, которые интегрируются аналитически и позволяют получать новые концентрационные и температурные законы сохранения.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через нелинейные стадии вида

$$\sum_j a_{ij} A_j \Leftrightarrow \sum_j a_{-ij} A_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad (1)$$

где  $a_{ij}$ ,  $a_{-ij}$  – стехиометрические коэффициенты реагентов  $A_j$ ,  $j = 1, \dots, n$  в левых и правых частях стадии  $i$ . Динамика такой реакции в открытом и закрытом неизотермическом реакторе идеального смешения в рамках закона действующих масс описывается системой нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [7–12]:

$$A'_j = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

$T' = \beta \sum_i (r_i - r_{-i}) Q_i^* + \alpha (T_x - T) + q_0 T_0 - q T$ ,  
где  $A_j = A_j(t)$  – концентрации реагентов, мол. доли;  $t$  – время, с;  $T$  – температура реакционной смеси, К;  $T_x$  – температура стенки реактора, К;  $r_i = k_i \prod_j A_j^{a_{ij}}$ ,  $r_{-i} = k_{-i} \prod_j A_j^{a_{-ij}}$  – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с;  $k_i =$

$= k_{i0} \exp(-E_i/RT)$ ,  $k_{-i} = k_{-i0} \exp(-E_{-i}/RT)$  – константы скоростей стадий, 1/с;  $k_{i0}$ ,  $k_{-i0}$  – предэкспоненты, 1/с;  $R \approx 8.314$ , Дж/(моль К);  $E_i$ ,  $E_{-i}$  – энергии активации стадий, Дж/моль;  $A_{j0}$ ,  $T_0$  – начальные условия (н. у.);  $q_0$ ,  $q$  – начальная и текущая скорости потока реакционной смеси в реакторе,

1/с;  $Q_i^*$  – тепловые эффекты стадий, Дж/моль;  $\beta \equiv 1/C_p$ , моль К/Дж;  $C_p$  – удельная теплоемкость реакционной смеси, Дж/(моль К);  $\alpha \equiv \beta \gamma SM/(\rho V)$ , 1/с;  $\gamma$  – коэффициент теплопередачи, Дж/(с м<sup>2</sup> К);  $S$  – площадь поверхности теплообмена, м<sup>2</sup>;  $M$  – молекулярная масса, кг/моль;  $\rho$  – плотность реакционной смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $V$  – объем реактора, м<sup>3</sup>. Перепишем эту систему в безразмерном виде (аналог классических моделей [7–10]):

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (3)$$

$$\theta' = \sum_i (r_i - r_{-i}) Q_i + \alpha (\theta_x - \theta) + q_0 \theta_0 - q \theta,$$

здесь  $\theta = T/T_0$  – безразмерная температура;  $r_i = k_{i0} \exp(-E_i/R\theta T_0) \Pi_j A_k^{a_{ij}}$ ,  $r_{-i} = k_{-i0} \exp(-E_{-i}/R\theta T_0) \times \Pi_j A_k^{a_{-ij}}$  – скорости стадий;  $\theta_x = T_x/T_0$ ;  $\theta_0 = 1$ ;  $Q_i = \beta Q_i^*/T_0$ . При  $q = q_0 = 0$  эти уравнения описывают закрытый НРИС и позволяют найти точное число независимых концентрационных ЛЗС для закрытых систем  $N = n - P$  [1–4] и их конкретный вид [5, 6]:

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j = C_m, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

где  $P$  – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов  $(a_{-ij} - a_{ij})$ ;  $\alpha_{mj}$  – константы, зависящие от стехиометрии стадий;  $C_m$  – константы нормирования. Если при этом и  $\alpha = 0$  (идеальный закрытый НРИС), то могут также выполняться и независимые температурные ЛЗС вида

$$\sum_j \beta_{kj} A_j + \theta = C_k, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (5)$$

где  $\beta_{kj}$  – константы, зависящие от температурных параметров стадий реакции;  $C_k$  – константы нормирования.

При  $q \neq q_0$  уравнения (1)–(3) перестают описывать закрытый НРИС, и алгебраические ЛЗС вида (4)–(5) не выполняются и замещаются более общими дифференциальными соотношениями

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j' = q_0 \sum_j \alpha_{mj} A_{0j} - q \sum_j \alpha_{mj} A_j, \quad m_j = 1, 2, \dots, \quad (6)$$

$$\sum_j \beta_{kj} A_j' + \theta' = q_0 (\sum_j \beta_{kj} A_{0j} + \theta_0) - q (\sum_j \beta_{kj} A_j + \theta), \quad k_j = 1, 2, \dots \quad (7)$$

Эти соотношения являются линейными ОДУ относительно комбинаций реагентов и температуры, и, поэтому, интегрируются аналитически

$$q \sum_j \alpha_{mj} A_j = \sum_j \alpha_{mj} A_{0j} \times [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad m_j = 1, 2, \dots, \quad (8)$$

$$q (\sum_j \beta_{kj} A_j + \theta) = (\sum_j \beta_{kj} A_{0j} + \theta_0) \times [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad k_j = 1, 2, \dots \quad (9)$$

Эти равенства, рассмотренные попарно (обозначим номера этих пар индексами  $m_{j1}$ ,  $m_{j2}$ ), позволяют исключить из них время и получить не зависящие от времени новые концентрационные и температурные ЛЗС для открытого реактора

$$\sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{j1} \sum_{j2} \alpha_{mj2} A_{j2} = \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{0j1} \sum_{j2} \alpha_{mj2} A_{j2}, \quad m_{j1}, \quad m_{j2} = 1, 2, \dots, \quad (10)$$

$$\sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{j1} (\sum_{j2} \beta_{kj2} A_{j2} + \theta_0) = \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{0j1} (\sum_{j2} \beta_{kj2} A_{j2} + \theta), \quad m_{j1}, \quad m_{j2} = 1, 2, \dots \quad (11)$$

Эти ЛЗС зависят только от стехиометрии и тепловых эффектов стадий, концентраций реагентов и температуры, но не зависят от констант скоростей стадий. Это позволяет использовать их для решения обратных задач по идентификации механизмов химических реакций [13–19].

На практике ЛЗС (10)–(11) удобнее использовать в следующем эквивалентном виде (с постоянными правыми частями)

$$K_m(t) \equiv \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{j1} / \sum_{j2} \alpha_{mj2} A_{j2} = \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{0j1} / \sum_{j2} \alpha_{mj2} A_{0j2}, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (12)$$

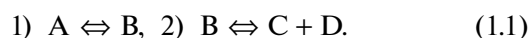
$$L_k(t) \equiv \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{j1} / (\sum_{j2} \beta_{kj2} A_{j2} + \theta) = \sum_{j1} \alpha_{mj1} A_{0j1} / (\sum_{j2} \beta_{kj2} A_{0j2} + \theta_0), \quad k = 1, 2, \dots \quad (13)$$

Для экспериментальной проверки этих ЛЗС достаточно измерить значения нестационарных концентраций реагентов и температуры в различные моменты времени и подставить их в выражения (12)–(13). Если при этом будут получены тождества (с учетом ошибок измерений), то предполагаемый механизм реакции может быть принят как возможный.

## ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Применим приведенные выше результаты к конкретным реакциям.

**Пример 1.** Пусть реакция  $A \rightleftharpoons C + D$  протекает по схеме



Найдем ЛЗС вида (12)–(13) для этой реакции в открытом НРИС. Запишем для нее модель (3):

$$A' = -r_1 + r_{-1} + q_0 A_0 - q A, \quad (1.2)$$

$$B' = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + q_0 B_0 - q B,$$

$$C' = r_2 - r_{-2} + q_0 C_0 - q C, \quad (1.3)$$

$$D' = r_2 - r_{-2} + q_0 D_0 - q D,$$

$$\theta' = Q_1(r_1 - r_{-1}) + Q_2(r_2 - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta_0 - q\theta, \quad (1.4)$$

где  $r_1 = k_1A$ ,  $r_{-1} = k_{-1}B$ ,  $r_2 = k_2B$ ,  $r_{-2} = k_{-2}CD$ ,  $k_i = k_{i0}\exp(-E_i/RT_0)$ ,  $k_{-i} = k_{-i0}\exp(-E_{-i}/RT_0)$ . Отсюда следует, что в закрытом НРИС ( $q = q_0 = 0$ ) выполняются два независимых концентрационных стехиометрических ЛЗС вида (4):

$$A + B + C = 1, \quad C - D = 0. \quad (1.5)$$

Если при этом  $\alpha = 0$  (идеальный закрытый НРИС), то выполняется еще один независимый температурный ЛЗС вида (5):

$$Q_1A - Q_2C + \theta = 1. \quad (1.6)$$

В открытом НРИС ( $q \neq q_0$ ) ЛЗС (1.5)–(1.6) нарушаются, но выполняются более общие дифференциальные соотношения вида (6)–(7):

$$A' + B' + C' = q_0(A_0 + B_0 + C_0) - q(A + B + C), \quad (1.7)$$

$$C' - D' = q_0(C_0 - D_0) - q(C - D), \quad (1.8)$$

$$Q_1A' - Q_2C' + q' = q_0(Q_1A_0 - Q_2C_0 + q_0) - q(Q_1A - Q_2C + \theta). \quad (1.9)$$

Проинтегрируем эти уравнения и получим соответственно

$$q(A + B + C) = q_0(A_0 + B_0 + C_0) + (q - q_0)(A_0 + B_0 + C_0)\exp(-qt), \quad (1.10)$$

$$q(C - D) = q_0(C_0 - D_0) + (q - q_0)(C_0 - D_0)\exp(-qt), \quad (1.11)$$

$$q(Q_1A - Q_2C + \theta) = q_0(Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0) + (q - q_0)(Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0)\exp(-qt). \quad (1.12)$$

Исключим из (1.10)–(1.12) время  $t$  и получим один независимый концентрационный ЛЗС в форме (10):

$$(A + B + C)(C_0 - D_0) = (C - D)(A_0 + B_0 + C_0), \quad (1.13)$$

и один независимый температурный ЛЗС в форме (11):

$$(A + B + C)(Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0) = (Q_1A - Q_2C + \theta)(A_0 + B_0 + C_0). \quad (1.14)$$

Эти же ЛЗС удобно переписать в форме (12)–(13):

$$K(t) \equiv (C - D)/(A + B + C) = (C_0 - D_0)/(A_0 + B_0 + C_0), \quad (1.15)$$

$$L(t) \equiv (Q_1A - Q_2C + \theta)/(A + B + C) = (Q_1A_0 - Q_2C_0 + \theta_0)/(A_0 + B_0 + C_0). \quad (1.16)$$

Графическая иллюстрация этих ЛЗС при  $q_0 = 1$ ,  $q = 0.9$ ,  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = 0$ ,  $C_0 = 0$ ,  $D_0 = 0$ ,  $T_0 = 300$ ,  $T_x = T_0$ ,

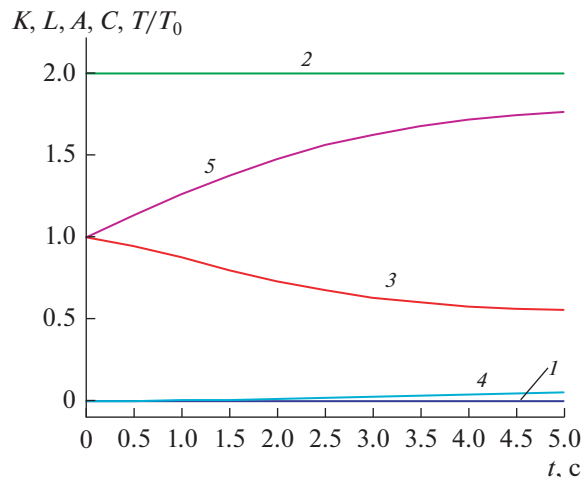


Рис. 1. Концентрационный и температурный ЛЗС, зависимости концентраций реагентов и температуры от времени для реакции (1.1): 1 –  $K(t)$ , 2 –  $L(t)$ , 3 –  $A(t)$ , 4 –  $C(t)$ , 5 –  $T(t)/T_0$ .

$R = 8.314$ ,  $Q_1^* = 10000$ ,  $Q_2^* = 20000$ ,  $E_1 = 10000$ ,  $E_{-1} = 20000$ ,  $E_2 = 10000$ ,  $E_{-2} = 30000$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0.03$  приведена на рис. 1.

Покажем, как можно использовать эти ЛЗС для решения обратных задач. Предположим, что для реакции, протекающей по схеме (1.1), в моменты времени, например,  $t = 0.5$ , 1 и 1.5 по рис. 1 с погрешностью  $\epsilon = 0.05$  (5%) определены нестационарные концентрации реагентов  $A = (0.95, 0.90, 0.80)$ ,  $B = (0.10, 0.20, 0.30)$ ,  $C = (0.00, 0.00, 0.01)$ ,  $D = (0.03, 0.08, 0.01)$  и соответствующие температуры  $\theta = (1.15, 1.30, 1.40)$ . Подставим эти данные в (1.15)–(1.16) и найдем расчетные значения концентрационного  $K_{\text{расч}} = (-0.03, -0.07, 0.00)$  и температурного  $L_{\text{расч}} = (2.00, 2.00, 1.96)$  ЛЗС. Поэлементно сравним их с соответствующими теоретическими (точными) значениями  $K = (0.00, 0.00, 0.00)$  и  $L = (2.00, 2.00, 2.00)$ . Поскольку  $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.07$ ,  $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.04$ , то механизм (1.1) согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС с ошибками 7% и 4% соответственно.

Рассмотрим для реакции  $A \rightleftharpoons C + D$  альтернативный механизм



Запишем для него модель (3):

$$A' = -r_1 + r_{-1} + q_0A_0 - qA, \quad (1.2^*)$$

$$B' = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + q_0B_0 - qB.$$

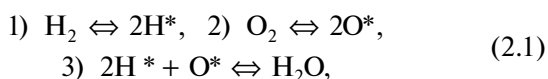
$$C' = r_1 - r_{-1} + q_0C_0 - qC, \quad (1.3^*)$$

$$D' = r_2 - r_{-2} + q_0D_0 - qD.$$

$$\theta' = Q_1(r_1 - r_{-1}) + Q_2(r_2 - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta_0 - q\theta, \quad (1.4^*)$$

где  $r_1 = k_1A$ ,  $r_{-1} = k_{-1}BC$ ,  $r_2 = k_2B$ ,  $r_{-2} = k_{-2}D$ . Проинтегрируем эти уравнения численно и примем результаты интегрирования за экспериментальные данные. “Измерим” в любые моменты времени, например, те же  $t = 0.5, 1$  и  $1.5$  с той же погрешностью  $\varepsilon = 0.05$  (5%) концентрации  $A = (0.90, 0.84, 0.75)$ ,  $B = (0.05, 0.15, 0.22)$ ,  $C = (0.05, 0.15, 0.25)$ ,  $D = (0.00, 0.00, 0.01)$  и температуру  $\theta = (1.15, 1.30, 1.40)$ . Подставим эти данные в (1.15)–(1.16) и найдем  $K_{\text{расч}} = (0.05, 0.13, 0.20)$  и  $L_{\text{расч}} = (1.95, 1.61, 1.35)$ . Поэлементно сравним их с теоретическими значениями  $K = (0.00, 0.00, 0.00)$  и  $L = (2.00, 2.00, 2.00)$  и получим  $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.20$ ,  $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.65$ . Следовательно, механизм (1.1\*) согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС (1.15)–(1.16) с ошибками 20 и 65% соответственно. Поскольку эти ошибки значительно больше, чем для механизма (1.1), то альтернативный механизм (1.1\*) должен быть отвергнут.

**Пример 2.** Реакция  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  протекающая по схеме



в открытом НРИС описывается системой ОДУ (3):

$$A' = -r_1 + r_{-1} + q_0A_0 - qA, \quad (2.2)$$

$$B' = -r_2 + r_{-2} + q_0B_0 - qB,$$

$$C' = r_3 - r_{-3} + q_0C_0 - qC, \quad (2.3)$$

$$D' = 2r_1 - 2r_{-1} - 2r_3 + 2r_{-3} + q_0D_0 - qD,$$

$$E' = 2r_2 - 2r_{-2} - r_3 + r_{-3} + q_0E_0 - qE, \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \theta' &= Q_1(r_1 - r_{-1}) + Q_2(r_2 - r_{-2}) + \\ &+ Q_3(r_3 - r_{-3}) + \alpha(\theta_x - \theta) + q_0\theta_0 - q\theta, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где  $A = [\text{H}_2]$ ,  $B = [\text{O}_2]$ ,  $C = [\text{H}_2\text{O}]$ ,  $D = [\text{H}^*]$ ,  $E = [\text{O}^*]$  – концентрации реагентов;  $r_1 = k_1A$ ,  $r_{-1} = k_{-1}D^2$ ,  $r_2 = k_2B$ ,  $r_{-2} = k_{-2}E^2$ ,  $r_3 = k_3D^2E$ ,  $r_{-3} = k_{-3}C$ ,  $k_i = k_{i0}\exp(-E_i/R\theta T_0)$ ,  $k_{-i} = k_{-i0}\exp(-E_{-i}/R\theta T_0)$ . Отсюда следует, что в закрытом НРИС выполняются два концентрационных ЛЗС вида (4):

$$2A + 2C + D = 1, \quad 2B + C + E = 1. \quad (2.6)$$

В идеальном закрытом НРИС выполняется и температурный ЛЗС вида (5):

$$Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta = 1. \quad (2.7)$$

В открытом НРИС выполняются соотношения вида (6)–(7):

$$\begin{aligned} 2B' + C' + E' &= \\ = q_0(2B_0 + C_0 + E_0) - q(2B + C + E), \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} 2A' + 2C' + D' &= \\ = q_0(2A_0 + 2C_0 + D_0) - q(2A + 2C + D), \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} Q_1A' + Q_2B' - Q_3C' + \theta' &= \\ = q_0(Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0) - \\ - q(Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Проинтегрируем эти уравнения и получим соответственно

$$\begin{aligned} q(2A + 2C + D) &= \\ = (2A_0 + 2C_0 + D_0)[q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)], \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} q(2B + C + E) &= (2B_0 + C_0 + E_0) \times \\ \times [q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)], \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} q(Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta) &= \\ = (Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0) \times \\ \times [q_0 + (q - q_0)\exp(-qt)]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Исключим время  $t$  из уравнений (2.11)–(2.13) и найдем концентрационный и температурный ЛЗС

$$\begin{aligned} (2A + 2C + D)(2B_0 + C_0 + E_0) &= \\ = (2B + C + E)(2A_0 + 2C_0 + D_0), \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} (2A + 2C + D)(Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0) &= \\ = (Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta)(2A_0 + 2C_0 + D_0). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Запишем эти ЛЗС в форме (12)–(13):

$$\begin{aligned} K(t) &\equiv (2A + 2C + D) / (2B + C + E) = \\ = (2A_0 + 2C_0 + D_0) / (2B_0 + C_0 + E_0), \end{aligned} \quad (2.16)$$

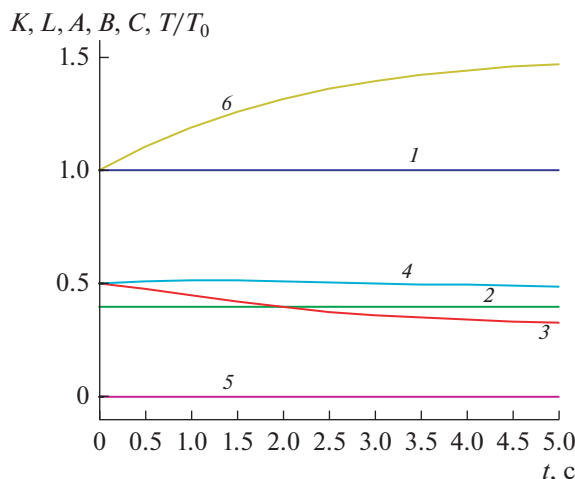
$$\begin{aligned} L(t) &\equiv (2A + 2C + D) / (Q_1A + Q_2B - Q_3C + \theta) = \\ = (2A_0 + 2C_0 + D_0) / (Q_1A_0 + Q_2B_0 - Q_3C_0 + \theta_0). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Эти ЛЗС при  $q_0 = 1$ ,  $q = 0.9$ ,  $A_0 = 0.5$ ,  $B_0 = 0.5$ ,  $C_0 = 0$ ,  $D_0 = 0$ ,  $E_0 = 0$ ,  $T_0 = 300$ ,  $T_x = T_0$ ,  $R = 8.314$ ,

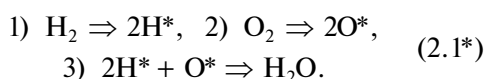
$Q_1^* = 10000$ ,  $Q_2^* = 10000$ ,  $Q_3^* = 10000$ ,  $E_1 = 10000$ ,  $E_{-1} = 20000$ ,  $E_2 = 10000$ ,  $E_{-2} = 20000$ ,  $E_3 = 10000$ ,  $E_{-3} = 20000$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0.03$  приведены на рис. 2.

Применим ЛЗС (2.16)–(2.17) и данные рис. 2 для решения обратной задачи. Определим в моменты времени, например,  $t = 0.5, 1.0$  и  $1.5$  с погрешностью  $\varepsilon = 0.1$  (10%) значения концентраций реагентов  $A = (0.50, 0.45$  и  $0.40)$ ,  $B = (0.50, 0.50$  и  $0.50)$ ,  $C = (0.00, 0.00$  и  $0.01)$ ,  $D = (0.10, 0.20$  и  $0.25)$ ,  $E = (0.00, 0.05$  и  $0.10)$  и температуру  $\theta = (1.10, 1.20$  и  $1.30)$ . Подставим эти значения в (2.16)–(2.17) и найдем расчетные значения концентрационного  $K_{\text{расч}} = (1.10, 1.0476, 0.9640)$  и температурного  $L_{\text{расч}} = (0.4151, 0.4000, 0.3863)$  ЛЗС. Поэлементно сравним их с теоретическими значениями  $K = (1.00, 1.00, 1.00)$  и  $L = (0.40, 0.40, 0.40)$  и получим  $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.10$ ,  $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.02$ . Следовательно, механизм (2.1) согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС (2.16)–(2.17) с ошибками 10 и 2% соответственно.

Рассмотрим для той же реакции  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  альтернативный необратимый механизм



**Рис. 2.** Концентрационный и температурный ЛЗС, зависимости концентраций реагентов и температуры от времени для реакции (2.1): 1 –  $K(t)$ , 2 –  $L(t)$ , 3 –  $A(t)$ , 4 –  $B(t)$ , 5 –  $C(t)$ , 6 –  $T(t)/T_0$ .



Динамика этой реакции описывается уравнениями (2.2)–(2.5) при  $r_{-1} = r_{-2} = r_{-3} = 0$ . Проинтегрируем эти уравнения численно и примем их решения за экспериментальные данные. “Измерим” в моменты времени  $t = 0.5, 1$  и  $1.5$  с погрешностью  $\varepsilon = 0.01$  (10%) концентрации  $A = (0.50, 0.45, 0.40)$ ,  $B = (0.50, 0.50, 0.50)$ ,  $C = (0.00, 0.00, 0.00)$ ,  $D = (0.10, 0.20, 0.25)$ ,  $E = (0.00, 0.05, 0.10)$  и температуру  $\theta = (1.10, 1.20, 1.30)$ . Подставим эти данные в (2.16)–(2.17) и найдем  $K_{\text{расч}} = (1.09, 1.04, 0.95)$  и  $L_{\text{расч}} = (0.41, 0.41, 0.39)$ . Поэлементно сравним их с теоретическими значениями  $K = (1.00, 1.00, 1.00)$  и  $L = (0.40, 0.40, 0.40)$  и получим  $|K - K_{\text{расч}}| \leq 0.09$  (9%),  $|L - L_{\text{расч}}| \leq 0.01$  (1%). Следовательно, механизм (2.1\*) лучше согласуется с концентрационным и температурным ЛЗС (2.16)–(2.17), чем механизм (2.1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведен метод определения новых типов линейных концентрационных и температурных законов сохранения химических реакций, которые можно наблюдать в открытом реакторе идеального смешения. Методы установления и исследования таких законов для открытых систем в литературе не описаны. Новизна предлагаемого в данной статье метода состоит в возможности получения точных аналитических выражений для линейных концентрационных и температурных законов сохранения химических реакций. Нахождение таких законов позволяет априори получать новую информацию о нестационарных характеристиках

изучаемого процесса, которая может быть проверена экспериментально. Найденные с помощью предложенного в работе метода законы сохранения зависят только от стехиометрических и тепловых, но не зависят от кинетических параметров реакции. Полученные результаты расширяют набор инвариантных и релаксационных характеристик реакций и могут быть использованы при решении обратных задач химической кинетики, связанных с идентификацией механизмов химических реакций.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за обсуждение работы.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

|            |                                                             |
|------------|-------------------------------------------------------------|
| $A_j$      | концентрации реагентов, мол. д.                             |
| $A_j^0$    | концентрации реагентов на входе реактора, мол. д.           |
| $a_{ij}$   | безразмерные стехиометрические коэффициенты прямых стадий   |
| $a_{-ij}$  | безразмерные стехиометрические коэффициенты обратных стадий |
| $C_m, C_k$ | безразмерные константы нормирования                         |
| $C_p$      | удельная теплоемкость реакционной смеси, Дж/(моль К)        |
| $E_i$      | энергии активации прямых стадий, Дж/моль                    |
| $E_{-i}$   | энергии активации обратных стадий, Дж/моль                  |
| $K_m$      | безразмерные концентрационные ЛЗС                           |
| $k_i$      | константы скоростей прямых стадий, 1/с                      |
| $k_{-i}$   | константы скоростей обратных стадий, 1/с                    |
| $k_{i0}$   | предэкспоненты констант скоростей прямых стадий, 1/с        |
| $k_{-i0}$  | предэкспоненты констант скоростей обратных стадий, 1/с      |
| $L_k$      | безразмерные температурные ЛЗС                              |
| $M$        | молекулярная масса, кг/моль                                 |
| $N$        | число независимых реагентов                                 |
| $n$        | число реагентов                                             |
| $P$        | ранг матрицы стехиометрических коэффициентов                |
| $Q_i$      | тепловые эффекты стадий, Дж/моль                            |
| $q$        | скорость потока реакционной смеси, 1/с                      |
| $R$        | газовая постоянная, Дж/(моль К)                             |
| $r_i$      | скорости прямых стадий, 1/с                                 |
| $r_{-i}$   | скорости обратных стадий, 1/с                               |
| $S$        | площадь поверхности теплообмена, м <sup>2</sup>             |

|                                            |                                                                              |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| $T$                                        | температура реакционной смеси, К                                             |
| $T_x$                                      | температура стенки реактора, К                                               |
| $t$                                        | время, с                                                                     |
| $V$                                        | объем реактора, м <sup>3</sup>                                               |
| $\alpha \equiv \beta \gamma SM / (\rho V)$ | комбинированный параметр, 1/с                                                |
| $\alpha_{mj}$                              | безразмерные константы, зависящие от стехиометрии стадий                     |
| $\beta$                                    | величина, равная $1/C_p$ , (моль К)/Дж                                       |
| $\beta_{kj}$                               | безразмерные константы, зависящие от температурных параметров стадий реакции |
| $\gamma$                                   | коэффициент теплопередачи через стенку реактора, Дж/(с м <sup>2</sup> К)     |
| $\varepsilon$                              | погрешность измерений                                                        |
| $\theta$                                   | безразмерная температура реакционной смеси                                   |
| $\theta_x$                                 | безразмерная температура стенки реактора                                     |
| $\rho$                                     | плотность реакционной смеси, кг/м <sup>3</sup>                               |

## ИНДЕКСЫ

|     |                             |
|-----|-----------------------------|
| 0   | начальное значение          |
| $i$ | номер стадии                |
| $j$ | номер реагента              |
| $k$ | номер температурного ЛЗС    |
| $m$ | номер концентрационного ЛЗС |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.: ГИТЛ, 1950.
2. Корзухин М.Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике // Журн. физ. хим. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845.
3. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975.
4. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
5. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. Линейные инварианты в формальной кинетике химических реакций // Журн. физ. хим. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
6. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Чувашский университет, 2007.
7. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967.
8. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Интеллект, 2008.
10. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011.
11. Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лантеева Т.В. Оптимизация технических систем. М.: КНОРУС, 2012.
12. Ziyatdinov N.N. Modeling and Optimization of Chemical-Technological Processes and Systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 5. P. 889. [Зиятдинов Н.Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 5. С. 546.]
13. Исмагилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики, Saarbrücken: Lambert Academic, 2013.
14. Aster R.C., Borchers B., Thurber C.H. Parameter estimation and inverse problems. N.Y.: Elsevier, 2013.
15. Pisarenko E.V., Pisarenko V.N. Analysis and simulation of the nonlinear kinetics of reacting chemical systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 2. P. 128. [Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Анализ и моделирование нелинейной кинетики химических реагирующих систем // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 2. С. 173.]
16. Shatalov M.Yu., Fedotov S.I., Shatalov Yu.M. New methods of determination of kinetic parameters of theoretical models from experimental data // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 3. P. 207. [Шаталов М.Ю., Федотов С.И., Шаталов Ю.М. Новый метод определения кинетических параметров теоретических моделей на основе экспериментальных данных // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 3. С. 260.]
17. Katsman E.A., Sokolova I.V., Temkin O.N. Solution of the reverse kinetic problem for oscillatory reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 2. P. 175. [Кацман Е.А., Соколова И.В., Темкин О.Н. Решение обратной кинетической задачи для колебательных реакций // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 2. С. 190.]
18. Shatalov M.Yu., Demidov A.S., Fedotov I.A. Estimating the parameters of chemical kinetics equations from the partial information about their solution // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 2. P. 148. [Шаталов М.Ю., Демидов А.С., Федотов И.А. Оценка параметров уравнений химической кинетики по частичной информации об их решении // Теор. осн. хим. технол. 2016. Т. 50. № 2. С. 153.]
19. Sahibgarieva M.V. Interval algorithm for the global search of uncertainty domains in simulating the kinetics of complex chemical reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 3. P. 389. [Сахибгареева М.В. Интервальный алгоритм глобального поиска областей неопределенности при моделировании кинетики сложных химических реакций // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 3. С. 302.]

УДК 542.61

## ЭКСТРАКЦИЯ Pt(IV) И Pd(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ 425

© 2021 г. Ю. А. Заходяева<sup>a</sup>, \*, И. В. Зиновьева<sup>a</sup>

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

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

Поступила в редакцию 23.11.2020 г.

После доработки 27.11.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Впервые предложена экологически безопасная экстракционная система на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия для экстракции Pt(IV) и Pd(II) из разбавленных солянокислых растворов. Проведено исследование влияния исходной концентрации металла, кислотности среды, температуры, концентрации HCl и содержания хлорида натрия в системе на межфазное распределение ионов платиновых металлов. Установлен механизм экстракции исследуемых ионов металлов. Показано, что предложенная экстракционная система потенциально может быть использована для разделения платины и палладия.

**Ключевые слова:** жидкостная экстракция, межфазное распределение, двухфазная водная система, платина, палладий, полипропиленгликоль 425, зеленая химия

**DOI:** 10.31857/S0040357121020159

### ВВЕДЕНИЕ

Стремительный технический прогресс, интенсивный маркетинг и реклама и, как следствие, увеличение потребительского спроса привели к образованию большого количества отходов электронного и электротехнического оборудования. К 2021 г. прогнозируется накопление более 50 млн тонн электронного оборудования и товаров, не пригодных для целевого использования, которое требует незамедлительных решений в вопросе их переработки [1]. В отходах электроники содержится разнообразный состав органических и неорганических соединений, содержание которых зависит от типа производителя и цели использования. К примеру, являясь незаменимым компонентом электронных устройств, печатные платы отличаются довольно широким элементным составом, причем содержание некоторых драгоценных и цветных металлов (например, Au, Pt, Pd, Cu и др.) в них может быть выше, чем в минеральных ресурсах [2].

Электронная промышленность использует значительное количество драгоценных, в том числе платиновых, металлов ввиду их высокой химической стабильности, электропроводности и коррозионной стойкости для изготовления контактных материалов, гальванических покрытий. При соответствующей переработке электронные отходы могут оказаться значимым вторичным сырьем таких элементов. Металлы платиновой группы выщелачивают из компонентов электронных устройств с использованием пероксида водорода, азотной, серной, соляной кислот и их смесей. Дальнейшее селективное извлечение ценных компонентов из

водных кислых растворов реализуется жидкостной экстракцией, мембранным разделением, хроматографией, осаждением и другими методами [3–5].

Современные методы жидкостной экстракции позволяют успешно решать вопросы гидрометаллургической переработки драгоценных металлов. Анализ литературных данных показал, что наибольший интерес представляет извлечение платины(IV) и ее отделение от родственных металлов [6]. Так как элементы платиновой группы способны образовывать комплексные соединения с разнообразными лигандами (аква-, гидроксо-, аквагидроксокомплексы и др. [4]) для их извлечения из водных растворов предложен широкий круг экстрагентов: Aliquat 336, Alamine 336, Lix 84I, Суапех 923, РС 88А, трибутилфосфат, три-*n*-октиламин, фосфиноксиды, сульфоксиды, бинарные экстрагенты и др. [7–12]. Суапех 301 позволяет проводить эффективное извлечение Pd(II) из хлоридных растворов в диапазоне концентраций HCl 0.5–9 моль/л вследствие прочного взаимодействия металла с экстрагентом, в то время как экстракция Pt(IV) протекает со степенью извлечения менее 10%, что позволяет достигать высокой степени разделения Pd(II) и Pt(IV). Однако недостатком использования фосфорсодержащих органических кислот в качестве экстрагентов является сложность процесса реэкстракции металлов из органической фазы.

В настоящее время активно развивается направление жидкостной экстракции без использования органических растворителей [13–16]. Экстракционные системы на основе водорастворимых поли-



меров позволяют обеспечивать экологическую безопасность в процессах выделения и разделения веществ [17–19]. Двухфазные водные системы хорошо изучены для задач выделения из водных растворов органических и неорганических соединений [20–22]. В ряде работ предложены технологические схемы выделения и разделения ионов металлов из растворов выщелачивания различных типов химических источников тока [23, 24].

Во многих работах предложен наиболее вероятный механизм экстракции исследуемых металлов (Fe(III), Ti(III), Au(III), Cr(IV) и др.) в полимерную фазу в двухфазных водных системах [25–28]. Металлы хорошо экстрагируются в полимерную фазу в виде анионных комплексов (напр., хлоридных, роданидных). Au(III), находясь в форме стабильного хлоридного комплекса  $[\text{AuCl}_4]^-$ , количественно экстрагируется в полимерную фазу в системе полиэтиленгликоль 1500 – сульфат аммония – вода в присутствии хлорид-ионов [28]. Известно, что в технологических растворах при высоких концентрациях  $\text{Cl}^-$  ( $>0.1$  моль/л) преобладают анионные неакватированные хлорокомплексы Pt(IV) и Pd(II). Поэтому двухфазные водные системы представляют собой потенциально перспективные экстракционные системы для извлечения платиновых металлов из водных сред.

Ранее межфазное распределение ионов платиновых металлов в двухфазных водных системах на основе полипропиленгликоля не изучалось. Таким образом, настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию экстракции Pt(IV) и Pd(II) из разбавленных солянокислых растворов с использованием системы полипропиленгликоль 425–хлорид натрия–вода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления двухфазной водной системы использовали полипропиленгликоль со средней молекулярной массой 425 г/моль (Acros Organics) и хлорид натрия квалификации “х. ч.”. В большинстве экспериментов использовали систему состава полипропиленгликоль 425 (30 мас. %)–хлорид натрия (8 мас. %)–вода за исключением экспериментов, в которых было исследовано влияние содержания хлорида натрия на эффективность экстракции платины(IV) и палладия(II).

Для изучения экстракции исследуемых металлов в качестве исходных водных растворов использовали соли комплексных кислот металлов состава  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  и  $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$  с концентрациями 0.005 и 0.0094 моль/л соответственно.

Экспериментальное исследование экстракционных равновесий проводили при температуре 25°C и атмосферном давлении в градуированных центрифужных пробирках с использованием термостатированного шейкера Enviro-Genie (Scientific Industries, Inc.) при скорости вращения

45 об./мин. Время контакта фаз, необходимое для установления экстракционного равновесия, определено предварительно и составило 30 мин. Образцы центрифугировали при 2500 об./мин в течение 10 мин до полного расслоения фаз. Определяли объемы полимерной и солевой фаз, значение pH солевой фазы и концентрацию ионов металла.

Количественное определение ионов металлов в исходном растворе и равновесных фазах после экстракции осуществляли спектрофотометрическим методом по известным методикам [29], основанным на комплексообразовании в видимой области спектра при длинах волн 403 и 407 нм для платины(IV) и палладия(II) соответственно относительно воды в стеклянных кюветах с длиной оптического пути 10 мм; измерение оптической плотности проводили на приборе ПЭ-5400УФ (ООО “Экротех”).

Спектры поглощения в области длин волн от 190 до 1000 нм записывали на приборе Cary-60 (Agilent Tech.) в кварцевой кювете толщиной 1 мм относительно воды.

Кислотность среды создавали с использованием серной кислоты и гидроксида натрия и контролировали pH-метром Starter 5000 (OHAUS) с комбинированным электродом, калиброванным по буферам, имеющим значения pH 1.68, 4.01, 7.00, 10.01 (при 25°C).

Все представленные эксперименты проводились не менее трех раз и обработаны методом математической статистики.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве альтернативной экологически безопасной экстракционной системы для извлечения Pt(IV) и Pd(II) из разбавленных водных растворов нами была предложена экстракционная система на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия. В солянокислых растворах в зависимости от концентрации хлорид-ионов, протона и металла могут образовываться комплексы различного состава [30]. Для оценки влияния исходной концентрации платиновых металлов на коэффициент распределения была построена изотерма экстракции для платины(IV) и палладия(II) в диапазоне концентраций от  $1 \times 10^{-4}$  до  $1 \times 10^{-3}$  моль/л (рис. 1). На рис. 1 в случае экстракции Pt(IV) наблюдается зависимость экспоненциального характера, где коэффициент распределения платины с увеличением исходной концентрации увеличивается с 0.49 до 1.34. Такая форма кривой указывает на возможность эффективного разделения Pt(IV) и Pd(II) в области высоких концентраций в предложенной системе. Межфазное распределение палладия в исследуемой двухфазной водной системе сопровождается постоянством коэффициента распределения во всем диапазоне концентраций металла ( $D \approx 0.24$ ), что видно исходя из линейной зависимости изотермы экстракции.

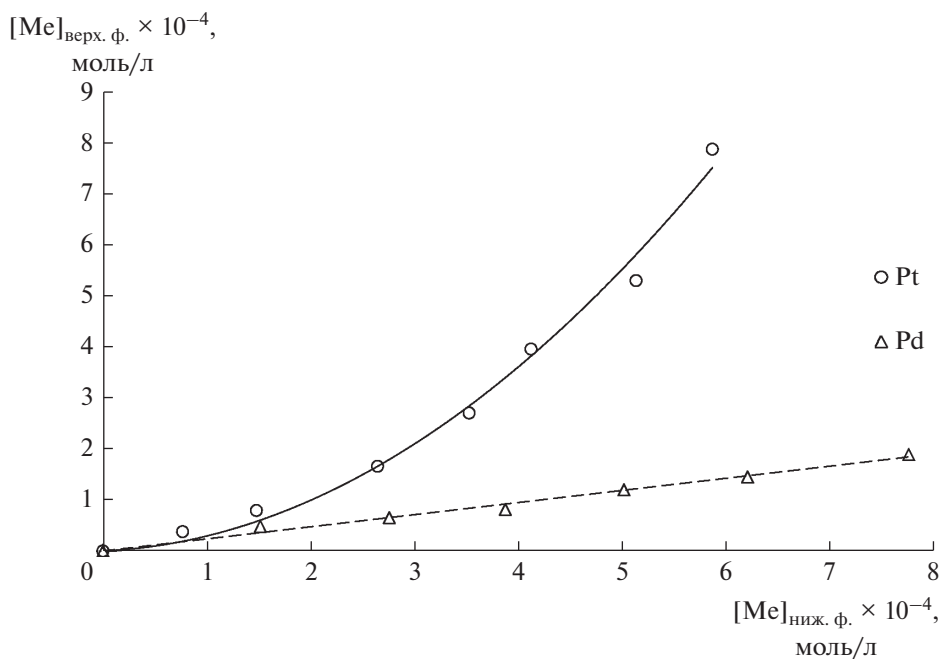


Рис. 1. Изотермы экстракции Pt(IV) и Pd(II) в системе ППГ 425 (30 мас. %)–NaCl (8 мас. %)–H<sub>2</sub>O: [Me]<sub>исх</sub> = 1 × 10<sup>−4</sup> моль/л.

Электронные спектры поглощения равновесных фаз после экстракции металлов могут дать понимание о механизме экстракции Pt(IV) и Pd(II) в предложенной экстракционной системе. Исходя из полученных спектров поглощения (рис. 2а), платина(IV) и палладий(II) в солевой и полимерной фазе находятся в виде анионных хлорокомплексов [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2−</sup> и [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2−</sup>, что подтверждается наличием максимумов поглощения при 262 нм для платины; 223 и 281 нм для палладия [31].

На рис. 2б представлены спектры поглощения платины и палладия в видимой области, на которых широкие полосы, соответствующие *d–d*-переходам, подтверждают нахождение платиновых металлов также в форме анионных хлорокомплексов.

Кислотность среды имеет определяющее влияние на экстракцию ионов платиновых металлов. Изучено влияние значений pH солевой фазы на экстракцию Pt(IV) и Pd(II) в исследуемой системе в диапазоне от 0 до 5. Как видно, с уменьшением значений pH в системе достигается повышение эффективности экстракции исследуемых ионов металлов. Введение дополнительного протона приводит к повышению протонирования полимера, что способствует экстракции анионных комплексов Pt(IV) и Pd(II).

Экстракция ионов благородных металлов, присутствующих в водных растворах в виде анионных, нейтральных или катионных комплексов, может характеризоваться образованием координационно-сolvатированных соединений разной степени прочности. К примеру, возможна сольватация протонов минеральных кислот сульфоксидами и по-

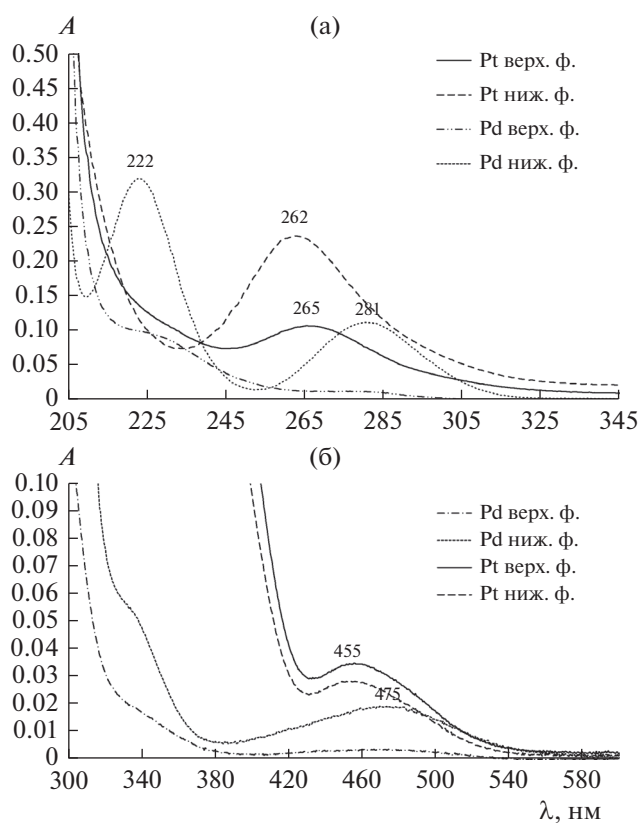
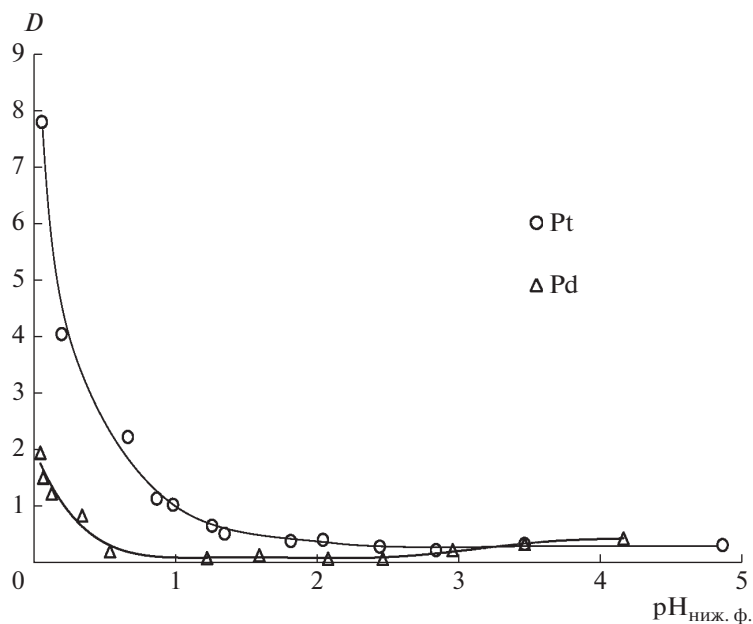
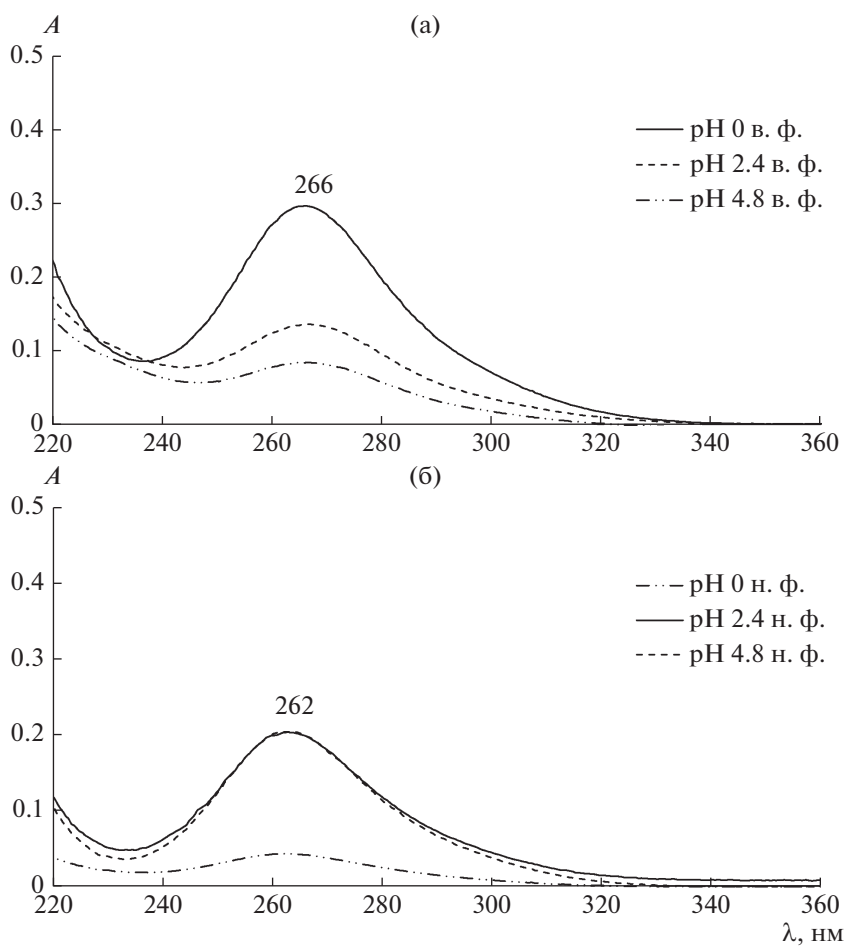


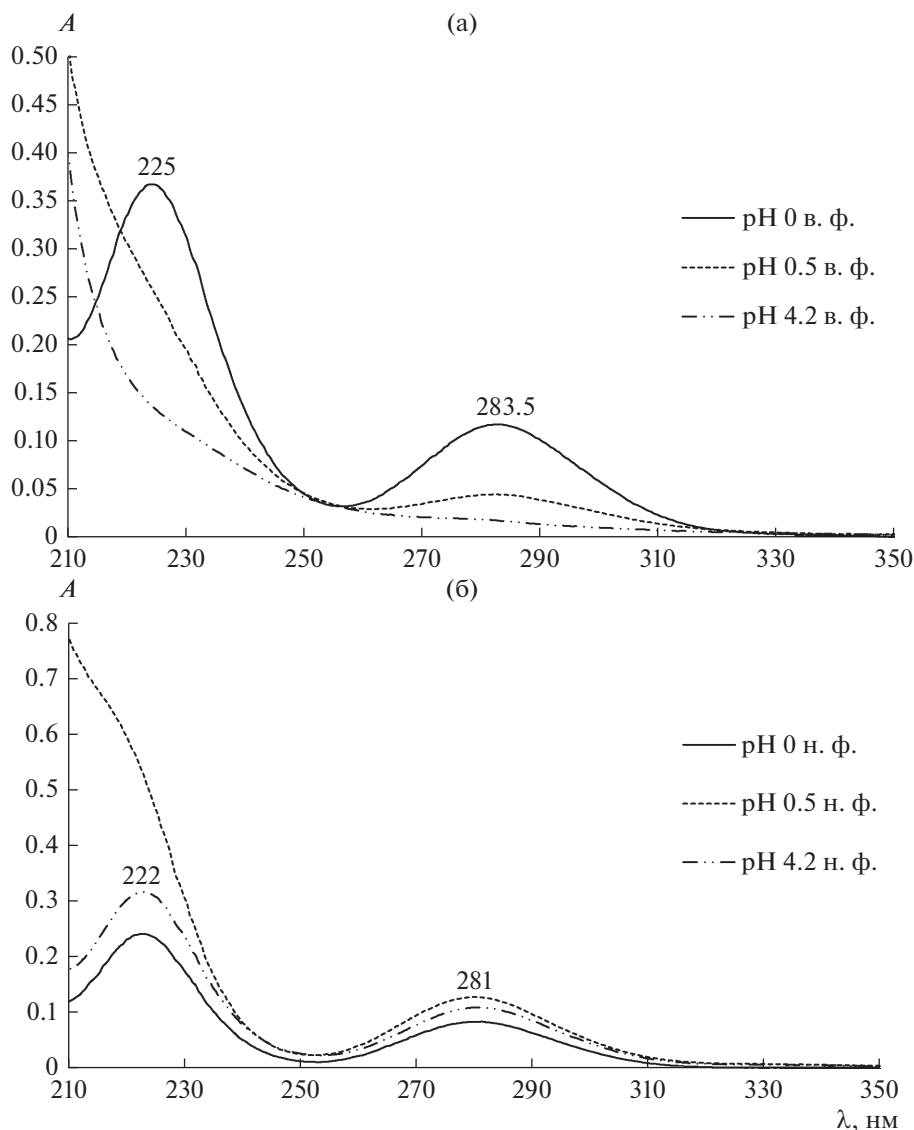
Рис. 2. Электронные спектры поглощения полимерной и солевой фаз после экстракции Pt(IV) и Pd(II) в системе ППГ 425 (30 мас. %)–NaCl (8 мас. %)–H<sub>2</sub>O: (а) – [Me]<sub>исх</sub> = 1 × 10<sup>−4</sup>; (б) – [Me]<sub>исх</sub> = 1 × 10<sup>−3</sup> моль/л.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента распределения Pt(IV) и Pd(II) от равновесных значений pH солевой фазы в системе ППГ 425 (30 мас. %)—NaCl (8 мас. %)—H<sub>2</sub>O в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: [Me]<sub>исх</sub> = 1 × 10<sup>-4</sup> моль/л.



**Рис. 4.** Электронные спектры поглощения полимерной (а) и солевой (б) фаз после экстракции Pt(IV) в системе ППГ 425 (30 мас. %)—NaCl (8 мас. %)—H<sub>2</sub>O с разными значениями pH.

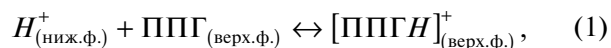


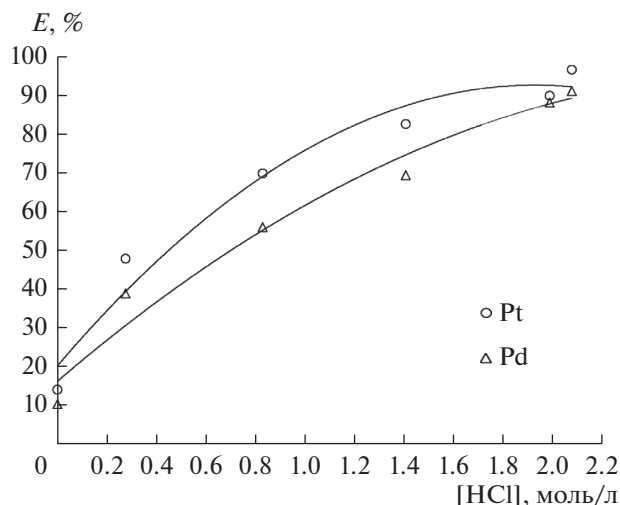
**Рис. 5.** Электронные спектры поглощения полимерной (а) и солевой (б) фаз после экстракции Pd(II) в системе ППГ 425 (30 мас. %)—NaCl (8 мас. %)—H<sub>2</sub>O с разными значениями pH.

следующее электростатическое взаимодействие сульфоксикатиона с анионными комплексами металла [32]. Диаграммы Пурбе для систем Pd—Cl—H<sub>2</sub>O и Pt—Cl—H<sub>2</sub>O показывают, что при стандартных окислительно-восстановительных потенциалах термодинамически устойчивыми комплексами исследуемых ионов металлов являются анионные формы  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в широком диапазоне pH [4]. Для установления механизма экстракции исследуемых металлов в системе ППГ 425—NaCl—H<sub>2</sub>O фотометрическим методом были определены составы экстрагируемых форм платины и палладия. На рис. 4 и 5 представлены электронные спектры поглощения Pt(IV) и Pd(II) в равновесных полимерной и солевой фазах при различных значениях pH в диапазоне от 0 до 5. Из полученных спектральных данных видно, что при

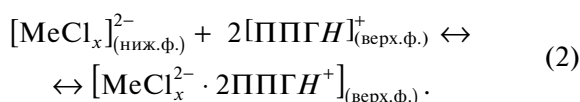
pH < 5 в обеих фазах платиновые металлы преимущественно существуют в форме анионных хлорокомплексов гексахлороплатинат- и тетрахлоропалладат-ионов. К тому же при уменьшении значений pH равновесной солевой фазы наблюдается значительное увеличение доли данных комплексов в полимерной фазе.

На основании полученных данных предложен механизм экстракции платиновых металлов в исследуемой двухфазной водной системе. Распределение хлорокомплексных кислот платиновых металлов в системе ППГ 425—NaCl—H<sub>2</sub>O может быть представлено следующими уравнениями:





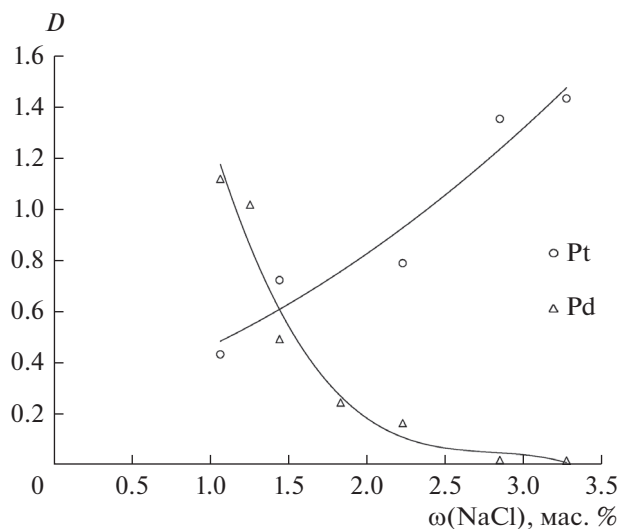
**Рис. 6.** Зависимость степени извлечения Pt(IV) и Pd(II) от содержания соляной кислоты в системе ППГ 425 (30 мас. %)—NaCl (8 мас. %)—H<sub>2</sub>O: [Me]<sub>исх</sub> = 1 × 10<sup>-4</sup> моль/л.



Схожий механизм экстракции ионов Cr(IV) и Fe(III) в двухфазных водных системах был установлен в ранее опубликованных работах [25, 26].

В гидрометаллургических процессах металлы платиновой группы содержатся в солянокислых растворах выщелачивания, где содержание HCl может варьироваться в зависимости от условий процесса. К тому же концентрация ионов Cl<sup>-</sup> является определяющим фактором в образовании преобладающих форм хлорокомплексов платины в растворе [33]. На рис. 6 представлена зависимость степени извлечения платины(IV) и палладия(II) от исходной концентрации HCl в диапазоне от 0 до 2 моль/л в системе ППГ 425—NaCl—H<sub>2</sub>O, дальнейшее увеличение концентрации кислоты в двухфазной водной системе приводит к ее гомогенизации. Из рис. 6 видно, что увеличение содержания HCl приводит к возрастанию степени извлечения ионов платины и палладия. Максимальный коэффициент распределения достигается при концентрации HCl ~2 моль/л. Похожий эффект наблюдался в работе [34] по извлечению исследуемых металлов, где в качестве экстрагента выступал Суанех 921.

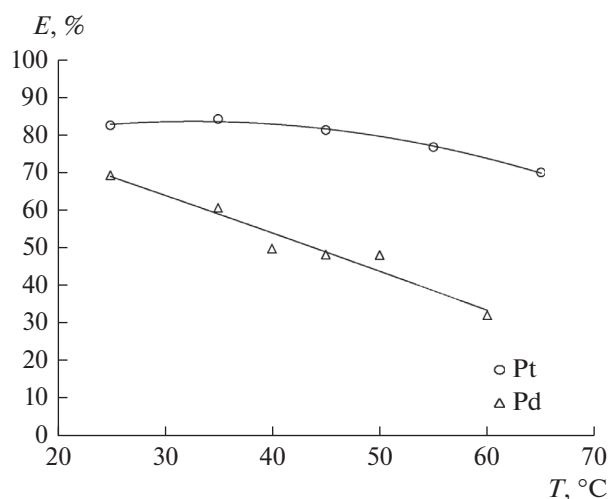
Изучено влияние исходной концентрации хлорида натрия в системе ППГ 425 (30 мас. %)—NaCl—H<sub>2</sub>O на межфазное распределение исследуемых металлов. На рис. 7 представлены зависимости количественных характеристик экстракции платины и палладия от содержания NaCl в системе в диапазоне от 6 до 17 мас. %. Из полученных данных видно, что с увеличением содержа-



**Рис. 7.** Зависимость коэффициента распределения Pt(IV) и Pd(II) от содержания хлорида натрия в системе ППГ 425 (30 мас. %)—NaCl—H<sub>2</sub>O: [Me]<sub>исх</sub> = 1 × 10<sup>-4</sup> моль/л.

ния NaCl в двухфазной водной системе происходит снижение эффективности экстракции Pd(II) практически до 0, а в случае Pt(IV) наблюдается обратное поведение. Наиболее устойчивой формой Pd в хлоридных растворах является [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, однако при низких концентрациях Cl<sup>-</sup> могут образовываться также комплексы состава [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>]<sup>2-n</sup>.

Коэффициент разделения Pt(IV) и Pd(II) в системе состава ППГ 425 (30 мас. %)—NaCl (17 мас. %)—H<sub>2</sub>O равен 71.5. Такая экстракционная система потенциально может использоваться для задач разделения платины(IV) и палладия(II).



**Рис. 8.** Зависимость степени извлечения Pt(IV) и Pd(II) от температуры в системе ППГ 425 (30 мас. %)—NaCl (8 мас. %)—H<sub>2</sub>O: [HCl] = 1.4 моль/л; [Me]<sub>исх</sub> = 1 × 10<sup>-4</sup> моль/л.

В ходе исследования были получены экспериментальные зависимости степени извлечения Pt(IV) и Pd(II) от температуры в диапазоне от 25 до 65°C (рис. 8). Как видно из рисунка, обе кривые имеют тенденцию к снижению степени извлечения при повышении температуры. Это говорит о том, что процесс экстракции металлов в системе ППГ 425–NaCl–H<sub>2</sub>O является экзотермическим. Высокая эффективность экстракции при нормальных условиях показывает преимущество предложенного метода извлечения платины(IV) и палладия(II) из солянокислых растворов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований изучено межфазное распределение Pt(IV) и Pd(II) в экологически безопасной экстракционной системе полипропиленгликоль 425–хлорид натрия–вода. Рассмотрено влияние параметров системы и условий проведения процесса на экстракцию исследуемых металлов. Установлен механизм извлечения Pt(IV) и Pd(II). Предложенная экстракционная система потенциально может быть использована для селективного извлечения Pt(IV) и Pd(II) из разбавленных солянокислых растворов без применения дополнительных реагентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24170.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang Y.-F., Pan M.-W., Lo S.-L. Hydrometallurgical metal recovery from waste printed circuit boards pretreated by microwave pyrolysis // *Resour., Conserv. Recycl.* 2020. V. 163. Article 105090.
- Li H., Eksteen J., Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review // *Resour., Conserv. Recycl.* 2018. V. 139. P. 122.
- Islam A., Ahmed T., Awual M. R., Rahman A., Sultana M., Aziz A.A., Monir M.U., Teo S.H., Hasan, M. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste-A review // *J. Cleaner Prod.* 2019. V. 244. Article 118815.
- Lee J., Kurniawan, Hong H.-J., Chung K.W., Kim S. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 246. Article 116896.
- Resina M., Fontàs C., Palet C., Muñoz M. Selective transport of platinum(IV) and palladium(II) through hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 // *Desalination.* 2006. V. 200. № 1–3. P. 100.
- Sun P.P., Lee M.S. Separation of Pt(IV) and Pd(II) from the loaded Alamine 336 by stripping // *Hydrometallurgy.* 2011. V. 109. № 1–2. P. 181.
- Aly M.I., Masry B.A., Daoud J.A. Liquid-liquid extraction of platinum (IV) from acidic nitrate medium using a commercial trialkylphosphine oxide in kerosene // *Sep. Sci. Technol.* 2020. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1838542>
- Elizalde M., Menoyo B., Ocio A., Rúa M. del S. Palladium(II) extraction from nitric acid solutions by LIX 34 // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. V. 89. № 6. P. 884.
- Jha M.K., Gupta D., Lee J., Kumar V., Jeong J. Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review // *Hydrometallurgy.* 2014. V. 142. P. 60.
- Nguyen T.H., Sonu C.H., Lee M.S. Separation of platinum(IV) and palladium(II) from concentrated hydrochloric acid solutions by mixtures of amines with neutral extractants // *J. Ind. Eng. Chem. (Amsterdam, Neth.)* 2015. V. 32. P. 238.
- Belova V.V., Khol'kin A.I., Zhidkova T.I. Extraction of platinum-group metals from chloride solutions by salts of quaternary ammonium bases and binary extractants // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2007. V. 41. P. 743.
- Voshkin A.A., Belova V.V., Zhilov V.I., Zhidkova T.I., Brenno Yu.Yu., Khol'kin A.I. Extraction of metal salts with trioctylmethylammonium di(2-ethylhexyl) dithiophosphate // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 49. № 8. P. 1278.
- Rodrigues G.D., da Silva M.do C.H., da Silva L.H.M., Paggioli F.J., Minim L.A., Reis Coimbra J.S. dos. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent // *Sep. Purif. Technol.* 2008. V. 62. № 3. P. 687.
- Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *Molecules.* 2019. V. 24. № 22. P. 4078.
- Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500 // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. № 7. P. 1344.
- Da Silveira Leite D., Luis Gutierrez Carvalho P., Ramos Almeida M., Rodrigues de Lemos L., Barbosa Mageste A., Dias Rodrigues G. Extraction of yttrium from fluorescent lamps employing multivariate optimization in aqueous two-phase systems // *Sep. Purif. Technol.* V. 242. Article 116791.
- 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.
- 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.
- Rodrigues Barreto C.L., de Sousa Castro S., Cardozo de Souza Júnior E., Veloso C.M., Alcântara Veríssimo L.A., Sampaio V.S., Gandolfi O.R.R., da Costa Ilheu Fontan R., Neves I.C.O., Ferreira Bonomo R.C. Liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling for aqueous two-phase system PEG 1500 + sodium sulfate + water at different temperatures // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. V. 64. № 2. P. 810.

20. 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. № 6. P. 871.
21. Fedorova M.I., Levina A.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Interphase Distribution of V(IV) in the Polyethylene Glycol 1500–Sodium Nitrate–Water System // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. №4. P. 604.
22. 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.
23. De Oliveira W.C.M., Rodrigues G.D., Mageste A.B., de Lemos L.R. Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems // Chem. Eng. J. 2017. V. 322. P. 346.
24. Zakhodyaeva Y.A., Izyumova K.V., Solov'eva M.S., Voshkin A.A. Extraction separation of the components of leach liquors of batteries // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 5. P. 883.
25. Xie K., Huang K., Yang L., Yu P., Liu H. Three-liquid-phase extraction: a new approach for simultaneous enrichment and separation of Cr(III) and Cr(VI) // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 22. P. 12767.
26. Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Extraction of iron(III) chloride complexes using the polypropylene glycol 425–NaCl–H<sub>2</sub>O System // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. P. 735.
27. Huang Y., Chen D., Kong L., Su M., Chen Y. Aqueous two-phase (polyethylene glycol(400) + ammonia sulfate) system for thallium extraction: Process optimization, structural characterization, and mechanism exploration // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 235. Article 115740.
28. Bulgariu L., Bulgariu D. Extraction of gold(III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system // Sep. Purif. Technol. 2011. V. 80. № 3. P. 620.
29. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
30. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы / Под ред. Алимарина И.П. М.: Наука, 1972.
31. Le Roux C.J., Kriek R.J. A detailed spectrophotometric investigation of the complexation of palladium(II) with chloride and bromide // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 447.
32. Чекушин В.С., Борбат В.Ф. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами. М.: Наука, 1984.
33. Nikoloski A.N., Ang K.-L. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2013. V. 35. № 6. P. 369.
34. Mhaske A.A., Dhadke P.M. Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene—a possible application to recovery from spent catalysts // Hydrometallurgy. 2001. V. 61. № 2. P. 143.

УДК 544.344.3

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СПИРТ–ЭФИР С ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА ПРИ 293.15 И 313.15 К

© 2021 г. А. А. Самаров<sup>а</sup>, \*, М. А. Тойкка<sup>а</sup>, А. М. Тойкка<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: artemy.samarov@spbu.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Проведено исследование фазового равновесия жидкость–жидкость в системах этанол–*n*-пропил-ацетат и *n*-пропанол–этилацетат с глубокими эвтектическими растворителями (DES) при температурах 293.15 и 313.15 К и атмосферном давлении. Были изучены DES хлорид холина–глицерин и хлорид холина–мочевина в мольном соотношении 1 : 2. Проведена проверка экспериментальных данных на внутреннюю согласованность с помощью уравнения Отмера–Тобиаса. На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты распределения и значения селективности. Установлено влияние спирта и эфира на положение области фазового равновесия. Для корреляции экспериментальных данных о равновесия жидкость–жидкость была применена модель локального состава NRTL.

**Ключевые слова:** равновесие жидкость–жидкость, глубокие эвтектические растворители, хлорид холина, NRTL

**DOI:** 10.31857/S004035712102010X

### ВВЕДЕНИЕ

Защита окружающей среды от промышленных загрязнений является актуальной проблемой для многих отраслей промышленности. Поэтому в настоящее время внимание ученых направлено на разработку и модификацию экологически чистых соединений, способных растворять многие вещества, в том числе, отходы промышленных предприятий [1, 2]. Несмотря на то, что вода является одним из самых безопасных “зеленых” растворителей, она не подходит для экстракции различных устойчивых соединений. Именно глубокие эвтектические растворители (DES) привлекли внимание исследователей, так как они являются экологически безопасной альтернативной традиционным летучим органическим растворителям [3]. Традиционно DES представляют собой смесь, находящуюся в жидком состоянии при комнатной температуре и состоящей из донора и акцептора водородной связи [4]. Большинство DES являются биоразлагаемыми, биосовместимыми и нетоксичными [5, 6]. Они обладают низким давлением пара, в широком температурном диапазоне сохраняют жидкое состояние, а также имеют низкую воспламеняемость и высокую сольватационную способность [7, 8]. По своим физическим

свойствам DES схожи с ионными жидкостями, но их стоимость гораздо ниже и их проще синтезировать [5, 9, 10].

Сегодня DES находят самое разнообразное применение в различных областях промышленности. DES могут быть подходящими растворителями для разнообразных биокаталитических реакций [11]. В работе [12] приводится краткий обзор использования DES в различных химических процессах. Они выступают в качестве пластификаторов полимерных мембран [13–15]. Но основной областью исследований по-прежнему остаются экстракция и фазовое равновесие [16, 17].

Сложные эфиры являются важными продуктами и промежуточными соединениями в современной химической промышленности. Их обычно получают путем реакции этерификации, которая ограничена условиями термодинамического равновесия, в результате получается смесь исходных реагентов и продуктов, включающих сложный эфир. Ректификационный метод не позволяет эффективно разделить эти смеси, так как в большинстве из них присутствует азеотроп, поэтому необходимы специальные способы (экстрактивная ректификация, экстракция) выделения целевых продуктов. Это в свою очередь невозмож-



Таблица 1. Чистота реактивов

| CAS номер | Вещество      | Чистота, мас. д. <sup>а</sup> | Метод очистки | Метод анализа    |
|-----------|---------------|-------------------------------|---------------|------------------|
| 64-17-5   | Этанол        | 0.990                         | Осушка        | ГХ <sup>б</sup>  |
| 71-23-8   | Пропанол-1    | 0.990                         | Нет           | ГХ <sup>б</sup>  |
| 141-78-6  | Этилацетат    | 0.980                         | Нет           | ГХ <sup>б</sup>  |
| 109-60-4  | Пропилацетат  | 0.980                         | Нет           | ГХ <sup>б</sup>  |
| 56-81-5   | Глицерин      | 0.990                         | Нет           | ГХ <sup>б</sup>  |
| 57-13-6   | Мочевина      | 0.980                         | Нет           | ГХ <sup>б</sup>  |
| 67-48-1   | Хлорид холина | 0.980                         | Осушка        | ТГА <sup>в</sup> |

<sup>а</sup> Стандартная неопределенность концентрации 0.002 мас. д.

<sup>б</sup> Газовая хроматография.

<sup>в</sup> Термогравиметрический анализ.

но без полной термодинамической картины поведения фазового равновесия. В одной из недавних работ проведен обзор и анализ закономерностей формирования структур фазовых диаграмм со сложным физико-химическим поведением [18].

Настоящая работа является продолжением серии исследований, посвященных изучению фазового равновесия жидкость–жидкость и экстракционных свойств глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина [19–23] в системах спирт–сложный эфир. Целью данной работы является анализ фазовых диаграмм и оценка влияния спирта и эфира на область нерастворимости, а также определение эффективности экстракции спиртов изучаемыми DES.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** *n*-пропанол, этилацетат, пропилацетат, глицерин и мочевина (Вектон, Россия) использовали без дополнительной очистки. Этиловый спирт (0.96 мас. д., Вектон, Россия) осушали с помощью молекулярных сит. Была использована дважды дистиллированная вода. Чистота указанных выше реактивов оценена методом газовой хроматографии (ГХ). Хлорид холина (>0.98 мас. д., ArpliChem, Германия) осушали под вакуумом, оценка чистоты проводилась с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter (Германия) с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aeolus (Германия). Методы очистки и степень чистоты реактивов представлены в табл. 1.

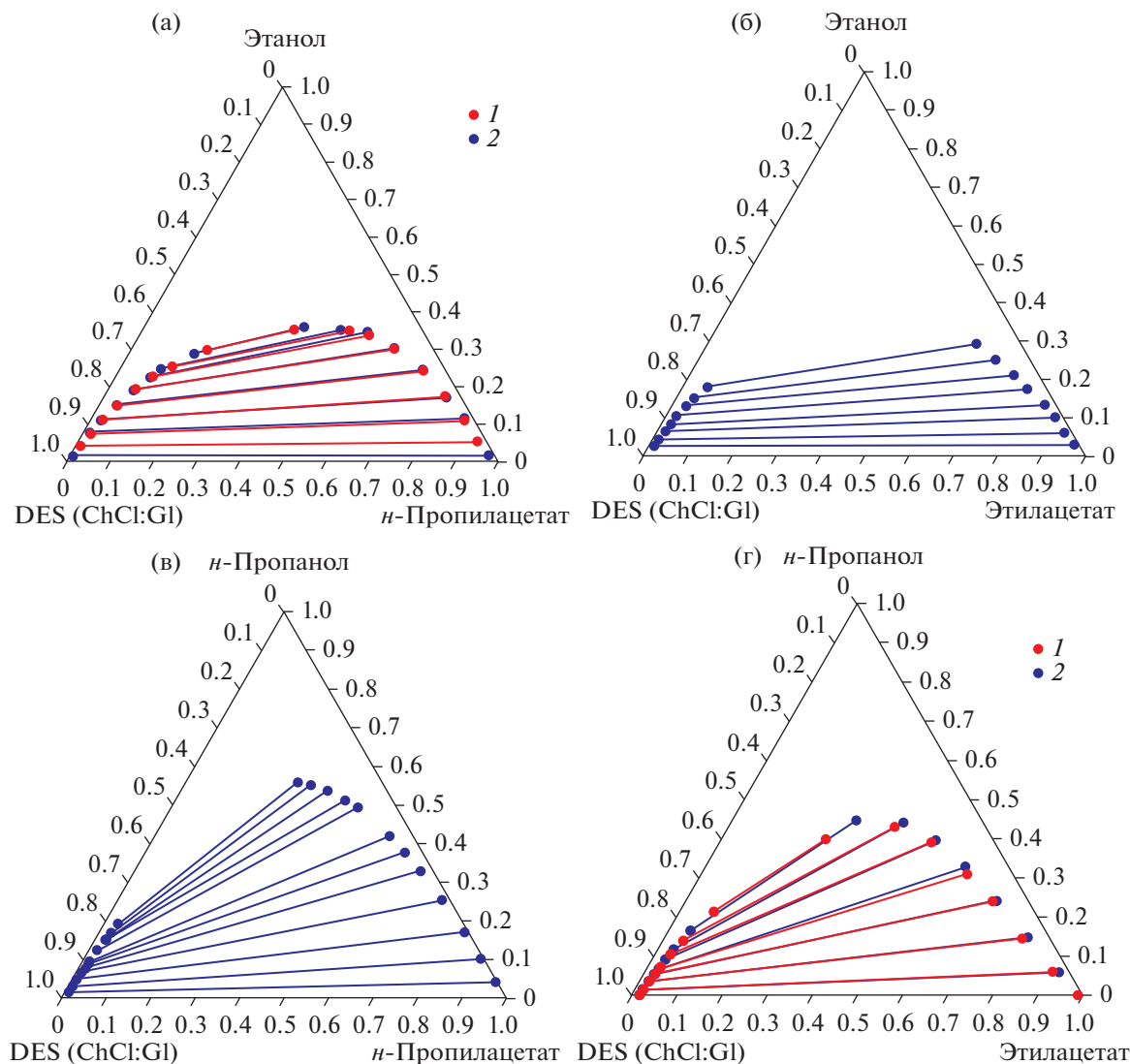
**Подготовка DES.** Хлорид холина подвергался сушке в вакууме (1 Па) при нагревании до 363.15 К в течение 5 ч. Затем хлорид холина и глицерин/мочевину помещали в виалы объемом 10 мл в молярном соотношении 1 : 2 [10]. Исходные составы были приготовлены гравиметрическим методом с помощью аналитических весов Shinko VIBRA

HT-120CE (с точностью до 0.001 г, Япония). Далее виалы помещали в ультразвуковую ванну при температуре 313.15 К на 3 ч. В результате были получены бесцветные прозрачные жидкости DES (ChCl:Gl) и DES (ChCl:Ur). Содержание воды после приготовления DES измеряли титриметрическим методом по Карлу Фишеру. Было установлено, что все образцы DES содержат менее 0.1 мас. д. воды.

**Исследование фазового равновесия.** В виалы с подготовленными DES помещали определенное количество спирта и эфира. Смеси термостатировали в жидкостном термостате (LOIP LT-117 с точностью 0.1 К, Россия) при заданной температуре и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 3–4 ч. Затем эти смеси выдерживали в течение 12 ч, чтобы обеспечить полное разделение фаз. После установления фазового равновесия образцы каждой из фаз отбирали отдельно и анализировали методом ГХ. Использовали газовый хроматограф “Кристалл 5000.2” (Россия) с детектором по теплопроводности (ДТП) и насадочной колонкой Porapak R (диаметр 3 мм, длина 1 м). В качестве газоносителя использовали гелий марки “А” со скоростью 30 мл/мин. Рабочая температура колонки, испарителя и ДТП составила 483.15, 503.15 и 513.15 К соответственно. Количественный анализ проводили с использованием метода внутреннего стандарта. Стандартная неопределенность хроматографического анализа составила 0.005 мас. д. Анализ каждой из фаз проводили не менее 4 раз.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами было установлено, что DES, образованные хлоридом холина и глицерином/мочевинной, сохраняют начальное соотношение исходных компонентов во всей области составов в обогащенной DES фазе [24]. Поэтому в данной работе DES рассматривается как псевдокомпонент, и для удоб-



**Рис. 1.** Ноды равновесия жидкость–жидкость в псевдотерциальных системах с участием DES (ChCl:Gl): (а) – этанол–*n*-пропилацетат–DES (1 – 293.15 К, 2 – 313.15 К), (б) – этанол–этилацетат–DES (293.15 К) [16], (в) – *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (293.15 К) [16], (г) – *n*-пропанол–этилацетат–DES (1 – 293.15, 2 – 313.15 К).

ства равновесные составы смесей представлены в концентрационных равносторонних треугольниках. В этом случае две из вершин треугольника отвечают чистым спирту и эфиру, а одна из вершин – смеси двух компонентов, образующих DES. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе этанол–*n*-пропилацетат–DES при температурах 293.15 и 313.15 К представлены в табл. 2 и на рис. 2. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе *n*-пропанол–этилацетат–DES при температурах 293.15 и 313.15 К приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Была проведена проверка экспериментальных данных о фазовом равновесии на внутреннюю со-

гласованность с использованием модели Отмера–Тобиаса [15].

$$\log \left( \frac{1 - w_2^I}{w_2^I} \right) = a + b \log \left( \frac{1 - w_3^{II}}{w_3^{II}} \right), \quad (1)$$

где  $w_2^I$  – массовая доля эфира в органической фазе,  $w_3^{II}$  – массовая доля DES в фазе DES,  $a$  и  $b$  – настраиваемые параметры. Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 3 и в табл. 4.

Коэффициент корреляции выше 0.9 указывает на высокую согласованность полученных экспериментальных данных (табл. 4).

Помимо информации о фазовом равновесии, полученной в данной работе, на рис. 2, 3 приведе-

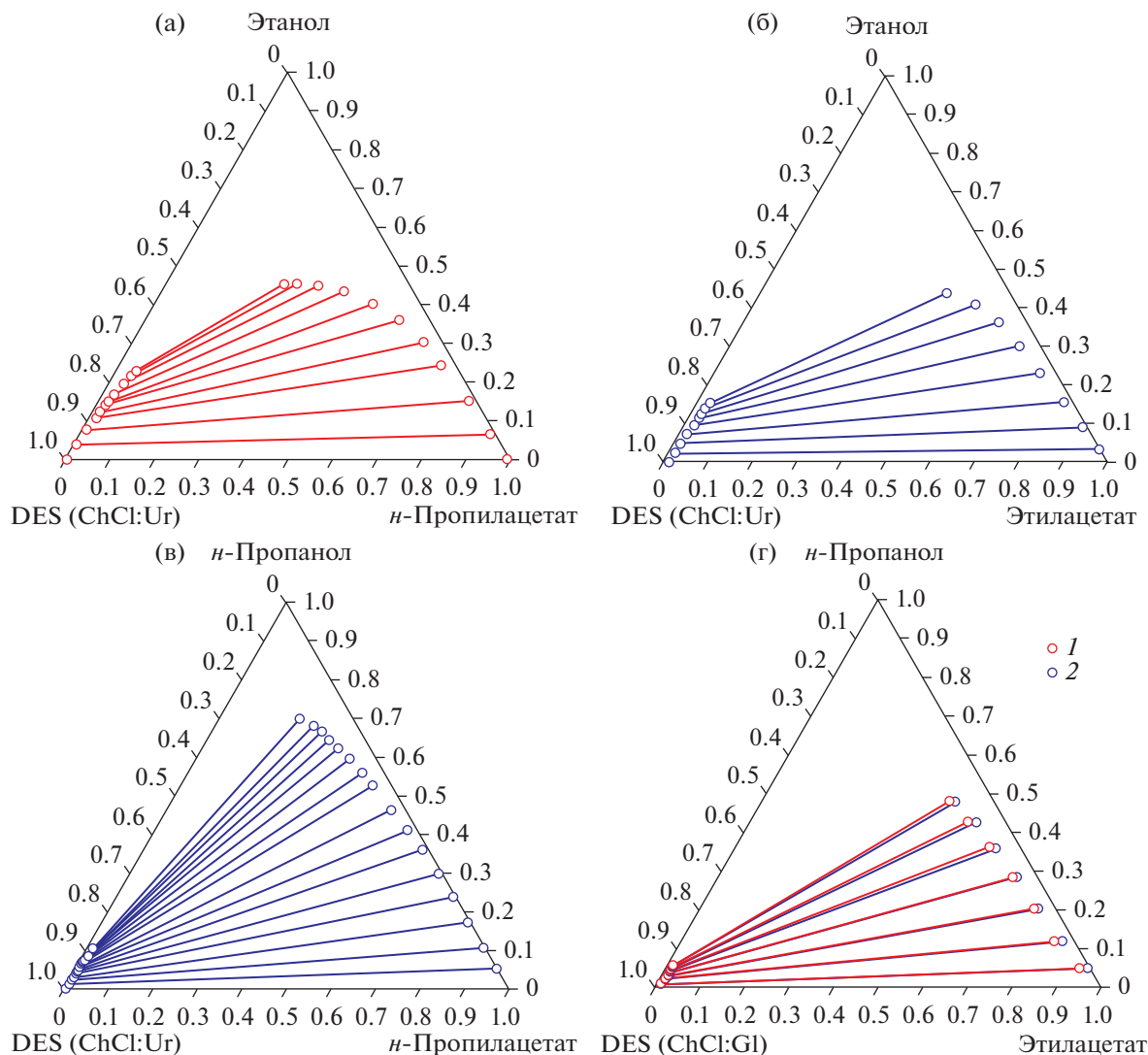
**Таблица 2.** Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе этанол (1)–*n*-пропилацетат (2)–DES (3) при 293.15 и 313 K<sup>а</sup> и атмосферном давлении<sup>б</sup> ( $w_i$  – массовые доли<sup>в</sup>)

| Органическая фаза       |       | Фаза DES |       | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $S$  |
|-------------------------|-------|----------|-------|-----------|-----------|------|
| $w_1$                   | $w_2$ | $w_1$    | $w_2$ |           |           |      |
| DES (ChCl:Gl), 293.15 K |       |          |       |           |           |      |
| 0.000                   | 1.000 | 0.000    | 0.006 | 1.391     | 0.008     |      |
| 0.019                   | 0.967 | 0.016    | 0.009 | 0.847     | 0.010     | 86.3 |
| 0.120                   | 0.870 | 0.079    | 0.016 | 0.657     | 0.019     | 35.5 |
| 0.173                   | 0.791 | 0.112    | 0.024 | 0.646     | 0.031     | 21.0 |
| 0.246                   | 0.700 | 0.151    | 0.041 | 0.615     | 0.058     | 10.5 |
| 0.306                   | 0.606 | 0.192    | 0.058 | 0.627     | 0.096     | 6.5  |
| 0.347                   | 0.523 | 0.226    | 0.080 | 0.652     | 0.154     | 4.2  |
| 0.354                   | 0.458 | 0.249    | 0.095 | 0.704     | 0.208     | 3.4  |
| 0.360                   | 0.371 | 0.289    | 0.153 | 0.802     | 0.412     | 1.9  |
| DES (ChCl:Gl), 313.15 K |       |          |       |           |           |      |
| 0.000                   | 1.000 | 0.000    | 0.007 |           |           |      |
| 0.06                    | 0.92  | 0.04     | 0.01  | 0.764     | 0.014     | 53.7 |
| 0.111                   | 0.867 | 0.076    | 0.019 | 0.684     | 0.022     | 31.5 |
| 0.176                   | 0.790 | 0.110    | 0.029 | 0.626     | 0.037     | 17.0 |
| 0.243                   | 0.707 | 0.152    | 0.043 | 0.627     | 0.060     | 10.4 |
| 0.301                   | 0.610 | 0.196    | 0.064 | 0.652     | 0.105     | 6.2  |
| 0.340                   | 0.531 | 0.228    | 0.087 | 0.672     | 0.164     | 4.1  |
| 0.351                   | 0.480 | 0.256    | 0.117 | 0.729     | 0.244     | 3.0  |
| 0.353                   | 0.352 | 0.298    | 0.177 | 0.844     | 0.503     | 1.7  |
| DES (ChCl:Ur), 313.15 K |       |          |       |           |           |      |
| 0.000                   | 1.000 | 0.000    | 0.006 | 0.659     | 0.006     |      |
| 0.066                   | 0.923 | 0.039    | 0.008 | 0.595     | 0.009     | 64.9 |
| 0.15                    | 0.83  | 0.08     | 0.01  | 0.509     | 0.013     | 37.8 |
| 0.244                   | 0.723 | 0.108    | 0.018 | 0.442     | 0.025     | 17.9 |
| 0.304                   | 0.655 | 0.124    | 0.019 | 0.407     | 0.029     | 14.1 |
| 0.362                   | 0.572 | 0.142    | 0.023 | 0.393     | 0.040     | 9.9  |
| 0.404                   | 0.491 | 0.151    | 0.025 | 0.373     | 0.050     | 7.4  |
| 0.436                   | 0.409 | 0.169    | 0.028 | 0.387     | 0.069     | 5.6  |
| 0.451                   | 0.344 | 0.196    | 0.036 | 0.434     | 0.104     | 4.2  |
| 0.455                   | 0.294 | 0.216    | 0.042 | 0.476     | 0.142     | 3.3  |
| 0.455                   | 0.267 | 0.228    | 0.048 | 0.502     | 0.180     | 2.8  |

<sup>а</sup> Стандартная неопределенность температуры проведения эксперимента составляет 0.05 K.

<sup>б</sup> Стандартная неопределенность измерения атмосферного давления составляет 1.5 кПа.

<sup>в</sup> Стандартная неопределенность концентрации составляет 0.005 мас. д.



**Рис. 2.** Ноды равновесия жидкость–жидкость в псевдотерциальных системах с участием DES (ChCl:Ur): (а) – этанол–*n*-пропилацетат–DES (313.15 K), (б) – этанол–этилацетат–DES (293.15 K) [16], (в) – *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (293.15 K) [16], (г) – *n*-пропанол–этилацетат–DES (*I* – 293.15, 2 – 313.15 K).

ны ноды для систем этанол–этилацетат–DES и *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES, изученные в работе [16]. Подобный сравнительный анализ топологии диаграмм дает возможность оценить влияние спирта и эфира на положение фазового равновесия. На рис. 2а представлена система этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Gl), а на рис. 2б система этанол–этилацетат–DES (ChCl:Gl), область нерастворимости и угол наклона нод практически идентичные, влияние эфира на положение фазового равновесия в данном случае минимально. Противоположная ситуация иллюстрируется рис. 2а (этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Gl)) и 2в (*n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Gl)). В данном случае имеется значительное увеличение области нерастворимости и выраженное измене-

ние угла наклона нод. Аналогичное поведение происходит и в системах с этилацетатом. Изменение DES в данном случае не оказывает существенного влияния, а определяющим фактором по-прежнему является только спирт.

Для оценки эффективности процесса экстракции были рассчитаны коэффициенты распределения ( $\beta_i$ ) и селективность ( $S$ ):

$$\beta_i = \frac{w_i^{\text{II}}}{w_i^{\text{I}}}, \quad (2)$$

$$S = \left( \frac{w_i^{\text{I}}}{w_i^{\text{II}}} \right) \left( \frac{w_j^{\text{II}}}{w_j^{\text{I}}} \right), \quad (3)$$

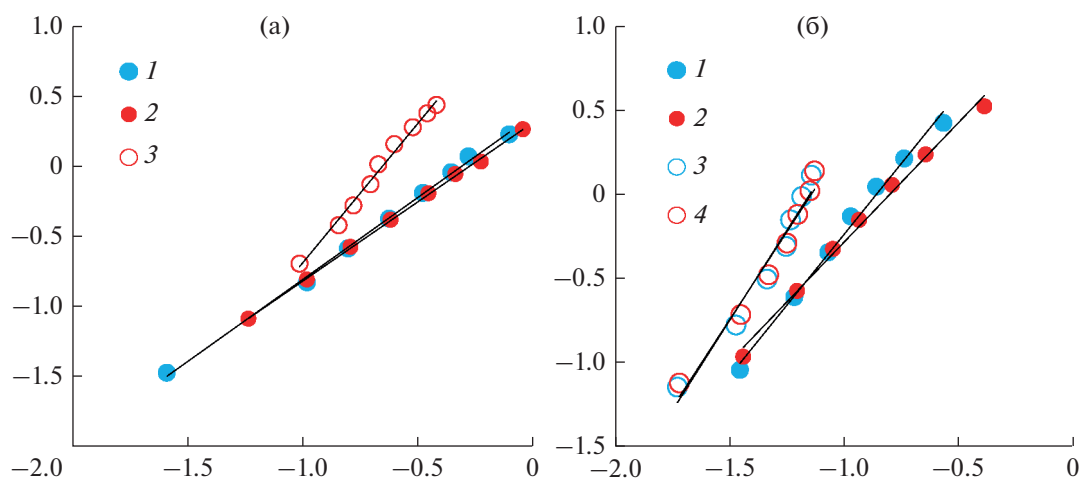
**Таблица 3.** Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе *n*-пропанол (1)–этилацетат (2)–DES (3) при 293.15 и 313 K<sup>а</sup> и атмосферном давлении<sup>б</sup> ( $w_i$  – массовые доли<sup>в</sup>)

| Органическая фаза        |       | Фаза DES |       | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $S$  |
|--------------------------|-------|----------|-------|-----------|-----------|------|
| $w_1$                    | $w_2$ | $w_1$    | $w_2$ |           |           |      |
| DES (ChCl:Gl), 293.15 K  |       |          |       |           |           |      |
| 0.000                    | 1.000 | 0.000    | 0.017 | 0.729     | 0.017     |      |
| 0.060                    | 0.917 | 0.016    | 0.018 | 0.261     | 0.020     | 13.1 |
| 0.15                     | 0.80  | 0.04     | 0.02  | 0.243     | 0.026     | 9.3  |
| 0.242                    | 0.689 | 0.055    | 0.024 | 0.226     | 0.035     | 6.5  |
| 0.328                    | 0.576 | 0.069    | 0.028 | 0.209     | 0.049     | 4.3  |
| 0.396                    | 0.476 | 0.091    | 0.030 | 0.229     | 0.064     | 3.6  |
| 0.442                    | 0.382 | 0.118    | 0.037 | 0.267     | 0.097     | 2.8  |
| 0.446                    | 0.275 | 0.164    | 0.049 | 0.368     | 0.179     | 2.1  |
| DES (ChCl:Gl), 313.15 K  |       |          |       |           |           |      |
| 0.000                    | 1.000 | 0.000    | 0.019 | 0.506     | 0.019     |      |
| 0.061                    | 0.902 | 0.015    | 0.020 | 0.243     | 0.022     | 10.9 |
| 0.146                    | 0.790 | 0.04     | 0.02  | 0.246     | 0.029     | 8.6  |
| 0.241                    | 0.680 | 0.056    | 0.026 | 0.232     | 0.039     | 6.0  |
| 0.311                    | 0.588 | 0.074    | 0.030 | 0.239     | 0.051     | 4.7  |
| 0.390                    | 0.470 | 0.105    | 0.035 | 0.269     | 0.074     | 3.6  |
| 0.430                    | 0.369 | 0.140    | 0.046 | 0.324     | 0.124     | 2.6  |
| 0.399                    | 0.232 | 0.214    | 0.077 | 0.538     | 0.331     | 1.6  |
| DES (ChCl: Ur), 293.15 K |       |          |       |           |           |      |
| 0.000                    | 1.000 | 0.000    | 0.007 |           |           |      |
| 0.06                     | 0.92  | 0.04     | 0.01  | 0.764     | 0.014     | 53.7 |
| 0.111                    | 0.867 | 0.076    | 0.019 | 0.684     | 0.022     | 31.5 |
| 0.176                    | 0.790 | 0.110    | 0.029 | 0.626     | 0.037     | 17.0 |
| 0.243                    | 0.707 | 0.152    | 0.043 | 0.627     | 0.060     | 10.4 |
| 0.301                    | 0.610 | 0.196    | 0.064 | 0.652     | 0.105     | 6.2  |
| 0.340                    | 0.531 | 0.228    | 0.087 | 0.672     | 0.164     | 4.1  |
| 0.351                    | 0.480 | 0.256    | 0.117 | 0.729     | 0.244     | 3.0  |
| 0.353                    | 0.352 | 0.298    | 0.177 | 0.844     | 0.503     | 1.7  |
| DES (ChCl:Ur), 313.15 K  |       |          |       |           |           |      |
| 0.000                    | 1.000 | 0.000    | 0.006 | 0.659     | 0.006     |      |
| 0.066                    | 0.923 | 0.039    | 0.008 | 0.595     | 0.009     | 64.9 |
| 0.15                     | 0.83  | 0.08     | 0.01  | 0.509     | 0.013     | 37.8 |
| 0.244                    | 0.723 | 0.108    | 0.018 | 0.442     | 0.025     | 17.9 |
| 0.304                    | 0.655 | 0.124    | 0.019 | 0.407     | 0.029     | 14.1 |
| 0.362                    | 0.572 | 0.142    | 0.023 | 0.393     | 0.040     | 9.9  |
| 0.404                    | 0.491 | 0.151    | 0.025 | 0.373     | 0.050     | 7.4  |
| 0.436                    | 0.409 | 0.169    | 0.028 | 0.387     | 0.069     | 5.6  |
| 0.451                    | 0.344 | 0.196    | 0.036 | 0.434     | 0.104     | 4.2  |
| 0.455                    | 0.294 | 0.216    | 0.042 | 0.476     | 0.142     | 3.3  |
| 0.455                    | 0.267 | 0.228    | 0.048 | 0.502     | 0.180     | 2.8  |

<sup>а</sup> Стандартная неопределенность температуры проведения эксперимента составляет 0.05 K.

<sup>б</sup> Стандартная неопределенность измерения атмосферного давления составляет 1.5 кПа.

<sup>в</sup> Стандартная неопределенность концентрации составляет 0.005 мас. д.



**Рис. 3.** Зависимости модели Отмера–Тобиаса для систем: (а) – этанол–*n*-пропилацетат–DES (1 – DES (ChCl:Gl) при 293.15 K, 2 – DES (ChCl:Gl) при 313.15 K, 3 – DES (ChCl:Ur) при 313.15 K), (б) – *n*-пропанол–этилацетат–DES (1 – DES (ChCl:Gl) при 293.15 K, 2 – DES (ChCl:Gl) при 313.15 K, 3 – DES (ChCl:Ur) при 293.15 K, 4 – DES (ChCl:Ur) при 313.15 K.

где  $w$  – массовая доля компонента  $i$  в органической фазе (I) или в фазе DES (II). Значения коэффициентов распределения спирта и эфира для изученных систем представлены в табл. 4 и 5.

На рис. 4 приведены зависимости значения селективности от содержания спирта в системах спирт–этилацетат–DES при температурах 293.15 и 313.15 K. DES (ChCl:Gl) и (ChCl:Ur) показывают большие значения селективности в системах этанол–этилацетат, чем в системах *n*-пропанол–этилацетат. Такой результат объясняется значительным различием в коэффициентах распределения для этанола ( $\beta_{\text{этанол}} \approx 0.6$  [16]) и пропанола ( $\beta_{\text{n-пропанол}} \approx 0.2$ , табл. 3), в то время как для эфира он имеет постоянное значение.

Значения селективности для систем спирт–*n*-пропилацетат–DES представлены на рис. 5. В

данных системах характер зависимостей значений селективности от состава аналогичен. Для систем этанол–этилацетат наблюдаются большие значения селективности, чем для систем *n*-пропанол–этилацетат.

Важно отметить, что значения селективности для DES (ChCl:Ur) находятся выше, чем для DES (ChCl:Gl) в системе этанол–*n*-пропилацетат при 313.15 K. Однако в системе пропанол–этилацетат отсутствует выраженная температурная зависимость селективности от различных DES.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Моделирование фазового равновесия осуществлялось с использованием модели локальных соста-

**Таблица 4.** Параметры уравнения Отмера–Тобиаса и коэффициент корреляции  $R^2$

| Система                                      | Параметры |        | $R^2$  |
|----------------------------------------------|-----------|--------|--------|
|                                              | $a$       | $b$    |        |
| 293.15 K                                     |           |        |        |
| Этанол– <i>n</i> -пропилацетат–DES (ChCl:Gl) | 1.1724    | 0.3661 | 0.9982 |
| <i>H</i> -пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Gl)  | 1.6760    | 1.4367 | 0.9922 |
| <i>H</i> -пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur)  | 2.1316    | 2.4498 | 0.9588 |
| 313.15 K                                     |           |        |        |
| Этанол– <i>n</i> -пропилацетат–DES (ChCl:Gl) | 1.1326    | 0.3140 | 0.9993 |
| Этанол– <i>n</i> -пропилацетат–DES (ChCl:Ur) | 1.9931    | 1.3032 | 0.9913 |
| <i>H</i> -пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Gl)  | 1.4146    | 1.1290 | 0.9925 |
| <i>H</i> -пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur)  | 2.0795    | 2.3760 | 0.9678 |

**Таблица 5.** Энергетические параметры  $g_{ji}$ , полученные корреляцией экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость–жидкость моделью NRTL

| $ij$                                                     | $\Delta g_{ji}$ , Дж моль <sup>-1</sup> | $\Delta g_{ij}$ , Дж моль <sup>-1</sup> | $\alpha_{ji}$ |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------|
| Этанол (1)– <i>n</i> -пропилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3) |                                         |                                         |               |
| 1–2                                                      | –16915.2                                | –28828.4                                | 0.3           |
| 1–3                                                      | 7493.4                                  | 10046.7                                 | 0.3           |
| 2–3                                                      | 33643.0                                 | –16554.2                                | 0.3           |
| $\sigma = 0.49$                                          |                                         |                                         |               |
| Этанол (1)– <i>n</i> -пропилацетат (2)–DES (ChCl:Ur) (3) |                                         |                                         |               |
| 1–2                                                      | –29389.8                                | –33562.0                                | 0.3           |
| 1–3                                                      | 10719.9                                 | 11374.0                                 | 0.3           |
| 2–3                                                      | 8264.7                                  | 4421.2                                  | 0.3           |
| $\sigma = 0.26$                                          |                                         |                                         |               |
| <i>n</i> -пропанол (1)–этилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)  |                                         |                                         |               |
| 1–2                                                      | –17903.9                                | 22011.6                                 | 0.3           |
| 1–3                                                      | 8378.5                                  | 7895.2                                  | 0.3           |
| 2–3                                                      | –1509.7                                 | –7277.1                                 | 0.3           |
| $\sigma = 0.96$                                          |                                         |                                         |               |
| <i>n</i> -пропанол (1)–этилацетат (2)–DES (ChCl:Ur) (3)  |                                         |                                         |               |
| 1–2                                                      | –15603.8                                | –24355.9                                | 0.3           |
| 1–3                                                      | 5348.4                                  | 5576.3                                  | 0.3           |
| 2–3                                                      | 18516.1                                 | –12856.0                                | 0.3           |
| $\sigma = 0.46$                                          |                                         |                                         |               |

вов NRTL [25]. Уравнение NRTL для коэффициентов активности компонентов системы имеет следующий вид:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^m x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{lj}} \times$$

$$\times \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{lj}} \right),$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT}, \quad (5)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad (6)$$

$$(\alpha_{ji} = \alpha_{ij}), \quad (7)$$

где  $g_{ji}$  – энергетический параметр, характеризующий межмолекулярное взаимодействие между компонентами  $j$  и  $i$ ;  $x$  – мольная доля. Параметр  $\alpha$  представляет собой коэффициент в распределении больцмановского типа. Значения  $\alpha$  симмет-

ричны. Для оптимизации параметров модели использована следующая целевая функция:

$$OF = \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^m \left[ \left( x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}} \right)_I^2 + \left( x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}} \right)_{II}^2 \right]. \quad (8)$$

Оптимизацию проводили при средней температуре для каждой из изученных систем, которая составила 303.15 К, только для системы этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Ur) была выбрана температура исследования 313.15 К.

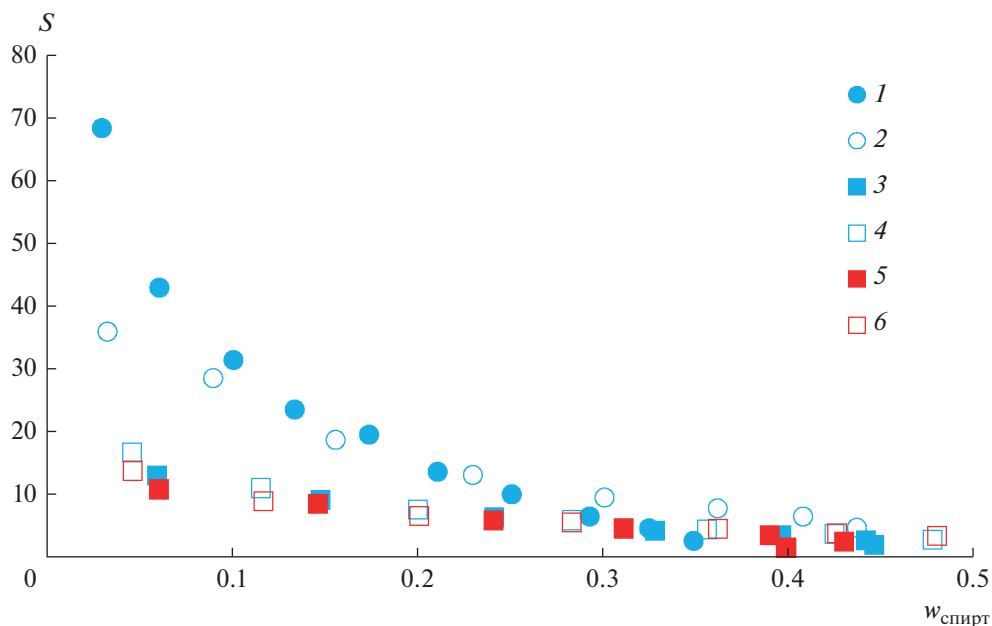
Стандартное отклонение  $\sigma$  было рассчитано по следующей формуле:

$$\sigma(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^m \left[ \left( x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}} \right)_I^2 + \left( x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}} \right)_{II}^2 \right]}{2mn}}, \quad (9)$$

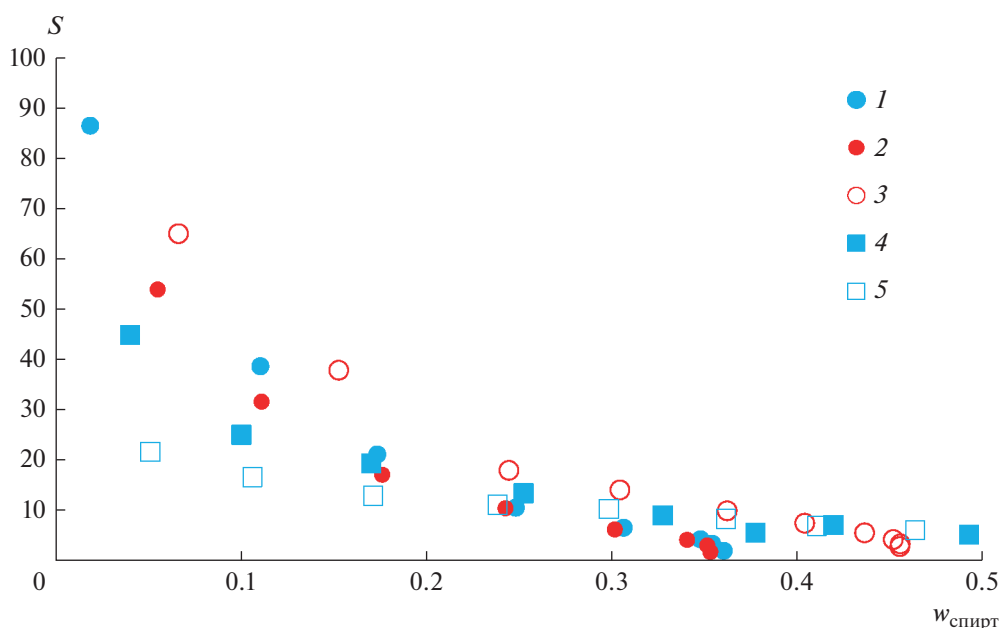
где  $n$  – количество нод,  $m$  – количество компонентов. Индексы  $i, k$  обозначают компонент и ноду соответственно; I – органическая фаза, II – фаза DES.

Параметры, полученные в ходе оптимизации, представлены в табл. 5.

Результаты моделирования с использованием уравнения NRTL хорошо согласуются с экспери-



**Рис. 4.** Зависимость селективности от концентрации спирта в органической фазе в системах с этилацетатом: 1 – этанол–этилацетат–DES (ChCl:Gl) при 293.15 K [16]; 2 – этанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur), 293.15 K [16]; 3 – *n*-пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Gl), 293.15 K; 4 – *n*-пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur), 293.15 K; 5 – *n*-пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Gl), 313.15 K; 6 – *n*-пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur), 313.15 K.



**Рис. 5.** Зависимость селективности от концентрации спирта в органической фазе в системах: 1 – этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Gl) при 293.15 K; 2 – этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Gl) при 313.15 K; 3 – этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Ur) при 313.15 K; 4 – *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Gl) при 293.15 K [16]; 5 – *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Ur) при 293.15 K [16].

ментальными данными, величина стандартного отклонения не превышает 0.96%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные об экстракционных свойствах DES хлорид холина–глицерин и хлорид хо-

лина–мочевина в мольном соотношении 1 : 2. Экспериментальные результаты газохроматографического исследования фазового равновесия в системах этанол–*n*-пропилацетат и *n*-пропанол–этилацетат с указанными DES во всем диапазоне концентраций при температурах 293.15 и 313.15 K позволили установить определяющее влияние



спиртов на параметры фазового равновесия в изученных системах. Линейный вид зависимости Отмера–Тобиаса подтвердил высокий уровень внутренней согласованности экспериментальных данных. Определены величины селективности и коэффициенты распределения спирта и эфира: для DES, образованного хлоридом холина и мочевиной, значения селективности имеют наибольшие значения. Результаты обработки данных по уравнениям модели NRTL отражают высокий уровень корреляции – величина стандартного отклонения не превышает 0.96%.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (проекты № 19-73-00092 и 20-73-10007) и Совету по грантам Президента РФ (Грант Президента РФ МК-1288.2020.3).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

|          |                                                  |
|----------|--------------------------------------------------|
| $a, b$   | настраиваемые параметры                          |
| $g_{ji}$ | энергетический параметр, Дж моль <sup>-1</sup>   |
| $m$      | количество компонентов                           |
| $n$      | количество вод                                   |
| $R^2$    | коэффициент корреляции                           |
| $S$      | селективность                                    |
| $T$      | температура, К                                   |
| $w$      | массовая доля                                    |
| $x$      | мольная доля                                     |
| $\alpha$ | коэффициент в распределении больцмановского типа |
| $\beta$  | коэффициент распределения                        |
| $\sigma$ | стандартное отклонение, %                        |

## ИНДЕКСЫ

|        |                       |
|--------|-----------------------|
| 1      | спирт                 |
| 2      | эфир уксусной кислоты |
| 3      | DES                   |
| I      | органическая фаза     |
| II     | фаза DES              |
| $i, j$ | номер компонента      |
| $k$    | нода                  |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haghighbakhsh R., Raeissi S.* Modeling the phase behavior of carbon dioxide solubility in deep eutectic solvents with the cubic plus association equation of state // *J. Chem. Eng. Data.* 2018. V. 63. P. 897.
2. *Haghighbakhsh R., Raeissi S.* Densities and volumetric properties of (choline chloride + urea) deep eutectic

solvent and methanol mixtures in the temperature range of 293.15–323.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 124. P. 10.

3. *Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // *Chem. Commun.* 2003. P. 70.
4. *Florindo C., Lima F., Ribeiro B.D., Marrucho I.M.* Deep eutectic solvents: overcoming 21st century challenges // *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* 2019. V. 18. P. 31.
5. *Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F.* Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7108.
6. *Xu X., Liu W., Li M., Ri Y., Wang Y.* Ternary liquid-liquid equilibrium of azeotropes (ester + alcohol) with different ionic liquids at  $T = 298.15$  K // *J. Chem. Eng. Data.* 2017. V. 62. P. 532.
7. *Warrag S.E.E., Peters C.J., Kroon M.C.* Deep eutectic solvents for highly efficient separations in oil and gas industries // *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* 2017. V. 5. P. 55.
8. *Azizi N., Khajeh M., Alipour M.* Rapid and selective oxidation of alcohols in deep eutectic solvent // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 15561.
9. *Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G.J., Verpoorte R., Choi Y.H.* Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 766. P. 61.
10. *Garcia G., Aparicio S., Ullah R., Atilhan M.* Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. P. 2616.
11. *Pätzold M., Siebenhaller S., Kara S., Liese A., Syldatk C., Holtmann D.* Deep Eutectic Solvents as Efficient Solvents in Biocatalysis // *Trends Biotechnol.* 2019. V. 37. P. 943.
12. *Wazeer I., Hadj-kali M.K.* Deep eutectic solvents: designer fluids for // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2018. V. 93. P. 945.
13. *Sokolova M.P., Smirnov M.A., Samarov A.A., Bobrova N.V., Vorobiov V.K., Popova E.N., Filippova E., Geydt P., Lahderanta E., Toikka A.M.* Plasticizing of chitosan films with deep eutectic mixture of malonic acid and choline chloride // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 197. P. 548.
14. *Smirnov M.A., Nikolaeva A.L., Vorobiov V.K., Bobrova N.V., Abalov I.V., Smirnov A.V., Sokolova M.P.* Ionic conductivity and structure of chitosan films modified with lactic acid-choline chloride NADES // *Polymers (Basel).* 2020. V. 12. P. 350.
15. *Smirnov M.A., Sokolova M.P., Tolmachev D.A., Vorobiov V.K., Kasatkin I.A., Smirnov N.N., Klaving A.V., Bobrova N.V., Lukasheva N.V., Yakimansky A.V.* Green method for preparation of cellulose nanocrystals using deep eutectic solvent // *Cellulose.* 2020. V. 27. P. 4305.
16. *Samarov A.A., Shishaeva L.M., Toikka A.M.* Phase Equilibria and Extraction Properties of Deep Eutectic Solvents in Alcohol–Ester Systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 551.
17. *Li X., Row K.H.* Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation // *J. Sep. Sci.* 2016. V. 39. P. 3505.
18. *Frolkova A.V., Ososkova T.E., Frolkova A.K.* Thermodynamic and Topological Analysis of Phase Diagrams of

- Quaternary Systems with Internal Singular Points // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. P. 407.
19. *Samarov A.A., Smirnov M.A., Toikka A.M., Prikhodko I.V.* Study of Deep Eutectic Solvent on the Base Choline Chloride as Entrainer for the Separation Alcohol-Ester Systems // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 1877.
20. *Samarov A.A., Smirnov M.A., Sokolova M.P., Toikka A.M.* Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System *n*-Octane + Toluene + DES at 293.15 and 313.15 K and Atmospheric Pressure // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. P. 258.
21. *Samarov A.A., Smirnov M.A., Sokolova M.P., Popova E.N., Toikka A.M.* Choline chloride based deep eutectic solvents as extraction media for separation of *n*-hexane-ethanol mixture // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 448. P. 123.
22. *Samarov A., Shner N., Mozheeva E., Toikka A.* Liquid-liquid equilibrium of alcohol–ester systems with deep eutectic solvent on the base of choline chloride // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 131. P. 369.
23. *Toikka M.A., Samarov A.A., Sadaev A.A., Senina A.A., Lobacheva O.L.* Chemical equilibrium in the propionic acid – ethanol – ethyl propionate – water system and extraction processes with participation of deep eutectic solvents // Fine Chem. Technol. 2019. V. 14. P. 47.
24. *Samarov A., Prikhodko I., Liubichev D., Toikka A.* Liquid–Liquid Equilibrium of Alcohol (Ethanol or *n*-Propanol)–Ester (Ethyl or *n*-Propyl Propionate) Systems with a Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride at 293.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5545.
25. *Renon H., Prausnitz J.M.* Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // AIChE J. 1968. V. 14. P. 135.

УДК 66.048.37

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАСАДОЧНЫХ ГАЗОСЕПАРАТОРОВ КАПЕЛЬНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ С УЧЕТОМ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ПРОФИЛЯ СКОРОСТИ ГАЗА

© 2021 г. А. Г. Лаптев<sup>а</sup>, \*, Е. А. Лаптева<sup>а</sup><sup>а</sup>Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

\*e-mail: Tvt\_kgeu@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 19.10.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Рассмотрен процесс турбулентной миграции жидких аэрозольных частиц в хаотичном насадочном слое газосепаратора. Записаны дифференциальные уравнения массопереноса частиц в плоскопараллельном и цилиндрическом каналах, а также в аппарате с хаотичным насадочным слоем. Неравномерность профиля скорости газа на входе и далее в слое насадки учитывается локальным объемным источником массы осаждающихся частиц на поверхность за счет турбулентно-инерционного механизма, а также коэффициентом турбулентной диффузии частиц. Даны выражения для расчета параметров источника массы, связанные с динамической скоростью на поверхности насадочных тел. Представлены результаты численного решения уравнения массопереноса частиц при равномерном и неравномерном профиле скорости газа на входе. Установлено, что неравномерность снижает эффективность сепарации частиц, что необходимо учитывать в расчетах при проектировании аппаратов. Сделаны выводы о наиболее эффективных конструкциях насадок.

**Ключевые слова:** сепарация, аэрозоль, хаотичные насадки, эффективность разделения

**DOI:** 10.31857/S0040357121020068

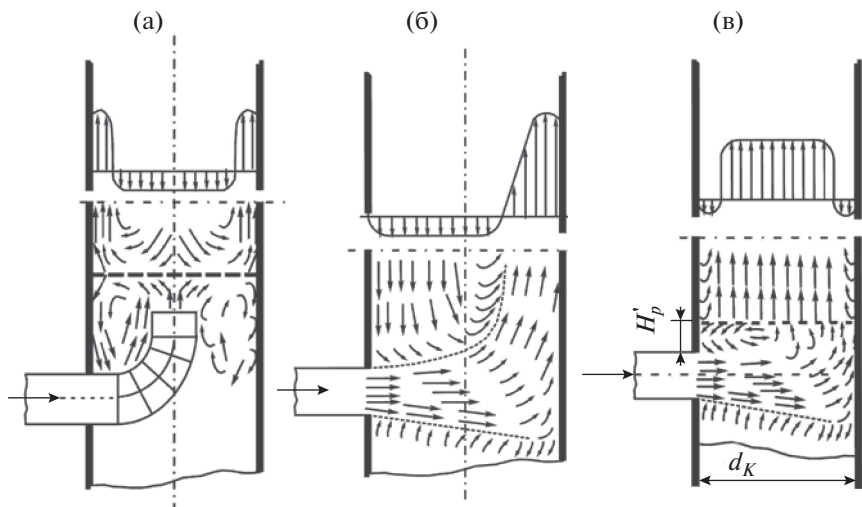
### ВВЕДЕНИЕ

Эффективность теплообменных и сепарационных аппаратов промышленных размеров существенно зависит от однородности распределения фаз в рабочем объеме (в насадке, на тарелке и других контактных устройствах). При равномерных профилях скорости фаз достигается максимальная эффективность процессов при заданных режимных и конструктивных параметрах работы аппаратов. Известные методы расчета эффективности сепарации капельных аэрозолей основаны на модели идеального вытеснения [1, 2], что справедливо для каналов без внутренних интенсификаторов (шероховатостей, выступов, насадок и т.д.). При применении интенсификаторов эффективность сепарации повышается в несколько раз, однако структура потока отличается от идеального вытеснения, что необходимо учитывать при составлении математической модели процесса разделения. Кроме того, неравномерности профиля скорости газа в контактных устройствах зависят от условий подачи газа в аппарат. На рис. 1 в качестве примера приводятся профили скорости при различных условиях подачи газа в аппарат [3].

Следовательно, неоднородности распределения фаз связаны с входными неравномерностями, с

дефектами конструкции и монтажа контактных устройств, а также с внутренними закономерностями движения двухфазных потоков. Особенно неоднородности усиливаются при увеличении размеров аппаратов, что получило название “масштабных эффектов” [4]. Отсюда следует проблема масштабного перехода от лабораторных установок и стендов небольшого размера к аппарату промышленного размера [4–6]. При масштабном переходе эффективность может снижаться в несколько раз, т.е. работа аппарата не будет соответствовать технологическим требованиям на разделение смесей.

Согласно известным исследованиям, распределение газа по сечению и высоте насадочной колонны имеет сложный характер и зависит от многих факторов [4, 7, 8]. Профили скорости газа (без орошения), полученные разными авторами в хаотичном слое (в основном цилиндры, таблетки и шары), представлены в работе [7]. Так, при  $D_k/d_3 \approx 16$  ширина области повышенных скоростей составляет от  $(0.4–1.0) r/R$ , причем данные различных авторов часто противоречивы: некоторые отмечают повышенную скорость у стенки колонны, а другие – в центре. При увеличении  $D_k/d_3$  от 40 до 100 происходит некоторое уменьшение отношения



**Рис. 1.** Схемы растекания узкой струи в рабочей камере аппарата: (а), (в) — с центральным распределением потока; (б) — распределение потока за плоской решеткой в аппарате  $H'_p = 0.15$ .

максимальной и минимальной скоростей газового потока [7]. Показано, что в насадке с кольцами Рашига [8] неравномерности могут находиться от  $W_m/W_0 = 0.4$  (в центре аппарата) до  $W_m/W_0 = 1.6$  (у стенок аппарата).

Цель настоящей работы — представить приближенную математическую модель разделения капельных аэрозолей в газосепараторе с хаотичной насадкой с учетом неравномерности потока газа в слое, а также рассмотреть технические решения по снижению неоднородного распределения фаз и повышению эффективности сепарации.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СЕПАРАЦИИ

Сепараторы с насадками имеют простую конструкцию и применяются в различных процессах химической технологии, когда в обрабатываемых газах нет твердой фазы из-за отложения на поверхности элементов.

Рассматривается турбулентный режим движения газа с жидкими аэрозольными частицами в слое хаотичной насадки, который, как известно, начинается при  $Re_s > 15-40$ .

При теоретическом анализе всех форм движения аэрозольных частиц в турбулентном потоке газа принимаются следующие предположения и допущения [1].

1. Диаметр частиц  $d_q$  мал по сравнению с масштабом несущих их пульсационных молей  $l$ :  $d_q \ll l$ . Тогда частица совершает движение, оставаясь в пределах исходного пульсационного моля. Этому условию удовлетворяют следующие частицы: высокодисперсные ( $d_q < 0.5-1$  мкм); тонко-

дисперсные ( $0.5-1 < d_q < 10-20$  мкм) и грубодисперсные ( $10-20 < d_q < 100-200$  мкм).

2. Частицы по форме близки к сферическим. При сильном отклонении от сферической формы вводится коэффициент формы, а в случае полидисперсности частиц аэрозоль рассматривается пофракционно.

3. Частицы при небольших концентрациях на входе в аппарат ( $C < 0.2$  кг/м<sup>3</sup>) не стесняют движение друг друга, не коагулируют друг с другом и не оказывают заметного влияния на турбулентные характеристики среды.

Далее в статье применяется теория турбулентной миграции частиц в газах, подробно рассмотренная в монографиях [1, 2, 9].

Частица аэрозолей в стационарном режиме движения газа приобретает поступательную скорость, равную осредненной скорости среды. Зависимость степени увлечения частицы  $\mu_p$  турбулентными пульсациями среды от индекса инерционности  $\omega_E \tau_p$ : при полном увлечении частиц турбулентными пульсациями среды  $\mu_p = 1$  и  $\omega_E \tau_p \ll 1$ ; формула для квадрата осредненной степени увлечения частиц имеет вид  $\bar{\mu}_p^2 = (1 + \omega_E \tau_p)^{-1}$ .

Перемещаясь с газом в канале аэрозольные частицы достигают пристенной области, касаются стенки и осаждаются на ней. Предполагается, что поверхность стенки удерживает частицы, т.е. является поглощающей. При осаждении на стенку канала частиц в виде капель жидкости на стенке будет образовываться пленка, которая под действием силы тяжести стекает в низ канала. Мерой

интенсивности осаждения из турбулентного потока газа на стенках является скорость турбулентного осаждения частиц  $u_t = j/\bar{C}$ , м/с [1]. Фактически скорость  $u_t$  является аналогом коэффициента массоотдачи в теории массопередачи и характеризует скорость турбулентно-инерционного переноса частиц к стенке канала. В теоретических исследованиях и расчетах аппаратов используется безразмерный эквивалент скорости осаждения  $u_t^+ = u_t/u_*$  [1].

Для расчета  $u_t^+$  наибольшее применение получила формула Е.П. Медникова, обобщающая большое количество экспериментальных исследований различных авторов [1]:

при  $\bar{\mu}_p^2 \tau^+ \leq 16.6$

$$u_t^+ = 7.25 \times 10^{-4} \left( \frac{\tau^+}{1 + \omega_E \tau_p} \right)^2, \quad (1)$$

при  $\bar{\mu}_p^2 \tau^+ > 16.6$

$$u_t^+ = 0.2. \quad (2)$$

В приведенных выражениях не учитывается гравитационный и продольно-диффузионный механизмы переноса ввиду их относительной малости.

Для расчета среднего значения динамической скорости на поверхности хаотичной насадки используем формулу, полученную с применением средней объемной скорости диссипации энергии [9]:

$$u_* = 1.55 W_r (\xi / \text{Re}_s)^{0.25}, \quad (3)$$

где коэффициент  $\xi$  находится экспериментально для каждой насадки.

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ

Для определения эффективности газосепарации аэрозолей можно использовать численное решение уравнения конвективного массопереноса частиц, которое для вертикального плоскопараллельного канала без насадки запишется в виде [1]

$$W_r(y) \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left[ D_d(y) \frac{\partial C}{\partial y} \right] - [Cu_t(y)] \right\}. \quad (4)$$

Для цилиндрического канала

$$W_r(r) \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \left[ r D_d(r) \frac{\partial C}{\partial r} \right] - [Cu_t(r)] \right\}. \quad (5)$$

Как отмечено в монографии [1], отсутствие в правой части представленных уравнений  $[Cu_t(y)]$  или  $[Cu_t(r)]$  приводит к равномерному распределению частиц по поперечному сечению канала,

что не согласуется с экспериментальными данными.

Решение уравнений (4) или (5) для вертикальных гладких каналов при  $H \gg d_s$  при равномерном профиле скорости на входе  $W_r(y)$  или  $W_r(r)$  дает результаты, близкие к модели идеального вытеснения газа [1, 2, 9].

В газосепараторах с контактными хаотичными насадками структура потока отличается от модели идеального вытеснения. Кроме того, численное решение уравнения массопереноса (5), записанного для цилиндрической части газосепаратора с насадками, не представляется возможным, так как задать граничные условия на каждом элементе насадки (элементов может быть несколько тысяч) затруднительно. В таких случаях в уравнение массопереноса в правую часть вводят объемный источник массы частиц, осаждающихся на поверхность насадки. При равномерной подаче газа в аппарат объемный источник записывается для всего слоя насадки [9, 10], а при наличии неравномерностей — по локальному объему. Аналогичный подход применяется при численном исследовании пленочных градилен [11] и абсорбиров с насадкой [12].

Тогда уравнение массопереноса частиц представляется в следующем виде:

$$W_r(r) \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_d(r) \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \bar{u}_t C(z, r) a_v(r), \quad (6)$$

где  $\bar{u}_t(z, r)$  вычисляется по формуле (1) или (2) с параметрами  $\omega_E u_*$ , которые при неравномерном профиле скорости  $W_r(r)$  вычисляются в каждой локальной области (объеме слоя).

Коэффициент турбулентной диффузии частиц в ядре потока газа в хаотичной насадке найдем из соотношения [1]

$$D_d = \frac{D_t}{1 + \omega_E \tau_p}, \quad (7)$$

где  $D_t$  — коэффициент турбулентной диффузии, который принимается  $D_t \approx \nu_t$ , где  $\nu_t$  — коэффициент турбулентной вязкости, который вычисляется по выражению для хаотичной насадки [9]

$$\nu_t(r) \approx 3.87 \nu_r \sqrt{\xi(r) \text{Re}_s(r)}. \quad (8)$$

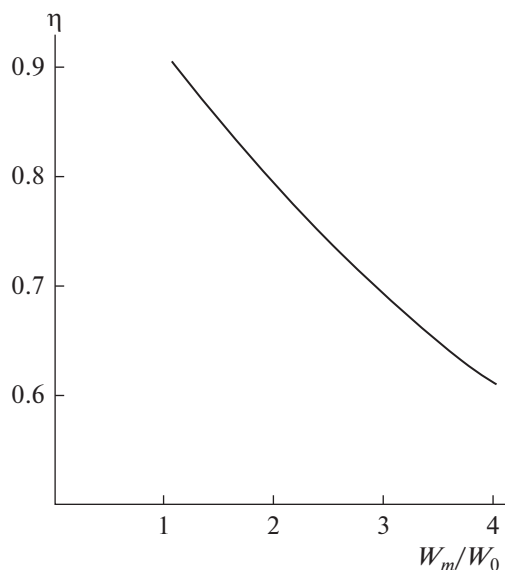
К уравнению массопереноса (6) записываются следующие граничные условия:

при  $z = 0$ ,  $u_t(r) = u_n(r)$  (вход газа);

при  $z = H$ ,  $\partial C / \partial z = 0$  (выход газа);

при  $r = R$ ,  $\partial C / \partial r = 0$  (на стенке аппарата).

Конструктивные и режимные характеристики хаотичной насадки учитываются за счет объемного источника в правой части уравнения (6) и коэффициента турбулентной диффузии частиц (7).



**Рис. 2.** Зависимость осредненной эффективности газосепарации капель воды диаметром 5 мкм от неравномерности профиля скорости газа в поперечном сечении слоя насадки из колец Рашига 10 мм. Средняя скорость газа  $W_0 = 6$  м/с.

Далее в качестве примера показано влияние профиля скорости газа  $W_r(r)$  в поперечном сечении колонны на профили концентрации частиц и эффективность разделения смеси.

Точно описать профиль скорости в слое не представляется возможным, так как это связано с большим разнообразием конструкций хаотичных насадок, режимов работы и физическими свойствами смесей. Если распределение перепада давления по сечению насадки известно, то можно использовать приближенную связь профиля скорости газа и гидравлического сопротивления отдельных областей насадки. Это соотношение имеет следующий вид:

$$\frac{W_{ri}}{W_{ri+1}} = \sqrt{\frac{\Delta P_{i+1}}{\Delta P_i}}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (9)$$

Таким образом, чем больше гидравлическое сопротивление области  $i + 1$ , тем меньше там скорость газа. Число областей можно выбирать по заданному относительному изменению перепада давления в соседних зонах, например на 5%.

Представленное выражение следует решать совместно с уравнением расхода газа

$$S_K W_0 = \sum_{i=1}^n S_i W_{ri}, \quad (10)$$

где  $S_K W_0 = V_r$  — объемный расход газа, м<sup>3</sup>/с.

При совместном решении (9), (10) должен выполняться баланс энергии газового потока в насадочном аппарате

$$V_r \Delta P_r = \sum_{i=1}^n V_i \Delta P_i. \quad (11)$$

Перепад давления записывается по известному выражению

$$\Delta P_r = \xi \frac{H \rho_r W_r^2}{d_3 2}; \quad \Delta P_i = \xi(r) \frac{H \rho_r W_r^2(r)}{d_3 2}; \quad (12)$$

где  $\xi(r)$  вычисляется для каждой  $i$ -й области,  $i = 1, 2, \dots, n$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты профилей концентраций частиц в хаотичном слое выполнялись на основе применения уравнения массопереноса (6) с экспериментальным неравномерным профилем скорости газа  $W_r(r)$ , а также коэффициентом турбулентной диффузии частиц  $D_d(r)$  (7) и скорости турбулентной миграции частиц  $\bar{u}_t$  в каждой локальной в зависимости динамической скорости  $u_*$  (3) от скорости газа, которая связана со скоростью газа  $W_r(r)$  и с коэффициентом гидравлического сопротивления области  $\xi(r)$ .

Результаты исследования неравномерности профиля газа в слое насадки из различных хаотичных элементов представлены в работах [7, 8], где показано, что неравномерности могут находиться в диапазоне от  $W_m/W_0 = 0.4$  (в центре аппарата) до  $W_m/W_0 = 1.6$  (у стенок аппарата).

Далее в качестве наиболее характерного примера рассмотрена насадка из колец Рашига, которая широко применялась в аппаратах во второй половине прошлого столетия. Из решения уравнения массопереноса (6) получен профиль концентрации частиц в зависимости  $W_r(r)$  и вычислена локальная и осредненная эффективность газосепарации по формулам

$$\eta_i = \frac{\eta_{i-1} - \eta_i}{\eta_{i-1}}, \quad \eta = \frac{C_n - C_k}{C_n}, \quad (13)$$

где

$$C_k = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_{ri}}{V_r}. \quad (14)$$

Результаты расчетов  $\eta$  приведены на рис. 2.

Установлено, что поперечная неравномерность профиля скорости газа может снижать эффективность разделения на 30–35% по сравнению с равномерным профилем скорости, т.е. при  $W_m/W_0 = 1$ . Наибольшие неоднородности наблю-

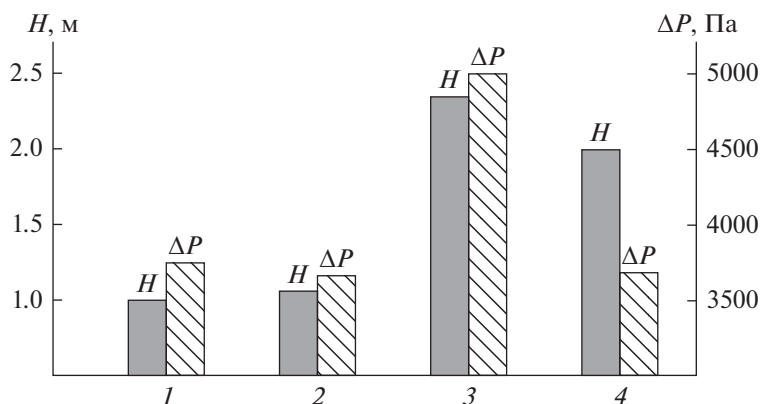


Рис. 3. Высота насадки и перепад давления: 1 – кольца Мебиуса 40 × 40; 2 – “Инжехим-2012”; 3 – кольца Рашига 40 × 40; 4 – кольца GMR № 1 фирмы Mass Transfer Inc. Скорость газа 5 м/с.

даются у насадки из колец Рашига (снижение  $\eta$  на 35%). Наиболее эффективными являются насадки из колец Мебиуса и “Инжехим-2012” (снижение эффективности на 3–5%).

Выполнены расчеты высоты слоя насадки и перепада давления при заданной эффективности разделения  $\eta = 0.985$  аэрозолей для частиц  $d_q = 5$  мкм – система воздух–вода при нормальных условиях. Численно исследовались металлические хаотичные насадки из колец Мебиуса 40 × 40 мм ( $a_v = 191$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>), “Инжехим-2012” ( $a_v = 160$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>), кольца Рашига 35 × 35 мм ( $a_v = 150$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>) и кольца GMR № 1 фирмы Mass Transfer Inc ( $a_v = 220$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>) [8, 13, 14].

Из представленных на рис. 3 результатов следует, что наиболее рациональным является применение насадок из колец Мебиуса и “Инжехим-2012”.

На рис. 4 приведены расчетные зависимости требуемой высоты насадочного слоя при заданной эффективности  $\eta = 0.985$ , а также перепада давления газа для насадки “Инжехим-2012” (16 мм,  $a_v = 340$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>).

Сложные зависимости кривых на рис. 4 объясняются расчетами  $u_t = u_t^+ u_*$  по формуле (1) или (2) в зависимости от значений  $\bar{\mu}_p^2 \tau^+$ . При  $\bar{\mu}_p^2 \tau^+ \leq 16.6$  зависимость  $u_t$  от скорости газа примерно в четвертой степени. Тогда при заданной эффективности  $\eta$  при увеличении скорости газа требуемая высота насадки снижается, также понижается и перепад давления. При  $\bar{\mu}_p^2 \tau^+ \geq 16.6$  зависимость  $u_t$  от скорости газа примерно в первой степени, и тогда при увеличении скорости газа требуемая высота насадки повышается, что дает также повышение перепада давления.

Из расчетов следует, что в заданных условиях разделения оптимальной скоростью газа явля-

ется  $W_0 = 6–7$  м/с, обеспечивающая наименьшие энергозатраты при небольшой высоте слоя ( $H = 0.55–0.65$  м).

Таким образом, представленная математическая модель позволяет учесть неоднородности распределения насадки, а также газа с аэрозольными частицами и выбирать наиболее эффективные конструкции контактных устройств. Газосепараторы с насадками “Инжехим” внедрены на предприятиях нефтегазохимического комплекса и удовлетворяют требованиям технического задания [10, 15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-101-36).

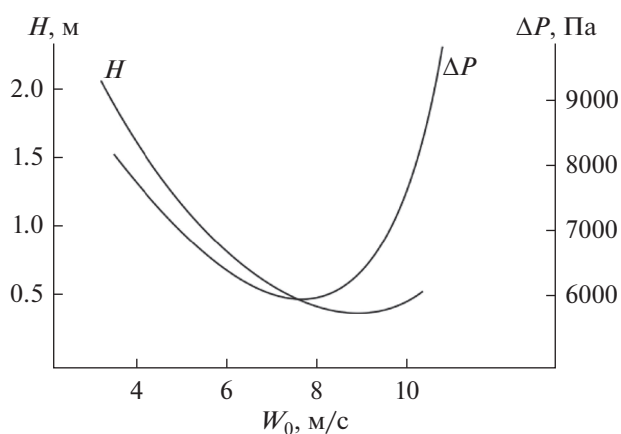


Рис. 4. Зависимость высоты насадки и перепада давления от скорости газа при эффективности газосепарации  $\eta = 0.985$  (98.5%) для капель диаметром  $d_q = 5$  мкм (система воздух–капли воды при нормальных условиях). Насадка “Инжехим-2012” размером 16 мм ( $a_v = 340$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>).

| ОБОЗНАЧЕНИЯ         |                                                                              |                                                   |                                                                                                                                                                |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_v$               | удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$                        | $W_m$                                             | локальная скорость газа в зоне с насадкой, $\text{м}/\text{с}$                                                                                                 |
| $C$                 | концентрация частиц, $\text{кг}/\text{м}^3$                                  | $z, y$                                            | вертикальная и поперечная координаты, $\text{м}$                                                                                                               |
| $\bar{C}$           | средняя по поперечному сечению концентрация частиц, $\text{кг}/\text{м}^3$   | $\epsilon_{\text{св}}$                            | удельный свободный объем насадки, $\text{м}^3/\text{м}^3$                                                                                                      |
| $C_n, C_k$          | начальная и конечная концентрации аэрозольных частиц, $\text{кг}/\text{м}^3$ | $\eta$                                            | эффективность разделения аэрозолей                                                                                                                             |
| $D_k$               | диаметр колонны, $\text{м}$                                                  | $\xi$                                             | коэффициент гидравлического сопротивления насадочного слоя                                                                                                     |
| $D_d$               | коэффициент турбулентной диффузии частиц, $\text{м}^2/\text{с}$              | $\rho_r$                                          | плотность газа, $\text{кг}/\text{м}^3$                                                                                                                         |
| $D_t$               | коэффициент турбулентной диффузии в потоке, $\text{м}^2/\text{с}$            | $\rho_{\text{ч}}$                                 | плотность частицы, $\text{кг}/\text{м}^3$                                                                                                                      |
| $d$                 | диаметр насадочного элемента слоя, $\text{м}$                                | $\tau_p$                                          | время релаксации частиц, $\text{с}$                                                                                                                            |
| $d_{\text{ч}}$      | диаметр частиц (капель), $\text{м}$                                          | $\tau^+ = \tau_p u_*^2 / \nu_r$                   | безразмерное время релаксации                                                                                                                                  |
| $d_{\text{э}}$      | эквивалентный диаметр насадки (канала), $\text{м}$                           | $\omega_E = u_* / 0.1 R_{\text{э}}$               | частота энергоемких низкочастотных пульсаций среды, $\text{с}^{-1}$                                                                                            |
| $F$                 | площадь стенок канала, $\text{м}^2$                                          | $\text{Re}_{\text{э}} = W_r d_{\text{э}} / \nu_r$ | число Рейнольдса для насадки                                                                                                                                   |
| $G$                 | массовый расход газа, $\text{кг}/\text{с}$                                   | ИНДЕКСЫ                                           |                                                                                                                                                                |
| $H$                 | высота слоя насадки, $\text{м}$                                              |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $j$                 | плотность потока частиц к стенке, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{с})$          |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $N$                 | мощность, затрачиваемая на подачу газа в аппарат, $\text{Вт}$                |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $n$                 | число областей в поперечном сечении аппарата                                 |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $\Delta P_i$        | перепад давления газа в $i$ -й области, $\text{Па}$                          |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $R$                 | радиус колонны, $\text{м}$                                                   | г                                                 | газ                                                                                                                                                            |
| $R_{\text{э}}$      | эквивалентный радиус насадки (канала), $\text{м}$                            | к                                                 | конечное значение                                                                                                                                              |
| $r$                 | радиальная координата, $\text{м}$                                            | н                                                 | начальное значение                                                                                                                                             |
| $S_k$               | площадь поперечного сечения газосепаратора с насадкой, $\text{м}^2$          | ст                                                | стена                                                                                                                                                          |
| $S_i$               | площадь сечения аппарата $i$ -й области, $\text{м}^2$                        | ч                                                 | частица                                                                                                                                                        |
| $u_t$               | скорость турбулентного осаждения частиц, $\text{м}/\text{с}$                 | э                                                 | эквивалентный                                                                                                                                                  |
| $u_t^+ = u_t / u_*$ | безразмерная скорость осаждения                                              | СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ                                 |                                                                                                                                                                |
| $u_*$               | динамическая скорость, $\text{м}/\text{с}$                                   |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $V_r$               | объемный расход газа, $\text{м}^3/\text{с}$                                  |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $\nu_r$             | кинематический коэффициент вязкости газа, $\text{м}^2/\text{с}$              |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $\nu_t$             | коэффициент турбулентной вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$                     |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $W_0$               | средняя скорость газа в аппарате без насадки, $\text{м}/\text{с}$            |                                                   |                                                                                                                                                                |
| $W_r$               | средняя скорость газа в слое, $\text{м}/\text{с}$                            | 1.                                                | Медников Е.П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Наука, 1980.                                                                                     |
|                     |                                                                              | 2.                                                | Сугак Е.В., Войнов Н.А., Николаев Н.А. Очистка газовых выбросов в аппаратах с интенсивными гидродинамическими режимами. Казань: Отечество, 2009.               |
|                     |                                                                              | 3.                                                | Справочник по гидравлическим сопротивлениям. М.: Машиностроение, 1992.                                                                                         |
|                     |                                                                              | 4.                                                | Масштабный переход в химической технологии: разработка промышленных аппаратов методом гидродинамического моделирования / Под ред. Розена А.М. М.: Химия, 1980. |
|                     |                                                                              | 5.                                                | Костанян А.Е., Белова В.В. О масштабном переходе в химической технологии // Хим. технол. 2016. № 3. С. 118.                                                    |
|                     |                                                                              | 6.                                                | Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Лаптева Е.А. Проблемы и решения масштабного перехода в химической технологии // Тр. Академэнерго. 2019. № 4. С. 33.                 |
|                     |                                                                              | 7.                                                | Пушинов А.С., Балтернас П., Каган А., Загорских А. Аэродинамика воздухоочистных устройств с зернистым слоем. Вильнюс: Техника, 2010.                           |
|                     |                                                                              | 8.                                                | Витковская Р.Ф., Пушинов А.С., Шинкунас С. Аэрогидродинамика и тепломассообмен насадочных аппаратов. СПб.: Лань, 2019.                                         |



9. Модели и эффективность процессов межфазного переноса. Часть 1. Гидромеханические процессы / Под ред. Лаптева А.Г.: Казань: Центр инновационных технологий, 2017.
10. Ageev A.A., Yakhontov D.A., Kadyrov T.F., Farakhov M.M., Lapteva E.A. Mathematical model of dispersed phase gas separation in a combined equipment // Chem. Pet. Eng. 2019. V. 55. № 7–8. P. 611.
11. Lapteva E.A., Stolyarova E.Yu., Laptev A.G. Numerical Estimation of the Heat and Mass Transfer Efficiency Considering Nonuniformity in Water and Air Distribution // Therm. Eng. 2020. V. 67. № 4. P. 234.
12. Laptev A.G., Farakhov T.M. Mathematical Model of Mass Transfer in Randomly Packed Columns with Phase Maldistribution // J. Eng. Thermophys. 2019. V. 28. № 3. P. 392.
13. Насадки массообменных колонн / Под ред. Баранова Д.А. М., 2009.
14. Казан А.М., Лаптев А.Г., Пушинов А.С., Фарахов М.И. Контактные насадки промышленных тепломассообменных аппаратов. Казань: Отечество, 2013.
15. Ageev A.L., Yakhontov D.A., Kadyrov T.F., Farakhov M.M., Farakhov M.I. Расчет и внедрение высокоэффективных сепарационных аппаратов очистки природного газа от дисперсной фазы // Газов. промышленность. 2020. № 1. С. 30.

УДК 658.012.011.57:66.013.6

## РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА РАСЧЕТА КАМЕРЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 01.06.2020 г.

После доработки 28.09.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Авторским коллективом представлена разработка алгоритма и его практическое применение в программном обеспечении при решении задач автоматизации расчета основных характеристик камер нанесения порошковых лакокрасочных материалов. Алгоритм позволяет разработчику, учитывая исходные данные, рассмотреть несколько вариантов конструктивных решений и выбрать оптимальный. Показано применение алгоритма и программного обеспечения на его основе при выполнении проектно-конструкторских работ Научно-производственного объединения “Лакокраспокрытие”.

**Ключевые слова:** пейнт-технологии, лакокрасочные материалы, окрасочная камера, алгоритм, гидродинамические показатели, технологическое оборудование

**DOI:** 10.31857/S0040357121020020

### ВВЕДЕНИЕ

Окраска порошковыми лакокрасочными материалами (ЛКМ) требует применения комплекса специального технологического оборудования, одним из основных элементов которого является камера для нанесения порошковых красок. Выбор формы окрасочной камеры зависит от ряда факторов: габаритов и конфигурации окрашиваемых изделий, распределения внутри камеры аэродинамических потоков, необходимых для оптимальных режимов окраски и экономии ЛКМ, и др. [1–3].

Окрасочные камеры должны отвечать следующим требованиям:

- должны быть удобны в работе и обслуживании, обеспечивать оптимальные условия для нанесения лакокрасочных покрытий (ЛКП);
- камера должна предотвращать проникновение красочного аэрозоля и растворителя в окружающие помещения;
- загрязненный воздух, удаляемый из камеры, должен быть полностью очищен от красочного аэрозоля на выходе из зоны распыления;
- быть пожаро- и взрывобезопасными, обеспечивать санитарно-гигиенические условия труда обслуживающего персонала, экологически дружелюбными.

Реализованный алгоритм и программно-информационное обеспечение на его основе позволяет учесть все указанные требования на этапе проектирования, произвести расчет параметров оптимальной работы камеры и окрасочной системы в целом, с учетом требований заказчика.

Окрашивание изделий представляет собой сложный, многостадийный, трудоёмкий и энергоёмкий технологический процесс, организация которого требует специальных знаний. Отечественной лакокрасочной промышленностью выпускается огромный ассортимент лакокрасочных материалов (более 1500 наименований), что, с одной стороны, расширяет возможности обеспечения заданных свойств покрытий, а с другой — затрудняет их выбор, применение и эффективное нанесение с использованием окрасочных камер [3]. Представленный алгоритм расчета позволяет подобрать оптимальные конструкторские решения при проектировании окрасочных камер с использованием широкого ассортимента лакокрасочных материалов. Основным разработчиком окрасочных систем на территории РФ является НПО “Лакокраспокрытие”. С применением рассматриваемого алгоритма и программного обеспечения, НПО “Лакокраспокрытие” реализовало совместный проект с фирмами Alta (Чехия) и GALATEK A.S. (Чехия) по реинжинирингу и автоматизации

окрасочного цеха АО “Уралвагонзавод” (г. Нижний Тагил), уникального и крупнейшего в Европе.

Окрасочные камеры производятся такими зарубежными фирмами, как Omia (Франция), Wurster (Германия), Coral (Италия), Wagner (Германия), Daphne (Италия), Krautzberger (Германия), Haden S.A. (Франция), Saico (Италия). Однако роль указанных фирм на отечественном рынке незначительна, ввиду высокой стоимости и сложностей по обслуживанию, а также последующему реинжинирингу всей окрасочной камеры и системы в целом.

Автоматизация проектирования с использованием разработанного алгоритма позволяет конструктору, учитывая исходные данные, рассмотреть несколько вариантов конструктивных решений камеры, что невозможно сделать без использования средств вычислительной техники и специального программно-информационного обеспечения [4–6]. Авторским коллективом разработано алгоритмическое обеспечение расчета камер для нанесения порошковых ЛКМ, необходимое для проведения следующих работ:

- расчета условий эксплуатации камеры при ее заданных габаритах и основных параметрах выходного коллектора (определение скорости воздушных потоков в камере и коллекторе, гидравлического сопротивления всех технологических элементов, отклонения расчетных эксплуатационных параметров от заданных);
- определения эксплуатационных характеристик вентилятора (мощность, напор и производительность, число оборотов двигателя, диаметр рабочего колеса);
- экологического анализа работы камеры (определение концентрации опасных веществ, размеров окон, обеспечивающих безопасную эксплуатацию);
- аэродинамической оценки поведения окрашиваемого изделия внутри камеры (лобовое сопротивление, скорость обтекания потоком воздуха).

Окрасочные камеры потребляют большое количество воздуха, который необходимо подготовить: очистить, нагреть или охладить, а иногда и увлажнить. Это заставляет обращать особое внимание при проектировании окрасочных камер на энергоэффективность систем. Алгоритм позволяет произвести расчет целого ряда проектных решений, которые позволяют достигнуть существенной экономии энергозатрат: системы рекуперации тепла, зонирование рабочей зоны, автоматические системы управления производительностью приточно-вытяжных установок и т.д. В свою очередь это позволяет быстро окупить стоимость окрасочно-сушильной системы, что обеспечивает конкурентоспособность продукции.

На данный момент времени НПО “Лакокраспокрытие” является единственным предприятием в РФ и Восточной Европе, которое конструи-

рует и предлагает различное оборудование для типовых и оригинальных технологических систем нанесения жидких и порошковых ЛКМ различного назначения.

Цель работы – показать основные этапы разработки алгоритма для расчета камеры нанесения ЛКМ, представить ключевые параметры окрасочной системы, рассчитываемые с использованием программного комплекса на основе реализованного алгоритма в режиме автоматизированного проектирования, а также описать практическое применение алгоритма и программного обеспечения при выполнении опытно-конструкторских работ.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассчитываемая конструкция окрасочной камеры включает рабочую камеру, в которой происходит нанесение ЛКМ, зону выхода загрязненного краской воздуха в коллектор, в которой могут находиться сетка, конфузор или отбойные устройства, трубопроводный коллектор и вентилятор для организации воздушного потока из камеры и сброса отфильтрованного воздуха в атмосферу. Схема окрасочной камеры для нанесения лакокрасочных материалов изображена на рис. 1.

Исходные данные, необходимые для проведения расчетов, включают:

- габаритные размеры камеры, мм;
- габаритные размеры рабочего окна (мм), а также допустимую по СНиП скорость потока в окне, равную 0.8 м/с;
- количество и габаритные размеры грузочных окон, мм;
- характеристики сетки, устанавливаемой на выходе из камеры в коллектор (место ее расположения, размер и форма ячеек);
- информацию об использовании и размерах конфузора;
- место выхода воздушного потока из камеры в коллектор;
- характеристики коллектора для выхода воздуха (форма и габариты, производительность по воздуху, заданная скорость потока, равная 20 м/с, длина и конфигурация трубопроводов) и тип применяемого вентилятора;
- форму и размеры окрашиваемого изделия.

В алгоритмическом обеспечении расчета камеры используется методика гидравлического расчета трубопроводных систем химических производств, в которой, кроме общих уравнений гидродинамики, учитываются технологические ограничения, характеризующие условия эксплуатации трубопроводов предприятий химической промышленности (допустимые скорости потоков, воздействие веществ и материалов на параметры гидравлических систем и т.д.).

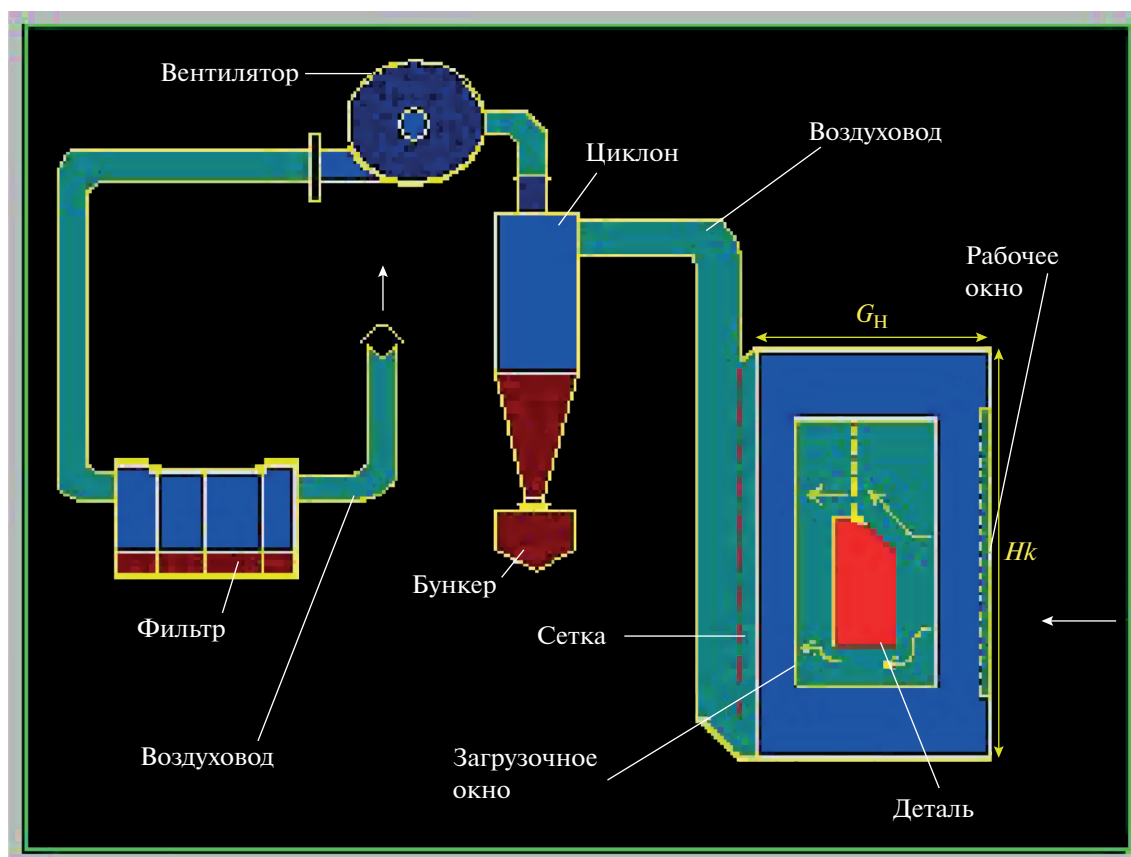


Рис. 1. Схема окрасочной камеры для нанесения лакокрасочных материалов.

В качестве основных гидродинамических зависимостей используются следующие соотношения:

– уравнение расхода, устанавливающее зависимость между скоростью потока  $W$  (м/с), площадью поперечного сечения трубопровода  $f$  (м<sup>2</sup>) и объемным расходом потока  $K$  (м<sup>3</sup>/с), и уравнение неразрывности потока, учитывающее постоянство расхода в различных сечениях одного участка гидравлической системы  $f_1$  и  $f_2$  [1]:

$$W_1 f_1 = W_2 f_2 = K \quad (1)$$

– уравнение Бернулли, учитывающее падение давления (Па) при движении потока между двумя участками гидравлической системы с сечениями  $f_1$  и  $f_2$  [1]:

$$Z_1 + \frac{P_1}{\rho g} + \frac{W_1^2}{2g} = Z_2 + \frac{P_2}{\rho g} + \frac{W_2^2}{2g} + h_0, \quad (2)$$

где  $Z$  – высота расположения участка (высотный напор), м;  $P$  – давление на участке, Па;  $\rho$  – плотность перемещаемого вещества, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $h_0$  – потери давления при движении потока от сечения 1 до сечения 2, м;

– мощность (кВт), требуемая вентилятору для перемещения воздушного потока определяется по формуле [2]

$$N = k_{stock} \frac{QH_F}{1000\eta_1\eta_2}, \quad (3)$$

где  $k_{stock}$  – коэффициент запаса (1.1–1.6),  $Q$  – производительность вентилятора, м<sup>3</sup>/с,  $H_F$  – напор вентилятора, Па,  $\eta_1$  – коэффициент полезного действия вентилятора,  $\eta_2$  – коэффициент полезного действия передачи.

$H_F$  – напор вентилятора, Па, рассчитываемый по уравнению

$$H_F = (P_2 - P_1) + (\Delta P_{Suc} \Delta P_{Pres}) + \frac{W_{out}^2}{2}, \quad (4)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – давление на выходе нагнетательной и входе всасывающей линий вентилятора, Па;  $\Delta P_{Suc/Pres}$  – сопротивление всасывающей/нагнетательной линии вентилятора, соответственно;  $W_{out}$  – скорость потока на выходе из сети, м/с.

Потери давления на любом участке трубопроводной системы  $\Delta P$  [1]:

$$\Delta P = \left( \lambda \frac{l}{d_{eq}} + \varepsilon \right) \frac{W^2 p}{2}, \quad (5)$$

где  $\lambda$  — коэффициент сопротивления трению;  $l$  — длина участка трубопровода, м;

$d_3$  — эквивалентный диаметр трубопровода (для некруглого сечения  $d_3 = 4f/U$ , где  $U$  — периметр сечения);  $\varepsilon$  — сумма коэффициентов местных сопротивлений на участке трубопровода.

При создании программного обеспечения, кроме вычислительных процедур гидравлического расчета элементов камеры, были использованы дополнительные процедуры переработки информации [7, 8]:

- диалоговая процедура ввода и корректировки исходных данных с контролем ошибочных действий пользователя;

- проверка наличия на диске файла исходных данных о проектируемой камере, что позволяет исключить повторный ввод информации;

- вывод результатов расчетов на экран дисплея и в файл;

- расчет концентрации вредных примесей внутри камеры и в рабочем пространстве вокруг нее.

Разработанный алгоритм расчета использован при реализации программного обеспечения автоматизированного расчета камеры для нанесения порошковых ЛКМ [9] и включает вычислительные модули, учитывающие условия эксплуатации оборудования [10].

При расчете скоростей и расходов воздуха в рабочем и загрузочных окнах выполняются следующие основные операции:

- расчет объемной производительности коллектора по воздуху ( $V$ ), проводимый в соответствии с заданными габаритами камеры и окон, а также технологически заданной скоростью воздуха в окнах (0.8 м/с);

- расчет гидравлического сопротивления окон и давления внутри камеры при отсутствии окрашиваемого изделия (принимается, что вне камеры давление атмосферное);

- определение скорости воздушного потока в коллекторе в соответствии с уравнением неразрывности потока (1). Оценка отклонения рассчитанной скорости от заданной и выдача рекомендации по изменению размеров коллектора.

При расчете сопротивления сетки и условий движения за ней воздуха при заданных размерах сетки, форме и размерах отверстий, размерах зоны за сеткой выполняются следующие основные вычислительные операции:

- определение гидравлического сопротивления сетки и скорости движения воздуха в ее отверстиях. При этом используются соотношения (1) и (5),

а коэффициент местных сопротивлений сетки  $\xi_{grid}$  рассчитывается по уравнению [1]:

$$\xi_{grid} = \left[ A_{ref} \sqrt{(1-f)} + (1-f) \right]^2 \frac{1}{f^2}, \quad (6)$$

где  $A_c$  — коэффициент, определяемый по справочной литературе и зависящий от формы отверстий,  $f$  — относительная площадь отверстий, определяемая делением суммарной площади отверстий на общую поверхность, перекрываемую сеткой;

- расчет наиболее целесообразных параметров сетки и соответствующего и гидравлического сопротивления сетки с учетом известных из гидродинамики оптимальных условий растекания потока по сетке;

- определение гидравлического сопротивления участка камеры, находящегося за сеткой, с учетом условий входа потока в коллектор и расположения сетки. В этом случае учитывается наличие конфузора (наиболее существенное влияние конфузора наблюдается при входе в трубопроводный коллектор сразу за сеткой). Расчет выполняется по формуле (5) при значениях коэффициентов местных сопротивлений (расширение, сужение, поворот), определяемых по справочной литературе, и последовательном увеличении скорости потока за сеткой при верхнем или нижнем выходе в коллектор.

При расчете сопротивления выходного участка камера-коллектор основной задачей является определение падения давления при сужении потока на выходе из зоны камеры, расположенной за сетками до выхода в коллектор, а также гидравлические расчеты, связанные со смешением потоков при размещении сетки на нижней и задней стенках камеры.

Расчет трубопроводного коллектора включает следующие основные процедуры:

- определение гидравлического сопротивления всасывающего и нагнетающего участка вентилятора при его заданных длине, сечении и числе оборотов (1), (5);

- расчет напора вентилятора (4) и определение диаметра рабочего колеса, к. п. д., мощности и числа оборотов двигателя в соответствии с типом вентилятора, выбранным из следующего списка: ВР-86-77, ВР-6, ВР-300-45, В-Ц14-46;

- расчет рекомендуемых размеров коллектора, при которых обеспечивается технологически целесообразная скорость (20 м/с), проводимый исходя из уравнения неразрывности потока (1).

Этап расчета концентрации вредных веществ в рабочей зоне камеры и вблизи нее позволяет оценить экологическую безопасность [11, 12] работы персонала и пожаро- и взрывоопасности камеры, связанных со скоплением порошковых ЛКМ в застойных зонах. При расчете используется методика проектирования вытяжных шкафов.

Основное уравнение, позволяющее рассчитать концентрацию веществ внутри или вне камеры, а также глубину окна, имеет следующий вид [2]:

$$W_0 = \frac{A}{0.434x} \lg \left( \frac{\delta q_0}{q_A - (1 - \delta)q_{p3}} \right), \quad (7)$$

где  $W_0$  — скорость воздуха в отверстии (окне) между внутренне зоной камеры и помещением вне камеры (рабочая зона);  $A$  — коэффициент турбулентного обмена;  $x$  — сумма глубины окна ( $a$ ) и зоны поступления воздуха перед окном ( $\Delta a$ );  $\delta$  — коэффициент, зависящий от диссипации энергии в камере;  $q_A$  — концентрация вредных примесей на рабочем месте (за отверстием снаружи камеры), принимая равной ПДК, г/м<sup>3</sup>;  $q_{p3}$  — концентрация вредных примесей в помещении за камерой, равная 40% от ПДК, г/м<sup>3</sup>;  $q_0$  — концентрация вредных примесей камере, г/м<sup>3</sup>, рассчитываемая по формуле [2]

$$q_0 = \frac{iG}{V}, \quad (8)$$

где  $i$  — коэффициент, зависящий от формы и организации движения воздуха в камере (при расположении сетки на задней и нижней стенках  $i = 0.1$ ),  $G$  — количество вредных веществ в камере (г/с),  $V$  — объем камеры, м<sup>3</sup>.

При определении значений  $A$ ,  $\Delta a$  и  $\delta$  используется значение энергии диссипации, определяемой как количество кинетической энергии, переходящей от главного движения потока к турбулентным пульсациям и диссипируемой в единице массы за единицу времени [13–17]. При рассмотрении потока в камере диссипируемая энергия ( $\epsilon$ ) складывается из энергии приточных струй ( $\epsilon_{sj}$ ), тепловых струй ( $\epsilon_{hj}$ ) и энергии, связанной с движением изделий в камере ( $\epsilon_{pm}$ ). Зависимости параметров, входящих в уравнение (7), от значения диссипируемой энергии известны из литературы [1].

Аэродинамический расчет окрашиваемого изделия предусматривает определение сопротивления изделия потоку воздуха из рабочего окна и расчет скорости в наиболее узкой части камеры. Исходными данными для этого расчета являются форма и габариты окрашиваемого изделия. Расчет проводится по следующим основным формулам:

— расчет коэффициента лобового сопротивления детали  $\xi_d$  [1]:

$$\xi_d = 1.15C_x \frac{S_m}{F_{cam}} \frac{1}{\left(1 - \tau \frac{S_m}{F_{cam}}\right)^3} \left(1 - \frac{2y}{D_{eq}}\right) \frac{1}{3}, \quad (9)$$

где  $C_x$  и  $\tau$  — коэффициенты, зависящие от формы детали и определяемые по справочной литературе,  $S_m$  — миделево сечение детали (площадь, на которую набегае воздушный поток),  $d_m$  — миде-

лева сторона детали (как правило, наибольшая),  $F_{cam}$  — сечение камеры, параллельное рабочему окну  $D_{eq}$  — эквивалентный диаметр камеры,  $y$  — смещение оси детали относительно центра камеры.

Расчет скорости обтекания детали  $W_d$  (м/с) [1, 2]:

$$\xi_d = C_x \frac{S_m}{F_{cam}} \left( \frac{W_d}{W_0} \right)^3, \quad (10)$$

где  $W_0$  — скорость воздушного потока в пустой камере (м/с);

Расчет числа Рейнольдса для миделевого сечения  $Re_m$  [1]:

$$Re_m = W_0 d_m \frac{\rho}{\mu}, \quad (11)$$

где  $d_m$  — миделева сторона детали.

Расчет лобового сопротивления детали  $\Delta P_d$  выполняется по уравнению (5), но при этом принимается, что сопротивление трения пренебрежимо мало по сравнению с лобовым сопротивлением изделия (т.е.  $X = 0$ ).

В массив выходной информации включают все введенные данные [18, 19] и следующие рассчитанные примеры:

- расходы воздуха в рабочем и загрузочных окнах камеры, м<sup>3</sup>/с;
- падение давления (сопротивление) при прохождении воздуха через рабочее и загрузочные окна, Па;
- скорость воздуха в отверстиях сетки, м/с;
- гидравлическое сопротивление сетки, Па;
- оптимальное число отверстий и сопротивление сетки, Па;
- сопротивление участка камера-коллектор, Па;
- скорость воздуха за сеткой, м/с;
- массовый и объемный расход воздуха в коллекторе;
- гидравлическое сопротивление всасывающего и нагнетательного участков коллектора, Па;
- реальная скорость воздуха в коллекторе, м/с;
- рекомендуемые размеры коллектора для обеспечения скорости 20 м/с;
- напор вентилятора, Па;
- мощность вентилятора, кВт;
- размер и число оборотов рабочего колеса вентилятора;
- концентрация краски в камере, г/м<sup>3</sup>;
- расчетная глубина загрузочного и рабочего окон камеры, мм;
- лобовое сопротивление окрашиваемой детали, Па, скорость обтекания детали воздушным потоком.

Важной особенностью представленного алгоритма является возможность возврата к процеду-

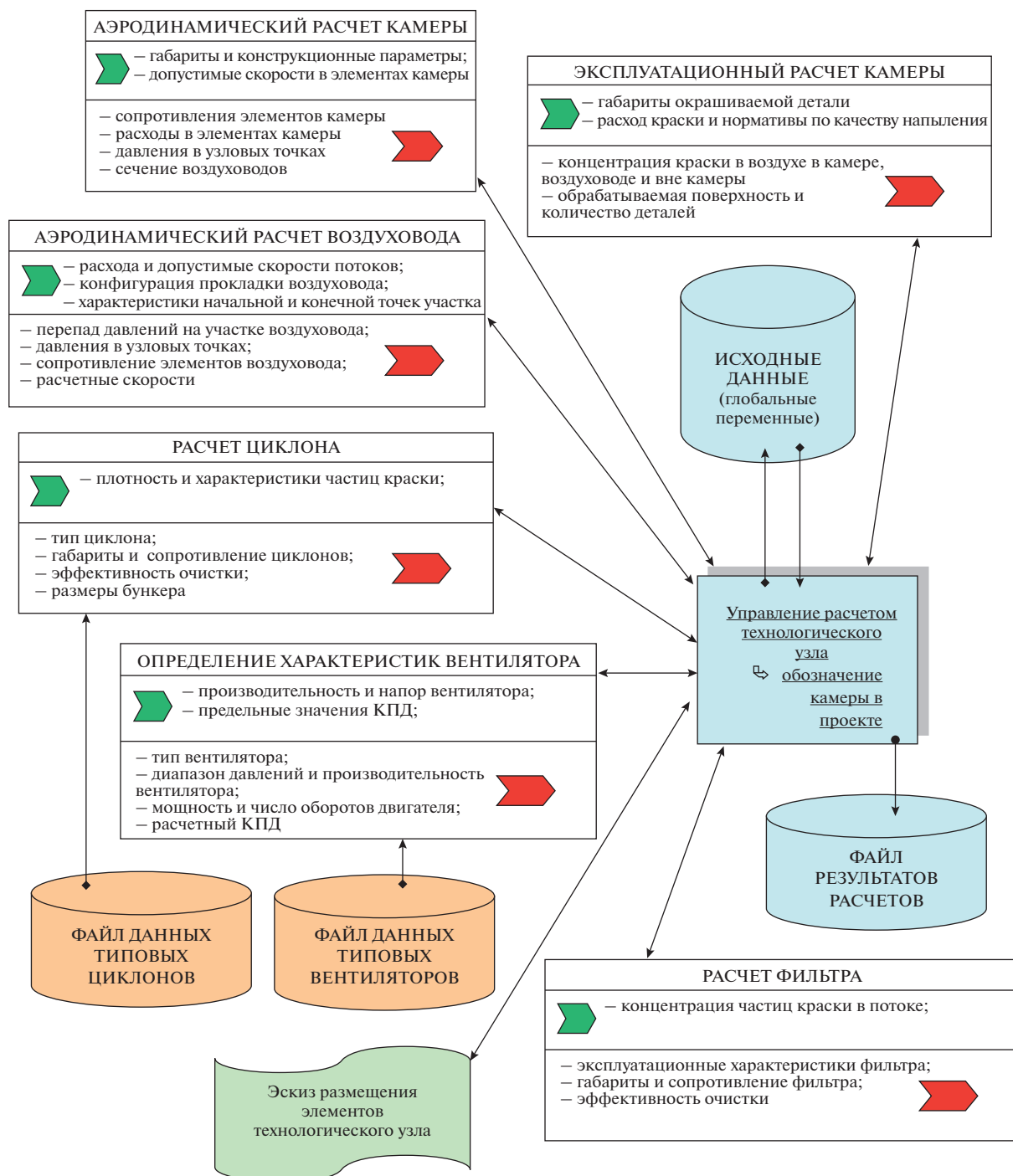


Рис. 2. Функционально-информационная структура программного комплекса расчета технологического узла камеры для нанесения порошковых красок.

ре ввода исходной информации для корректировки на любом этапе.

Представленный алгоритм лежит в основе программного обеспечения, реализованного на НПО «Лакокраскокрытие» и содержит группу диалоговых панелей, включающих кнопки для управления работой программы, текстовые окна для выхода информации, необходимые для рабо-

ты подсказки и комментарии. Функционально-информационная структура программного комплекса представлена на рис. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ АЛГОРИТМА

Разработанный алгоритм был реализован в концепции экологически безопасных пейнт-тех-

нологий [20, 21], на основе которой было создано программное обеспечение для автоматизированного проектирования окрасочных линий, в том числе для окрашивания порошковыми красками. Алгоритм и программно-информационное обеспечение на его основе успешно опробовано на реальных производственных объектах НПО “Лакокраспокрытие” при конструировании окрасочных камер различных габаритов и конфигураций, а также показало эффективность предложений разработки при решении проектно-конструкторских задач.

Алгоритм и программное обеспечение применены при выполнении договоров НПО “Лакокраспокрытие” по разработке промышленных лакокрасочных материалов для окрашивания электродвигателей и технологии их нанесения. Технология окрашивания электродвигателей позволяет унифицировать технологический процесс окрашивания различных видов деталей электродвигателя для различных климатических исполнений изделия. Было разработано технико-коммерческое предложение по организации окрасочного участка электродвигателей в сборе на Владимирском ЭМЗ Российского электротехнического концерна “РУСЭЛПРОМ” по выпуску различных модификаций электродвигателей на российском рынке. Технология окрашивания позволила организовать окрашивание до 20 тысяч электродвигателей (или 40 тыс. м<sup>2</sup>) в месяц на производительной площади размером 72 × 18 м при минимальном потреблении энергоресурсов, обеспечила получение качественного лакокрасочного покрытия с продолжительным сроком службы.

Алгоритм 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 Воронежской АЭС.

Программное обеспечение активно использует научный и проектный отдел, конструкторское бюро, машиностроительный завод, входящие в структуру НПО “Лакокраспокрытие”.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный авторским коллективом алгоритм расчета камеры для нанесения лакокрасочных материалов и программное обеспечение на его основе применяется на НПО “Лакокраспокрытие”. Интеграция алгоритма в процесс проектирования новых окрасочных камер и реинжиниринге существующих, позволило предприятию существенно увеличить доход, снизить временные и ресурсные издержки.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

|               |                                                                          |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------|
| $A$           | коэффициент турбулентного обмена                                         |
| $C_x$         | коэффициент, зависящий от формы детали                                   |
| $D$           | диаметр камеры, м                                                        |
| $d$           | сторона детали или эквивалентный диаметр, м                              |
| $F$           | сечение камеры, м <sup>2</sup>                                           |
| $f$           | площадь поперечного сечения трубопровода, м <sup>2</sup>                 |
| $G$           | количество вредных веществ в камере, г/с                                 |
| $g$           | ускорение свободного падения, м/с <sup>2</sup>                           |
| $H$           | напор, Па                                                                |
| $h$           | высота при движении потока, м                                            |
| $i$           | коэффициент, зависящий от формы и организации движения воздуха           |
| $K$           | объемный поток расхода, м <sup>3</sup> /с                                |
| $l$           | длина участка трубопровода, м                                            |
| $P$           | давление, Па                                                             |
| $\Delta P$    | сопротивление, Па                                                        |
| $Q$           | производительность вентилятора, м <sup>3</sup> /с                        |
| $q$           | концентрация вредных примесей, г/м <sup>3</sup>                          |
| $S$           | сечение детали, м <sup>2</sup>                                           |
| $V$           | объем камеры, м <sup>3</sup>                                             |
| $W$           | скорость потока, м/с                                                     |
| $X$           | сумма глубин в зонах, м                                                  |
| $y$           | смещение оси детали относительно центра камеры, м                        |
| $Z$           | высота расположения участка (высотный напор), м                          |
| $\delta$      | коэффициент, зависящий от диссипации энергии в камере                    |
| $\varepsilon$ | диссипируемая энергия, Дж, или сумма коэффициентов местных сопротивлений |
| $\eta$        | коэффициент полезного действия                                           |
| $\lambda$     | коэффициент сопротивления трению                                         |
| $\xi$         | коэффициент местных сопротивлений                                        |
| $\rho$        | плотность перемещаемого вещества, кг/м <sup>3</sup>                      |
| $\tau$        | коэффициент, зависящий от формы детали                                   |

## ИНДЕКСЫ

|             |                 |
|-------------|-----------------|
| 0           | вредные примеси |
| <i>cam</i>  | камера          |
| <i>d</i>    | деталь          |
| <i>eq</i>   | эквивалентный   |
| <i>F</i>    | вентилятор      |
| <i>grid</i> | сетка           |
| <i>hj</i>   | тепловая струя  |



|             |                  |
|-------------|------------------|
| <i>hole</i> | отверстие        |
| <i>m</i>    | миделево сечение |
| <i>Out</i>  | выход            |
| <i>ou</i>   | вне              |
| <i>pm</i>   | движение изделия |
| <i>Pres</i> | нагнетание       |
| <i>ref</i>  | справка          |
| <i>sj</i>   | приточная струя  |
| <i>St</i>   | запас            |
| <i>Suc</i>  | всасывание       |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мячин В.А., Шабельский В.А.* Конструирование оборудования окрасочных цехов. М.: Машиностроение, 1989.
2. *Рабинович Г.Д., Слободкин Л.С.* Терморadiационная и конвективная сушка лакокрасочных покрытий. Минск: Наука и техника, 1966.
3. *Меньшиков В.В., Богомолов Б.Б., Быков Е.Д., Аверина Ю.М., Рыбина О.Е., Курбатов А.Ю.* Основы проектирования окрасочных производств. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018.
4. *Кафаров В.В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976.
5. *Кафаров В.В., Мешалкин В.П.* Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991.
6. *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.]
7. *Bogomolov B.B., Meshalkin V.P.* Expert system for optimum composing of chemical plants equipment // Theor. Found. Chem. Eng. 1994. V. 28. № 6. P. 638. [*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.]
8. *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.]
9. *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.
10. *Omelchenko I.N., Lyakhovich D.G., Dobryakova K.V.* Algorithm for innovative development management of a project-oriented organization // Herald Bauman Moscow State Tech. Univ., Instrum. Eng. 2019. № 1. P. 129.
11. *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.
12. *Averina Yu.M., Kalyakina G.E., Menshikov V.V., Kapustin Yu.I., Boldyrev V.S.* Neutralization process design for electroplating industry wastewater containing chromium and cyanides // Herald Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci. 2019. № 3. P. 70. [*Аверина Ю.М., Калякина Г.Е., Меньшиков В.В., Капустин Ю.И., Болдырев В.С.* Проектирование процессов нейтрализации хромо- и цианосодержащих сточных вод на примере гальванического производства // Вестн. Моск. гос. тех. унив. им. Н.Э. Баумана. Сер. Естеств. науки. 2019. № 3. С. 70.]
13. *Gordeeva Y.L., Borodkin A.G., Gordeeva E.L., Rudakovskaya E.G.* Mathematical modeling of continuous fermentation in lactic acid production // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 4. P. 501. [*Гордеева Ю.Л., Бородкин А.Г., Гордеева Е.Л., Рудаковская Е.Г.* Математическое моделирование процесса непрерывной ферментации при получении молочной кислоты // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 4. С. 402.]
14. *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.]
15. *Коробец Б.Н.* Задачи управления проектными и программными рисками // Инф.-измер. упр. сист. 2017. Т. 15. № 7. С. 54.
16. *Meshalkin V.P., Panchenko S.V., Dli M.I., Panchenko D.S.* Analysis of the thermophysical processes and operating modes of electrothermic reactor using a computer model // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 2. P. 166. [*Мешалкин В.П., Панченко С.В., Дли М.И., Панченко Д.С.* Анализ теплофизических процессов и режимов работы электротермического реактора с использованием компьютерной модели // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 2. С. 141.]
17. *Елисаветский А.М., Ратников В.Н., Дорошенко В.Г. и др.* Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование: справ. изд. М.: Химия, 1992.
18. *Мошев Е.Р., Мешалкин В.П., Ромашкин М.А.* Разработка моделей и алгоритмов интеллектуальной поддержки жизненного цикла оборудования химических производств // Мат. методы техн. технол. — ММТТ. 2019. Т. 6. С. 94.
19. *Ziyatdinov N.N.* Modeling and optimization of chemical engineering processes and systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 889. [*Зиятдинов Н.Н.* Моделирование и оптимизация химико-техно-

- гических процессов и систем // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 6. С. 613.]
20. *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.]
21. *Bogomolov B., Boldyrev V., Elistratkina V., Menshikov V., Seina Ya., Zubarev A.* Information-computing system for designing and construction of industrial painting lines // Proceedings of the 22nd International Conference MEKON 2020. Ostrava: VSB-Technical University of Ostrava, 2020. P. 1.

УДК 620.91

## РАЗЛОЖЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА ВОДОРОД И УГЛЕРОД: ОПЫТЫ С ДВС И ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ПРОТОЧНЫМ РЕАКТОРОМ

© 2021 г. М. С. Власкин<sup>а</sup>, В. М. Зайченко<sup>а</sup>, П. В. Белов<sup>а, б, \*</sup>, А. В. Григоренко<sup>а, \*\*</sup>,  
А. И. Курбатова<sup>б</sup>, А. В. Еремин<sup>а</sup>, В. Е. Фортов<sup>а</sup>

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

<sup>б</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

\*e-mail: [ecolog.pavel@gmail.com](mailto:ecolog.pavel@gmail.com)

\*\*e-mail: [presley1@mail.ru](mailto:presley1@mail.ru)

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 25.11.2020 г.

Представлены результаты исследования процесса термического разложения ацетиленового сажи. Были проведены опыты по разложению ацетиленового сажи в измененном для этого двигателе внутреннего сгорания (ДВС), а также эксперименты по разложению ацетиленового сажи при постоянной температуре ( $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ ) в проточном реакторе с внешним подводом тепла. Разложение ацетиленового сажи проводилось без добавки окислителя. В опытах с ДВС была показана принципиальная возможность работы двигателя на ацетилене и определен состав газообразных продуктов реакции. В экспериментах с проточным реактором определено влияние давления в реакторе, расхода ацетиленового сажи и наличия вольфрамовой сетки в рабочей зоне реактора на степень разложения ацетиленового сажи и состав газообразных продуктов реакции. В работе также проанализированы некоторые свойства сажи: удельная площадь поверхности, средний размер частиц, насыпная плотность и теплота сгорания.

**Ключевые слова:** термическое разложение, пиролиз ацетиленового сажи, двигатель внутреннего сгорания, проточный реактор, водород, технический углерод, ацетиленовая сажа

DOI: 10.31857/S0040357121020135

### ВВЕДЕНИЕ

В большинстве технологических процессов производства полезной энергии лежит процесс горения углеводородов, в результате которого образуются вода и диоксид углерода в соответствии с уравнением реакции

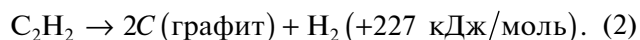


В современном мире наблюдается тенденция к росту потребления энергии. При этом нефть, уголь и природный газ остаются наиболее потребляемыми первичными источниками энергии на сегодняшний день [1]. В связи с этим, непрерывно увеличиваются выбросы парниковых газов, в частности, диоксида углерода. В то же время наблюдаются попытки внедрения энергоустановок возобновляемой энергетики, которые преобразуют энергию природных процессов и не образуют при этом парниковых газов; однако, стоимость энергии, получаемой таким способом, остается пока выше, чем традиционные процессы сгорания углеводородов [2].

Поэтому, актуальной задачей является создание таких циклов, которые основываются на ис-

пользовании традиционного (углеводородного) топлива, но при этом предусматривают значительное сокращение выбросов парниковых газов в атмосферу. Передовые компании и научные центры в области энергетики разрабатывают различные способы получения энергии без образования оксидов углерода [3].

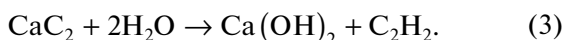
Ацетилен является уникальным углеводородным соединением. Крайне примечательным является его экзотермичность. При пиролизе ацетиленового сажи образуется графитизированная сажа, молекулярный водород и выделяется значительное количество энергии [4]:



Ацетилен может быть получен как из природного газа [5, 6], так и с использованием угля. Возможность получения ацетиленового сажи путем гидролиза карбида кальция, который в свою очередь может быть получен путем прокаливания угля и оксида кальция (или карбоната кальция), является актуальной в свете постепенного сокращения потребления угля в традиционной для него области — энергетике. В процессе получения карбида каль-

ция происходит избавление от угольной серы и зольной части, переход данных примесей в шлак [7].

Реакция получения ацетилена из карбида кальция описывается следующим уравнением:



В карбиде кальция содержится 21.23 кДж/кг химической энергии, большая часть которой при гидролизе переходит в ацетилен. Из 1 кг карбида кальция в соответствии с уравнением реакции образуется около 0.4 кг ацетилена.

Саморазложение ацетилена может происходить как в режиме “горения” со скоростями от 10 до 50 м/с, так и в режиме детонации со скоростями до 2000 м/с. Недавно было проведено исследование процесса формирования детонационной волны конденсации при саморазложении ацетилена [8–10]. Эксперименты проводились в ударной трубе диаметром 70 мм. Длина секции высокого давления составляла 3.5 м, секции низкого давления – 4.5 м. Изучалось распространение отраженной ударной волны в смесях, содержащих 20–30%  $\text{C}_2\text{H}_2$  в аргоне при начальных температурах и давлениях, варьируемых в диапазоне от 1300 до 2900 К и от 7 до 30 атм. Экспериментально наблюдалось формирование детонационной волны конденсации при термическом разложении ацетилена, инициированном ударной волной. Устойчивую волну детонации в смеси 20%  $\text{C}_2\text{H}_2$  + 80% Ar удалось получить при начальном давлении за ударной волной не менее 30 атм. Показано, что период индукции роста частиц не сопровождается заметным тепловыделением. Последующие стадии конденсации, характеризующиеся существенным выделением энергии, протекают в режиме “взрывной конденсации”. Анализ полученных данных показал, что лимитирующей стадией процесса, определяющей возможность формирования детонационной волны конденсации в ацетилене, являются реакции роста больших полиуглеводородных молекул, предшествующие образованию конденсированных углеродных частиц. Увеличение давления ведет к резкому сужению зоны индукции и переходу всего процесса в детонационную волну конденсации [8]. Установлено, что основное тепловыделение, определяющее положительный интегральный энергетический баланс детонационного пиролиза ацетилена, происходит на стадии образования и роста конденсированных углеродных наночастиц [10].

Процесс разложения ацетилена на углерод и водород может быть использован, как для выработки “экологически чистой” полезной энергии, так и для производства таких востребованных продуктов как водород и ацетиленовая сажа. Водород может быть использован как экологически чистое топливо, а ацетиленовая сажа, благодаря

своим уникальным свойствам, незаменима в различных отраслях промышленности [11].

На настоящий момент не разработан эффективный непрерывный цикл пиролиза ацетилена. Разложение происходит либо в непрерывно-периодическом режиме (взрыв газа в сосуде (бомбе)) постоянного объема, с последующим заполнением сосуда ацетиленом, его взрывом и выгрузкой продуктов (очисткой рабочего объема бомбы) [12, 13], либо в установке с импульсным газодетонационным аппаратом, в которой ацетилен разлагается в среде с добавкой кислорода с коэффициентом избытка 0.4–0.8 [14, 15].

Исходя из анализа литературных данных, исследования процесса термического разложения ацетилена в бескислородной среде в непрерывном режиме крайне ограничены. Поэтому в данной работе были предприняты попытки организовать процесс термического разложения ацетилена в бескислородной среде в непрерывном режиме: первая часть работы заключалась в апробации использования ацетилена в качестве топлива для ДВС; во второй части работы, была создана экспериментальная установка для исследования термического разложения ацетилена до водорода и ацетиленовой сажи в непрерывном проточном режиме в реакторе с внешним подводом тепла без добавки окислителя. Задачами настоящего исследования являлись изучение степени разложения ацетилена и состава газообразных продуктов реакции в зависимости от режимов (параметров) работы установок (состава газа, давления, расхода ацетилена и наличия вольфрамовой сетки в рабочей зоне проточного реактора).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и материалы.** При проведении экспериментов с ДВС использовались следующие реактивы и материалы:

- Растворенный ацетилен марки “А” (объемная доля ацетилена не менее 99.5%);
- ДВС “Д21” Владимирского тракторного завода, переработанный для работы на газовом топливе (диаметр поршня данного двигателя 105 мм, ход поршня 120 мм при степени сжатия равной 9);
- Высокотемпературный датчик давления “Метроникс-ДИ-В” для индикации изменения давления в процессе реакции разложения ацетилена, поступающего в цилиндр;
- Штатная для дизельного варианта пусковая свеча накаливания (температура до 1100°C), которая служила дополнительным источником тепла;
- Датчик давления с линейной характеристикой 1В-2.0 МПа, датчик момента зажигания и двухканальный цифровой осциллограф DS-1052E.

При проведении экспериментов с проточным реактором с внешним подводом тепла использовались следующие реактивы и материалы:

- Растворенный ацетилен марки “А” (объемная доля ацетилена не менее 99.5%);
- Проточный реактор, изготовленный из нержавеющей стали (12Х18Н10Т) (его внутренний объем 600 см<sup>3</sup> (длина реактора 20 см));
- Пропановая горелка Vorel;
- Термопара типа хромель—алюмель;
- Счетчика газа ВК G4, с помощью которого измерялся расход газа;
- Вольфрамовая проволока марки ВА (ГОСТ 18903-73) толщиной 0.3 мм.

**Методика проведения экспериментов с ДВС.** Для проведения экспериментов с ацетиленом в конструкцию двигателя внесены следующие изменения.

1. Удалены коромысла и штанги механизма газораспределения в одном из двух цилиндров, а именно, во втором; закрытые клапаны этого цилиндра обеспечивали поступление ацетилена только в исследуемый первый цилиндр.

2. В головку цилиндра в свечное отверстие, через специально изготовленную проставку устанавливался высокотемпературный датчик давления “МетрониКС-ДИ-В” для индицирования изменения давления в процессе реакции разложения ацетилена, поступающего в цилиндр. В головке цилиндров также была установлена штатная для дизельного варианта пусковая свеча накаливания (температура до 1100°C), которая служила дополнительным источником тепла.

3. Во избежание получения взрывоопасной смеси “ацетилен—воздух” были установлены штуцеры с подводом через них азота для продувки перед началом каждого опыта впускного тракта, камеры сгорания и картера двигателя.

4. Впускной коллектор оснащался системой подачи ацетилена (или газовой смеси “аргон—ацетилен”), включающей соединительные рукава, разделительный кран, эластичный газгольдер объемом 0.05 м<sup>3</sup>, из которого осуществлялась подача испытуемых газов в двигатель.

Для регистрации индикаторных диаграмм давления в цилиндре ДВС были использованы: датчик давления с линейной характеристикой 1В-2.0 МПа, датчик момента зажигания и двухканальный цифровой осциллограф DS-1052Е. Для регистрации давления газа, подаваемого в газгольдер и во впускной коллектор двигателя, использовались стрелочные образцовые манометры. Частота вращения коленчатого вала двигателя определялась расчетом по осциллограммам. Отбор проб продуктов разложения ацетилена из выпускной магистрали двигателя осуществлялся в стеклянные вакуумированные колбы. В процессе подготовки

экспериментов проведены прокрутки двигателя стартером при подаче азота в цилиндр для уточнения величины давления сжатия и правильности установки датчика верхней мертвой точки.

Эксперименты проводились при концентрациях ацетилена 20 и 50% в смеси с аргонном и при 100% содержании ацетилена. Для обеспечения безопасности перед каждым экспериментом производилась продувка азотом всех полостей двигателя, в которые подавался ацетилен; продувка картера ДВС азотом осуществлялась постоянно.

Последовательность действий при каждом опыте была следующей:

1. Наддув ресивера ацетиленом до 0.3 атм.
2. Разогрев свечи перед прокруткой 8–10 с.
3. Прокрутка стартером при включенной свече в течение 3–5 с с одновременной подачей ацетилена в двигатель.
4. Регистрация полученных результатов.

Общий вид установки с ДВС приведен на рис. 1.

**Методика проведения экспериментов с проточным реактором с внешним подводом тепла.** Схема экспериментальной установки с непрерывной подачей ацетилена и его термического разложения до водорода и ацетиленовой сажи в проточном реакторе представлена на рис. 2.

Основным элементом установки является проточный реактор (5). Реактор изготовлен из нержавеющей стали (12Х18Н10Т), его внутренний объем 600 см<sup>3</sup> (длина реактора 20 см). В реактор ацетилен подается из баллона (1) через редуктор (2). Чтобы не допустить обратного удара пламени в баллон с ацетиленом (1) использовался пламегаситель (3), заполненный водой. Ацетилен подается внутри реактора на нагреваемую с помощью газовой горелки (6) торцевую поверхность. Расстояние между нагреваемой внутренней поверхностью реактора и концом подающей ацетилен трубки составляет 1 мм. Для нагрева реактора с внешней стороны используется пропановая горелка Vorel (6). С внутренней стороны температура стенки нагреваемой поверхности измеряется с помощью термопары типа хромель—алюмель (7). Выход газообразных продуктов осуществляется с противоположного нагреваемой поверхности торца реактора. Для отделения твердых продуктов реакции (сажи) внутри реактора используется тканевый фильтр (8). Давление в реакторе задается с помощью вентиля (4, 10) и измеряется с помощью манометра (9). Расход газа измеряется с помощью счетчика газа ВК G4 (12). Для отделения тонкодисперсных продуктов реакции мокрым способом использовался барботер (11), заполненный дистиллированной водой. Образующийся в результате разложения ацетилена газ закачивался в резиновую камеру (13) и передавался на



Рис. 1. Внешний вид установки для исследования ДВС на ацетилене.

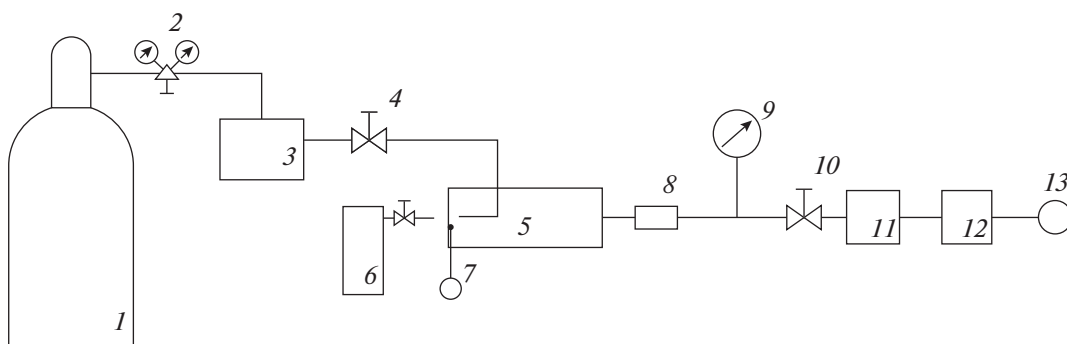


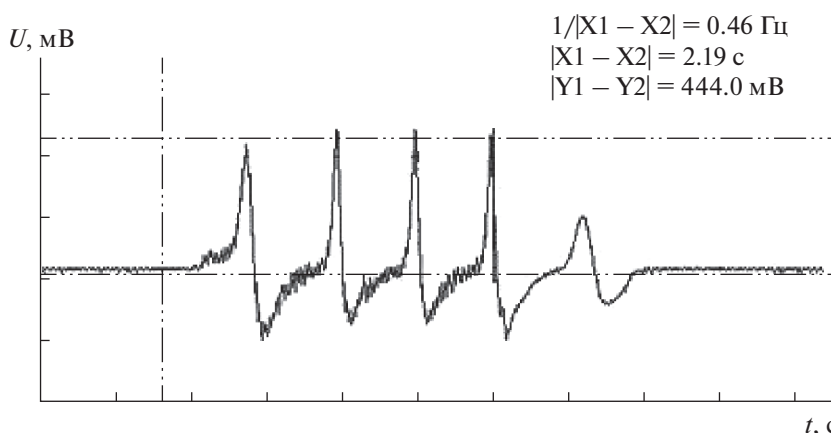
Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с ацетиленом, 2 – редуктор, 3 – пламегаситель, 4 – вентиль тонкой регулировки, 5 – проточный реактор, 6 – пропановая горелка, 7 – термопара, 8 – тканевый фильтр, 9 – манометр, 10 – вентиль тонкой регулировки, 11 – барботер, 12 – счетчик газа, 13 – резиновая камера.

количественный и качественный газохроматографический анализ.

Перед нагревом реактор продувался ацетиленом. С помощью редуктора и вентиля задавался определенный расход газа (100 или 250 см<sup>3</sup>/мин), а также устанавливалось определенное давление внутри реактора (абсолютные 1, 1.5 или 2 бар). Затем запускался нагрев реактора. Реактор разогревался до температуры  $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ . Конверсию ацетилена на водород и углерод наблюдали по изменению пламени на свече (свеча поджигалась на выходе из трубопровода до подключения резиновой камеры). В результате конверсии пламя переставало коптить. Спустя 5 мин после того, как пламя переставало коптить, следовал забор газа

для газохроматографического исследования. Забор газа осуществлялся в течение 1 мин в специальную резиновую камеру.

При давлении близком к атмосферному (1 бар) были проведены эксперименты с расходом ацетилена 100 и 250 см<sup>3</sup>/мин. С расходом ацетилена 100 см<sup>3</sup>/мин были проведены эксперименты при абсолютных давлениях внутри реактора 1.5 и 2 бар. При давлении 1 бар и расходом ацетилена 100 см<sup>3</sup>/мин был проведен эксперимент, в котором во внутреннее пространство реактора была помещена сетка из вольфрамовой проволоки марки ВА (ГОСТ 18903-73) толщиной 0.3 мм. Вольфрамовая сетка была использована для увеличения активной горячей поверхности внутри



**Рис. 3.** Индикаторная диаграмма прокрутки двигателя на смеси  $\text{Ar}$  (50%)– $\text{C}_2\text{H}_2$  (50%),  $P_z = 0.9$  МПа. Ось  $X$  – время, цена 1 большого деления – 0.5 с. Ось  $Y$  – напряжение на датчике давления в цилиндре, цена 1 большого деления – 0.5 мВ, калибровка датчика давления – 1 мВ = 2.05 МПа. Данные в правом верхнем углу ( $1/|X_1 - X_2|$ ,  $|X_1 - X_2|$ ,  $|Y_1 - Y_2|$ ) – соответствующие величины времени и напряжения на датчике давления в характерных точках индикаторной диаграммы.

реактора с целью достижения большей степени конверсии ацетилена.

**Методы исследования продуктов термического разложения ацетилена.** Химический состав получившегося в результате термического разложения ацетилена газа изучался на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000. Общий принцип работы одной из аналитических схем при анализе компонентов модельной газовой смеси –  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (воздух),  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводороды  $\text{C}_1$ – $\text{C}_5$  (парафино-олефинового класса с изомерами). Хроматографический комплекс включает три детектора, комплект многопортовых автоматических кранов, 6-ть хроматографических колонок; весь анализ проходит в изотермическом режиме при  $80^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. При однократном запуске метода происходило программируемое переключение кранов, и началась запись по всем детекторам, по ходу анализа осуществлялось переключение и отдувка предколонок.

Удельная поверхность получившейся ацетиленовой сажи изучалась методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Сорби 4.1. Изотерма адсорбции азота строилась по четырем точкам. Удельная поверхность из изотермы адсорбции вычислялась с помощью уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [16]. Рабочий объем ампулы, куда загружались образцы, составлял  $2.5 \text{ см}^3$ . Относительная погрешность измерений удельной поверхности составляла 6%.

Удельная теплота сгорания образцов ацетиленовой сажи определялась с помощью калориметра ИКА С6000. Для калибровки прибора использовалась бензойная кислота.

Исследования образцов сажи были выполнены с помощью сканирующего электронного микро-

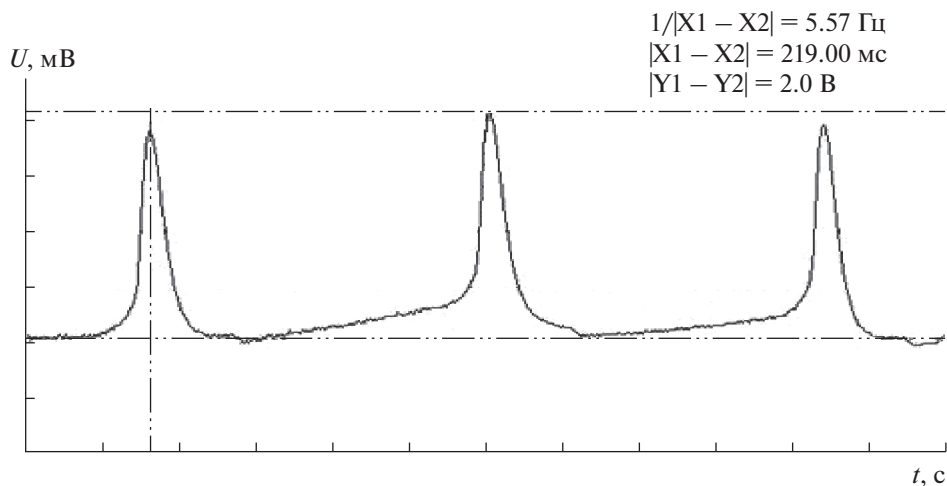
скопа Nova NanoSem. Образцы были прикреплены к микроскопу с помощью электропроводящей ленты. Образцы не были покрыты проводящим покрытием во избежание возможного экранирования наноразмерных объектов. Сканирование проводилось с использованием вторичных электронов с ускоряющими напряжениями 2 и 3 кВ. Чтобы смягчить неизбежную зарядку образцов электронным зондом, РЭМ-изображения были получены методом многократного сканирования с использованием режима “коррекции дрейфа”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Результаты опытов с ДВС.** В экспериментах со смесями ацетилен-аргон не выявлено сколь-нибудь заметного выделения энергии и повышения давления в области верхней мертвой точки на индикаторной диаграмме (рис. 3); в этом случае двигатель сразу останавливался после выключения стартера.

В экспериментах с подачей чистого ацетилена без свечи накаливания выделения энергии и повышения давления также не зафиксировано. В этих же условиях включение свечи накаливания приводило к выделению энергии в результате реакции разложения ацетилена. Двигатель продолжал работать после выключения стартера, увеличивая частоту вращения коленчатого вала (рис. 4), при этом наблюдался сильнейший выброс черного дыма (сажи) из выпускной системы двигателя. Однако, проработав 10–12 с на повышенных оборотах холостого хода, двигатель останавливался. Дальнейшие попытки запуска приводили к отдельным вспышкам без поддержания вращения коленчатого вала. Последующая разборка двигателя показала, что камера сгорания в поршне





**Рис. 4.** Индикаторная диаграмма давления в цилиндре двигателя при его работе на чистом ацетилене:  $P_z = 4.1$  МПа. Ось  $X$  — время, цена 1 большого деления — 0.5 с. Ось  $Y$  — напряжение на датчике давления в цилиндре, цена 1 большого деления — 0.5 мВ, калибровка датчика давления — 1 мВ = 2.05 МПа. Данные в правом верхнем углу ( $1/|X1 - X2|$ ,  $|X1 - X2|$ ,  $|Y1 - Y2|$ ) — соответствующие величины времени и напряжения на датчике давления в характерных точках индикаторной диаграммы.

полностью заполнена сажей, ее оседание на фасках клапанов и седел не обеспечивало герметичной посадки клапана на седло.

Вторая серия опытов проводилась с целью отбора газовых проб из выпускной трубы во время работы двигателя на ацетилене. Пробоотборник газа был расположен на расстоянии 1 м от головки цилиндра, а выпускная труба имела общую длину 5 м (для предотвращения заброса воздуха в отбираемые пробы). Выполнено 5 запусков двигателя на ацетилене с отбором проб газа.

В ходе определения состава продуктов реакции было установлено, что из постоянных газов в смеси присутствуют: водород (87.1 мол. %), небольшое количество кислорода (1.6 мол. %) и азота (15.7 мол. %), метан (3.46 мол. %), а также СО (2.61 мол. %). Наличие СО свидетельствует о присутствии воздуха в камере газового двигателя во время разложения ацетилена. Наличие кислорода и азота в соотношении, отличном от соотношения этих газов в воздухе, может быть результатом совместного действия двух причин: избыток азота — от продувочного азота, подаваемого в двигатель до и во время опыта, воздух — подсос во время отбора пробы в ходе опыта. Среди углеводородов в газовой фазе основными компонентами являются: остаточный ацетилен, метан, а также этилен. Наряду с ними обнаружены: этан, пропилен, гомологи ацетилена (метилацетилен, винилацетилен, диацетилен, диметилацетилен, этилацетилен), аллен, бутены, бутadiен, бензол и толуол. Результаты анализа газовой фазы (исключая азот и кислород) представлены в табл. 1. Остаточное содержание ацетилена около 22.3 мас. %. Следовательно, степень превращения ацетилена при раз-

ложении его в газовом двигателе в опыте составила около 77.7%.

**Результаты экспериментов с проточным реактором с внешним подводом тепла.** В результате газохроматографического анализа газообразных продуктов разложения ацетилена в проточном реакторе с внешним подводом тепла было установлено, что основным газообразным продуктом термического разложения ацетилена является водород. Остальную часть газа, который был получен в результате термического разложения ацетилена, составляют такие углеводороды, как метан, этан, этен, пропан, бутан, бутен, пентан, а также ацетилен.

В табл. 2 представлена концентрация водорода в газообразных продуктах термического разложения ацетилена, которая определена с помощью газохроматографического анализа. С увеличением расхода ацетилена с 100 см<sup>3</sup>/мин (табл. 2, образец А) до 250 см<sup>3</sup>/мин (табл. 2, образец В) концентрация водорода в продуктах реакции уменьшилась почти в 4 раза. Меньшая степень конверсии ацетилена при увеличении расхода говорит о том, что газ не успевает нагреваться до необходимой до полного разложения ацетилена температуры.

С увеличением давления внутри реактора концентрация водорода увеличивается (табл. 2, образцы С и D). С одной стороны, это объясняется тем, что при большем давлении уменьшаются линейные скорости потока внутри реактора, что способствует более полному прогреву газа. С другой стороны, как это известно, с увеличением давления скорость термического разложения ацетилена увеличивается [17].



**Таблица 1.** Результаты анализа газовой фазы продуктов разложения ацетилена в ДВС

| Вещество                      | Мол. % | Вещество                      | Мас. % |
|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| H <sub>2</sub>                | 87.1   | H <sub>2</sub>                | 37.4   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 4.03   | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 22.3   |
| CH <sub>4</sub>               | 3.46   | CO                            | 15.5   |
| CO                            | 2.61   | CH <sub>4</sub>               | 11.8   |
| H <sub>2</sub> O              | 1.874  | H <sub>2</sub> O              | 7.179  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 0.854  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 5.09   |
| CO <sub>2</sub>               | 0.0362 | CO <sub>2</sub>               | 0.338  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 0.0295 | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 0.189  |
| Остальные углеводороды        | 0.01   | Остальные углеводороды        | 0.2    |
| Σ                             | 100.00 | Σ                             | 100.00 |

Росту концентрации водорода также способствует наличие сетки внутри реактора. При одинаковом расходе и давлении (100 см<sup>3</sup>/мин и 1 бар) наличие сетки внутри реактора привело к увеличению концентрации водорода с 44.80% (табл. 2, образец А) до 60.30% (табл. 2, образец Е). Это может быть объяснено тем, что наличие сетки обеспечивает более полный прогрев газа, а также увеличивает поверхность нагретого металла, на котором и происходит разложение ацетилена.

**Таблица 2.** Концентрация водорода (C<sub>вод</sub>, %) в газообразном продукте термического разложения ацетилена

| Образец                  | А     | В     | С     | Д     | Е     |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация водорода, % | 44.80 | 10.50 | 62.10 | 68.70 | 60.30 |

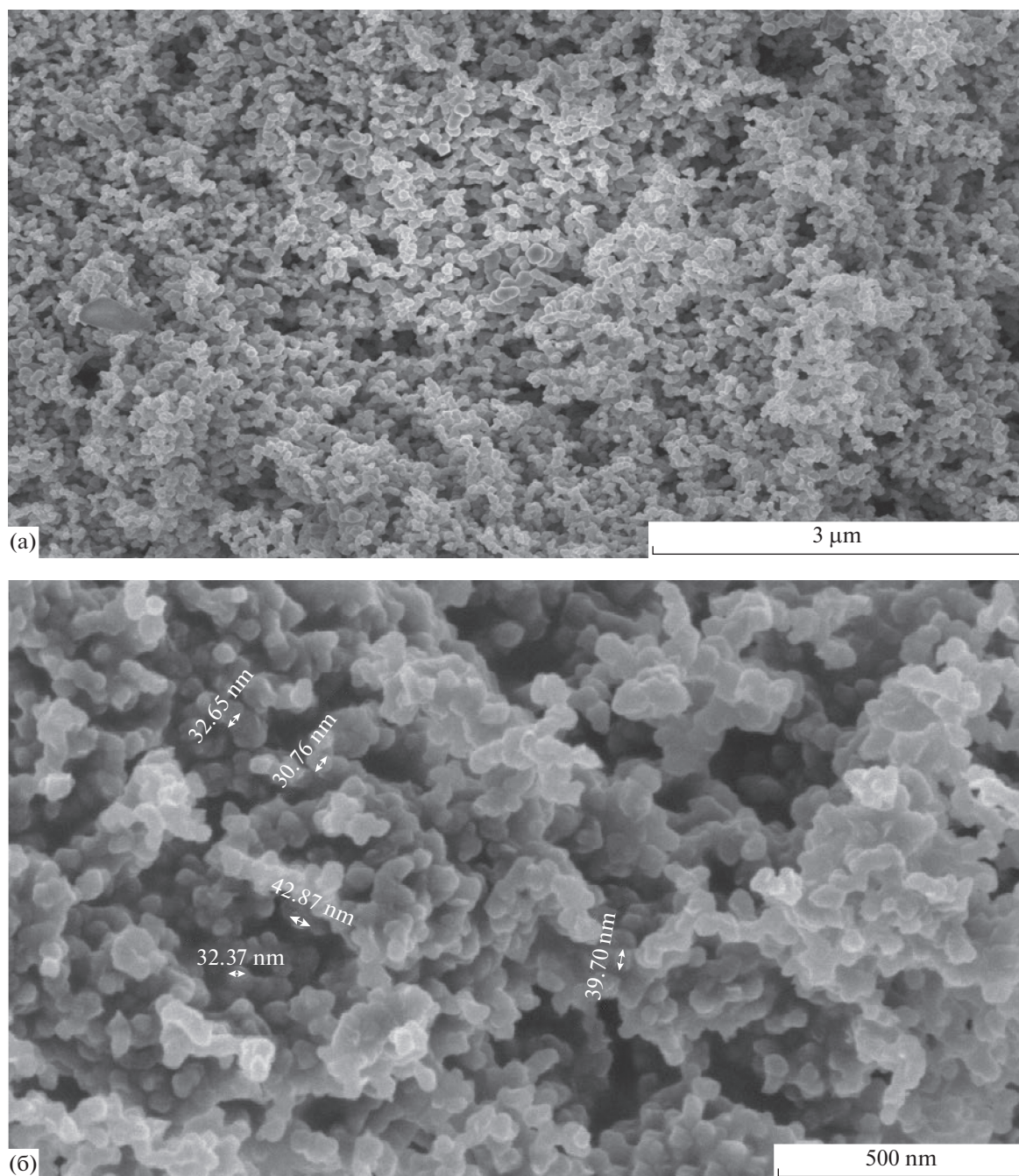
Образец А – расход 100 см<sup>3</sup>/мин, давление 1 бар; образец В – расход 250 см<sup>3</sup>/мин, давление 1 бар; образец С – расход 100 см<sup>3</sup>/мин, давление 1.5 бар; образец Д – расход 100 см<sup>3</sup>/мин, давление 2 бар; образец Е – расход 100 см<sup>3</sup>/мин, давление 1 бар, наличие вольфрамовой сетки.

В табл. 3 представлена концентрация газообразных углеводородов в продукте термического разложения ацетилена за вычетом водорода. При большом расходе ацетилена (250 см<sup>3</sup>/мин) основным газом, кроме водорода, который выходит из реактора, является ацетилен. Это говорит о том, что основным каналом термического разложения ацетилена является реакция с образованием водорода и углерода. Кроме того, при большем расходе газа продукты термического разложения быстрее остывают, что способствует предотвращению обратных реакций, основанных на взаимодействии углерода с водородом и другими газообразными углеводородами.

**Таблица 3.** Концентрация газообразных углеводородов (C<sub>угл</sub>, %) в продукте термического разложения ацетилена (за вычетом водорода)

| Газ А                  | C <sub>угл</sub> , % | Газ В                  | C <sub>угл</sub> , % | Газ С                  | C <sub>угл</sub> , % | Газ Д                  | C <sub>угл</sub> , % | Газ Е                  | C <sub>угл</sub> , % |
|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Ацетилен               | 71.7                 | Ацетилен               | 98.2                 | Ацетилен               | 76.9                 | Ацетилен               | 82.2                 | Ацетилен               | 88.1                 |
| Этен                   | 16                   | Этен                   | 1.1                  | Метан                  | 10.8                 | Метан                  | 12.8                 | Метан                  | 9                    |
| Метан                  | 10.8                 | Метан                  | 0.6                  | Этен                   | 9.3                  | Этан                   | 2.3                  | Этен                   | 2.2                  |
| Этан                   | 1                    | Этан                   | 0.04                 | Этан                   | 1.9                  | Этен                   | 2.0                  | Этан                   | 0.4                  |
| Остальные углеводороды | 0.5                  | Остальные углеводороды | 0.1                  | Остальные углеводороды | 1.1                  | Остальные углеводороды | 0.7                  | Остальные углеводороды | 0.3                  |
| Σ                      | 100                  | Σ                      | 100                  | Σ                      | 100                  | Σ                      | 100                  | Σ                      | 100                  |

Образец А (газ А) – расход 100 см<sup>3</sup>/мин, давление 1 бар; образец В (газ В) – расход 250 см<sup>3</sup>/мин, давление 1 бар; образец С (газ С) – расход 100 см<sup>3</sup>/мин, давление 1.5 бар; образец Д (газ Д) – расход 100 см<sup>3</sup>/мин, давление 2 бар; образец Е (газ Е) – расход 100 см<sup>3</sup>/мин, давление 1 бар, наличие вольфрамовой сетки. В категорию “остальные углеводороды” входят: пропан, пропилен, изобутилен, бутен-1, *n*-пентан, *n*-бутан, 1,3-бутадиен.



**Рис. 5.** РЭМ-изображения образца сажи, полученные сканирующим электронным микроскопом с различными разрешениями: (а) — с разрешением 3 мкм; (б) — с разрешением 500 нм.

С увеличением давления в реакторе в продуктах реакции растет концентрация таких газов, как метан и этан. Присутствие данных газов в продуктах может быть связано с двумя обстоятельствами: гетерогенным взаимодействием ацетилена при высокой температуре с образующейся дисперсной фазой, а также вторичными реакциями взаимодействия образовавшихся водорода и сажи при более низких температурах в процессе остывания продуктов реакции [12].

Насыпная плотность сажи составила около 0.03 г/мл. Теплота сгорания сажи составила 32.791 МДж/кг, что соответствует теплоте сгорания чистого углерода. Удельная площадь поверхности сажи составила 74 м<sup>2</sup>/г. На рис. 5 представлены типичные РЭМ-изображения образца сажи, полученные сканирующим электронным микроскопом с различными разрешениями. Из снимков видно, что образец сажи имеет достаточно развитую поверхность и продукт представляет собой агломе-

рированные между собой частицы средний размер которых составляет порядка 36 нм.

Сравнение сажи, полученной в данной работе, с сажей профильных мировых производителей показывает, что она обладает схожими свойствами. В частности, сажа, производимая компанией Denka, характеризуется средним размером частиц  $d = 35$  нм, удельной поверхностью  $S = 68$  м<sup>2</sup>/г и насыпной плотностью  $\rho = 0.04$  г/мл [18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов была показана принципиальная возможность работы ДВС на ацетилене. При этом использование ацетилена “в виде топлива” имеет ряд принципиальных отличий от других видов топлив. Энергия, необходимая для работы двигателя, выделяется не при сжигании топлива, а при его термическом разложении, которое может быть инициировано за счет повышения давления в объеме, содержащем ацетилен, либо местным нагревом с использованием, например, электрического разряда в автомобильной свече зажигания. В данном случае, для работы двигателя, используется энергия, которая выделяется при термическом разложении ацетилена. Традиционная схема работы двигателя заключается в сжигании топлива в кислородной среде. Основной проблемой работы ДВС на ацетилене является образование сажи, отложения которой в поршневой группе двигателя приводят к его остановке. В ходе экспериментов показано, что работа двигателя на ацетилене может быть осуществлена в течение весьма ограниченного промежутка времени. В принципе, можно предложить определенную модернизацию ДВС, при реализации которой получаемый технический углерод будет удаляться из цилиндров двигателя, например, при периодической продувке цилиндров двигателя в замкнутом контуре нейтрального газа. Однако, реализация данного решения требует существенной доработки двигателя, вернее разработки новой конструкции ДВС.

Недостатки поршневой системы могут быть устранены при переходе на проточный реактор с непрерывной подачей топлива (ацетилена) и выводом продуктов реакции (потока водорода и сажи) из реактора. В данной работе прототип такого устройства был создан и испытан. В экспериментах с проточным реактором термического разложения ацетилена с внешним подводом тепла определены степень разложения ацетилена и состав газообразных продуктов реакции при температуре  $1000 \pm 10^\circ\text{C}$  в зависимости от давления в реакторе, расхода ацетилена и наличия вольфрамовой сетки в рабочей зоне реактора. Установлено, что с увеличением давления от 1 до 2 бар концентрация водорода в газообразном продукте разложения увеличивается с 44.8 до 68.7% (при

одинаковом расходе 100 см<sup>3</sup>/мин). С увеличением расхода ацетилена с 100 до 250 см<sup>3</sup>/мин концентрация водорода в продуктах реакции уменьшается почти в 4 раза. Показано, что увеличению концентрации водорода до 60.30% также способствует наличие вольфрамовой сетки внутри реактора (при расходе 100 см<sup>3</sup>/мин и давлении 1 бар). Помимо водорода и ацетилена в состав газообразных продуктов входят метан, этан, этен, пропан, бутан, бутен и пентан. Установлено, что при большом расходе ацетилена (250 см<sup>3</sup>/мин) основным газом, кроме водорода, который выходит из реактора, является ацетилен, а с увеличением давления в реакторе в продуктах реакции растет концентрация таких газов, как метан и этан. Степень разложения ацетилена в проточном реакторе, вероятно, может быть увеличена за счет повышения давления. Для работы проточного реактора при более высоких давлениях требуется доработка его конструкции (усиление корпуса, а также переход от внешнего источника тепла к постоянно работающему внутреннему разогреву подаваемого в реактор ацетилена.

Планируется дальнейшая разработка способов использования ацетилена как экологически чистого топлива. Основная задача — создание энергетически чистых циклов на основе ацетилена, а также исследование возможности создания энергетической установки, которая в непрерывном режиме могла бы осуществлять работу, используя ацетилен, как основной вид топлива.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

|                  |                                                                       |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| $C_{\text{вод}}$ | концентрация водорода, %                                              |
| $C_{\text{угл}}$ | концентрация газообразных углеводородов, %                            |
| $d$              | диаметр, нм                                                           |
| $P$              | давление, бар                                                         |
| $P_z$            | давления в цилиндре двигателя при его работе на чистом ацетилене, МПа |
| $Q$              | объемный расход, см <sup>3</sup> /мин                                 |
| $S$              | удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г                               |
| $T$              | температура, °C                                                       |
| $t$              | время, с                                                              |
| $U$              | напряжение, мВ                                                        |
| $V$              | объем                                                                 |
| $\rho$           | плотность, г/мл                                                       |
| $\Sigma$         | сумма                                                                 |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA (2019) World energy outlook.  
<https://www.iea.org/weo>. Cited 17 December 2019.

2. Попель О.С., Фортков В.Е. Возобновляемая энергетика в современном мире. М.: МЭИ, 2015.
3. Dagle V., Dagle M., Bearden J., Holladay T., Krause S., Ahmed. R&D Opportunities for Development of Natural Gas Conversion Technologies. [https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/PNNL-26726.pdf](https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-26726.pdf). Cited 17 December 2019.
4. Динцес А.И., Потоловский Л.А. Основы технологии нефтехимического синтеза. М.: Гостоптехиздат, 1960.
5. Вынту В. Технология нефтехимических производств / Под ред. Исангулянц В.И. М.: Химия, 1968.
6. Порсин А.В., Куликов А.В., Амосов Ю.И., Рогожников В.Н., Носков А.С. Синтез ацетилена при пиролизе метана на вольфрамовой нити // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 4. С. 426.
7. Егоров А.П., Шерешевский А.И., Шманенков И.В. Курс технологии минеральных веществ. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1950.
8. Еремин А.В., Фортков В.Е., Емельянов А.В. Формирование детонационной волны при термическом разложении ацетилена // Письма ж. эксп. теор. физ. 2010. Т. 92. № 2. С. 101.
9. Еремин А.В., Макеич А.А., Фортков В.Е., Емельянов А.В. Формирование детонационной волны конденсации // Письма журн. эксп. теор. физ. 2008. Т. 87. № 9. С. 556.
10. Еремин А.В., Емельянов А.В., Гуренцов Е.В., Голуб В.В., Фортков В.Е. Энергетика детонационного пиролиза ацетилена // Теплофиз. выс. темп. 2015. Т. 53. № 3. С. 383.
11. Комарова Т.В. Получение углеводородных материалов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001.
12. Knorre V.G., Snegireva T.D., Tekunova T.V., Chulkov A.V. A study of the thermal decomposition of acetylene and the properties of the soot formed under the conditions of a constant volume bomb // Combust. Explos. Shock Waves. 1972. V. 8. P. 437. [Кнорре В.Г., Снегирева Т.Д., Текунова Т.В., Чулков А.В. Исследование термического разложения ацетилена и свойств образующейся сажи в условиях бомбы постоянного объема // Физ. горения взрыва. 1972. Т. 8. С. 437.]
13. Knorre V.G., Kopylov M.S., Tesner P.A. Formation of carbon black with the detonation of acetylene // Combust. Explos. Shock Waves. 1974. V. 10. № 5. P. 767. [Кнорре В.Г., Копылов М.С., Теснер П.А. Образование сажи при детонации ацетилена // Физ. горения взрыва. 1974. Т. 10. № 5. С. 767.]
14. Штерцер А.А., Ульяницкий В.Ю., Батраев И.С., Рыбин Д.К. Получение наноразмерного детонационного углерода на импульсном газодетонационном аппарате // Журн. тех. физ. 2018. Т. 44. № 9. С. 65.
15. Shtertser A.A., Rybin D.K., Ulianitsky V.Y., Park W., Datekyu M., Wada T., Kato H. Characterization of nanoscale detonation carbon produced in a pulse gas-detonation device // Diamond Relat. Mater. 2020. V. 101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107553>
16. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309.
17. Иванов Б.А. Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969.
18. Denka Company Limited (2020) Denka black. [https://www.denka.co.jp/eng/product/detail\\_00025](https://www.denka.co.jp/eng/product/detail_00025). Cited 18 April 2020.

УДК 66.069.82

## К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ СКОРОСТИ НАЧАЛА ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ

© 2021 г. А. М. Трушин<sup>а</sup>, М. А. Носырев<sup>а, \*</sup>, Л. В. Равичев<sup>а</sup>, В. Е. Яшин<sup>а</sup>

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

\*e-mail: vnissok@list.ru

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 20.10.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Получены уравнения для расчета скорости начала псевдооживления и начала полного псевдооживления, учитывающие зависимость коэффициентов сопротивления от порозности в области предварительного расширения слоя перед полным псевдооживлением.

**Ключевые слова:** скорость начала псевдооживления, полное псевдооживление, коэффициент сопротивления

**DOI:** 10.31857/S0040357121020123

### ВВЕДЕНИЕ

В наиболее распространенном методе расчета скорости начала псевдооживления ( $v_{кр}$ ) перепад давления в слое, рассчитанный по уравнению Эргуна, приравнивается весу частиц слоя, отнесенному к площади поперечного сечения слоя, за вычетом подъемной силы Архимеда, пропорциональной плотности сплошной фазы. В уравнении для перепада давления используется порозность, близкая к порозности неподвижного слоя. Такой метод расчета, который может считаться стандартным, приводится в большинстве литературных источников, касающихся исследования процесса псевдооживления [1–4], а также в учебной литературе последних изданий [5–8]. К сожалению, стандартный метод расчета содержит некоторые противоречия. Прежде всего, противоречием является то, что в баланс сил в начале псевдооживления для сферических частиц подставляется порозность, равная 0.4, тогда как полное псевдооживление начинается при несколько расширенном слое, при этом порозность увеличивается приблизительно на 10% до величины  $\epsilon = 0.44$  [3]. Это противоречие исчезает, если принять, что скорость начала псевдооживления соответствует порозности слоя сферических частиц (0.4), которая превышает среднюю порозность неподвижного слоя сфер (0.38). Это свидетельствует о том, что при таком подходе начало псевдооживления соответствует несколько расширенному слою по сравнению с неподвижным и отличается от на-

чала полного псевдооживления. Такое определение скорости начала псевдооживления приближенно соответствует методу его определения по пересечению касательных на графике  $\Delta P = f(v)$ . Существенным противоречием является принятие коэффициентов сопротивления при расширении слоя до полного псевдооживления постоянными, тогда как при скоростях, значительно меньших скорости начала псевдооживления, наблюдается движение частиц [1]. Увеличение порозности слоя, сопровождающееся движением частиц, влияет на величину коэффициентов сопротивления.

### РАСЧЕТ СКОРОСТИ НАЧАЛА ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ И ПОЛНОГО ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ

Коэффициенты сопротивления  $\lambda$  в неподвижном слое, принятые в уравнении Эргуна, определяются по следующим формулам:

$$\lambda_1 = \frac{133}{Re}; \quad Re = \frac{vd_p\rho}{\mu} < 0.2; \quad \lambda_2 = 2.34; \quad (1) \\ Re > 7000,$$

где  $v$  – скорость в каналах неподвижного слоя;

$d_p = \frac{2\epsilon d}{3(1-\epsilon)}$  – эквивалентный диаметр каналов;

$d$  – диаметр сферических частиц.

Коэффициент сопротивления входит в уравнение, определяющее перепад давления в слое:

$$\Delta P = \lambda \frac{H \rho v^2}{d_s^5}, \quad (2)$$

где  $H$  — высота слоя.

Наличие движения частиц при увеличении порозности в области предварительного расширения слоя приводит к тому, что скорость сплошной фазы на поверхности частиц становится большей нуля, что приводит к падению коэффициентов сопротивления и их зависимости от порозности.

Таким образом, для ламинарного и турбулентного движения имеем

$$\lambda_1 = \frac{k_1(\epsilon)}{\text{Re}}; \quad \lambda_2 = k_2(\epsilon). \quad (3)$$

Чтобы найти функцию  $k_1(\epsilon)$  и  $k_2(\epsilon)$ , на основе уравнений (1), (2) получим выражения для чисел Рейнольдса, рассчитываемых по приведенной скорости в конце стадии предварительного расширения слоя.

В ламинарной и автомодельной области:

$$\text{Re}_n = \frac{8}{9k_1(\epsilon)(1-\epsilon)} \text{Ar}, \quad (4)$$

$$\text{Re}_n = \left( \frac{\epsilon^3 \text{Ar}}{0.75k_2(\epsilon)} \right)^{0.5}. \quad (5)$$

С учетом выражений для скоростей свободного движения получим отношение приведенных скоростей к скорости витания:

$$f_1(\epsilon) = \frac{v_n}{v_b} = \frac{16\epsilon^3}{k_1(\epsilon)(1-\epsilon)}, \quad (6)$$

$$f_2(\epsilon) = \frac{v_n}{v_b} = \frac{1}{1.73} \left( \frac{\epsilon^3}{0.75k_1(\epsilon)} \right)^{0.5}. \quad (7)$$

Известны эмпирические зависимости соотношения скоростей  $f_1(\epsilon) = \epsilon^n$ ,  $n = 4.65 + 20 \frac{d}{D}$  ( $\text{Re} < 0.2$ ), где  $d$ ,  $D$  — соответственно диаметр частиц и аппарата. Часто используют показатель степени  $n = 4.75$ , соответствующий соотношению  $\frac{d}{D} = 5 \times 10^{-3}$ .

Формула вида, подобного уравнению (6), получена также на основе решения уравнения баланса сил в дифференциальной форме для медленного движения [9].

Таким образом, для ламинарной области имеем

$$f_1(\epsilon) = \epsilon^{4.75}. \quad (8)$$

Для автомодельной области  $n = 2.4$ :

$$f_2(\epsilon) = \epsilon^{2.4}. \quad (9)$$

Приравняв формулы (6) и (7) к формулам (8) и (9), получим данные для получения зависимостей  $k(\epsilon)$ .

Обработка полученных данных в виде степенной зависимости в интервале величин порозности 0.4–0.44 приводит к следующим формулам:

ламинарная область

$$k_1(\epsilon) = 53\epsilon^{-1}; \quad (10)$$

автомодельная область

$$k_2(\epsilon) = 0.9\epsilon^{-1}. \quad (11)$$

Учитывая незначительное отличие величины порозности 0.4 от средней порозности упаковки сферических частиц 0.38, формулы (10) и (11) могут экстраполироваться до этой величины.

Перепад давления, необходимый для определения скорости начала псевдооживления, можно найти из баланса сил, действующих на фазы кипящего слоя при ряде допущений, представленных в работах [1, 4]. Эти уравнения элементарны, но необходимость приведения вызвана неоднозначной трактовкой их решения, прежде всего в учебной литературе.

Сумма внешних сил, приходящихся на единицу объема каждой из фаз:

сплошная фаза

$$-\rho g \vec{i} - \nabla P - F_{R,c} \vec{i} = 0; \quad (12)$$

дисперсная (твердая) фаза

$$-\rho_T g \vec{i} + (\rho_T(1-\epsilon) + \epsilon \rho) g \vec{i} + \frac{F_{R,c} \epsilon}{1-\epsilon} \vec{i} = 0, \quad (13)$$

где  $\vec{i}$  — единичный вектор, направленный вертикально вверх;  $F_{R,c}$  — сила сопротивления, приходящаяся на единицу объема сплошной фазы.

Вторая составляющая уравнения (13) является подъемной силой Архимеда, рассчитанной по удельному весу кипящего слоя. Третья составляющая получена из равенства абсолютных величин сил сопротивления, действующих на объем

каждой из фаз:  $F_{R,c} V_c = F_{R,d} V_d$ ;  $\frac{V_d}{V_d + V_c} = 1 - \epsilon$ .

Из уравнения (13) получим силу сопротивления:

$$F_{R,c} = (1 - \varepsilon)(\rho_T - \rho)g. \quad (14)$$

Сила сопротивления, приходящаяся на единицу объема слоя:

$$F_{R,c,d} = \varepsilon(1 - \varepsilon)(\rho_T - \rho)g. \quad (15)$$

Из уравнений (12) и (14) получим градиент давления:

$$\nabla P = -\vec{i}((1 - \varepsilon)\rho_T g + \varepsilon \rho g). \quad (16)$$

В случае газовой сплошной фазы, пренебрегая малой величиной второй составляющей правой части (16), найдем

$$\nabla P = \vec{i}(1 - \varepsilon)\rho_T g. \quad (17)$$

После интегрирования получим перепад давления в газовой фазе:

$$\Delta P = (1 - \varepsilon)\rho_T g H. \quad (18)$$

Ввиду того что наиболее часто в промышленности псевдоожижающим агентом является газ, для определения скорости начала псевдоожижения и начала полного псевдоожижения будет использовано уравнение (18).

Баланс сил в виде равенства  $\Delta P$ , определяемого по уравнениям (2) и (18), приводит к следующему уравнению в безразмерных переменных:

$$\frac{9k_1(\varepsilon_{кр})(1 - \varepsilon_{кр})}{8\varepsilon_{кр}^3} \text{Re}_{кр} + \frac{3k_2(\varepsilon_{кр})\text{Re}_{кр}^2}{4\varepsilon_{кр}^3} = \text{Ar}. \quad (19)$$

С учетом формул (10) и (11) получим

$$\frac{59.6(1 - \varepsilon_{кр})\text{Re}_{кр}}{\varepsilon_{кр}^4} + \frac{0.68\text{Re}_{кр}^2}{\varepsilon_{кр}^4} = \text{Ar}. \quad (20)$$

При величине критической порозности, равной 0.4, получим квадратное уравнение для определения скорости начала псевдоожижения сферических частиц:

$$\text{Re}_{кр}^2 + 52.6\text{Re}_{кр} - 0.0376\text{Ar} = 0. \quad (21)$$

Поскольку уравнение (19) включает в себя зависимость коэффициентов сопротивления от порозности его можно использовать для определения скорости полного псевдоожижения при ориентировочной величине критической порозности, со-

ответствующей концу расширения слоя перед полным псевдоожижением,  $\varepsilon_{кр} = 0.44$ .

В результате получим следующее уравнение для определения скорости начала полного псевдоожижения сферических частиц:

$$\text{Re}_{кр}^2 + 49.1\text{Re}_{кр} - 0.0551\text{Ar} = 0. \quad (22)$$

Уравнение для определения скорости начала псевдоожижения слоя сферических частиц по стандартной методике имеет следующий вид:

$$\text{Re}_{кр}^2 + 51.4\text{Re}_{кр} - 0.0366\text{Ar} = 0. \quad (23)$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коэффициенты полученного уравнения (21) и уравнения (23) стандартной методики незначительно различаются, что свидетельствует о близких величинах скорости начала псевдоожижения, рассчитанных по предложенной и стандартной методике. Учет зависимости коэффициентов сопротивления от порозности позволяет использовать уравнение (20) для определения приближенной величины скорости начала полного псевдоожижения. Расчеты по уравнениям (21) и (22) показывают, что скорость начала полного псевдоожижения может на 54% превышать скорость начала псевдоожижения.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

|                    |                                                                        |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------|
| $F_{R,c}$          | сила сопротивления слоя, приходящегося на единицу объема сплошной фазы |
| $g$                | ускорение свободного падения, м/с <sup>2</sup>                         |
| $\vec{i}$          | единичный вектор                                                       |
| $\varepsilon$      | доля сплошной фазы (порозность)                                        |
| $\varepsilon_{кр}$ | критическая величина порозности                                        |
| $\lambda$          | коэффициент сопротивления                                              |
| $\rho$             | плотность сплошной фазы, кг/м <sup>3</sup>                             |
| $\rho_T$           | плотность частицы, кг/м <sup>3</sup>                                   |
| $\text{Ar}$        | число Архимеда                                                         |
| $\text{Re}_{кр}$   | число Рейнольдса в критической точке                                   |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Davidson J., Harrison F. Fluidization. London: Academic, 1971.

2. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдооживления. М.: Химия, 1967.
3. Мухленов И.П., Сажин Б.С., Фролов В.Ф. Расчеты аппаратов кипящего слоя. Л.: Химия, 1986.
4. Протодьяконов И.О., Чесноков Ю.Г. Гидромеханические основы процессов химической технологии. Л.: Химия, 1987.
5. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: ТИД Альянс, 2004.
6. Разинов А.И., Клинов А.В., Дьяконов Г.С. Процессы и аппараты химической технологии. Казань: КНИТУ, 2017.
7. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. М.: Химия, 1991.
8. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанин А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1. М.: Химия, 1999.
9. Trushin A.M., Ravichev L.V., Yashin V.E., Nosyрева M.A., Komlyashev R.B. Semiempirical method for determining the rate of slow hindered motion // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 6. P. 967. [Трушин А.М., Равичев Л.В., Яшин В.Е., Носырев М.А., Комляшев Р.Б. Полуэмпирический метод определения скорости стесненного медленного движения // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 6. С. 617.]