СОДЕРЖАНИЕ

-

_

Том 56, номер 4, 2022

Разделение изотопных смесей водорода, содержащих тритий, в системе газ-твердая фаза. Обзор	
М. Б. Розенкевич, А. Н. Перевезенцев, Н. Н. Кулов	399
Равновесие жидкость–жидкость и экстракционная способность системы ППГ 425–NaNO ₃ –H ₂ O	
И.В. Зиновьева, А.В. Кожевникова, Н.А. Милевский, Ю.А. Заходяева, А.А. Вошкин	410
Вопросы разработки эффективной биотехнологии синтеза ценных компонентов из биомассы микроводорослей	
Д. С. Дворецкий, М. С. Темнов, И. В. Маркин, Я. В. Устинская, М. А. Еськова	418
Математическая модель и модернизация технологических схем извлечения метанола из углеводородных смесей	
А. Г. Лаптев, Т. М. Фарахов, К. А. Алексеев	434
Реагентно-ультразвуковая очистка нефтезагрязненных стоков	
Р. М. Муллакаев, А. М. Гонопольский	443
Очистка изопентановой фракции от изопентенов в производстве изопрена	
Ф. Б. Шевляков, Э. Р. Зайнутдинов, Н. В. Терещенко, Т. Г. Умергалин	453
Теоретические и экспериментальные исследования эффекта образования анодных зон в объеме катодно-поляризованного трехмерного электрода из углеродного волокнистого материала	
В. К. Варениов. А. Н. Кошев	464
Теоретический анализ реагентного фильтрования водных суспензий при нерегулируемой скорости фильтрации	
В. Л. Поляков	474
Идеальный многокомпонентный разделительный каскад	
О. Е. Александров	496

УДК 544.582.2

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА, СОДЕРЖАЩИХ ТРИТИЙ, В СИСТЕМЕ ГАЗ–ТВЕРДАЯ ФАЗА. ОБЗОР

© 2022 г. М. Б. Розенкевич^{*a*, *}, А. Н. Перевезенцев^{*b*}, Н. Н. Кулов^{*c*}

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^bЦентр передовых тритиевых технологий, Научный центр Калхам, Великобритания ^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия

*e-mail: rozenkev@mail.ru Поступила в редакцию 02.04.2022 г. После доработки 15.04.2022 г. Принята к публикации 21.04.2022 г.

Проведен анализ различных методов разделения газовой смеси изотопов водорода, в том числе и при высокой концентрации трития в ней, на основе которого делается заключение о круге задач, решение которых целесообразно проводить с использованием разделительных установок, использующих изотопные эффекты в рабочих системах водород-твердая фаза. Рассматриваются термодинамические характеристики для двух типов сорбентов, взаимодействие водорода с которыми проходит по физическому или химическому механизмам. Приводятся экспериментальные данные по эффективности разделения тритий содержащих изотопных смесей водорода методами вытеснительной хроматографии, короткоцикловой адсорбции, противоточным гиперсорбционным методом, в том числе в секционированной колонне.

DOI: 10.31857/S0040357122040054

ВВЕДЕНИЕ

Разделение изотопов водорода при высокой концентрации трития в смеси предъявляет особые требования к участвующим в процессе разделения веществам с точки зрения их радиационной устойчивости. С учетом этого наиболее подходящими для этого являются технологии, использующие в процессе разделения в качестве рабочего вещества сам водород или его комбинацию с устойчивой к радиационному воздействию трития твердой фазой. К числу первых относятся низкотемпературная ректификация и термодиффузия водорода, вторые основаны на адсорбционном взаимодействии водорода с материалами, поглощающими водород.

В табл. 1 приведены значения однократных разделительных эффектов, характерные для этих трех методов. Заметим, однако, что масштабы потоков водорода, которые могут быть переработаны по этим технологиям, отличаются на несколько порядков величины.

Первая в мире крупномасштабная установка ректификации водорода была пущена в эксплуатацию в 1954 г. в Советском Союзе в г. Чирчике [3]. Установка была предназначена для получения дейтерия с последующим его превращением в тяжелую воду. При ее создании был решен целый ряд сложнейших технических проблем. Одной из

главных была задача глубокой очистки водорода, прежде всего, от кислорода (до остаточной концентрации 10⁻⁹-10⁻¹⁰ об. доли). Впоследствии эта технология стала основной при производстве тяжелой воды для нужд СССР (г. Днепродзержинск). Позднее (1972 г.) во Франции (Гренобль) начала свою работу построенная компанией Зульцер (Швейцария) установка ректификации водорода, предназначенная для детритизации тяжеловодного замедлителя исследовательского ядерного реактора [4]. Установка позволяла извлекать из тяжелой воды около 20 г трития в год, поддерживая его концентрацию в воде реактора около 2 Ки/кг, и для этого поток водорода в разделительной колонне составлял более 40 нм³/ч. Наконец, в 1987 г. в г. Дарлингтон (Канада) была пушена в эксплуатацию значительно более крупная установка ректификации, которая при потоке перерабатываемого водорода в несколько сотен нм³/ч позволяла извлекать из тяжелой воды энергетических тяжеловодных реакторов CANDU около 2.5 кг трития [5]. В последующие годы менее масштабных установки ректификации водорода для обращения с тритий содержащим водородом были созданы и эксплуатировались в разных странах мира [6-9]. Отсюда следует, что эта технология достаточно хорошо освоена. Однако ее применение возможно при условии относительно больших потоков

№ пп.	Метод разделения	Диапазон рабочих температур, К	Коэффициент разделения для смеси протий—тритий
1	Ректификация водорода	21–23	1.95 [1]
2	Термодиффузия водорода	278–973	1.15 [2]
3	Обмен с твердой фазой	77–298	1.10-2.50 [1]

Таблица 1. Значения коэффициентов разделения (α) для изотопных смесей протий—тритий при ректификации водорода, в процессе его термодиффузии и изотопном обмене с твердой фазой

водорода, так как даже при небольшом диаметре разделительной колонны (1.5–2.0 см) необходимо использовать поток водорода в несколько сотен литров в час.

Напротив, метод термодиффузии может быть использован для решения задач переработки небольшого (несколько литров в год) количества высокоактивных отходов трития, образующихся, например, при синтезе меченых тритием соединений или при изучении поведения трития в конструкционных материалах. Например, в [10] проведен расчет термодиффузионной колонны диаметром 13 мм и высотой 2 м, которая при величине потока питания 250 см³/ч с концентрацией трития 50 ат. % позволяет получать около 100 см³/ч продукта с концентраций трития 98 ат. %.

Процессы разделения на основе равновесного взаимодействия водорода с твердой фазой, которые в многоступенчатом варианте реализуются с использованием хроматографических или гиперсорбционных установок, по своей производительности занимают промежуточное положение между ректификацией и термодиффузией, но именно такой масштаб разделительных установок требуется в большинстве лабораторий, имеющих дело с изотопными смесями водорода с большой концентрацией трития. Поэтому основное внимание в этой обзоре будет уделено именно таким системам.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В СИСТЕМАХ С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ

Твердая фаза, участвующая в этих процессах разделения, подразделяется на два типа:

– сорбенты с развитой поверхностью, на которых процесс адсорбции проходит по физическому механизму. К ним относятся оксиды алюминия и кремния, а также различные молекулярные сита. Поскольку химическая связь в молекуле водорода не рвется, изотопный обмен представляет собой процесс фазового изотопного обмена (ФИО) в системе водород в газовой фазе-водород, сорбированный на поверхности;

– специфические сорбенты на основе палладия, его сплавов и других интерметаллических соединений (ИМС) в виде мелкодисперсных порошков или композитов, на которых происходит процесс хемосорбции. Поскольку в процессе хемосорбции химическая связь в молекуле водорода разрывается, этот обмен относится к процесса химического изотопного обмена (ХИО).

Следует обратить внимание на одно принципиальное различие процессов разделения на этих сорбентах. На сорбентах первого типа реакция гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО) молекул водорода, записанная, например, для смеси протия и трития следующим образом

$$H_2 + T_2 \leftrightarrows 2HT, \tag{1}$$

не протекает и, следовательно, в ходе разделительного процесса не изменяется молекулярный состав газовой смеси. Вследствие отсутствия диссоциации молекул водорода при физической адсорбции на поверхности сорбента из бинарной смеси протия и трития в зависимости от ее состава может происходит сорбция трех видов пар молекул: H₂ и HT, HT и T₂, H₂ и T₂, и, следовательно, изотопное равновесие будут характеризовать три коэффициента разделения – α_{H_2-HT} , $\alpha_{H_2-T_1}$, связь между которыми может быть записана следующим образом:

$$\alpha_{\rm H_2-T_2} = \alpha_{\rm H_2-HT} \cdot \alpha_{\rm HT-T_2}.$$
 (2)

Еще одна особенность изотопного обмена при физической сорбции водорода заключается в том, что, в отличие от металлов и ИМС, в таких системах на поверхности сорбента, как правило, не протекает процесс орто-пара-конверсии водорода и поэтому наблюдается селективность сорбента по отношению к спиновым изомерам водорода. При этом следует отметить, что для трития и дейтерия разница между нормальным при комнатной температуре и равновесным при данной температуре орто-пара-составом становится заметной при температуре ниже 50 K, а у протия равновесное содержание орто-формы уменьша-

Сорбент	Давление, МПа	Коэффициент разделения
Цеолит NaX	0.1	2.07 (2.57)
Al ₂ O ₃	0.026	1.54
SiO ₂	0.040	1.36
Активированный уголь	0.1	1.20

Таблица 2. Значения коэффициентов разделения для изотопной смеси H₂–D₂ (в скобках – H₂–T₂) нормального орто-пара состава на разных адсорбентах при температуре 77 К

ется примерно на 50% (от 75%) уже при азотной температуре. Для примера приведем значение коэффициента разделения для пары пара-орто-протий, полученный на цеолите NaX при температуре 77 К — 1.28 [11], причем пара-протий концентрируется в газовой фазе. Это является причиной того, что однократные разделительные эффекты в изотопных смесях с пара-водородом больше, чем с орто. Например, для смеси H_2-T_2 коэффициенты разделения при адсорбции на оксиде алюминия при температуре 77 К и давлении около 0.03 МПа для орто-формы $\alpha = 2.81$, а для параформы — $\alpha = 3.86$ [12].

Отечественные синтетические цеолиты, как правило, содержат добавки оксида железа, на котором может протекать орто-пара конверсия. Поэтому при изотопном обмене молекул протия с любыми другими молекулярными формами молекул водорода, которые всегда являются более тяжелыми и лучше сорбируются, использование таких сорбентов приводит к увеличению α, особенно при температуре ниже 77 К. Наоборот, при обмене несимметричных молекул с молекулой трития орто-пара-конверсия будет снижать α, особенно при температуре ниже 50 К. Наиболее отчетливо это показано в обзоре работ по определению коэффициентов разделения изотопов водорода на цеолитах [13]: при определении коэффициента разделения при адсорбции на цеолите NaA при температуре 48 К для смеси H₂-HT и D₂-DT определены коэффициента разделения 4.7 и 1.9, а при температуре 22-25 К - 69 и 4.3 соответственно.

Следует отметить, что величины коэффициентов разделения изотопов водорода при адсорбции на цеолитах при сопоставимых температурах значительно превышают значения, характерные для адсорбции на Al_2O_3 , SiO₂, активированном угле (табл. 2, [12]).

Отметим, что при указанном в таблице давлении достигается такое заполнение сорбента, при котором дальнейшее увеличение давления не оказывает влияния на коэффициент разделения.

Из сравнения значения коэффициента разделения для системы протий-тритий для цеолита

NaX с аналогичной величиной для низкотемпературной ректификации водорода (см. табл. 1) следует, что с термодинамической точки зрения даже при более высокой температуре цеолиты имеют преимущество по сравнению с ректификацией. При этом, разумеется, следует иметь в виду, что процесс разделения с использованием сорбентов, как правило, периодический, а емкость сорбентов по отношению к водороду не превышает сотен см³/г.

Для адсорбентов второго типа, у которых сорбция водорода сопровождается разрывом химической связи в молекуле и образованием гидридов, этот процесс можно представить уравнениями химических реакций

$$M-X^* + X_2 \leftrightarrows M-X + XX^*$$
(3)
(малая концентрация X*, α_{XX^*}),

$$M-X^* + XX^* \leftrightarrows M-X + X_2^*$$
 (4)
(высокая концентрация X*, α_{X^*X}).

В этих уравнениях М — гидридобразующий металл или ИМС, Х, Х* — пара отличающихся изотопов водорода (в отличие от других металлов и ИМС, для палладия и титана Х* — более тяжелый изотоп водорода, так как при равновесии гидридообразования тяжелый изотоп водорода концентрируется в газовой фазе).

В ряде работ [11, 14—16] показано, что значения коэффициентов разделения изотопов водорода при использовании металлов и ИМС в широком диапазоне температур удовлетворительно согласуются с результатами расчета квантовостатистическим методом с использованием для гидрида модели гармонического осциллятора. Для этого расчета необходимо иметь значения частот колебания связи М—Х в гидридной фазе хотя бы для одного из изотопов водорода. Тогда значение коэффициента разделения, например, для реакции (3) можно рассчитать по уравнению:

Гилрил металла или ИМС	$\omega_{\rm M-H}, {\rm cm}^{-1}$	$\alpha_{\rm HT}$ pac	счетное	α_{HT} экспериментальное	
тидрид металла или инис		T = 173 K	T = 273 K	Т	α_{HT}
PdH _{0.4} *	476	6.67	_	273	2.93
TiH ₂ *	828	1.32	1.67	623	1.49
VH ₂	1217	5.64	—	273	1.91
LaNi ₅ H _{6.6}	1070	2.62	1.21	195	2.04
ZrNiH ₃	1056	2.43	1.16	300	1.05
NiMnH ₂	1172	4.48	1.66	313	1.37
TiVH _{4.5}	1115	3.31	1.39	313	1.18

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов разделения α_{HT} для разных гидридобразующих сорбентов

* Выше уже указано, что в этих системах тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе.

$$\alpha_{i} = \left[\frac{\frac{U_{XX^{*}}}{U_{XX}} \frac{(1 - \exp - U_{XX})}{(1 - \exp - U_{XX^{*}})} \exp[-1/2(U_{XX^{*}} - U_{XX})]}{\left[\frac{(1 - \exp - U_{M-X})}{(1 - \exp - U_{M-X^{*}})} \right]^{3} \exp[-1/2(U_{M-X} - U_{M-X^{*}})]^{3}} \right],$$
(5)

в котором величина U_i – приведенная температура – определяется по уравнению $U_i = \frac{hc\omega_i}{kT}$, в котором h и k – постоянные Планка и Больцмана, c и T – скорость света и температура, ω_i – собственная частота колебания соответствующих молекул, см⁻¹.

Из уравнения (5) следует, что для оценки величины коэффициента разделения необходимо знать только величины частот колебания молекул. В табл. 3 приведены значения коэффициентов разделения для изотопной смеси протий-тритий в области малых концентраций трития ($\alpha_{\rm HT}$) для ряда металлов и ИМС.

Из приведенных в таблице данных следует, что использование в качестве адсорбентов металлов и ИМС уже при температуре 173 К обеспечивает значительно более высокие значения коэффициентов разделения по сравнению с сорбентами первого типа. Важно заметить также, что вследствие того, что образование гидридов сопровождается протеканием реакции ГМИО водорода, это обуславливает концентрационную зависимость коэффициента разделения. При этом предельные значения коэффициентов разделения, например, изотопной смеси протий—тритий для областей малого ($\alpha_{\rm HT}$) и высокого ($\alpha_{\rm TH}$) содержания трития в соответствии с уравнениями реакции (3), (4) связаны между собой простым выражением:

$$\alpha_{\rm TH} = \alpha_{\rm HT} \frac{4}{K_{\rm HT}},\tag{6}$$

в котором величина K_{HT} представляет собой константу равновесия реакции (1) гомолекулярного изотопного обмена. При температуре 300 К константа равновесия этой реакции равна 2.579¹. Это означает, что при 300 К коэффициент разделения для области высокой концентрации трития в 1.55 раза будет выше коэффициента разделения в области малой его концентрации. Таким образом, для системы водород-палладий в многоступенчатом процессе разделения изотопной смеси протий-тритий коэффициент разделения будет увеличиваться по мере увеличения концентрации трития в смеси. Значение коэффициента разделения при любой концентрации трития α_{H-T} можно определить по уравнению

$$\alpha_{\rm H-T} = \frac{\frac{4}{K_{\rm HT}} + 2\frac{[\rm H_2]}{[\rm HT]}}{1 + 2\frac{[\rm H_2]}{[\rm HT]}} \alpha_{\rm HT}, \tag{7}$$

рассчитывая отношение концентраций H₂ и HT с использованием следующего уравнения:

¹ Температурную зависимость константы равновесия реакции ГМИО для тритий содержащей смеси изотопов водорода можно рассчитать по уравнению lnK_{XX*} =

 $=\sum_{n=0}^{4} a_n \left(\frac{300}{T}\right)^n$ [16, с. 35] со следующими коэффициентами a_n :

Изотопная смесь	a ₀	\mathbf{a}_1	a ₂	a ₃	a ₄
H_2-T_2, K_{HT}	1.47751	-0.36356	-0.33119	0.20811	-0.04410



Рис. 1. Принципиальная схема процесса вытеснительной хроматографии.

$$[T] \cdot \left(\frac{[H_2]}{[HT]}\right)^2 - (0.5 - [T]) \cdot \frac{[H_2]}{[HT]} - \frac{1 - [T]}{K_{HT}} = 0, \quad (8)$$

в котором [T] – концентрация трития в газовой фазе, ат. доля.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ

Изотермы адсорбции протия и дейтерия на палладии были измерены уже в конце 30-х годов прошлого столетия, а в 50-х годах Е. Глюкауф, очевидно, впервые применил метод газовой хроматографии для разделения протия и дейтерия используя гидрид палладия характеризующийся большим термодинамическим изотопным эффектом сорбшии водорода [17]. В колонке диаметром 8 мм и высотой 44 см, заполненной асбестом с нанесенным на него палладиевой чернью, при использовании в качестве вытеснителя протия из смеси примерно 50 об. % протия с дейтерием был получен практически чистый (99.5%) дейтерий. Начиная с этого момента хроматографический метод начали использовать для разделения изотопных смесей водорода в различных вариантах его проведения (фронтальном, проявительном, вытеснительном) как для получения изотопно обогащенных продуктов, так и для аналитических целей. Наибольшее распространение для разделения изотопный смесей водорода получил вытеснительный метод, суть которого поясняет рис. 1.

В этом методе разделение компонентов бинарной газовой смеси A + В осуществляется за счет движения компонентов смеси вдоль колонки в условиях их многоступенчатого вытеснения из адсорбента веществом с большей сорбционной способностью (компонентом C, см. рисунок). В ходе этого процесса компонент с меньшей сорбционной способностью опережает партнера смеси и первым выходит из колонки.

Систематическое исследование хроматографического разделения изотопной смеси протия и дейтерия с целью сравнения эффективности процесса разделения при использовании двух методов - вытеснительной (в том числе и самовытеснительной, т.е. без использования дополнительного вытеснителя) и фронтальной хроматографии - проведено в работе [18]. В составе экспериментальной установки четыре хроматографические колонки. Внутренний диаметр каждой из них 3.0 мм, длина 70 см, в качестве адсорбента использован порошок палладия со средним размером гранулы 350 мкм в количестве 10 г. Максимальная адсорбционная емкость каждой колонки по водороду – 720 нсм³. Перед началом экспериментов сорбент в колоннах активировали путем выдерживания при температуре 220°С в течение 1 ч в токе аргона и затем при той же температуре в течение 1 ч в вакууме. Затем исходная смесь изотопов водорода подается в первую колонку. В работе использовали четыре исходные смеси протия с дейтерием с разной концентрацией дейтерия – от природной до 50 ат. %.

Для пояснения принципа работы установки на рис. 2 приведена упрощенная схема, в состав которой включены две последовательно работающие колонки.

В режиме самовытеснительной хроматографии методика работы была следующей. Нужное количество исходной изотопной смеси из емкости 1 при температуре 30°С вводили в первую колонку при закрытом кране на выходе из нее. При этом из-за предпочтительной адсорбции на Pd протия на выходе из колонки образуется зона, обогащенная дейтерием (затемненная зона на рис. 2a). После полного заполнения колонки водородом ее нагревали до температуры 220°С, кра-



Рис. 2. Принципиальная схема установки для разделения смеси изотопов водорода в системе протий-дейтерий вытеснительным и фронтальным методами хроматографии.

ны на выходе колонки устанавливали в положение, позволяющее направить десорбирующийся газ в находящуюся при температуре 30°C соседнюю колонку. При этом степень разделения исходной смеси увеличивается (рис. 2б).

Эту процедуру повторяли до тех пор, пока концентрация дейтерия в головной фракции десорбирующегося газа не достигнет заданной величины (рис. 2в). После достижения заданной степени разделения смеси обогащенный продукт перепускают в емкость 2 (рис. 2г), а колонку готовят к повторной процедуре разделения изотопной смеси. Полученные экспериментальные данные показали, что при исходной концентрации дейтерия 5 ат. % концентрация дейтерия в максимуме десорбционного пика достигает 50 ат. % при шестикратном цикле сорбция десорбция и не изменяется, если число циклов увеличено до 12.

В варианте вытеснительной хроматографии в качестве газа-вытеснителя использовали водород. Нужное количество изотопной смеси вводили в колонку с чистым подготовленным сорбентом при температуре 30°С. Затем в колонку начинали подачу природного водорода, а выход колонки соединяли с продуктовой линией. Головная фракция выходящего из колонки газа, обогащенная дейтерием, поступает на анализ. В этом режиме при исходном содержании дейтерия в смеси 5 ат. % на выходе колонки удается получить изотопную смесь с концентрацией дейтерия около 65 ат. %, а при исходной концентрации дейтерия 55 ат. % – получить практически чистый дейтерий.

При исследовании эффективности разделения методом фронтальной хроматографии в первую колонку при температуре 30°С непрерывно подают газовую смесь с известным изотопным составом. Когда давление в колонке начинает расти, поток выходящего газа направляется по циркуляционной линии в следующую колонку. Обогащенный дейтерием продукт отбирают на выходе после всех четырех колонок. Выходные концентрационные зависимости для этого метода хроматографического разделения качественно повторяют данные, получаемые в варианте вытеснительной хроматографии.

Учитывая, что на палладии как сорбенте эффективно проходит реакция ГМИО, во всех исследованных вариантах разделения в выходящей после колонок газовой смеси распределение изотопологов водорода было равновесным. Для сравнения методов использовали величины степени разделения *К*:

$$K = \frac{(X_{\rm D}/X_{\rm H})_{\rm \scriptscriptstyle BMX}}{(X_{\rm D}/X_{\rm H})_{\rm \scriptscriptstyle BX}}$$
(9)

и степени извлечения *R*, рассчитанной как отношение количества дейтерия во фракции, собранной как продукт, к его количеству в первоначально введенной смеси. При этом продуктом считали изотопную смесь при условии

$$\frac{x_{\rm D,BMX} - x_{\rm D,BX}}{x_{\rm D,BMX}} \ge 0.05.$$
 (10)

Метод разделения	[D] _{тах} в продукте, ат. доля	Степень разделения, К	Степень извлечения, <i>R</i> , %
Самовытеснительный	0.227	5.6	14.0
Вытеснительный	0.652	35.6	83.7
Фронтальный	0.683	40.9	41.7

Таблица 4. Сравнение значений K и R при разделении смеси протий-дейтерий $x_{D,Bx} = 5$ ат. % в одной колонке при температуре сорбции 30°C

Таблица 5. Качество продуктов хроматографического разделения на установке тритиевого завода реактора ЈЕТ

Изотоп как продукт	Протий	Дейтерий	Тритий		
Концентрации примесей: норматив/достигнуто					
Дейтерий	<1*/0.17	>98/99.7	<0.25/0.13		
Тритий	<0.5/0.03	<1/0.01	>98/99.96		

* Первая величина показывает требования к продукту, вторая — качество полученного продукта.

В табл. 4 проведено сравнение параметров процесса разделения при использовании одной хроматографической колонки и величине $x_{D,BX.} = 5$ ат. %.

Из приведенных данных следует преимущества метода вытеснительной хроматографии для выделения небольших количеств дейтерия (с точки зрения авторов — и трития) из газовой смеси изотопов водорода.

Наиболее масштабное практическое применение для разделения тритий содержащих газовых смесей вытеснительная хроматография нашла в тритиевом заводе реактора JET (JET Active Gas Handling System, AGHS) [19]. Основными элементами установки являются четыре хроматографические колонки, каждая из которых состоит из двух термостатируемых трубок длиной 2.7 м с внутренним диаметром 3.4 см. В колонки в качестве сорбента загружен порошок палладия, нанесенный на α-Al₂O₃ (18-20 мас. % Pd). Емкость всех четырех колонок по протию составляет около 14 кПа м³, а по дейтерию – около 13 кПа м³ (при температуре 50°С и давлении 0.1 МПа). Для сорбции и хранения изотопов водорода, включая протия как газа-вытеснителя, используются четыре урановых контейнера. Контроль за получаемыми продуктами процесса разделения проводится с использованием комбинации в качестве детекторов катарометра и ионизационной камеры. Подготовка колонок для проведения разделения смеси изотопов водорода проводится за счет их продувки потоком гелия при температуре 320 К. Присутствие водорода в потоке гелия контролируется с использованием термопар, которые фиксируют повышенные температуры, возникающие за счет теплоты сорбции водорода на палладии.

После заполнения подготовленной колонки разделяемой изотопной смесью (объем сорбируемой порции составляет 20–25 ндм³) проводят цикл ее разделения путем подачи в колонку с сорбированной смесью потока протия в качестве газа вытеснителя. Разделение продолжается до тех пор пока промежуточные фракции и продукты не выйдут из колонны в следующей последовательности:

- "чистый гелий",
- промежуточная фракция He + T₂,
- "чистый тритий" (Т₂),
- промежуточная фракция T₂ + DT + D₂,
- "чистый дейтерий" (D₂),
- промежуточная фракция $D_2 + DH + H_2$,
- "чистый протий".

Полный цикл разделения, включающий последующую регенерацию колонки, занимает около 8 ч. Четыре хроматографические колонки системы разделения позволяют за 24 ч переработать около 250 литров изотопной смеси.

Описанная хроматографическая система разделения тритий содержащих изотопных смесей водорода в ходе проведения на реакторе JET экспериментов DTE1 с дейтерий- тритиевой плазмой и последующей детритизации плазменной камеры была использована более 160 раз при этом тритий, пригодный для повторного использования в реакторе, был получен не менее 40 раз. В ходе всех этих экспериментов качество полученных трития и дейтерия значительно превышало установленные требования (табл. 5).

Подводя итог рассмотренному в этом разделе материалу, отметим, что приведенные данные свидетельствуют о том, что метод вытеснительной хроматографии с использованием сорбентов на основе палладия, с одной стороны, является эффективным методом разделения изотопных смесей водорода, в том числе и при высокой концентрации трития в них, однако, с другой стороны обладает недостатком, связанным с периодично-



Рис. 3. Принципиальная схема разделительной установки по методу циклической адсорбции.

стью процесса разделения, ограничивающей его производительность.

3. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА МЕТОДАМИ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ

В качестве возможного варианта увеличения производительности методов разделения изотопов водорода в системе газ-твердое тело заслуживают внимания работы, направленные на использование для этого методов короткоцикловой адсорбции [20–23]. Эти методы уже достаточно давно начали использоваться для разделения газовых смесей. в частности. лля вылеления азота или кислорода из воздуха. Работы по использованию этого метода для разделения изотопов водорода наиболее активно проводятся в Национальной лаборатории в Саванна–Ривер [21]. При этом рассматриваются возможности использования для этого двух разновидностей метода: адсорбции при переменном давлении (Pressure Swing Adsorption, PSA) и адсорбции при циклировании температуры (Thermal Cycling Absorption Process, TCAP). Принципиальная схема установки с использованием этих методов на примере разделения смеси азоткислород приведена на рис. 3.

В состав установки входят два адсорбера A и B, заполненные селективным для одного из компонентов сорбентом, ресивер P, дроссель, соединяющий адсорберы, и система запорной арматуры. PSA процесс проводится следующим образом. На первой стадии в адсорбер А напускают при повышенном давлении воздух. Газ, покидающий этот адсорбер, обогащен плохо сорбируемым компонентом, собирается в ресивере. В это же время давление в адсорбере В понижается, и газ, обедненный целевым компонентом, сбрасывается. При этом одновременно в него через дроссель частично перепускается газ из адсорбера А и дополнительно вытесняет сорбированный компонент.

На второй стадии разделяемая газовая смесь напускается при повышенном давлении в адсорбер В, а в адсорбере А давление понижается, обедненный газ десорбируется и сбрасывается. Операционный цикл занимает время от 5—10 с до нескольких минут и многократно повторяется.

Разделение газовой смеси методом ТСАР проводится аналогичным образом, но переключение режимов сорбция-десорбция осуществляется за счет изменения температуры, а не давления. При этом, однако, длительность разделительного цикла значительно увеличивается вследствие тепловой инерционности колонн. С этой точки зрения метод PSA имеет преимущество. Тем не менее, при разделения изотопных смесей водорода, содержащих тритий, необходимость дополнительной очистки газа из регенерируемого адсорбера накладывает ограничения на применение метода PSA. Поэтому большее распространение для решения таких задач получил метод ТСАР. При этом большое внимание уделяется механической прочности адсорбента при многократных циклах сорбции и десорбции водорода и резких изменениях температуры [22, 23].

Принципиальная схема, приведенная на рис. 3, пригодна только для разделения бинарной изотопной смеси водорода. Разделение смесей, содержащих все три изотопа, требует использования каскадной схемы, состоящей из двух или нескольких разделительных ступеней. Различные варианты реализации таких процессов приведены в [24, 25]. Заметим, однако, что использование метода короткоцикловой адсорбции в практике разделения тритий содержащих изотопных смесей водорода в настоящее время все еще находятся на стадии разработки, а не широкого применения.

4. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА ГИПЕРСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Недостатком рассмотренных выше хроматографических методов является периодический режим процесса разделения. Непрерывный противоточный процесс разделения в системе твердое тело водород можно реализовать при использовании противоточных установок, в которых противоток обменивающихся фаз осуществляется за счет пере-

том 56

2022

№ 4

Адсорбент	Изотопная смесь	<i>T</i> , °C	$\Gamma, \circ C$ Поток H_2		иеры онны, м	Степень разделения
		кмоль/м • ч	высота	диаметр		
Pd	H ₂ -HD	21	1.8	0.2	0.015	>122
SiO ₂	$H_2 - D_2$	-196	3.0	2.0	0.02	56
С	H_2-D_2	-187	2.5-12.6	0.46	0.038	42

Таблица 6. Разделение изотопов водорода в гиперсорбционных колоннах [15]

мещения твердой фазы под действием силы тяжести вниз по колонне навстречу потоку водорода. В качестве узлов обращения потоков в таких установках используются внизу — обогреваемый десорбер водорода, вверху — охлаждаемый адсорбер. *Такой противоточный процесс разделениям в литературе называют гиперсорбционным*. Основные трудности в его реализации заключаются, во-первых, в организации равномерного перемещения твердой фазы в колонне и, во-вторых, в возврате твердого сорбента из десорбера в адсорбер. При этом при длительной непрерывной работе установки неизбежно возникают проблемы, связанные с истиранием движущегося в колонне сорбента.

В литературе имеется информация о практической реализации такого процесса при разделении изотопной смеси протий—дейтерий с использованием в качестве сорбентов активированного угля [26], силикагеля [27], и, наконец, гранулированного палладиевого сорбента [28]. Сравнение эффективности процесса разделения, достигнутого в этих работах, проведено в таблице 6. Из приведенных данных видно, что наиболее эффективно разделения изотопной смеси в противоточной колонне проходит при использовании в качестве сорбента гранулированного палладия: процесс протекает при комнатной температуре и характеризуется достижением максимальной степени разделения.

Тем не менее, проблемы в организации противоточного движения твердого тела и газа в условиях гиперсорбционного процесса ограничивают возможные перспективы использования этого метода. Поэтому в качестве альтернативного метода было предложено оригинальное техническое решение, в соответствии с которым разделительная колонна разбивается на секции определенной высоты, сорбент в секциях неподвижен, а для имитации противоточного движения газа и твердой фазы узлы обращения потоков последовательно перемещаются относительно разделительных секций колонны [29, 30]. Схема одной из реализованных установок, работающей с использованием этого принципа организации противотока, представлена на рис. 4.

Установка может работать как в непрерывном, так и периодическом режимах. В разных вариантах такой установки число разделительных секций, заполненных таблетированной палладиевой чернью с размером элемента 0.5–1 мм, изменялось от 5 до 12. В табл. 7 приведены данные по эффективности разделения различных изотопных смесей водорода с использованием секциониро-



Рис. 4. Принципиальная схема секционированной разделительной установки *1*-*5* – секции колонки с сорбентом, 6 – распределительное устройство.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022

Число	Размер секи	ции, см	Общая высота		Степень																											
секций	Диаметр	Высота	разделительнои части, см	Изотопная смесь	разделения	Поток газа, л/ч																										
8	0.4	3	18	H–D	1050	6																										
			3-31.8	H–D	>15600	до 20																										
5	5 1.1 1-	1-10.6	3	H–T	1660	4																										
																														3	D-T*	10
					774**	16.4																										
12 1.5	6	54	D-T	112**	1.0																											
						41.7**	5.2																									

Таблица 7. Характеристики установок с секционированной колонной для разделения изотопов в системах газтвердая фаза

* Эксперименты проводились в области микроконцентраций трития.

ванных колонн, заполненный палладиевым сорбентом [31].

Емкость каждой секции установки по водороду составляла 0.87 л. Установка работала в периодическом режиме. На богатом и бедном ее концах были установлены накопительные емкости, объем которых изменялся в соответствии с поставленной задачей разделения (концентрации трития в продукте и степени его извлечения из исходного сырья).

Следует обратить внимание на эксперименты с 12 разделительными секциями в разделительной установке, которые были проведены на изотопной смеси дейтерий-тритий. Эта установка длительное время эксплуатировалась в РФЯЦ ВНИИЭФ (г. Саров) для разделения дейтерий-тритиевых смесей [32, 33]. Для опыта со степенью разделения 112 стационарная ее величина не была достигнута даже после 50 ч работы, но при этом из 130 литров исходной смеси с концентрацией трития 23 ат. % было получено 40 литров обогащенного продукта с концентрацией трития 80 ат. %, а в емкости с обедненным газом концентрация трития составила 3.45 ат. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изложенного выше материала следует, что адсорбционные методы разделения изотопных смесей водорода достаточно хорошо разработаны и используются, в том числе, для выделения из газовой смеси трития. Каждый из рассмотренных методов имеет свои преимущества и недостатки, а также области применения. При этом весьма перспективным представляется опыт использования комбинации методов разделения, реализованная на тритиевом заводе реактора JET [8]. Созданная здесь система разделения изотопов (Isotopic Separation System, ISS) состоит из двух связанных между собой подсистем: газовой хроматографии (GC) и криогенной дистилляции водорода (CD). Система GC выполняет задачу получения дейтерия и трития высокой чистоты в периодическом режиме работы установки при начальной концентрации трития в несколько процентов. Система CD, напротив, предназначена для работы в непрерывном режиме с относительно большими потоками водорода с низкой концентрацией трития в нем с целью предварительного концентрирования трития и передачей полученного концентрата на установку GC. Таким образом, системы GC и CD удачно дополняют друг друга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А. и др. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. 2003, М., ИздАТ, 376 с.
- 2. *Рабинович Г.Д.* Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. 1982, М., Атомиздат., 144 с.
- 3. *Буянов Р.А.* Три жизни в одной. Я и среда обитания. Новосибирск, 2005, 394 с.
- Pautrot G.P. The Tritium Extraction Facility at the Institute Laue-Langevin Experience of Operation with Tritium // Fusion Science and Technology, 1988. V. 14. № 2P2A. P. 480–483.
- 5. Davidson R.B., Von Hatten P., Schaub M., Ulrich D. Commissioning and First Operating Experience at Darlington Tritium Removal Facility // Fusion Science and Technology, 1988. V. 14. №. 2P2A. P. 472–479.
- 6. *Ana G., Cristescu I., Draghia M. et al.* Construction and commissioning of a hydrogen cryogenic distillationsystem for tritium recovery at ICIT Rm. Valcea // Fusion Engineering and Design, 2016. V. 106. P. 51–55.
- Embury M.C., Watkins R.A., Hinkley R, et al. A Low Temperature Distillation System for Separating Mixtures of Protium, Deuterium, and Tritium Isotopes // Fusion Science and Technology, 1985. V. 8. P. 2168– 2174.
- 8. *Bainbridge N., Bell A.C., Brennan P.D. et al.* Operational experience with the JET AGHS cryodistillation sys-

tem during and after DTE1 // Fusion Engineering and Design, 1999. V. 47. P. 321–332.

- Busigin A., Robins J.R., Fong C. et al. Installation and early operation of a complex low inventory cryogenic distillation system for Princeton TFTR // Fusion Technology, 1995. V. 28. P. 1312–1316.
- Пьи Пью Аунг. Разделение изотопов легких элементов методом газовой термодиффузии. Дисс. канд. техн. наук, 2011, М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 135 с.
- Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Полевой А.С. Изотопные эффекты водорода в в системе газтвердое тело // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1984. Вып. 130. С. 45–69.
- 12. Андреев Б.М., Катальников С.Г., Зельвенский Я.Д. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. 2000. М., ИздАТ, С. 143–144.
- Алексеев И.А. Использование синтетических цеолитов для криоадсорбции и разделения изотопов водорода. Дисс. канд. техн. наук., 2001, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 160 с.
- Andreev B.M., Sicking G.H. Hydrogen equilibrium separation factors in metal/hydrogen systems, a synopsis on the basis of the localized harmonic oscillator model // Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics, 1987. B. 91(3). S. 177–184.
- 15. Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H. Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds.1996, Springer-Verlag, 165 p.
- Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. 1999. М., Эдиториал УРСС, 208 с.
- Gluekauf E., Kitt A. Hydrogen isotope separation by chromatograph // Proceedings of the international symposium on isotope separation. North-Holland Amsterdam, 1957. New York: Wiley-Interscience; 1958. P. 210–226.
- Satoshi Fukada, Hiroshi Fujiwara. Comparison of chromatographic methods for hydrogen isotope separation by Pd beds // J. Chromatography A, 2000. V. 898. P. 125–131.
- Lässer R., Bell A.C., Bainbridge N. et al. The Preparative Gas Chromatographic System for Jet Active Gas Handling System – Tritium Commissioning and Use During and After DTE1 // Fusion Engineering and Design, 1999. V. 47. P. 301–309.
- Wong Y.W., Hill F.B. Separation of hydrogen isotopes via single column pressure swing adsorption // 2nd World Congress on Chemical Engineering, Montreal, Canada, 1981. 8 p.

- Lee M.W. Metal hydrides for hydrogen isotope separation // Metal-hydrogen system Symposium, Stuttgart, Germany, 1988. 5 p.
- Yang Lei, Xiaopeng Liu and Shuo Li. High stability of palladium/kieselguhr composites during absorption/desorption cycling for hydrogen isotope separation // Fusion Engineering and Design, 2016. V. 113. P. 260–264.
- Laquerbe C., Contreras S., Baudouin O. Modelling Aging Effects On A Thermal Cycling Absorption Process Column // Fusion Science and Technology, 2008. V. 54. P. 403–406.
- Horen A.S., Lee M.W. Metal hydride based isotope separation-large-scale operations // Fusion Technology.1992. V. 21. P. 282–286.
- 25. *Scogin J.H., Poore A.S.* Startup and operation of a metal hydride based isotope separation process // Fusion Technology 1995. V. 28. P. 736–741.
- 26. *Basmadjian D.* The separation of H_2 and D_2 by moving bed adsorption: Corroboration of Adsorber Design Equations // Can. J. Chem. Eng., 1963. V. 41. No 6. P. 269–272.
- 27. *Clayer A., Agneray L., Vandenbussche G., Petel P* Preparation des isotopes l'hydrogene par chromatographie en lit mobile // Z. Anal. Chem., 1968. V. 236. P. 240–249.
- Андреев Б.М., Полевой А.С. Непрерывное противоточное разделение изотопов водорода в системе водород-палладий // Журн. физической химии, 1982. Т. 56. С. 349–352.
- 29. Andreev B.M., Perevezentsev A.N., Selivanenko I.L. et al. Hydrogen Isotope Separation Installation for Tritium Facility // Fusion Science and Technology, 1995. V. 28. №. 3P1. P. 505–510.
- Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Селиваненко Э.П. Разделение бинарной смсеи изотопов в противоточной разделительной колонне // Атомная энергия, 1998. Т. 84. С. 242–246.
- Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б. Технология трития для термоядерного реактора. 2019, Долгопрудный, ИД "Интеллект", С. 147.
- 32. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л., Голубков А.Н. и др. Исследование разделения изотопов водорода на установке противоточного типа // Сборник докладов Международного семинара "Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях", 17–19 мая 1999 г. г. Саров, РФЯЦ ВНИИЭФ, с. 52–57.
- 33. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л., Голубков А.Н. и др. Исследование процесса разделения изотопов водорода противоточным методом в системе водород-палладий // Сборник докладов Международного семинара "Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях", 17– 19 мая 1999 г. г. Саров, РФЯЦ ВНИИЭФ. С. 58–62.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022

УДК 542.61

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ И ЭКСТРАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ ППГ 425–NaNO₃–H₂O

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

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yz@igic.ras.ru Поступила в редакцию 02.04.2022 г. После доработки 15.04.2022 г. Принята к публикации 21.04.2022 г.

В настоящей работе изучено фазовое равновесие жидкость—жидкость для новой экстракционной системы с полипропиленгликолем 425 (ППГ 425) и нитратом натрия в зависимости от концентрации HCl при температуре 298.15 К. Представлены экспериментальные и расчетные бинодальные данные. Проведена корреляция экспериментальных равновесных и расчетных данных нод жидкость—жидкость. Изучено межфазное распределение ионов Fe(III), Zn(II) и Cu(II), содержащихся в большом количестве в электронных отходах, в системе ППГ 425–NaNO₃–H₂O. Установлены зависимости количественных характеристик экстракции Fe(III), Zn(II) и Cu(II) от концентрации Na-Cl, HCl и исходной концентрации металла. Показана возможность эффективного разделения ионов Fe(III), Zn(II) и Cu(II) и Cu(II) в предложенной экстракционной системе.

Ключевые слова: двухфазные водные системы, "зеленая" химия, межфазное распределение, экстракция, ионы металлов, электронные отходы

DOI: 10.31857/S004035712204008X

введение

Печатные платы являются неотъемлемым компонентом любого электронного устройства и составляют до 10% от массы этих устройств. Развитие технологий производства электронных компонентов и устаревание ранее произведенной электроники влечет за собой образование большого количества электронных отходов, содержащих печатные платы. Переработка электронных отходов крайне необходима, поскольку происходит быстрое накопление такого сырья на мусорных полигонах. При этом продукты их переработки являются ценными материалами и могут быть использованы повторно при производстве новых компонентов. Состав печатных плат крайне разнообразен, однако, наиболее высокое содержание в них таких элементов, как железо, цинк и медь [1]. Извлечение и разделение данных элементов с дальнейшим их концентрированием является первостепенной задачей при переработке печатных плат. При этом важно не только достигать высокой эффективности процесса, но и использовать методы с низкой нагрузкой на экологию.

Одним из наиболее перспективных методов для решения проблемы разделения и очистки веществ является жидкостная экстракция. Данный метод обладает рядом важных преимуществ: низкие энергозатраты, малый расход экстрагента, ввиду его регенерации, простота используемого технологического оборудования. Однако органические растворители, например, толуол и керосин, используемые в экстракции, ядовиты, легко воспламеняются, обладают канцерогенными свойствами и вредны для окружающей среды. В связи с этим существует задача по разработке и внедрению в промышленность более совершенных экстракционных систем, отвечающих современным требованиям по безопасности. Перспективный класс экстракционных систем – двухфазные водные системы – лишен вышеописанных недостатков. Они успешно используются для разделения, очистки и анализа биологически активных [2-4] и органических [5, 6] веществ, а также ионов металлов [7–9]. Для использования таких систем в процессах переработки металлсодержащих отходов необходимо комплексно исследовать их физико-химические и экстракционные свойства. Как правило, ионы металлов хорошо экстрагиру-

для енетемы тттт	425 Hullo3 H20	при 290.15 К
$n_{\rm D}^{\rm B}$	a^{Π}	a ^C
1.3325	0.001293	0.001129

Таблица 1. Значения параметров уравнения (1) для для системы ППГ 425–NaNO₃–H₂O при 298.15 К

ются в полимерную фазу в виде анионных комплексов, по этой причине возникает ряд факторов, от которых зависит эффективность экстракции в данных системах: молекулярная масса полимера [10], природа фазообразующей соли [11], соотношение полимера и соли [12]. Межфазное распределение металлов зависит также от значений рН среды, поскольку кислотность влияет как на состав извлекаемых соединений металлов [12, 13], так и на фазовое равновесие в таких системах [10]. Влияние добавления различных ионов и кислотности среды на фазовые равновесия в двухфазных водных системах изучалось в работах [14–18]: увеличение концентрации неорганических и органических солей [14, 15], как и увеличение pH [16–18], расширяет гетерогенную область. При этом, в связи со значительным влиянием состава двухфазной водной системы на фазовое равновесие, исследование фазовых диаграмм и установление составов фаз является ключевым требованием к предлагаемым системам. К настоящему моменту в литературе описан большой массив данных по фазовым равновесиям двухфазных водных систем. Тем не менее, важным ограничением для применения двухфазных водных систем для переработки растворов выщелачивания остается их малая стабильность при высоких концентрациях кислот, которые возникают в процессе растворения печатных плат. В настоящее время в литературе отсутствуют упоминания двухфазных водных систем с концентрацией минеральных кислот выше 2 моль/л.

Таким образом, данная работа посвящена изучению новой двухфазной водной системы на основе полипропиленгликоля 425 и NaNO₃ и изучению ее экстракционной способности на примере ионов Fe(III), Zn(II) и Cu(II) при высокой концентрации минеральной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления двухфазной водной системы использовали полипропиленгликоль со средней молекулярной массой 425 г/моль "Acros Organics" и нитрат натрия квалификации "х. ч.". Экспериментальное исследование фазовых равновесий в многокомпонентной системе проводили в стеклянном сосуде объемом 50 мл с использованием термостатированного шейкера "Enviro-Genie SI-1202, Scientific Industries, Inc." при скорости вращения 35 об/мин. Определение положения бинодальной кривой осуществлялось известным методом титрования [19]. Раствор полимера известной концентрации титровали раствором соли известной концентрации или наоборот до точки помутнения, указывающей на образование двух несмешивающихся жидких фаз. Эксперименты проводили при температуре 298.15 К и атмосферном давлении 100 ± 1 кПа. Состав смеси был рассчитан на основе масс каждого компонента в системе. Для построения нод жидкость-жидкость были приготовлены системы с известным содержанием полимера, соли и воды. Образцы перемешивали в термостатированном шейкере в течение 30 мин и затем оставляли на 24 ч для достижения термодинамического равновесия.

После разделения фаз концентрацию соли в верхней и нижней фазах определяли методом спектрофотометрии в УФ-области ($\lambda = 301$ нм) относительно воды в кварцевых кюветах *l* = 10 мм. Для этого готовили серию калибровочных растворов NaNO₃ точной концентрации от 0.2 до 1 мас. % и измеряли оптическую плотность приготовленных растворов на приборе "Экросхим ПЭ-5400УФ". По полученным данным строили градуировочный график в виде зависимости оптической плотности от концентрации NaNO₃. В данном диапазоне концентраций наблюдалась линейная зависимость, которая в дальнейшем была использована для определения содержания NaNO₃ в исследуемых фазах. Концентрацию полимера в обеих фазах определяли путем измерения показателя преломления с помощью рефрактометра "Anton Paar Abbemat 3200" с точностью измерения ± 0.0001 .

Связь между показателем преломления смеси $n_{\rm D}^{\rm CM}$ и массовыми долями полимера $\omega^{\rm T}$ и соли $\omega^{\rm C}$ определяется в соответствии с правилом аддитивности:

$$n_{\rm D}^{\rm CM} = n_{\rm D}^{\rm B} + a^{\rm \Pi} w^{\rm \Pi} + a^{\rm C} w^{\rm C},$$
 (1)

причем

$$w^{\Pi} + w^{C} + w^{B} = 1, \qquad (2)$$

где $w^{\rm B}$ — массовая доля воды в смеси, $n_{\rm D}^{\rm B}$ — показатель преломления воды.

Однако уравнение (1) справедливо только для разбавленных растворов. Поэтому для измерения показателя преломления было выполнено разбавление образцов. Затем были построены калибровочные графики для показателя преломления полимера в диапазоне его концентраций от 0 до 10 мас. % и для соли в диапазоне ее концентраций от 0 до 5 мас. %, по которым были определены значения коэффициентов a^{Π} и a^{C} для полимера и соли, соответственно. Значения коэффициентов $n_{\rm D}^{\rm B}$, $a^{\rm \Pi}$ и $a^{\rm C}$ приведены в табл. 1.

Во всех экспериментах по экстракции ионов Fe(III), Zn(II) и Cu(II) использовали систему состава полипропиленгликоль 425 (30 мас. %)нитрат натрия (16 мас. %)-вода. Для изучения экстракции исследуемых металлов исходные водные растворы готовили растворением в дистиллированной воде точных навесок FeCl₃·6H₂O, ZnCl₂, CuCl₂·2H₂O квалификации "ч", взвешенных на аналитических весах "AND HR-100AZ". В экспериментах по исследованию влияния содержания NaCl и HCl на извлечение ионов металлов были использованы реактивы со степенью чистоты >99% "Химмел".

Исследование экстракционных равновесий проводили при температуре 298.15 К и атмосферном давлении $100 \pm 1 \ \kappa \Pi a$ в градуированных центрифужных пробирках с использованием термостатированного шейкера со скоростью вращения 35 об/мин в течение 20 мин. Содержание ионов Zn(II) и Cu(II) в исходном растворе, в солевой и полимерной фазах после экстракции определяли спектрофотометрическим методом с использованием 4-(2-пиридилазо) резорцина [20], образующего комплексы с металлами, которые поглощают в видимой области спектра ($\lambda = 493$ и 508 нм, соответственно). Концентрацию ионов Fe(III) определяли методом спектрофотометрии в видимой области ($\lambda = 427$ нм) с использованием в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты относительно воды.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о равновесии жидкость-жидкость являются важными для разработки новой двухфазной водной системы, поскольку на их основании подбирается дальнейший состав экстракционной системы. Полученные бинодальные данные для системы ППГ 425-NaNO₃-H₂O в зависимости от концентрации HCl, а также данные о составах равновесных жидких фаз системы без HCl при 298.15 К (рис. 1). Из рисунка видно, что с увеличением содержания соляной кислоты бинодаль смещается в сторону меньших концентраций NaNO₃.

Таблица 2. Значения параметров уравнения (3) и стандартное отклонение для системы ППГ 425-NaNO₃-H₂O в зависимости от концентрации HCl

Бинодаль	а	b	С	sd_1
1	189.077	-60.26	4.833	0.03
2	114.163	-37.592	3.004	0.61
3	121.629	-44.851	4.089	0.42
4	130.389	-49.954	4.743	0.27
5	115.115	-39.616	3.066	0.47

 $sd_1 = \left[\sum_i (100w_{\text{расч}}^{\Pi} - 100w_{\text{эксп}}^{\Pi})^2 / N\right]^{0.5}$, где N – количество бинодальных данных.

Таблица 3. Параметры уравнения Отмера-Тобиаса и коэффициент детерминации

A	В	R^2
2.6194	1.0873	0.998

Для корреляции экспериментальных бинодальных данных с расчетными было использовано следующее эмпирическое уравнение:

$$100w^{11} = a + b100w^{C0.5} + c100w^{C}.$$
 (3)

Коэффициенты а, b и с уравнения (3) и рассчитанное стандартное отклонение sd1 для исследованной системы приведены в табл. 2.

С помощью уравнения (3) были определены расчетные значения бинодальных кривых. На основании полученного стандартного отклонения был сделан вывод, что данное уравнение может быть использовано для корреляции бинодальных данных исследуемой системы. Расчетные бинодальные данные приведены в табл. 2.

Исследуемая область фазового равновесия жидкость-жидкость в данной системе имеет достаточно широкие границы, в которых одновременно существует только двухфазная область жидкость-жидкость, при выходе за пределы которой либо образуется твердая фаза, либо формируется единственная жидкая фаза.

Согласованность полученных экспериментальных данных может быть проверена с помощью методики Отмера-Тобиаса [21], основанной на эмпирическом уравнении:

$$\ln[(1 - w_{\rm H}^{\rm C})/w_{\rm H}^{\rm C}] = A + B \ln[(1 - w_{\rm B}^{\rm \Pi})/w_{\rm B}^{\rm \Pi}], \qquad (4)$$

где $w_{\rm H}^{\rm C}$ и $w_{\rm B}^{\rm \Pi}$ — массовые концентрации соли в нижней фазе и полимера в верхней фазе, соответ-

412



Рис. 1. Влияние концентрации HCl на положение бинодали двухфазной водной системы ППГ 425–NaNO₃–H₂O при 298.15 К (точки – эксперимент, линии – расчетные данные) и равновесные данные для системы ППГ 425–NaNO₃–H₂O при 298.15 К (точки – эксперимент, пунктирная линия – расчетные данные). С_(HCl): *1* – 0 моль/л, *2* – 1 моль/л, *3* – 2 моль/л, *4* – 3 моль/л, *5* – 4 моль/л.

ственно. Значения параметров *A* и *B* зависят от индивидуальных свойств системы, для определения которых строится график в координатах $\ln[(1 - w_{\rm H}^{\rm C})/w_{\rm H}^{\rm C}]$ от $\ln[(1 - w_{\rm B}^{\rm I})/w_{\rm B}^{\rm I}]$, а также определяется коэффициент детерминации *R*². Полученные параметры приведены в табл. 3.

Таблица 4. Равновесные составы фаз и значения параметров TLL для системы ППГ 425–NaNO₃–H₂O при 298.15 К

Нода жидкость— жидкость	Нижня	ня фаза	Верхня		
	w ^Π	w ^C	w ^Π	w ^C	TLL
1	19.63	19.05	74.47	5.37	56.52
2	10.66	23.01	78.18	5.49	69.76
3	4.42	31.36	84.67	5.48	84.32
4	3.22	36.14	86.62	5.48	88.85

На основании полученного коэффициента детерминации R^2 можно сделать вывод, что уравнение (4) может быть использовано для корреляции данных равновесия исследуемой системы.

Одним из параметров, который необходим для описания данных систем, является длина нод жидкость—жидкость (tie-line length, TLL). TLL выражается как разница между концентрациями компонентов системы, присутствующих в фазах и рассчитывается по уравнению 5:

$$\Gamma LL = [(w_{\rm B}^{\rm \Pi} - w_{\rm H}^{\rm \Pi})^2 + (w_{\rm B}^{\rm C} - w_{\rm H}^{\rm C})^2]^{0.5}.$$
 (5)

Рассчитанные значения представлены в табл. 4. Из полученных данных видно, что с увеличением исходного состава системы значения TLL возрастают, что указывает на разделение компонентов системы. Стоит отметить, что для образования данной системы необходимо меньшее количество реа-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022

гентов по сравнению с ранее описанными двухфазными водными системами на основе полиэтиленгликоля [22].

В качестве альтернативной экологически безопасной экстракционной системы для извлечения ионов Fe(III), Zn (II) и Cu(II) из солянокислых водных растворов нами была предложена изученная система на основе полипропиленгликоля 425 и нитрата натрия. В процессах гидрометаллургии исследуемые металлы зачастую содержатся в солянокислых растворах выщелачивания, где содержание HCl может варьироваться в широком диапазоне в зависимости от условий проведения процесса. Принципиальным отличием предложенной экстракционной системы на основе ППГ 425 и NaNO₃ от существующих является возможность ее образования при введении в систему высоких концентраций HCl (до 4 моль/л).

Были получены зависимости степени извлечения металлов от времени контакта фаз в диапазоне от 5 до 60 мин для определения времени установления экстракционного равновесия при извлечении ионов Fe(III), Zn (II) и Cu(II) в системе ППГ 425–NaNO₃–H₂O. Исходя из полученных результатов установлено, что постоянное значение степени извлечения достигается в промежутке от 15 до 20 мин. Таким образом, время перемешивания в течении 20 мин было выбрано для изучения межфазного распределения исследуемых ионов металлов в системе ППГ 425–NaNO₃–H₂O.

Содержание металлов в растворе выщелачивания компонентов электронных устройств может варьироваться в широком диапазоне. Изучено влияние исходной концентрации Fe(III), Zn(II) и Cu(II) в диапазоне концентраций от 0.01 до 0.5 моль/л (рис. 2).

На рис. 1 представлены изотермы экстракции металлов в системе ППГ 425 (30 мас. %)–NaNO₃ (16 мас. %)–H₂O. Прямолинейный характер полученных зависимостей свидетельствует о том, что коэффициент распределения постоянен и не зависит от исходной концентрации металлов в растворе, что важно для моделирования и реализации технологического процесса. Угол наклона изотермы экстракции, при этом, соответствует коэффициенту распределения металла.

Как было упомянуто выше, растворы выщелачивания — это, в основном, водные растворы с высокой концентрацией соляной кислоты (более 1 моль/л). К тому же концентрация Cl⁻ является не только определяющим фактором в образовании преобладающих анионных комплексов металлов в растворе, но и влияет на распределение фазообразующей соли и полимера в двухфазной



Рис. 2. Изотермы экстракции Fe(III), Zn(II) и Cu(II) в системе ППГ 425 (30 мас. %)–NaNO₃ (16 мас. %)– H₂O; C_{HCl} = 2 моль/л.



Рис. 3. Зависимость степени извлечения Fe(III), Zn(II) и Cu(II) от содержания соляной кислоты в системе ППГ 425 (30 мас. %)–NaNO₃ (16 мас. %)–H₂O; C_{(Me)исх.} = 0.01 моль/л.

водной системе. На рис. 3 представлена зависимость степени извлечения Fe(III), Zn(II), Cu(II) от исходной концентрации HCl в диапазоне от 0.1 до 4 моль/л.

Из полученных результатов видно, что увеличение содержания HCl в системе приводит к возрастанию степени извлечения Fe(III) и Zn(II). При этом в случае Zn(II) максимальная степень извлечения 62.5% достигается при концентрации HCl 2 моль/л. Похожий эффект наблюдался при экстракции Zn(II) аминами и солями четвертич-



Рис. 4. Зависимость степени извлечения Fe(III), Zn(II) и Cu(II) от содержания хлорида натрия в системе ППГ 425 (30 мас. %)–NaNO₃ (16 мас. %)–H₂O; C_{(Me)исх.} = 0.01 моль/л.

ных аммониевых оснований [23]. При этом извлечение Cu(II) снижается с увеличением концентрации HCl, что позволяет селективно извлекать Fe(III) и Zn(II) из солянокислых растворов в системе ППГ 425–NaNO₃–H₂O без введения дополнительных экстрагентов.

Проведены исследования экстракции Fe(III), Zn(II) и Cu(II) в системе ППГ 425 (30 мас. %)– NaNO₃ (16 мас. %)– H_2O с добавлением хлорида натрия в диапазоне его концентраций от 0.1 до 3 моль/л (рис. 4).

Из полученных данных установлено, что увеличение содержания NaCl приводит к увеличению степени извлечения ионов Fe(III) и Zn(II), а в случае Cu(II) показатели экстракции практически не изменяются. По результатам табл. 5 видно, что при извлечении ионов металлов из 3 М раствора хлорида натрия с использованием системы на основе ППГ 425 и нитрата натрия, коэффициенты разделения для Fe(III) и Zn(II) от Cu(II) составляют 956.65 и 14.60, соответственно. Такая экстракционная система потенциально может быть использована для задач разделения ионов Fe(III) и Zn(II) от Cu(II) из хлоридного раствора при совместном их присутствии.

На основании вышеприведенных данных предложена схема разделения смеси ионов металлов Fe(III), Cu(II) и Zn(II) в качестве модельного состава раствора выщелачивания печатных плат с использованием системы ППГ 425-NaNO₃-H₂O (рис. 5). Схема включает в себя последовательные стадии экстракции и реэкстракции ионов металлов при изменении концентрации соляной кислоты, которые могут быть успешно осуществлены с помощью каскада смесителей-отстойников. Солянокислый раствор выщелачивания подается на первую ступень каскада, состоящую из 9 экстракторов, работающих в режиме противоточной экстракции. Условия проведения экстракции соответствуют 1 М HCl, 16 мас. % NaNO₃, 30 мас. % ППГ 425. Полимерная фаза после экстракции содержит Zn(II) с чистотой 99.5%, солевая фаза – ионы Fe(III) и Cu(II). Далее концентрацию HCl в солевой фазе увеличивают до 4 М для повышения β_{Fe/Cu} в предложенной двухфазной водной системе. Раствор подается на разделение во вторую часть каскада, состоящую из 5 ступеней, что приводит к выделению меди с чистотой 99.999%. При этом полимерная фаза насыщена Fe(III) с чистотой 98.5%. Все фазы, содержащие очищенные металлы, являются водными, соответственно, не требуется стадия реэкстракции. В дальнейшем металлы могут быть выделены простым осаждением, а регенерированные фазы повторно направлены в экстракционный каскад.

Концентрация NaCl, моль/л	Коэфо	фициент распреде	Коэффициент разделения		
	Fe	Zn	Cu	Fe/Cu	Zn/Cu
0.1	0.97	0.60	0.37	2.60	1.60
1.0	7.95	2.39	0.32	25.02	7.52
2.0	32.65	4.30	0.24	133.62	17.60
3.0	262.50	4.01	0.27	956.65	14.60

Таблица 5. Количественные характеристики экстракции Fe(III), Zn(II) и Cu(II) в системе ППГ 425 (30 мас. %)– NaNO₃ (16 мас. %)–H₂O при разных содержаниях NaCl



Рис. 5. Схема экстракционного разделения ионов Fe(III), Zn(II) и Cu(II) из солянокислого раствора с использованием системы ППГ 425 (30 мас. %)–NaNO₃ (16 мас. %)–H₂O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена и охарактеризована новая экстракционная система на основе полипропиленгликоля 425 и нитрата натрия. Изучено фазовое равновесие жилкость-жилкость в зависимости от концентрации HCl при температуре 298.15 К. На основании полученных данных была предложена система с составом ППГ 425 (30 мас. %)-NaNO₃ (16 мас. %) для изучения экстракционных свойств. Были изучены количественные характеристики экстракции ионов Fe(III), Zn(II) и Cu(II) в зависимости от концентраций HCl и NaCl с данным составом. На основании полученных данных была предложена технологическая схема разделения ионов Fe(III), Zn(II) и Cu(II) из солянокислых растворов. Разработанная схема позволяет выделить все металлы с высокой чистотой на каскаде смесителей-отстойников, состоящем из 14 ступеней, работающих в режиме противоточной экстракции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24170.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li H., Eksteen J., Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review. Resources, Conservation and Recycling 2018, 139, 122–139. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007
- da Silva N.R., Ferreira L.A., Teixeira J.A., Uversky V.N., Zaslavsky B.Y. Effects of sodium chloride and sodium perchlorate on properties and partition behavior of solutes in aqueous dextranpolyethylene glycol and polyethylene glycol-sodium sulfate two-phase systems // J. Chromatography A 2019, 1583, 28–38. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.015
- 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. Theoretical Foundations of Chemical Engineering 2019, 53, 996–100. https://doi.org/10.1134/S0040579519060174
- 4. Teixeira A.G., Agarwal R., Ko K.R., Grant-Burt J., Leung B.M., Frampton J.P. Emerging biotechnology applications of aqueous two-phase systems. Advanced Healthcare Materials 2018, 7, 1701036. https://doi.org/10.1002/adhm.201701036
- 5. Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Extraction of Monocarboxylic Acids from Diluted Solutions with Polyethylene Glycol. Theoretical Founda-

tions of Chemical Engineering 2019, 53, 871–874. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-7-303-307

- Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Data on the extraction of benzoic, salicylic and sulfosalicylic acids from dilute solutions using PEG-based aqueous two-phase systems. Data in Brief 2020, 28, 105033. https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.105033
- Patrício P.R., Mesquita M.C., Mendes da Silva L.H., Hespanhol da Silva M.C. Application of aqueous twophase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach. Journal of Hazardous Materials 2011, 193, 311–318. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.062
- Milevskiy N.A., Boryagina I.V., Karpukhina E.A., Kuznetsov V.N., Kabanova E.G., Effect of sodium chloride and pH on the composition of the equilibrium phases and the partition of palladium(II) in the aqueous two-phase system PEG1500–Na₂SO₄–water // J. Chemical & Engineering Data, 2021, 66, 1021–1031. https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00832
- Bulgariu L., Bulgariu D. Extraction of gold(III) from chloride media in aqueous polyethyleneglycol-based two-phase system. Separation and Purification Technology 2011, 80, 620–625. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.018
- Bulgariu L., Bulgariu D. Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol-inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: correlation between extraction behavior and stability constants of extracted species. Journal Chromatography A 2008, 1196–1197, 117–124. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.03.054
- Yu P., Huang K., Zhang C., Xie K., He X., Liu H. One-Step Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium: A Three-Liquid-Phase Extraction Approach. Industrial & Engineering Chemistry Research 2011, 50, 9368–9376.

https://doi.org/10.1021/ie200883u

Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Extraction of Iron(III) Chloride Complexes Using the Polypropylene Glycol 425–NaCl–H₂O System. Theoretical Foundations of Chemical Engineering 2019, 53, 735–740.

https://doi.org/10.1134/S0040579519050373

- 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, 24, 4078. https://doi.org/10.3390/molecules24224078
- Ferreira L.A., Teixeira J.A., Mikheeva L.M., Chait A., Zaslavsky B.Y. Effect of salt additives on partition of nonionic solutes in aqueous PEG—sodium sulfate two-phase system // J. Chromatography A 2011, 1218, 5031–5039. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.068

 Pirdashti M., Movagharnejad K., Rostami A.A., Bakhshi H., Mobalegholeslam P. Liquid-liquid equilibria, electrical conductivity, and refractive indices of Poly(ethylene glycol) + sodium sulfate + guanidine hydrochloride aqueous two-phase system: Correlation and thermodynamic modeling. Fluid Phase Equilibria 2016, 417, 29-40.

https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2016.02.019

- Shahbazinasab M.-K., Rahimpour F. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Aqueous Two-Phase Systems Containing PPG725 and Salts at Various pH Values // J. Chemical & Engineering Data 2012, 57, 1867–1874. https://doi.org/10.1021/je300266r
- Nascimento R.G., Fontan R.d.C.I., Ferreira Bonomo R.C., Veloso C.M., Castro S.d.S., Santos L.S. Liquid–Liquid Equilibrium of Two-Phase Aqueous Systems Composed of PEG 400, Na₂SO₄, and Water at Different Temperatures and pH Values: Correlation and Thermodynamic Modeling // J. Chemical & Engineering Data 2018, 63, 1352–1362. https://doi.org/10.1021/ACS.JCED.7B00947
- Barbosa A.A., Bonomo R.C.F., Martins C.V., Fontan R.C.I., Junior E.C.S., Minim L.A., Pignata M.C. Equilibrium Data and Physical Properties of Aqueous Two Phase Systems Formed by PEG (1500 and 4000) g mol⁻¹ + + Sodium Sulfate + Water at Different Temperatures and pH 2. Journal of Chemical & Engineering Data 2016, 61, 3–11. https://doi.org/10.1021/JE5008586
- Liu Y., Feng Y., Zhao Y. Liquid-Liquid Equilibrium of various Aqueous Two-Phase Systems: Experiment and correlation // J. Chemical & Engineering Data 2013, 58, 400–453. https://doi.org/10.1021/je400453b
- Ivanov A.V., Figurovskaya V.N., Ivanov V.M. Molecular absorption spectroscopy of 4-(2-pyridilazo)resorcinol complexes as alternative for the atomic absorption spectroscopy. Moscow University Chemical Bulletin 1992, 33, 570–574.
- Othmer D.F., Tobias P.E. Liquid-Liquid Extraction Data – The Line Correlation. Industrial & Engineering Chemistry 1942, 34, 693. https://doi.org/10.1021/IE50390A600
- 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. Chemical & Engineering Data 2019, 64, 3, 1250–1255. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01138
- Singh O., Tandon S. Extraction of cadmium as chloride by high molecular weight amines and quaternary ammonium salt // J. Inorganic and Nuclear Chemistry 1975, 37, 609–612. https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80396-4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022

УДК 378:579

ВОПРОСЫ РАЗРАБОТКИ ЭФФЕКТИВНОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

© 2022 г. Д. С. Дворецкий^{а, *}, М. С. Темнов^а, И. В. Маркин^а, Я. В. Устинская^а, М. А. Еськова^а

 $^a \Phi \Gamma FOY BO$ "Тамбовский государственный технический университет", Тамбов, Россия

*e-mail: dvoretsky@yahoo.com Поступила в редакцию 07.06.2021 г. После доработки 02.07.2021 г. Принята к публикации 30.07.2021 г.

В последние десятилетия активно проводится поиск альтернативных источников возобновляемого сырья для производства ценных для человека компонентов. Отличаясь гибким метаболизмом, микроводоросли обладают большим потенциалом для организации различных производств полезных веществ для областей применения: фармацевтики, производств пищевых добавок, кормовых добавок для животных и рыб, материалов и биоудобрений, биотоплива. Несмотря на большое число научных публикаций, отражающих особенности реализации отдельных стадий технологий получения полезных веществ из микроводорослей, актуальной задачей является системный анализ тенденций развития этого сектора биоэкономики. В обзоре представлен анализ ключевых стадий получения полезных веществ из микроводорослей, особенности их реализации. Обсуждаются вопросы повышения эффективности таких производств с использованием средств компьютерного моделирования.

Ключевые слова: микроводоросли, интенсификация процессов, энерго- и ресурсосберегающие технологии, компьютерное моделирование, биоэкономика

DOI: 10.31857/S0040357122040029

введение

Принцип рационального и устойчивого развития человечества, сформулированный Всемирной комиссией по окружающей среде и развитию в 1987 г., постулировал необходимость стремления к удовлетворению потребностей нынешнего поколения без ущерба для возможности будущих поколений удовлетворять свои собственные потребности [1]. Этому принципу в полной мере соответствует активно строящаяся в развитых странах экономика замкнутого цикла, призванная изменить классическую линейную модель производства (создание, пользование, захоронение отходов), концентрируясь на создании технологий и производств, которые минимизируют отходы и другие виды загрязнений. Одним из активно развивающихся в последние десятилетия направлением, потенциально соответствующим требованиям экономики замкнутого цикла, является разработка технологий получения и использования микроводорослей для решения широкого круга задач хозяйственной деятельности человека.

Микроводоросли — микроскопические водные организмы, трансформирующие световую энергию, воду и диоксид углерода в биохимическую энергию, необходимую для их роста через фотосинтез и хемосинтез [2]. Клетки микроводорослей способны накапливать значительное количество белка, углеводы, полярные и нейтральные липиды с богатым набором жирных кислот (ЖК), включая незаменимые ω-3 полиненасыщенные ЖК [3]. Эти организмы также способны синтезировать пигменты разных классов (каротиноиды, хлорофилл), витамины, стерины, антибиотики и токсины.

При этом они имеют более высокую эффективность фотосинтеза по сравнению с высшими растениями и гибкий метаболизм [4, 5]. Поэтому в последнее десятилетие резко возрос интерес ученых к исследованию возможностей использования микроводорослей для надежного и прогнозируемого получения различных пищевых красителей, пищевых и кормовых добавок, компонентов для косметических продуктов, фармацевтических препаратов, биотоплива (биодизель, биоэтанол, биометан, авиатопливо [6], водород [7], синтез-газ [8]), биопластика, биосмазок, биоудобрений, а также их использования для очистки сточных вод и регенерации воздуха [9]. Учитывая, что в чистом виде исследователям доступно около 4600 видов микроводорослей, а промышленно культивируется лишь несколько десятков штаммов, биотехнологический потенциал микроводорослей остается еще в значительной степени не исследованным [10]. Этот интерес подтверждается количеством публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах. Так, при запросе о поиске статей с ключевым словом "микроводоросли" в библиографической базе данных Scopus [11] за период с 2010 по 2021 год выдается ссылка более чем на 27000 статей, при этом число публикаций за год выросло с 665 до 3939. Несмотря на большое число работ, посвященных вопросам поиска эффективных способов организации процессов получения ценных компонентов из микроводорослей, потенциал для их совершенствования остается значительным.

Большинство технологий получения ценных компонентов из микроводорослей включают следующие стадии: культивирование и концентрирование биомассы, разрушение клеточных стенок, извлечение (экстракция/экстрагирование) целевых компонентов. При поиске оптимальных путей организации этих стадий важно учитывать биологические особенности микроводорослей: характеристики органелл клетки конкретного штамма, интенсивность биохимических реакций и динамику их изменения при различных сочетаниях компонентов питательной среды и условий культивирования, тип ответной реакции на различные стрессовые воздействия и способность адаптации к ним, устойчивость к вредному влиянию посторонних микроорганизмов. Хорошее понимание взаимосвязанности перечисленных особенностей имеет определяющее влияние на успешность поиска условий реализации последовательности технологических стадий и их масштабирование. Их количественный анализ целесообразно выполнять с использованием компьютерного моделирования, которое является мощным системным инструментом, повышающим эффективность процесса разработки технологических цепочек производства ценных компонентов из микроводорослей, область использования которого непрерывно расширяется [12]. Его корректное использование позволит более полно исследовать и использовать потенциал микроводорослей, сократить время разработки и оценки экономической эффективности новых технологий, а также будет способствовать их более широкому распространению.

Цель данной обзорной статьи заключается в анализе особенностей, тенденций развития и обзоре современных подходов к реализации процессов основных стадий получения ценных продуктов из биомассы микроводорослей.

ПРОДУКТЫ ИЗ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

Микроводоросли обладают большим потенциалом для организации производств полезных веществ для различных областей применения: фармацевтики, производств пищевых добавок, кормовых добавок для животных и рыб, материалов и биоудобрений, биотоплива. Для этого используют различные виды микроводорослей (табл. 1), исследованию которых посвящено наибольшее количество работ.

Клетки микроводорослей содержат белки, витамины группы В, липиды, полисахариды, пигменты (табл. 2). Белки микроводорослей содержат все незаменимые аминокислоты. Как источник белка и витаминов микроводоросли используются в производстве пищевых добавок, кормах, а также в качестве удобрений и стимуляторов роста растений [29, 30].

Липиды, содержащие омега-3 полиненасыщенные жирные кислоты, применяются в качестве нутрицевтиков и являются одним из основных ингредиентов в рационе питания человека [3]. Жирные кислоты используются для производства биодизеля [19, 38], а также при производстве альтернативного реактивного топлива из биомассы водорослей [3].

Полисахариды микроводорослей находят применение в качестве косметических средств для ухода за кожей (экзополисахариды), для производства биоэтанола (внутриклеточный крахмал) [23].

Каротиноиды (β-каротин, астаксантин, лютеин) используются в качестве нутрицевтиков, в составе косметических средств, для обогащения кормов для животных [39].

При производстве биометана из микроводорослей сбраживаются практически все макромолекулы, входящие в состав клетки (белки, липиды и углеводы) [26]. Природные полимеры (углеводы, белки), а также небольшие молекулы (дисахариды, жирные кислоты) микроводорослей являются исходным сырьем для производства биопластиков [22]. Клетки микроводорослей могут синтезировать водород в процессе биологического расщепления воды. Высокотемпературная газификация биомассы микроводорослей проводится для получения синтез-газа [19].

ТЕХНОЛОГИИ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

Для достижения экономической эффективности, процессы промышленного производства продуктов из биомассы микроводорослей должны быть устойчивыми, гибкими, иметь низкие энергетические затраты и быть легко адаптируемыми к большому разнообразию исходных характеристик клеток микроводорослей. Перспективной целью является интеграция всех цепочек различных технологий биопереработки в непрерывную структуру (рис. 1), направленную на производство спектра продуктов, позволяющей извлечь максимальную прибыль от реализации всех ценных компонентов, находящихся в биомассе.

На настоящем этапе развития отрасли большинство предприятий по биопереработке водорослей, как правило, сосредоточены на получении одного

Вид микроводо- рослей	Фармацевтика	Косметика	Пища	Материалы	Корм	Удобрения	Биотопливо	Источники
Nannochloropsis	+	_	_	_	+	+	_	[13, 14]
Chlorella	+	+	+	+	+	+	+	[15]
Dunaliella	+	_	_	_	+	_	_	[16]
Isochrysis	+	_	_	_	+	_	_	[17, 18]
Phaeodactylum	+	_	_	_	_	_	_	[19]
Haematococcus	+	_	_	_	+	_	_	[20]
Crypthecodinium	+	_	_	_	_	_	_	[21]
Scenedesmus	+	_	_	+	_	+	_	[13, 14, 22]
Muriellopsis	+	_	_	_	_	_	_	[15]
Neochloris	—	_	_	+	_	_	_	[23]
Spirulina	+	+	+	+	+	+	_	[24-27]
Cyanothece	—	+	_	_	_	_	_	[26]
Schizochytrium	—	_	_	_	+	_	_	[14]
Chlamydomonas	—	_	_	_	+	_	_	[25]
Pavlova	—	_	+	_	_	_	_	[28]
Tetraselmis	—	—	+	—	_	—	—	[3]
Stichococcus	—	—	+	—	—	_	_	[3]

Таблица 1. Области применения микроводорослей.

конкретного компонента из биомассы [40]. Вследствие этого, разрабатываются технологии, оптимизированные для получения максимальной прибыли от реализации лишь этого вещества. При этом в базовой постановке задачи по разработке технологий целесообразно рассматривать вопрос о выращивании биомассы с таким соотношением целевых компонентов, которые можно эффективно извлечь современными методами в порядке убывания их стоимости. Интеграция нескольких смежных технологий в одном биокластере позволила бы более полно перерабатывать вторичные потоки производств продуктов с высокой добавленной стоимостью в технологиях нижних уровней, а также более эффективно использовать периодически работающее оборудование и снизить капитальные и энергетические затраты. При этом в зависимости от поставленных целей для культивирования можно использовать как чистые питательные среды (для компактных производств продуктов с высокой добавленной стоимостью – блоки 1, 2, 3), так и различного вида отходы (для крупнотоннажных производств биотоплив, биоудобрений и пр. – блок 4). Стоимость продуктов из микроводорослей в большой степени будет зависеть от химического состава, количества нежелательных примесей и вида конечного продукта (суспензия, паста, порошок, гранулы) [41].

При разработке технологии производства ценных веществ из микроводорослей, позволяющей обеспечить достижение максимальной прибыли, необходимо учитывать особенности конкретного штамма: строение клеточной стенки, характеристики органелл, интенсивность биохимических реакций и динамику их изменения при различных сочетаниях компонентов питательной среды и условий культивирования, тип ответной реакции на различные стрессовые воздействия и способность адаптации к ним, устойчивость к вредному влиянию посторонних микроорганизмов. Только учитывая эти особенности, можно обоснованно выбрать наилучшие способы реализации ключевых сталий: культивирование и концентрирование биомассы, разрушение клеточных стенок, извлечение (экстракция/экстрагирование) целевых компонентов.

КЛЕТКА МИКРОВОДОРОСЛИ, КАК ОБЪЕКТ УПРАВЛЕНИЯ

Одноклеточные микроводоросли можно сравнить с микрофабриками, производящими в разные периоды своей жизни с разной степенью интенсивности многие ценные компоненты. Для этого необходимо обеспечить доступ к клетке всех элементов питательной среды, света и отвод продуктов метаболизма. При этом важно найти компро-

Вид продуктов	Вид микроводорослей	Концентрация		
Фармацевтические н	продукты	% от сухой биомассы	- Источники	
	Nannochloropsis	12.74 ± 1.84	[31]	
Эйкозопентаеновая кислота (ЭПК)	Isochrysis	12.74 ± 1.84	[31]	
	Phaeodactylum	от 22.4 ± 1.7 до 31.4 ± 1.7	[32]	
	Thraustrochytrium	48.3–58.2	[33]	
докозатексаеновая кислота (дт к)	Crypthecodinium	до 43.5	[34]	
	Chlorella	0.1-2	[35]	
Бета-каротин	Chlamydomonas	0.1-2	[36]	
Вид продуктов Фармацевтические и Эйкозопентаеновая кислота (ЭПК) Докозагексаеновая кислота (ДГК) Бета-каротин Астаксантин Косметические пр Полисахариды Пищевые добавки Белки Фикобилипротеины Витамины Рибофлавин (В ₂) Пантотеновая кислота (В ₅) Пиридоксин (В ₆)	Dunaliella	до 14	[37]	
Астаксантин Косметические п	Haematococcus	3.8	[29]	
Астаксантин	Chlorococcum	0.2	[26, 30]	
	Neochloris	0.6	[26, 30]	
Косметические пр	г/л культуральной среды	_		
	Chlorella	1.8 г/л	[26]	
Полисахариды	Cyanothece sp.	до 22.3 г/л	[26]	
	Botryococcus	до 1.8 г/л	[26]	
Пищевые добавки		% от сухой биомассы		
Белии	Chlorella	51-58	[38]	
БСЛКИ	Spirulina	60-71	[38]	
Фикобилипротеины	Spirulina	до 20	[27, 28]	
Витамины		мг / кг сухого веса		
Рибофлавин (B ₂)	Pavlova	до 50	[29]	
Пантотеновая кислота (В5)	Tetraselmis	37.7	[29]	
Пиридоксин (B ₆)	Stichococcus	17	[29]	
Koference (B)	Chlorella	0.6	[30]	
Ко баламин (D ₁₂)	Dunaliella	0.7	[30]	

Таблица 2. Содержание ценных компонентов в биомассе микроводорослей.

мисс между возможностями клеток синтезировать полезные для человека вещества и их потребностями при разных условиях. Для жизнедеятельности клеток микроводорослей необходимо устойчивое протекание взаимосвязанных метаболических процессов (рис. 2).

Их интенсивность зависит от комбинации различных условий роста клеток: температуры, интенсивности и длины световых волн, состава и количества питательных веществ.

Температура рассматривается как один из критических факторов для роста микроорганизмов и биохимического состава клетки. При повышенных и пониженных относительно оптимальной температурах наблюдается снижение физиологической активности за счет изменения вязкости цитоплазмы, текучести и проницаемости мембран, ферментативной активности, ингибирования процессов репликации, транскрипции и трансляции [42].

Свет является решающим фактором для роста клеток и накопления метаболитов в микроводорослях. В условиях высокой освещенности основную массу клеток составляют липиды и углеводы [42, 43]. Содержание каротиноидов так же значительно повышается в условиях высокой освещенности при одновременном понижении температуры [5].

Углерод является основным элементом большинства метаболитов микроводорослей. При автотрофном культивировании источником углерода является CO₂. При высокой концентрации

ДВОРЕЦКИЙ и др.



Рис. 1. Суперструктура интеграции биотехнологий микроводорослей.

CO₂ увеличивается содержание липидов за счет уменьшения содержания белков и углеводов [44].

Азот в основном потребляется микроводорослями в виде катионов аммония или нитрат-анионов. Накопление белков увеличивается при достаточном содержании азота, в то время как содержание углеводов, липидов, каротиноидов увеличивается при истощении питательной среды азотом. В качестве источника фосфора микроводоросли способны потреблять ионы ортофосфатов. При его недостатке наблюдаются замедление ассимиляции других компонентов питательной среды.

Сера потребляется микроводорослями в виде сульфатов. При недостаточном количестве данного элемента уменьшается содержание внутриклеточного белка, витаминов (тиамин и биотин).



RuBP – рибулозо-1,5-дифосфат; 3PG – 3-фосфоглицерат; 1,3BPG – 1,3-дифосфоглицерат; G3P – глицеральдегид-3-фосфат; DHA3P – дегидроксиацетон-3-фосфат; F6P – фруктозо-6-фосфат; G6P – глюкозо-6-фосфат; E4P – эритрозо-4-фосфат; S7P – седогептулозо-7фосфат; S1, 7BP – седогептулозо-1,7-дифосфат; R5P-рибозо-5-фосфат; ФГЛ – 2-фосфогликолат; *Глик* – гликолат; *Глиц* – глицерат; *Глюк* – глюкоза; *Крл* – крахмал; ГП – гидроксипируват; ГЛК – глиоксилат; *Gly* – глицин; *Ser* – серин; *Gln* – глутамин; *Glu* – глутамат; *Pro* – пролин; *Arg* – аргинин; *Lys* – лизин; *Tep* – триптофан; *Tye* – тирозин; *Asn* – аспарагин; *Asp* – аспаратат; *Ile* – изолейцин; *Met* – метионин; *Cys* – цистеин; *Thr* – треонин; *Phe* – фенилалание; *Leu* – лейцин; *Val* – валин; *Ala* – аланин; ФДФ – фруктозо-1,6-бифосфат; 1,3BPG – 1,3-дифосфоглицерат; 3PG – 3-фосфоглицерат; ФЕП – фосфоенолпируват; *Пиp* – пируват; АцКоА – ацетилКоА; *Циm* – цитрат; АКТ – α-кетоглутатрат; *Сук* – сукцинат; *Фум* – фумарат; *Man* – малат; ОАА – оксалоацетат; ЖК – жирные кислоты; ТАГ – триглтцериды; МЭ – микроэлементы.

Рис. 2. Схема основных метаболических путей в клетке микроводоросли.

Качественный и количественный состав потенциально-ценных продуктов (углеводов, белков, липидов и пигментов) зависит от особенностей генома, способа культивирования микроводорослей, а также фазы роста клеток.

Выделяют три способа культивирования микроводорослей: автотрофный (в качестве источника углерода используется CO_2), гетеротрофный (с добавлением источников органического углерода), миксотрофный (в дополнение к барботированию СО₂ в среду добавляют источник органического углерода) [9]. При автотрофном культивировании биосинтез углеводов инициируется фиксацией СО₂ через цикл Кальвина рибулозо-1.5-бисфосфаткарбоксилазой оксигеназой (Рубиско). Первый продукт фотосинтеза глицеральдегид-3-фосфат (G3P) впоследствии превращается в моносахариды (глюкоза), которые затем превращаются в полисахариды (целлюлоза И крахмал) [45]. При гетеротрофном и миксотрофном культивировании путь образования G3P зависит от источника органического углерода. При

использовании в качестве сырья глюкозы, G3P образуется в процессе гликолиза.

Аминокислоты, основной компонент белков, синтезируются из пяти промежуточных продуктов гликолиза и шикла лимонной кислоты. G3P действует как исходный субстрат для 20 аминокислот, синтезируемых в цитоплазме, хлоропластах, митохондриях и пероксисомах. Впоследствии 3фосфоглицериновая кислота превращается в серин, цистеин и глицин, фосфоенолпируват – в фенилаланин, триптофан и тирозин, пируват – аланин, валин и лейцин, оксалоацетат – в аспартат, аспарагин, лизин, метионин, треонин и изолейцин, α-кетоглутарат – в глутамат, глутамин, гистидин, пролин и аргинин. Белки синтезируются на рибосомах и составляют 42-58% сухой биомассы клетки, из которых около 20% входят в состав клеточной стенки, 50% – ферменты, а оставшиеся 30% секретируются во внеклеточную среду [46].

Первой стадией биосинтеза липидов является синтез жирных кислот из ацетил-КоА, полученного из пирувата (продукт G3P). Позже свободные жирные кислоты превращаются в триацилглицерин в эндоплазматическом ретикулуме или хлоропластах [43]. Биосинтез каротиноидов инициируется изопентенилпирофосфатом (ИПП) и его изомером диметилаллилдифосфатом [47].

Жирные кислоты, полисахариды, белковые соединения и каротиноиды, выделяемые микроводорослями в процессе культивирования, обладают антибиотическим действием [48, 49].

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КЛЕТОК БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

Суспензия микроводорослей, полученная в результате культивирования, содержит 0.05–0.5% (0.5–2 г/л) сухого вещества. Для повышения эффективности последующих стадий, проводится ее концентрирование до пасты с содержанием сухих веществ 15–35% [50]. При отделении биомассы необходимо учитывать маленький размер клеток (1–20 мкм), форму, строение клеточных стенок, а также свойства поверхности клеток (заряд, гидрофобность) [51]. Эти параметры будут сильно зависеть от условий культивирования и влиять на подбор оптимального способа концентрирования [52].

Методы концентрирования суспензии клеток микроводорослей можно разделить на следующие группы: 1) флокуляция (солями металлов, полимерами, био- и автофлокуляция, электрокоагуляция); 2) гравитационные технологии (гравитационное осаждение, центрифугирование, флотация); 3) технологии на основе фильтрования (грохочение, мембранное фильтрование) [30].

Принцип флокуляции основан на нейтрализации поверхностного заряда клеток и их объединение в более крупные частицы – флокулы под действием сил Ван-дер-Ваальса. Для нейтрализации поверхностного заряда клеток микроводорослей применяются: электрокоагуляция, соли цинка, алюминия и железа, полимерные флокулянты, биофлокулянты, изменение уровня pH культуральной жидкости [53, 54]. Метод перспективен как для самостоятельного применения, так и в сочетании с другими методами, в крупнотоннажных технологиях производствах биотоплива, удобрений. К недостатку метода относится загрязнение биомассы флокулянтами.

Отстаивание — метод концентрирования биомассы, основанный на осаждении клеток под действием собственной силы тяжести. Концентрирование биомассы этим методом перспективный вариант, поскольку он не требует затрат большого количества энергии. Однако, осаждение под действием силы тяжести — относительно медленный процесс (скорость осаждения (10–20 мм/сут)), и требует контроля, меняющегося во времени содержания веществ в биомассе. Седиментация клеток под действием силы тяжести может быть использована в технологиях получения пищевых добавок, кормов для сельскохозяйственных животных, биотоплива, удобрений [51]

Центрифугирование — самый распространенный метод концентрирования биомассы микроводорослей. Осаждение клеток происходит под действием центробежных сил [51]. Центрифугирование позволяет получить продукт с высоким содержанием сухого вещества (до 50%). Ключевым достоинством метода концентрирования клеток является высокая эффективность (осаждение до 99% биомассы из суспензии) при факторе разделения 1000—1500 в течение 5—7 мин и чистота получаемой биомассы [53]. Недостатком центрифугирования является высокое потребление энергии, что сказывается на себестоимости целевого продукта.

Фильтрование относится к механическому процессу отделения клеток от культуральной жидкости путем установки сеток, фильтровальной ткани и проницаемых мембран, удерживающих твердые частицы. Основной движущей силой процесса является перепад давления через барьер, создаваемый за счет вакуума, давления или силы тяжести [55].

При концентрировании с использованием мембран разделяют макрофильтрацию (размер пор >10 мкм), микрофильтрацию (0.1–10 мкм) и ультрафильтрацию (0.001–0.10 мкм). Макрофильтрация подходит для крупных клеток микроводорослей или флокулированной биомассы водорослей [55]. Для концентрирования микроводорослей чаще используются микро- и ультрафильтрация. Этот метод концентрирования перспективен в технологиях производства чистых продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Выбор метода концентрирования клеток или их комбинации будет зависеть от того, в каком производстве используется биомасса в качестве сырья (требования к целевому продукту, производительность). Разработка дешевого и эффективного метода концентрирования клеток микроводорослей для крупномасштабных биотехнологических производств позволит значительно повысить экономическую привлекательность использования микроводорослей для производства полезных для человека продуктов (табл. 3).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

Следующей за концентрированием биомассы энергозатратной стадией является экстракция/экстрагирование ценных компонентов из клеток микроводорослей. На ее долю приходится до 40–60% от общей себестоимости конечного продукта [57].

ВОПРОСЫ РАЗРАБОТКИ ЭФФЕКТИВНОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА

Метод концентрирования	Биотопливо	Удобрения	Пищевые добавки	Корм	Фармацев- тика	Источники
Электрокоагуляция	+	+	_	+	_	
Флокуляция с использованием солей металлов	+	+	_	+	_	
Автофлокуляция	+	+	_	+	_	[30, 51, 53]
Флокуляция с использованием полимер- ных флокулянтов	+	+	_	+	_	
Биофлокуляция	+	+	_	+	_	
Осаждение под действием силы тяжести	+	+	+	+	_	[30, 51]
Флотация	-	_	+	+	+	[12, 51, 56]
Центрифугирование	+	+	+	+	-	[30, 51, 53]
Фильтрование	-	_	+	_	+	[30, 55]

Таблица 3. Области применения методов концентрирования микроводорослей.

Таблица 4. Особенности строения клеточных стенок

№	Микроводоросли	Размер, нм	Строение оболочек	Ссылка
1	Dunaliella	_	Отсутствует жесткая клеточная стенка, клетка окружена тонкой плазматической мембраной, состоящей из гликокаликсоподобного покрытия	[23]
2	Haematococcus	30-35	Алгаенан — фибриллярный слой (манноза и целлюлоза) — тре- тичный слой (манноза-целлюлоза) — цитоплазматическая мем- брана	[58]
3	Chlorella	20-40	Алгаенан — фибриллярный слой (манноза и хитиноподобный полисахарид) — цитоплазматическая мембрана	[54]
4	Chlamydomonas	80	Микрофибриллярный слой без целлюлозы польностью состоя- щий из гликопротеинов, которые связаны со смесью гетерооли- госахаридов, состоящей из арабинозы и галактозы	[59]
5	Scenedesmus	40	Пектиновый слой — алгаенан — фибриллярный слой - цито- плазматическая мембрана	[54]
6	Spirulina	60	Внешняя мембрана — фибриллярный слой — пептидогликано- вый слой — фибриллярный слой — цитоплазматическая мем- брана	[54]
7	Nannochloropsis	20-50	Аморфный слизистый слой – алгаенан – целлюлозный слой – спорополленин– цитоплазматическая мембрана	[54]

Способы дезинтеграции и экстракции биомолекул из клеток микроводорослей. Микроводоросли подразделяются на виды без клеточной стенки, виды с целлюлозосодержащими клеточными стенками и виды с многослойными клеточными стенками (табл. 4).

Для повышения эффективности экстракции/ экстрагирования эндометаболитов из клеток микроводорослей необходимо повысить степень гомогенности среды тем самым увеличив поверхность взаимодействия "растворитель – целевое вещество", что достигается путем разрушения оболочек клеток и органелл. Наиболее часто для этого используют физические, химические и биохимические методы.

Физические методы. Паста микроводорослей, содержащая после концентрирования 15–35% сухих веществ, может быть высушена до содержания сухих веществ 80–85% в естественных условиях, либо с применением распылительной или лиофильной сушки [60]. Обезвоживание биомассы приводит к появлению трещин в клеточной стенке или полному ее разрыву, что облегчает дальнейшее извлечение целевых внутриклеточных продуктов, однако получение сухой биомассы требует значительных энергозатрат (до 85% от общего потребления энергии) [61]. Аналогичный эффект может быть достигнут путем организации процедуры замораживания/оттаивания клеток биомассы, которая приводит к образованию внутриклеточных кристалликов льда и разрыву клетки изнутри [62]. К преимуществам данного подхода можно отнести возможность извлечения термолабильных компонентов. Недостатком метода является высокое энергопотребление. Этот метод используется для разрушения клеток без клеточной стенки (Dunaliel*la*) или при наличии фибриллярной (целлюлозной) клеточной стенки (Chlamvdomonas, Chlorella, и Spirulina) для избирательного извлечения целевых биомолекул.

Методы в основе которых лежит явление гидродинамической кавитации (высокоскоростная гомогенизация, гомогенизация под высоким давлением, ультразвуковая обработка) считаются высокоэффективными, легко масштабируемыми (кроме метода высокоскоростной гомогенизации). Эти методы применимы в технологиях производства биотоплива, удобрений, а также при целевом извлечении чистых веществ для получения косметических средств, пищевых добавок и фармацевтических препаратов.

Методы в основе которых лежит процесс трения (СВЧ-обработка, гомогенизация с применением мелющих тел). При СВЧ-обработке начинается вращение полярных молекул под действием переменного электромагнитного поля. В результате взаимного трения полярных молекул возникают локальные перегревы, в клетках образуется водяной пар, разрывающий клетки. Преимуществами метода можно считать короткое время обработки суспензий, возможность масштабируемости технологии, высокая эффективность дезинтеграции, невысокий уровень потребления энергии [63]. При гомогенизации с применением мелющих тел дезинтеграция клеточных стенок осуществляется между шариками из стекла, керамики или стали при их перемешивании [64]. Такой способ дезинтеграции клеток считается высокоэффективным, но энергоемким и его трудно масштабировать [65]. Этот метод подходит для дезинтеграции высококонцентрированных суспензий, которые легко разделяются или фракционируются после разрушения [66] и наиболее часто используется для разрушения клеток с прочными клеточными стенками, например Nannochloropsis u Chlorella.

Дезинтеграция импульсным электрическим полем подразумевает воздействие на суспензии клетки микроводорослей электрических импульсов высокого напряжения в течение коротких периодов (микросекунд), что вызывает электропорацию фосфолипидного бислоя. Этот метод легко масштабируется и может быть использован в комбинации с другими, его недостатком считается необходимость деионизации растворов [62]. Импульсное электрическое поле может быть применимо в качестве метода дезинтеграции при производстве биотоплива, удобрений, косметических средств, пищевых добавок и фармацевтических препаратов.

Химические методы. Для дезинтеграции клеток микроводорослей могут быть применимы следующие вещества: растворители, кислоты, щелочи, ацетон, метанол или диметилсульфоксид, смесь оксида железа (II, III) и пероксида водорода, хлорид натрия [67]. Большинство из этих соединений разрушают связи между мономерами клеточных стенок, вызывают денатурацию белков фосфолипидных мембран. К преимуществам этого метода можно отнести низкие затраты энергии и хорошую масштабируемость процесса [68]. Недостатком является потенциальная угроза деградации целевых компонентов [68]. Химические методы дезинтеграции перспективны при промышленном получении биотоплива (биоэтанола, биобутанола, биодизельного топлива), основ питательных сред, удобрений.

Биохимические методы. При создании биотехнологических производств, предполагающих одновременное получение нескольких ценных продуктов необходимо целенаправленное разрушение клеточных стенок с минимальным воздействием на другие компоненты клеток. Данный подход может быть реализован с применением альгицидных микроорганизмов (цианобактерий, бактерий, вирусов и микроводорослей, которые разрушают клеточные стенки промышленных штаммов микроводорослей) или ферментативного гидролиза (протеазы, карбогидразы, липазы/фосфолипазы) [69]. Преимуществами биохимических методов является высокая селективность процесса, мягкие условия проведения процесса (комнатная температура, нейтральный уровень рН) [70]. К недостаткам можно отнести необходимость тщательного отбора микроорганизмов (альгицидный лизис), высокая стоимость коммерческих ферментов, необходимость удаления или инактивации ферментов после дезинтеграции клеток микроводорослей [63]. Одна из главных проблем при поиске оптимальных способов подготовки биомассы для извлечения целевых компонентов заключается в выборе последовательности комбинаций известных методов (табл. 5), обеспечивающих минимальную деградацию ценных веществ при оптимальных затратах энергии и времени.

Экстракция метаболитов из клеток микроводорослей. В результате процесса разрушения клеток образуется гетерогенная система, состоящая из полярных и неполярных веществ, находящихся в

	Биотопливо	Удобрения	Пищевые добавки	Корм	Фармацевтика	Косметика	Источники
Высокоскоростная гомогенизация, гомогенизация под высоким давлением, ультразвуковая обработка	+	+	+	+	+	-	[63, 64]
СВЧ-обработка, гомогенизация с применением мелющих тел	Ι	Ι	+	_	+	+	[63]
Дезинтеграция импульсным электрическим полем	+	+	+	_	+	+	[63]
Ферментные препараты (карбогидразы, протеазы, липазы/фосфолипазы)	_	_	+	_	+	+	[67, 68]
Химические вещества (растворители различного типа, кислоты, щелочи, ацетон, метанол или ДМСО (диметилсульфоксид), смесь оксида железа (II, III) и пероксида водорода, хлорид натрия (осмотический шок)	+	Ι	_	_	_	_	[67, 68]

Таблица 5.	Области применения методов дезинтеграции клеток микроводорослей	1
------------	---	---

твердой и жидкой фазах. При полном разрушении клеток и органелл целевые продукты окажутся в смеси межклеточной воды и растворителей. В этом случае эффективность экстракции будет зависеть от характеристик растворителей и условий реализации процесса.

Часть клеток после стадии дезинтеграции останутся живыми (5–20%), либо погибнут, но сохранят свою форму и клеточную оболочку (до 80%) [71]. В этом случае процесс экстракции будет дополнительно лимитироваться скоростью диффузии растворителей внутрь клетки и растворенных веществ наружу.

Как правило, температура экстракции будет варьироваться от 30 до 70°C в зависимости от химических свойств используемых растворителей и целевых биомолекул, большинство из которых являются термолабильными. Для экстракции белков, витаминов группы А, В, С, РР и др., ростовых факторов, углеводов, липидов используются следующие полярные и неполярные растворители – вода, спирты (изопропанол, этанол или метанол и др.), ацетон, уксусная кислота, диметилсульфоксил, ионные жилкости, углеводороды, такие как гексан или более эффективные, но токсичные растворители, такие как хлороформ [72]. Альтернативой химическим растворителям являются "зеленые" экстрагенты: терпены, СО₂ в до- и сверхкритическом состоянии [73]. Осуществить предварительный расчет эффективности экстрагентов для извлечения эндометаболитов из клеток микроводорослей возможно с помощью методики Ч. Хансена [73]. Сложность применения этой методики заключается в том, что внутри клетки эндометаболиты присутствуют как в чистом виде, так и в составе сложных многокомпонентных соединений, что требует экспериментального определения характеристик смесей.

Важно также учитывать качество получаемого продукта, что существенно снижает спектр подходящих экстрагентов: при получении чистых продуктов с высокой добавленной стоимостью используются нетоксичные экологически чистые экстрагенты. При получении продуктов непищевого назначения, например липидов для биотоплива, возможно применение традиционных растворителей — смеси со-растворителей, например петролейного эфира или гексана, а также метанола или этанола.

Подход, основанный на совмещении стадий культивирования, разрушения и экстракции/экстрагирования в одной технологической системе (установке), может серьезно сократить капитальные и эксплуатационные затраты [40]. Однако, такая система должна быть полностью автоматизирована, а настройки системы управления должны быть выполнены с использованием математических моделей реализуемых процессов.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

Несмотря на привлекательность использования микроводорослей для производства полезных продуктов их потенциал в значительной мере остается нераскрытым. Привлекательным подходом при поиске экономически эффективных способов организации и ускорения процесса разработки таких производств является использование средств компьютерного моделирования на всех стадиях: предварительных научных исследований в лабораторных условиях, масштабирования процессов при проведении опытно-конструкторских и проектных работ.

Использование информационных ресурсов и программных средств ускоряет и повышает эффективность принятия решений при создании современных технологий на основе микроводорослей. Геномы ряда штаммов микроводорослей были секвенированы и размещены в общедоступных базах данных: UniProt (Universal Protein Resource) [74] BRENDA (Braunschweig Enzyme Database) [75], NCBI (National Center for Biotechnology Information) [76], ExPASy database [77]. Pecypc AlgaeBase [78] содержит обширную информацию о более чем 160000 разновидностях водорослей и постоянно расширяет свое наполнение. Распознание аминокислотных последовательностей может быть выполнено с использованием таких ресурсов как BLAST, HMMER, InterProScan и др.

Метаболические модели, основанные на геноме (англ. Genome-scale metabolic models – GSMs) являются математическим представлением всей доступной биохимической и геномной информации о конкретном микроорганизме [79, 80]. GSMs широко использовались для моделирования биохимических процессов при поиске оптимальных вариантов модификации штаммов. Разработаны различной степени полноты метаболические модели для таких родов микроводорослей, как Chlamydomonas [81], Chlorella [79], Nannochloropsis [82], Synechocystis [83], Tetraselmis [84], Monoraphidium [85], Ostreococcus [86], Tisochrysis [87] u Phaeodactylum [88]. Они позволили получить ключевую информацию о центральном углеродном обмене, интенсивности реакций в различных органеллах этих организмов в зависимости от условий культивирования.

Математическое моделирование метаболических потоков в клетках микроводорослей все чаще используется при поиске оптимальных режимов культивирования и оценке потенциала штаммов для синтеза целевого набора ценных компонентов [12, 89, 90]. Это стало возможным благодаря созданию и наполнению открытых баз данных, позволяющих на основе данных генома секвенированных штаммов реконструировать стехиометрическую матрицу и анализировать интенсивность биохимических реакций, протекающих в клетке при разных условиях. Наиболее крупными ресурсами, которые содержат необходимую при решении таких задач информацию, являются KEGG, MetaCyc, GenBank, EMBL-Database, DNA-Database of Japan (DDBJ) [91–94].

Метаболические модели учитывают три типа ограничений: 1) физико-химические, которые основаны на законах сохранения массы и энергии, зависимости скорости реакции от биохимических циклов и термодинамики; 2) связь с окружающими клетку условиями, такими как доступность питательных веществ, акцепторов электронов и других внешних условий (например, поглощение фотонов); 3) регуляторные, к которым относятся состав и активность ферментов, которые помогают согласовать данные об экспрессии и точные взаимосвязи в цепочке "ген-белок-связанные реакции" [95]. У фототрофных организмов часть физико-химических ограничений принимается исходя из термодинамических условий относительно направления, обратимости или необратимости реакций, которые определяются путем расчета свободной энергии Гиббса. Учет связи с окружающими клетку условиями обычно основан на измеренных экспериментальных значениях освещенности, интенсивности поглощения питательных веществ.

На сегодняшний день наиболее часто для получения GSMs используют метод анализа метаболических потоков (англ. Flux Balance Analysis -FBA) [92], реализованный в ряде программных продуктов (COBRA toolbox для Matlab, OptFlux, FASIMU). Для создания FBA-модели осуществляется аннотация генома клетки с последующей расшифровкой сети метаболических реакций, устанавливаются ограничения модели и выбирается целевая функция для оптимизации. После этого формулируется задача линейного программирования для анализа балансов потоков метаболитов [78]. Вполне обоснованно принимается допущение о том, что все клетки достаточно выросли, чтобы полноценно функционировать и синхронно работают в стационарном режиме. В качестве ограничений для FBA-анализа задаются значения концентраций метаболитов или диапазоны их возможного изменения при биосинтезе целевых продуктов в стационарных условиях. Ограничения определяют диапазон скоростей, с которыми каждый метаболит потребляется или производится в результате биохимических реакций [97]. В качестве целевых функций используются: максимизация роста биомассы [98], минимизация производства АТР [99-101], минимизация поглощения питательных веществ, максимизация производства метаболитов, максимизация производства биомассы и метаболитов [102]. Результаты, полученные с использованием FBA-анализа, могут быть применены для определения стационарных метаболических потоков [103-106]. Так же FBA-анализ можно использовать для прогнозирования выхода важных кофакторов, таких как ATP. NADH или NADPH [107]. К недостаткам FBA-анализа можно отнести то, что данный подход требует адаптации под каждый конкретный организм (необходима уникальная метаболическая карта организма) и не может быть использован для моделирования динамики процесса биосинтеза [108]. FBA доказал свою эффективность для количественного анализа метаболитов, синтезируемых клетками, находящимися в стационарных лабораторных условиях.

Снятие допушения стандартного FBA о стационарности процессов необходимо для моделирования динамики жизнедеятельности фотосинтетических микроорганизмов [79, 109]. Эти организмы эволюционировали под циклический режим смены световой и темновой фаз. сопровожлающийся переключением между разными фенотипическими состояниями. В периоды световой фазы неорганический углерод фиксируется в углеродных соединениях (углеводы и липиды), которые потребляются в период темновой фазы для осуществления жизненно важных для клеток функций. Такие особенности фотосинтетиков приводят к постоянно меняющемуся составу биомассы, что ограничивает применимость FBA для решения широкого круга задач. При исключении этого предположения, для описания процессов, проходящих в клетках, возникает необходимость получать систему дифференциально-алгебраических уравнений. Такой подход получил название динамический FBA. Для решения подобных задач предлагается использование либо подхода, основанного на решении динамической задачи оптимизации, либо на решении статической задачи оптимизации [110].

При решении динамической задачи оптимизации рассчитываются временные профили потоков и концентрации метаболитов за весь интересующий промежуток времени, при этом расчет выполняется только один раз. При решении задачи статической оптимизации исследуемый временной интервал разбивается на отрезки и для каждого интервала находится оптимальное значение. Для получения общей картины проводится дополнительная обработка полученных оптимальных значений концентраций метаболитов. Сложность использования описанных подходов для решения текущих инженерных задач заключается в необходимости получения экспериментальных данных для расчета кинетических коэффициентов реакций с участием конкретного микроорганизма при разных условиях осуществления реакций в биореакторе. Поэтому исследования. направленные на разработку методик получения таких данных, имеют большую степень актуальности.

Другой важной проблемой, эффективное решение которой может значительно увеличить экономическую привлекательность использования микроводорослей, является разработка конструкций промышленных биореакторных систем, способных обеспечить культивирование больших объемов биомассы в одинаковых оптимальных условиях, определенных на стадии предварительных лабораторных исследований. Проблема масштабного перехода от лабораторного объема биореактора (обычно 1-10 л) до промышленного (десятки и сотни м³) появляется вследствие усиливающегося влияния, вызываемого градиентом изменения технологических переменных (например рН, концентрациями растворенного кислорода, СО₂, компонентов субстрата, экзометаболитов, количеством света и др.) на интенсивность и направленность метаболических реакций и, как следствие, соотношение ценных компонентов в клетках [111-113]. Стремительное развитие вычислительной техники. измерительных приборов и программного обеспечения позволило активнее использовать методы вычислительной гидродинамики (англ. Computational Fluid Dynamics - CFD) для расчета и проектирования фотобиореакторов. Использование CFD, путем решения уравнения Навье-Стокса, позволяет рассчитать гидродинамику потоков в фотобиореакторах и с использованием моделей кинетики роста микроводорослей перейти к прогнозу содержания в клетках метаболитов. Исходными данными для проведения таких расчетов являются геометрия фотобиореактора, тип рассекателя подаваемого газового потока, наличие дополнительного перемешивающего устройства и характеристики находящихся в реакторе фаз. Совместное использование методов FBA и CFD для проектирования фотобиореакторов позволило бы перейти на новый уровень энерго- и ресурсосбережения, однако для широкого использования этих подходов требуется систематизация процедур идентификации коэффициентов математических моделей и разработки быстродействующих алгоритмов решения их уравнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая спрос на продукты натурального происхождения на потребительском рынке, вещества, полученные из микроводорослей, обладают хорошим рыночным потенциалом. Микроводоросли являются перспективными источниками сырья для устойчивого производства ценных веществ для применения в фармацевтике, производствах пищевых добавок, кормовых добавок для животных и рыб, материалов, биоудобрений, биотоплива. При организации эффективной биотехнологии синтеза ценных компонентов из биомассы микроводорослей необходимо учитывать генетические и морфологические особенности штамма. При оценке потенциальной привлекательности штамма и способов организации накопления и извлечения целевого набора ценных компонентов необходимо учитывать состав и прочность клеточной стенки, и локализацию продукта в органеллах. Для сохранения функциональности продуктов, содержащихся в клетках, необходимо использовать способы извлечения, обеспечивающие их минимальную трансформацию. Эффективность поиска экономически привлекательных способов организации и ускорения процесса разработки производств может быть повышена с использованием средств компьютерного информационного анализа и моделирования на стадиях предварительных лабораторных исследований, масштабирования процессов, проведения опытно-конструкторских и проектных работ. При этом перспективной целью является интеграция всех цепочек технологий в непрерывную структуру биопереработки микроводорослей, направленную на промышленное производство спектра продуктов и позволяющую извлечь максимальную прибыль от реализации всех ценных компонентов, находящихся в биомассе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-18-50229).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- G3P Глицеральдегид-3-фосфат
- GSMs Метаболические модели, основанные на геноме (англ. Genome-scale metabolic models)
- FBA Метод анализа метаболических потоков (англ. Flux Balance Analysis)
- CFD Метод вычислительной гидродинамики (англ. Computational Fluid Dynamics)
- АТР Аденозинтрифосфат
- NADH Никотинамидадениндинуклеотид (восстановленная форма)
- NADPH Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (восстановленная форма)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Брутланд Г.Х. Наше общее будущее // Тез. докл. Комиссии ООН по окружающей среде и развитию. М.: Прогресс, 1988. С. 50.
- Bekirogullari M., Figueroa-Torres G.M., Pittman J.K., Theodoropoulos C. Optimising microalgal cultivation for biofuels production: the biorefinery paradigm // Biotechnology Advances. 2020. V. 44.
- 3. *Alam M.A., Xu J., Wang Z.* Microalgae biotechnology for food, health and high value products. Gateway: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2020.
- 4. *Chisti Y.* Constraints to commercialization of algal fuels // J. Biotechnol. 2013. V. 167. P. 201.
- 5. *Цоглин Л.Н., Пронина Н.А.* Биотехнология микроводорослей. М: Научный мир, 2012.
- 6. *Bwapwa J.K., Mutanda T., Anandraj A.A* Sustainable Approach for Bioenergy and Biofuel Production from Microalgae. Abingdon-on-Thames: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2019.
- Benemann J. R. Hydrogen production by microalgae // J. Appl. Phycol. 2000.
- 8. *Liu G., Liao Y., Wu Y., Ma X.* Synthesis gas production from microalgae gasification in the presence of Fe₂O₃

oxygen carrier and CaO additive // Applied Energy. 2018. V. 212. P. 955.

- Gifuni I., Pollio A., Safi C., Marzocchella A., Olivieri G. Current Bottlenecks and Challenges of the Microalgal Biorefinery // Trends in Biotechnol. 2019. V. 37. P. 242.
- Sinetova M.A., Sidorov R.A., Starikov A.Y., Voronkov A.S., Medvedeva A.S., Krivova Z.V., Pakholkova M.S., Bachin D., Bedbenov V.S., Gabrielyan D., Zayadan B.K., Bolatkhan K., Los D.A. Assessment of the Biotechnological Potential of Cyanobacterial and Microalgal Strains from IPPAS Culture Collection // Applied Biochemistry and Microbiology. 2020. V.56. № 7. P. 794.
- Scopus. https://www.scopus.com/. Accessed May 24, 2021.
- Teng S.Y., Yew G.Y., Sukačová K., Show P.L., Máša V., Chang, J. Microalgae with artificial intelligence: A digitalized perspective on genetics, systems and products // Biotechnology Advances. 2020. V.44.
- 13. Sathasivam R., Radhakrishnan R., Hashem A., Elsayed F., Allah E.F. Microalgae metabolites: A rich source for food and medicine // Saudi Journal of Biological Sciences. 2019. V. 26. P. 709.
- Dineshkumar R., Ahamed Rasheeq A., Arumugam A., Nathiga Nambi K.S., Sampathkumar P. Microalgae as Bio-fertilizers for Rice Growth and Seed Yield Productivity // Waste Biomass Valor. 2018. V. 9(5). P. 793.
- Oliver L., Dietrich T, Marañón I., Villarán M.C., Barrio R.J. Producing Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acids: A Review of Sustainable Sources and Future Trends for the EPA and DHA Market // Resources. 2020, V. 9. P. 148.
- 16. *Rastogi R.P., Datta M., Pandey A.* Book: Algal green chemistry—Recent progress in biotechnology. Amsterdam: Elsevier, 2017.
- 17. Market Watch. Beta carotene market size, share 2019. Global Beta Carotene Market Report, 2019.
- Señoráns M., Castejón N., Señoráns F.J. Advanced Extraction of Lipids with DHA from Isochrysis galbana with Enzymatic Pre-Treatment Combined with Pressurized Liquids and Ultrasound Assisted Extractions // Molecules. 2020. V. 25(14).
- Bwapwa J.K., Anandraj A., Trois C. Possibilities for conversion of microalgae oil into aviation fuel: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 80. P. 1345.
- Yoon B.K., Jackman J.A., Valle-González E.R., Cho N.-J. Antibacterial Free Fatty Acids and Monoglycerides: Biological Activities, Experimental Testing, and Therapeutic Applications // Int. J. Mol. Sci. 2018. V. 19. № 1114.
- McWilliams A. The global market for carotenoids. FOD025F. 2018. BCC research report overview. Wellesley, MA: BCC Publishing.
- Cinar S.O., Chong Z.K., Kucuker M.A., Wieczorek N., Cengiz U., Kuchta K. Bioplastic production from microalgae: a Review // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2020. V. 17.
- Dixon C., Wilken L.R. Green microalgae biomolecule separations and recovery // Bioresour. Bioprocess. 2018. V. 5.

- 24. *Gunes S., Tamburaci S., Dalay M.C., Gurhanb I.D.* In vitro evaluation of Spirulina platensis extract incorporated skin cream with its wound healing and antioxidant activities // Pharm Biol. 2017. V. 55. P. 1824.
- Ronga D., Biazzi E., Parati K., Carminati D., Carminati E., Tava A. Microalgal biostimulants and biofertilisers in crop productions // Agronomy. 2019. V. 9. P. 192.
- Pierre G., Delattre C., Dubessay P., Jubeau S., Vialleix C., Probert I., Michaud P. What Is in Store for EPS Microalgae in the Next Decade? // Molecules. 2019. V. 24. P. 4296.
- Stanic-Vucinic D., Minic S., Nikolic M.R., Velickovic T.C. Spirulina Phycobiliproteins as Food Components and Complements // Microalgal Biotechnology. 2018.
- Soares A.T., Marques Júnior J.G., Lopes R.G., Derner R.B., Antoniosi Filho N.R. mprovement of the extraction process for high commercial value pigments from Desmodesmus sp. Microalgae // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2016. V. 27. P. 1083.
- 29. Ambati R.R., Gogisetty D., Aswathanarayana R.G., Ravi S., Bikkina P.N., Bo L., Yuepeng S. Industrial potential of carotenoid pigments from microalgae: Current trends and future prospects // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2018. P. 1.
- de Jesús Paniagua-Michel J., Morales-Guerrero E., Soto J.O. Microalgal biotechnology: Biofuels and bioproducts. Berlin: Springer-Verlag, 2015.
- Ryckebosch E., Bruneel C., Termote-Verhalle R., Goiris K., Muylaert K., Foubert I. Nutritional evaluation of microalgae oils rich in omega-3 long chain polyunsaturated fatty acids as an alternative for fish oil // Food Chem. 2014. V. 160. P. 393.
- 32. Hamilton M.L., Warwick J., Terry A., Allen M.J., Napier J.A., Sayanova O. Towards the Industrial Production of Omega-3 Long Chain Polyunsaturated Fatty Acids from a Genetically Modified Diatom Phaeodactylum tricornutum // PLoS ONE. 2015. V. 14.
- Lee Chang K.J., Nichols C.M., Blackburn S.I., Dunstan G.A., Koutoulis A., Nichols P.D. Comparison of thraustochytrids Aurantiochytrium sp., Schizochytrium sp., Thraustochytrium sp., and Ulkenia sp. for production of biodiesel, long-chain omega-3 oils, and exopolysaccharide // Mar. Biotechnol. 2014. V. 16. P. 396.
- Paz A., Karnaouri A., Templis C.C., Papayannakos N., Topakas E. Valorization of exhausted olive pomace for the production of omega-3 fatty acids by Crypthecodinium cohnii // Waste Manag. 2020. V. 118. P. 435.
- Berman J., Zorrilla-López U., Farré G., Zhu C., Sandmann G., Twyman R., Capell T., Christou P. Nutritionally important carotenoids as consumer products // Phytochemistry Reviews. 2014. V. 14. P. 727.
- El-Mekkawi S.A., Hussein H.S., Abo El-Enin S.A., El-Ibiari N.N. Assessment of stress conditions for carotenoids accumulation in Chlamydomonas reinhardtii as added-value algal products // Bulletin of the National Research Centre. 2019. V. 43.
- 37. BGG. (2016). Health beneits and production methods of natural astaxanthin. bggworld.com
- 38. Andrade L.M., Andrade C.J., Dias M., Nascimento Claudio A.O., Mendes Maria A. Chlorella and spirulina

microalgae as sources of functional foods, nutraceuticals, and food supplements; an overview // MOJ Food Process Technol. 2018. V. 6. P.45.

- 39. Madeira M.S., Cardoso C., Lopes P.A., Coelho D., Afonso C., Bandarra N.M., Prates J.A.M. Microalgae as feed ingredients for livestock production and meat quality: A review // Livestock Science. 2017. V. 205. P. 111.
- Eppink M.H.M., Olivieri G., Reith H., van den Berg C., Barbosa M.J., Wijffels R.H. From current algae products to future biorefinery practices: A review // Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. 2019. V. 166. P. 99.
- Voort M.P.J. van der Vulsteke E., de Visser C.L.M. Macro-economics of algae products. Public Output report of the En Algae project. Swansea. June 2015. P. 47.
- Minhas A.K., Hodgson P., Barrow C.J., Adholeya A. A Review on the Assessment of Stress Conditions for Simultaneous Production of Microalgal Lipids and Carotenoids // Front Microbiol. 2016. V. 7.
- 43. Dvoretsky D., Dvoretsky S., Temnov M., Akulinin E., Markin I., Ustinskaya Y., Yeskova M., Meronyuk K. Research into the influence of cultivation conditions on the fatty acid composition of lipids of chlorella vulgaris microalgae // Chemical Engineering Transactions. 2020. V. 79. P. 31.
- 44. *Huang A., Wu S., Gu W., Li Y., Xie X., Wang G.* Provision of carbon skeleton for lipid synthesis from the breakdown of intracellular protein and soluble sugar in Phaeodactylum tricornutum under high CO2 // BMC Biotechnol. 2019. V. 19.
- 45. Ruijuan Ma, Wang B., Chua E.T., Zhao X., Lu K., Ho S.-H., Liu L., Xie Y., Shi X., Lu Y. et al. Comprehensive Utilization of Marine Microalgae for Enhanced Co-Production of Multiple Compounds // Mar Drugs. 2020. V. 18.
- 46. Coronado-Reyes J.A., Salazar-Torres J.A., Juárez-Campos B., Gonzalez-Hernandez J.C. Chlorella vulgaris, a microalgae important to be used in Biotechnology: a review // Food Science and Technology. 2020.
- Minhas A.K., Hodgson P., Barrow C.J., Adholeya A. A Review on the Assessment of Stress Conditions for Simultaneous Production of Microalgal Lipids and Carotenoids // Front Microbiol. 2016 V. 7.
- 48. Dvoretsky D., Dvoretsky S., Temnov M., Markin I., Akulinin E., Golubyatnikov O., Ustinskaya Y., Eskova M. Experimental research into the antibiotic properties of Chlorella vulgaris algal exometabolites // Chemical Engineering Transactions. V. 74. 2019. P. 1429.
- 49. Alsenani F., Tupally K.R., Chuac E.T., Eltanahy E., Alsufyani H., Parekh H.S., Schenk P.M. Evaluation of microalgae and cyanobacteria as potential sources of antimicrobial compounds // Saudi Pharmaceutical J. 2020. V. 28(12). P. 1834.
- Eldridge R.J., Hill D.R.A., Gladman B.R. A comparative study of the coagulation behavior of marine microalgae // J. Appl. Phycol. 2012. V. 24. P. 1667.
- Muylaert K., Bastiaens L., Vandamme D., Gouveia L. Harvesting of microalgae: overview of process options and their strengths and drawbacks // Microalgaebased biofuels and bioproducts. 2017. P. 113.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022

- Vandamme D., Beuckels A., Vadelius E., Depraetere O., Noppe W., Dutta A., Foubert I.L.L., Muylaert K. Inhibition of alkaline flocculation by algal organic matter for Chlorella vulgaris // Water Res. 2016. V. 88. P. 301.
- 53. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Темнов М.С. и др Технология получения липидов из микроводорослей: монография. Тамбов: ТГТУ, 2015.
- 54. Baudelet P.-H., Ricochon G., Linder M., Muniglia. A. New Insight into Cell Walls of Chlorophyta // Algal Research. 2017. V. 25. P. 333.
- Al Hattab M., Ghaly A., Hammoud A. Microalgae Harvesting Methods for Industrial Production of Biodiesel: Critical Review and Comparative Analysis // J. Fundam Renew Energy Appl. 2015.
- 56. Xia L., Li Y., Huang R., Song S. Effective harvesting of microalgae by coagulation—flotation // Society Open Science. 2017. V. 4. № 11.
- Molina-Grima E., Belarbi E., Acien G., Robles A., Chisti Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics // Biotechnology advances. 2003. V. 20. P. 491.
- Lee S.Y., Cho J.M., Chang Y.K., Oh Y.K. Cell disruption and lipid extraction for microalgal biorefineries: A review // Bioresour. Technol. 2017. V. 244. P. 1317.
- Cronmiller E., Toor D., Shao N.C., Kariyawasam T., Wang M.H., Lee J.H. Cell wall integrity signaling regulates cell wall regeneration via transcriptional activation in Chlamydomonas reinhardtii // Sci Rep. 2019. V. 21.
- Jegathese S.J.P., Farid M. Microalgae as a Renewable Source of Energy: A Niche Opportunity // J. Renew Energy. 2014. P. 1.
- Lardon L., Helias A., Sialve B., Steyer J.P., Bernard O. Life-Cycle Assessment of Biodiesel Production from Microalgae // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 6475.
- Lee A.K., Lewis D.M., Ashman P.J. Disruption of microalgal cells for the extraction of lipids for biofuels: Processes and specific energy requirements // Biomass Bioenergy. 2012. V. 46. P. 89.
- 63. Günerken E., Dhondt E., Eppink M., Garcia-Gonzalez L., Elst K., Wijffels R.H. Cell disruption for microalgae biorefineries // Biotechnol. Adv. V. 33. P. 243.
- Roux J-M., Lamotte H. An Overview of Microalgae Lipid Extraction in a Biorefinery Framework // Energy Procedia. 2017. V. 112. P. 680.
- Dong T., Knoshaug E.P., Pienkos P.T., Laurens M.L.M. Lipid recovery from wet oleaginous microbial biomass for biofuel production: A critical review // Appl. Energy. 2016. V. 177. P. 879.
- 66. Show K.Y., Lee D.J., Tay J.H., Lee T.M., Chang J.S. Microalgal drying and cell disruption–recent advances // Bioresour. Technol. 2015. V. 184. P. 258.
- Drira N., Dhouibi N., Hammami S., Piras A., Rosa A., Porcedda S., Dhaouadi H. Fatty acids from high rate algal pond's microalgal biomass and osmotic stress effects // Bioresour. Technol. 2017. V. 244. P. 860–864.
- Kim J., Yoo G., Lee H., Lim J., Kim K., Kim C.W., Park M.S., Yang J.W. Methods of downstream processing for the production of biodiesel from microalgae // Biotechnology Advances. 2013. V. 31. P. 862.

- 69. *Lenneman E.M., Wang P., Barney B.M.* Potential application of algicidal bacteria for improved lipid recovery with specific algae // FEMS Microbol Lett. 2014. V. 354. P. 102.
- Demuez M., González-Fernández C., Ballesteros M. Algicidal microorganisms and secreted algicides: New tools to induce microalgal cell disruption // Biotechnol. Adv. 2015. V. 33. P. 1615.
- 71. Dvoretsky D., Dvoretsky S., Temnov M., Tugolukov E., Akulinin E., Golubyatnikov O., Ustinskaya Y., Eskova M. The Study of the Lipid Extraction Process for the Production of Third-generation Biofuel from the Pre-treated Microalgae Chlorella Vulgaris Biomass // Chemical Engineering Transactions. 2019. V. 74. P. 73.
- 72. Ferreira F, Pinto G.&R., Rubens L.&F., Fregolente L. A review on lipid production from microalgae: Association between cultivation using waste streams and fatty acid profiles // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 109. P. 448.
- Halim R., Danquah M.K., Webley P.A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review // Biotechnol Adv. 2012. V. 30. P. 709.
- UniProt. https://www.uniprot.org/. Accessed May 24, 2021.
- Enzyme Database BRENDA. https://www.brendaenzymes.org/. Accessed May 24, 2021.
- NCBI (National Center for Biotechnology Information Search database) – https://www.ncbi.nlm.nih.gov/. Accessed May 24, 2021.
- 77. Expasy: Swiss Bioinformatics Resource Portal. https://www.expasy.org/. Accessed May 24, 2021.
- AlgaeBase is a global algal database of taxonomic, nomenclatural and distributional information. https:// www.algaebase.org/. Accessed May 24, 2021.
- Zuciga C., Levering J., Antoniewicz M.R., Guarnieri M.T., Betenbaugh M.J., Zengler K. Predicting Dynamic Metabolic Demands in the Photosynthetic Eukaryote Chlorella vulgaris // Plant Physiol. 2017. V. 176. P. 450.
- Terzer M., Maynard N.D., Covert M.W., Stelling J. Genome-scale metabolic networks. Wiley Interdiscip Rev. // Syst. Biol. Med. 2009. V. 1. P. 285.
- 81. *Boyle N.R., Sengupta N., Morgan J.A.* Metabolic flux analysis of heterotrophic growth in Chlamydomonas reinhardtii // PLoS ONE. 2017. V. 12.
- Shah A.R., Ahmad A., Srivastava S., Jaffar Ali B.M. Reconstruction and analysis of a genome-scale metabolic model of Nannochloropsis gaditana // Algal Res. 2017. V. 26 P. 354.
- Yoshikawa K., Kojima Y., Nakajima T., Furusawa C., Hirasawa T., Shimizu H. Reconstruction and verification of a genome-scale metabolic model for Synechocystis sp. PCC6803 // Appl Microbiol Biotechnol. 2011. V. 92. P. 347.
- 84. David K.Y. Lim, Schuhmann H., Thomas-Hall S.R., Chan K.C.K., Wass T.J., Aguilera F., Adarme-Vega T.C., Dal'Molin C.G.O., Thorpe G.J., Batley J. et al. RNA-Seq and metabolic flux analysis of Tetraselmis sp. M8 during nitrogen starvation reveals a two-stage lipid accumulation mechanism // Bioresour Technol. 2017. V. 244. P. 1281.
- 85. Bogen C., Al-Dilaimi A., Albersmeier A., Wichmann J., Grundmann M., Rupp O., Lauersen K.J., Blifernez-
Klassen O., Kalinowski J., Goesmann A. et al. Reconstruction of the lipid metabolism for the microalga Monoraphidium neglectum from its genome sequence reveals characteristics suitable for biofuel production. // BMC Genomics. 2013. V. 14. Nº 926.

- Krumholz E.W., Yang H., Weisenhorn P., Henry C.S., Libourel I.G.L. Genome-wide metabolic network reconstruction of the picoalga Ostreococcus. // J. Exp. Bot. 2012. V. 63. P. 2353.
- Baroukh C., Mucoz-Tamayo R., Steyer J.P., Bernard O. DRUM: A New Framework for Metabolic Modeling under Non-Balanced Growth. Application to the Carbon Metabolism of Unicellular Microalgae // PLoS ONE. 2013. V. 12.
- Levering J., Broddrick J., Dupont C.L., Peers G., Beeri K., Mayers J., Gallina A.A., Allen A.E., Palsson B.O., Zengler K. Genome-scale model reveals metabolic basis of biomass partitioning in a model diatom // PLoS ONE. 2016. V. 11. P. 1.
- Tibocha-Bonilla J.D., Zuñiga C., Godoy-Silva R.D., Zengler K. Advances in metabolic modeling of oleaginous microalgae // Biotechnol. Biofuels. 2018. V. 11. P. 1.
- 90. Шевцов А.А., Лыткина Л.И., Антипов С.Т., Остриков А.Н., Шенцова Е.С., Дранников А.В., Коптев Д.В. Математическое моделирование процесса культивирования светозависимых микроорганизмов в пленочном аппарате с противоточным движением фаз // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50(3). С. 344.
- 91. GenBank Overview NCBI NIH. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/genbank/. Accessed May 24, 2021.
- 92. MetaCyc: Metabolic Pathways From all Domains of Life. https://metacyc.org/. Accessed May 24, 2021.
- The European Bioinformatics Institute < EMBL-EBI. https://www.ebi.ac.uk/. Accessed May 24, 2021.
- 94. DDBJ. https://www.ddbj.nig.ac.jp/. Accessed May 24, 2021.
- 95. Chen K., Gao Y., Mih N., O'Brien E.J., Yang L., Palsson B.O. Thermosensitivity of Growth Is Determined by Chaperone-Mediated Proteome Reallocation // Proc Natl Acad Sci. 2017. V. 114. P. 11548.
- Singh D., Lercher M.J. Network reduction methods for genome-scale metabolic models // Cellular and Molecular Life Sciences. 2020. V. 77. P. 481.
- Orth D.J., Thiele I., Palsson Ø.B. What is flux balance analysis? // Nature Biotechnology. 2010. V. 28. P. 245.
- Flassig R.J., Fachet M., Höffner K., Barton P.I., Sundmacher K. Dynamic flux balance modeling to increase the production of high-value compounds in green microalgae // Biotechnol. Biofuels. 2016. V. 9.
- Raman K., Chandra N. Flux balance analysis of biological systems: applications and challenges // Briefings in Bioinformatics. 2009. V. 10(4). P. 435.
- 100. *Brunner J.D., Chia N.* Minimizing the number of optimizations for efficient community dynamic flux balance analysis / PLOS Computational biology. 2020. V. 29. https://doi.org/10.1101/2020.03.12.988592
- 101. *Martínez V.S., Buchsteiner M., Gray P., Nielsen L.K., Quek L.-E.* Dynamic metabolic flux analysis using Bsplines to study the effects of temperature shift on

CHO cell metabolism // Metab. Eng. Commun. 2015. V. 2. P. 46.

- 102. Miyawaki A., Sriydthsak K., Hirai M.Y., Shiraishi F. Dynamic Flux Balance Analysis to Evaluate the Strain Production Performance on Shikimic Acid Production in Escherichia coli // Math. Biosci. 2016. V. 282.
- 103. Tourigny D.S., Goldberg A.P., Karr J.R. Simulating single-cell metabolism using a stochastic flux-balance analysis algorithm // The Preprint server for biology. 2020.
- 104. Rowe E., Palsson B.O., King Z.A. Escher-FBA: A web application for interactive flux balance analysis // BMC Syst. Biol. 2018. V. 12. https://doi.org/10.1186/s12918-018-0607-5
- 105. Heirendt L. et al. Creation and analysis of biochemical constraint-based models: Creation and analysis of biochemical constraint-based models using the CO-BRA Toolbox v.3.0 // Nature Research. 2019. V. 14. P. 639.
- 106. Qian X., Kim M.K., Kumaraswamy G.K., Agarwal A., Lun D.S., Dismukes G.C. Flux balance analysis of photoautotrophic metabolism: Uncovering new biological details of subsystems involved in cyanobacterial photosynthesis // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics. V. 1858(4). 2017. P. 276.
- 107. Vitkin E., Gillis A., Polikovsky M., Bender B., Golberg A., Yakhini Z. Distributed flux balance analysis simulations of serial biomass fermentation by two organisms // Plos One. 2020.
- Gerstl M.P., Ruckerbauer D.E., Mattanovich D., Jungreuthmayer C., Zanghellini J. Metabolomics integrated elementary flux mode analysis in large metabolic networks // Sci. Rep. 2015. V. 5.
- 109. Loira N., Mendoza S., Paz Cortŭs M., Rojas N., Travisany D., Di Genova A. et al. Reconstruction of the microalga Nannochloropsis salina genome-scale metabolic model with applications to lipid production // BMC Syst Biol. 2017.
- Mahadevan R., Edwards J.S., Doyle F.J. Dynamic flux balance analysis of diauxic growth in Escherichia coli // Biophys J. 2002. V. 83. P. 1331.
- Nadal-Rey G., McClure D.D., Kavanagh J.M., Cornelissen S., Fletcher D.F., Gernaey K.V. Development of dynamic compartment models for industrial aerobic fed-batch fermentation processes // Biotechnology Adv. 2021. V. 46.
- 112. Bitog J.P., Lee I.B., Lee C.G., Kim K.S., Hwang H.S., Hong S.W., Seo I.H., Kwon K.S., Mostafa E. Application of computational fluid dynamics for modeling and designing photobioreactors for microalgae production: a review // Comput. Electron. Agric. 2011. https://doi.org/10.1016/j.compag.2011.01.015
- Crater J.S., Lievense J.C. Scale-up of industrial microbial processes // FEMS Microbiol. Lett. 2018. V. 365(13). https://doi.org/10.1093/femsle/fny138

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022

УДК 66.022:621.929

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

© 2022 г. А. Г. Лаптев^{а,} *, Т. М. Фарахов^b, К. А. Алексеев^a

^{*a}Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия* ^{*b*}ООО ИВЦ "Инжехим", Казань, Россия **e-mail: tvt_kgeu@mail.ru* Поступила в редакцию 15.06.2021 г. После доработки 20.12.2021 г.</sup>

Принята к публикации 21.04.2022 г.

На основе применения представленной математической модели процесса экстракции в насадочном турбулентно-прямоточном экстракторе и тонкослойном отстойнике с физическим коагулятором выполнены расчеты, разработаны конструкции аппаратов и проведены модернизации технологических схем выделения метанола из углеводородных смесей на примерах бутан-бутиленовой фракции (ББФ), пропановой фракции (ПФ) и смеси метил-трет-амилового эфира (МТАЭ) на промышленных нефтехимических предприятиях. Извлечение метанола организовано вводом в турбулентный насадочный экстрактор водной фазы, которая в дальнейшем отделялась от углеводородных смесей в тонкослойных отстойниках с насадочными коагуляторами. В экстракторах и отстойниках использовались металлические хаотичные насадки "Инжехим", которые обеспечивают высокие массообменные и сепарационные характеристики процессов. Промышленная эксплуатация модернизированных технических схем выделения метанола показала, что внедренные прямоточные насадочные экстракторы и тонкослойные отстойники обеспечивают высокую эффективность процессов. Так в результате модернизации из ББФ было дополнительно получено около 1000 тонн метанола, из ПФ — 3000 тонн метанола, а из смеси метил-трет-амилового эфира выделено 7560 тонн чистого метанола в год.

Ключевые слова: нерегулярная насадка, массообмен, модель экстракции, турбулентный прямоток **DOI:** 10.31857/S0040357122040030

введение

Процессы жидкостной экстракции обычно организуются в противоточных колоннах с хаотичными насадками или ситчатыми тарелками, также иногда применяются аппараты с механическими мешалками. Противоточные аппараты имеют преимущества в более высокой движущей силе массопередачи, однако имеют низкую производительность из-за небольшой скорости движения капель в противотоке. Экстракция находит применение в различных процессах химической технологии [1–3].

В некоторых частных случаях, когда равновесная концентрация близка к нулю, можно значительно повысить производительность экстракторов (или снизить их габариты) за счет организации турбулентного прямотока в трубчатом аппарате с нерегулярной (хаотичной) насадкой. Так как в хаотичной насадке турбулентный режим начинается уже при $Re_3 = 15-40$, эффективность извлечения компонентов значительно повышается, как за счет турбулентного переноса массы, так и за счет дробления капель.

Например, известен трубчатый прямоточный экстрактор Г.П. Питерских, где за счет диспергирования и высокой скорости создается интенсивный турбулентный режим. Однако прямоточные экстракторы имеют недостаток, так как при прямотоке достигается не полное извлечение компонента из-за условий равновесия. Аналогично экстракторам с мешалками для обеспечения заданной эффективности разделения смеси часто требуется многоступенчатая схема с отстойниками (сепараторами эмульсий). Однако, как установлено ниже, для некоторых систем бывает достаточного одного трубчатого прямоточного аппарата с интенсивным турбулентным режимом движения двухфазной среды.

Целью данной статьи является разработка математической модели прямоточного процесса жидкостной экстракции в трубчатом аппарате с хаотичной насадкой и применение представленного алгоритма расчета для решения производственных



Рис. 1. Схема проточного турбулентного экстрактора с насадкой: F – исходная смесь; S – экстрагент; E – экстракт; R – рафинат.

задач извлечения метанола водной фазой из углеводородных смесей.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Массообмен при жидкостной экстракции в турбулентном прямотоке. Рассмотрим проведение процесса жидкостной экстракции в турбулентном прямотоке в канале с хаотичной насадкой (рис. 1). В таком случае в процессе жидкофазной экстракции двухфазный поток представляет собой равномерно распределенную жидкую дисперсную фазу (капли) в объеме сплошной среды [4, 5].

После прохождения исходной смеси F с экстрагентом S через насадочный слой экстракт и рафинат (E + R) могут поступать в отстойник (однократная экстракция) или далее в гравитационный экстрактор на дальнейшее разделение.

При разработке методов расчета массообмена важно знать, какая из фаз лимитирует процесс переноса. Существенные отличия имеют описания процессов массоотдачи в сплошной и дисперсной фазах, обусловленные различием гидродинамических условий протекания массоотдачи внутри каждой из фаз. Так как турбулизация сплошной среды и дробление капель происходит за счет неупорядоченного насадочного слоя, то при лимитирующем сопротивлении сплошной фазы рассматривается внешняя задача. Циркуляция жидкости внутри капель объясняется трением между дисперсной и сплошной фазой, возникающим в результате движения границы раздела фаз, и предполагается, что в момент образования и начального движения капли массоотдача существенно нестационарна, а при установившемся режиме движения она носит квазистационарный характер. Тогда при лимитирующем сопротивлении массопередачи в дисперсной фазе рассматривается внутренняя задача. Известно, что внешний массообмен при больших числах Пекле стационарен и описывается уравнениями диффузионного пограничного слоя [6-8].

В турбулентном прямотоке в аппарате с хаотичной насадкой (рис. 1) для процесса жидкостной экстракции расчет профиля концентрации в сплошной фазе можно вычислить с применением дифференциального уравнения массопереноса, где в правую часть добавляется межфазный источник переноса массы компонента из капель (в капли), а также дополнительно записывается уравнение баланса массы в фазах.

435

Дифференциальное уравнение стационарного массопереноса в жидкой фазе имеет вид:

$$u(r)\frac{\partial C_{c}}{\partial x} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r(D_{M} + D_{T})\frac{\partial C_{c}}{\partial r}\right] + \frac{\partial}{\partial x}\left[(D_{M} + D_{T})\frac{\partial C_{c}}{\partial x}\right] + Ka_{v}\Delta C,$$
(1)

где u(r) — скорость жидкости, м/с; C_c — концентрация компонента в сплошной фазе, мас. %; x — продольная координата, м; r — радиальная координата, м; $D_{\rm M}$, $D_{\rm T}$ — коэффициенты молекулярной и турбулентной диффузии, м²/с; K — коэффициент массопередачи, м/с; a_v — удельная поверхность капель, м²/м³; ΔC — движущая сила массопередачи, кг/м³.

К уравнению (1) устанавливаются граничные условия:

при
$$x = 0$$
; $C_c = C_H$ (вход),
при $r = 0$; $\frac{\partial C_c}{\partial r} = 0$ (ось симметрии),
при $r = \frac{d_a}{2}$; $\frac{\partial C_c}{\partial r} = 0$ (на стенке аппарата),
при $x = H$; $\frac{\partial C_c}{\partial x} = 0$ (выход),

где *H* – длина канала с насадкой, м.

Уравнение (1) дополняется уравнением баланса массы, где концентрации усредняются по сечению.

$$LdC_{\rm c} = GdC_{\rm d},\tag{2}$$

Решение уравнения (1) возможно при известном профиле скорости u(r), функции $D_{\rm T}$, значении коэффициента массопередачи *К* и удельной поверхности контакта фаз $a_{\rm v}$.

Удельная поверхность капель в источнике массы записывается с применением относительного содержания дисперсной фазы ϕ_{x} и среднего диаметра капли:

$$a_{v} = \frac{6\varphi_{x}}{d_{v}}.$$
(3)

Значение среднего диаметра капли в насадке зависит от режима течения. Экспериментально установлено [9], что в вихревой насадке при скорости сплошной среды $u_{cp} < 0.5$ м/с дробление ка-

пель не происходит, т.е. при числах Рейнольдса Re_э < 5000 средний поверхностно-объемный диаметр капли можно вычислить, используя известное полуэмпирическое выражение для насадочных экстракционных колонн:

$$d_{\kappa} = 0.38 \left(\frac{\sigma}{\Delta \rho g}\right)^{0.5}.$$
 (4)

При Re_э > 5000 средний размер капли приближенно можно рассчитать по формуле [10]:

$$d_{\rm K} \approx 0.36 \left(\frac{\sigma}{\rho_{\rm c}}\right)^{0.6} \overline{\epsilon}^{-0.4},$$
 (5)

где $\overline{\epsilon}$ — средняя объемная скорость диссипации энергии в свободном объеме насадки:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\xi u_{\rm cp}^3}{2d_2}.$$
 (6)

Современные хаотичные насадки имеют большой свободный объем, и за счет конструктивных особенностей обеспечивают интенсивный турбулентный режим уже при $\text{Re}_{9} > 40$. Тогда средний коэффициент турбулентности диффузии за пределами тонкого пристенного слоя аппарата можно определить согласно модели изотропной турбулентности по формуле [11]:

$$D_{\rm T} \approx 3.87 \nu \sqrt{\xi {\rm Re}_{\rm P}},\tag{7}$$

где коэффициент гидравлического сопротивления ξ находится экспериментально для каждой конструкции насадки.

Определение коэффициентов массоотдачи. Массоотдача при жидкостной экстракции исследовалась в многочисленных работах А.Д. Полянина, Б.И. Броунштейна, Л.М. Пикова, А.М. Розена, Т.А. Ягодина, С.З. Кагана, В.Г. Левича, Г.А. Фишбейна, Brauer, Yaron и др. Кинетика массопередачи в гетерогенных системах жидкость жидкость изучается на основе анализа и описания элементарных актов массопередачи — переноса вещества через поверхность раздела фаз капли [6–8, 12–16].

При свободном гравитационном движении капель пограничный слой на каплях, как правило, ламинарный с незначительными возмущениями в кормовой части (вихревом следе). При движении капель в несущем турбулентном потоке пограничный слой на капле имеет ряд характерных особенностей по сравнению с плоским пограничным слоем на плоской поверхности. Например, в аппарате с мешалкой, в канале с насадкой или пульсационном экстракторе, ламинарный пограничный слой возмущен проникающими из внешнего потока затухающими турбулентными пульсациями, вызывающими ускорение процессов массопереноса.

Экспериментальные исследования методом голографической интерферометрии характеристик диффузионного пограничного слоя, в случае массообмена от мелкодисперсных твердых частиц при турбулентном режиме, позволили установить автомодельность профиля концентрации на частицах, характерную для ламинарного пограничного слоя, и наличие логарифмического профиля концентрации, присущего турбулентным пограничным слоям [17]. Такой пограничный слой на частицах классифицируется как псевдоламинарный.

В системах жидкость—жидкость число Шмидта Sc \geq 1, диффузионное сопротивление локализуется в подслое, который называют вязким. В вязком подслое сочетается молекулярный перенос с турбулентной затухающей диффузией. Для определения коэффициентов массоотдачи теоретическим путем, с учетом молекулярного и турбулентного механизма переноса, примем модель диффузионного пограничного слоя Ландау—Левича [12, 15, 16], где для коэффициента турбулентного обмена используются различные степенные функции.

Согласно модели Ландау—Левича основное сопротивление сосредоточено в вязком подслое пограничного слоя на поверхности капли, если скорость диффузионного процесса лимитируется скоростью массообмена в сплошной среде. Если процесс массопередачи лимитируется дисперсной фазой, то лимитирующим является массообмен в капле.

В работе [4] после обобщения результатов расчета для капель с внутренней циркуляцией ($\mu^* \le 1$) и без поверхностно-активных веществ выражение для расчета коэффициента массоотдачи в сплошной фазе на капле при прямотоке в нерегулярной насадке получено в виде(Re₂ > 500):

$$\beta_{\rm c} = A_{\rm l} u_{\rm cp} \left(\frac{\xi}{2\,{\rm Re}_{\rm 9}}\right)^{0.25} {\rm Sc}_{\rm c}^{-0.5},$$
 (8)

и при $\mu^* > 1$ ($\mu^* = \mu_d / \mu_c$):

$$\beta_{\rm c} = A_2 u_{\rm cp} \left(\frac{\xi}{2\,{\rm Re}_3}\right)^{0.25} {\rm Sc}_{\rm c}^{-0.66},$$
 (9)

где $\text{Re}_{3} = u_{cp} d_{3} \rho_{c} / \mu_{c}$ – число Рейнольдса; Sc_{c} – число Шмидта.

Установлено $A_1 = 0.35-0.5$, а $A_2 = 0.25-0.3$. Примем средние значения $A_1 = 0.425$, а $A_2 = 0.275$.

Отсюда число Стантона запишется в виде (при $\mu^* \leq 1$):

$$St = 0.36 \left(\frac{\xi}{Re_{3}}\right)^{0.25} Sc_{c}^{-0.5},$$
 (10)

и при µ* > 1, Re_э > 500 имеем:

St =
$$0.23 \left(\frac{\xi}{\text{Re}_{9}}\right)^{0.25} \text{Sc}_{c}^{-0.66}$$
. (11)

Результаты расчетов по выражениям (10), (11) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [8, 14].

Коэффициент массоотдачи в каплях находится по выражению [18]:

$$\beta_{\rm d} = 1.25 \left(\frac{3D_{\rm M}(1+\mu^*)}{t_{\rm K}V_{\infty}} \right)^{1/2} \left(\frac{2\tau_{\rm d}}{\pi\rho_{\rm d}} \right)^{1/3} \left(\frac{d_{\rm K}}{\nu_{\rm d}} \right)^{1/6}.$$
 (12)

Среднее касательное напряжение на поверхности капли в зоне с хаотичной насадкой вычисляется по зависимости:

$$\tau_{\rm d} = 2.4 \rho_{\rm c} u_{\rm cp}^2 \left(\xi / {\rm Re}_{\rm s}\right)^{0.5}.$$
 (13)

Алгоритм расчета. Таким образом, расчет эффективности экстракции сводится к следующему алгоритму:

1. Задается расход смеси на разделение, концентрация и физические свойства.

2. Задается число Рейнольдса для насадки в пределах $\text{Re}_{9} = 10^{3} - 10^{4}$ (развитый турбулентный режим). Для выбранной насадки по значению d_{9} находится средняя скорость сплошной среды $u_{cp} = \text{Re}_{9} \mu_{c}/d_{9}\rho_{c}$.

3. По заданному расходу сплошной среды и полученной скорости вычисляется диаметр трубы (прямоточного экстрактора). Должно выполняться условие $d_a > 5d_{3}$.

4. По заданному режиму вычисляется коэффициент гидравлического сопротивления ξ и перепад давления слоя насадки при H = 1 м. Затем длина насадки уточняется по заданному качеству разделения.

5. Вычисляется средний диаметр капли (4) или (5), относительное содержание дисперсной фазы ϕ_{x} и удельная поверхность a_{y} (3).

6. Вычисляется число Стантона (10) или (11) и β_d (12).

7. Из решения уравнения массопереноса (1) численно находится профиль концентрации, и эффективность разделения смеси.

Эффективность массопереноса в сплошной фазе находим по выражению:

$$\eta = \frac{C_{\rm H} - C_{\rm K}}{C_{\rm H} - C^*}.$$
(14)

437

Таким образом, на основе численного решения уравнения (1) с межфазным источником, совместно с уравнением баланса массы и условиями равновесия, приведенная математическая модель массообмена в турбулентном прямотоке позволяет произвести расчет профилей концентраций в сплошной и дисперсной фазах в аппаратах со стационарной хаотичной насадкой и определить эффективность массопередачи при жидкостной экстракции.

Проведение процесса экстракции в турбулентном прямотоке в аппаратах с насадками позволяет повысить эффективность извлечения компонентов, если основное сопротивление массопередачи сосредоточено в сплошной фазе за счет увеличения коэффициентов массоотдачи и дробления капель при относительно простом аппаратурном оформлении.

Расчет физической коагуляции капель в отстойнике с насадкой

После прямоточного турбулентного экстрактора углеводородная фаза с каплями воды с метанолом поступает на разделение в проточный сепаратор с коагулирующей насадкой.

Материал хаотичной насадки выбирается исходя из смачивания водной фазой. При заданной концентрации капель в смеси на входе $C_{\rm H}$ и требуемой концентрации на выходе $C_{\rm K}$ ($C_{\rm K} > 0$) длина насадочной зоны коагуляции находится по выражению (${\rm Re}_{\rm 9} > 40$) [19]:

$$H = 5d_{\mathfrak{H}} + \left(\frac{1}{\mathrm{St}_{\mathrm{d}}a_{\nu}} + \frac{4d_{\mathfrak{H}}}{\mathrm{Pe}_{\mathfrak{H}}}\right) \ln \frac{C_{\mathrm{H}}}{C_{\kappa}},\tag{15}$$

где St_d – число Стантона турбулентного переноса и осаждения и на поверхность насадки капель [19]:

$$St_{\rm d} = \frac{1.55\xi}{\operatorname{Re}_{9}^{0.25}(1 + \omega_{\rm e}\tau_{\rm p})[R_{\rm l}' \ln 4 + 2.5\ln(5.6\operatorname{Re}_{9}^{0.125}\xi^{0.5})]},$$
(16)

где ω_e — частота энергоемких пульсаций, с⁻¹; τ_p — время релаксации частицы, с.

Число Рейнольдса вычисляется по средней скорости сплошной фазы в насадке и эквивалент-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема выделения метанола из ББФ.

ному диаметру насадки. Коэффициент гидравлического сопротивления насадки ξ находится экспериментально [20].

Параметр пограничного слоя на насадке вы-

числяется по формуле $R'_{\rm l} = 0.29 \, {\rm Re}_{9}^{0.125} \xi^{-0.25}$. Расчеты показывают, что при $C_{\rm H}/C_{\rm K} = 100$ длина насадочной зоны при ${\rm Re}_{9} = 1000$ составляет около H = 0.8 м.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ

Применение представленной математической модели рассмотрено на примерах разработки технологических схем с прямоточным насадочным экстрактором при извлечении метанола водной фазой из различных углеводородных смесей на промышленных предприятиях.

Отмывка бутан-бутиленовой фракции. На рис. 2 приведен узел отмывки бутан-бутиленовой фракции (ББФ) от метанола установки метил-трет-бу-

тилового эфира (МТБЭ) завода бензинов на ОАО "ТАИФ-НК" (г. Нижнекамск).

На технологической схеме из ректификационной колонны KT-850 сверху отбирается ББФ с метанолом, которая поступает в теплообменник T-851, предназначенный для охлаждения смеси ББФ с метанолом, и далее в накопительную емкость E-852. Извлечение водой метанола происходит в турбулентном прямоточном экстракторе с насадкой ТПЭ-1, после которого смесь поступает в тонкослойный отстойник E-863 для отделения ББФ от водной фазы. В колонне KT-863 происходит процесс ректификации смеси воды и метанола, где сверху отбирается практически чистый метанол, а снизу — вода.

Технологические параметры и состав смеси представлены ниже.

Температура ББФ 32°С и давление 11 атм. абс.

Расходы потоков: средний расход ББФ с метанолом на разделение 15.0 т/ч; расход воды на отмывку 1.5 т/ч. Состав потока поступающего из Кт-850 на разделение: метанол 1.3%; и-бутан



Рис. 3. Зависимость эффективности массопередачи η от числа Рейнольдса Re_3 : 1 - H = 0.6 м, 2 - H = 1.2 м, 3 - H = 1.8 м.

35.5%; *н*-бутан 12.4%; *н*-бутилена 1.3%; Σ*н*-бутиленов 49.5%.

В результате проведенных расчетов для заданных условий по разработанной модели были получены кривые эффективности массопередачи при различной длине насадочного слоя (рис. 3), а также зависимости концентраций метанола в сплошной и дисперсной фазах по длине аппарата при различном его диаметре (рис. 4).

Как видно из рисунков эффективность массопередачи растет с увеличением числа Рейнольдса Re_3 и длины насадочного слоя *H*. Наличие излома на графиках рис. З объясняется началом дробления капель, связанным с увеличением поверхности массопередачи при $\text{Re}_3 > 5000$. Анализ полученных результатов позволил определить конструкционные характеристики прямоточного насадочного экстрактора ($d_a = 0.15$ м, H = 1.2 м). Схема разработанного аппарата с тремя секциями хаотичной металлической насадкой "Инжехим-2012" с номинальным размером 25 мм [20] представлена на рис. 5. Элементы насадок показаны на рис. 6.

Содержание метанола в отмывной воде $C_{\rm H} = 0.004 - 0.06\%, C_{\kappa} = 4.5 - 9.0\%.$

Основным результатом модернизированной технологической смеси является получение очищенной ББФ и чистого метанола. В результате в зависимости от начальной концентрации и расхода исходной смеси получено от 0.0675 до 0.135 т/ч чистого метанола, т.е. от 540 до 1080 т/год.

Отмывка метил-трет-амилового эфира. На рис. 7 приведена технологическая схема отмывки метил-трет-амилового эфира (ТАМЭ) от метанола завода бензинов на ОАО "ТАИФ-НК" (г. Нижнекамск).

Условия работы узла отмывки ТАМЭ от метанола приведены ниже.

Температура в отстойнике E-820 от 24 до 28°C; давление в отстойнике 5–6 кгс/см²; расход реакционной смеси (ТАМЭ) 12–15 т/ч; расход воды на отмывку 2.2–2.7 т/ч; начальная концентрация метанола в ТАМЭ $C_{\rm H} = 7.0-9.2\%$; концентрация метанола в ТАМЭ после отмывки $C_{\rm K} = 0.6-0.9\%$.

Состав реакционной смеси (ТАМЭ), поступающей на отмывку: Σтретолефинов C5 – 10.0%; 2-метилбутен-1 – 0.9%; 2-метилбутен-2 – 9.0%; Σтретолефинов C6 – 0.3%; 2-метилпентен-2 – 0.2%; 2-метилпентен-1 – 0.1%; Σэфиров C6 – 16.0%; Σэфиров C5–C7–0.4%; метанол–7.0–9.2%.

Содержание метанола в отмывной воде $C_{\rm H} = 0.004 - 0.06\%$; $C_{\rm K} = 27.0 - 35.0\%$.

Согласно расчету требуемый диаметр прямоточного экстрактора составил 0.2 м при длине 1.5 м. В результате модернизации технологиче-



Рис. 4. Зависимость концентрации метанола *C* в сплошной (а) и дисперсной (б) фазе по длине аппарата *H*: $1 - d_a = 0.3$ м, $2 - d_a = 0.2$ м, $3 - d_a = 0.15$ м, $4 - d_a = 0.12$ м

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022



Рис. 5. Схема проточного турбулентно-прямоточного экстрактора очистки ББФ от метанола смеси: *А* – вход смеси на разделение; *Б* – выход потока с водной фазой; *B* – вход воды.

ской схемы получено 0.945 т/ч чистого метанола или 7560 т/год.

Извлечение метанола из ПФ. Технологическая схема, представленная на рис. 8, предназначена



Рис. 6. Вид элемента "Инжехим-2012".



Рис. 7. Технологическая схема очистки ТАМЭ от метанола.

для очистки пропановой фракции (П Φ) от метанола на ООО "Тобольск-нефтехим" (г. Тобольск).

ПФ с метанолом поступает с центральной газофракционирующей установки (ЦГФУ) в турбулентный проточный экстрактор СМ-1, где смешивается с водной фазой. Организуется процесс жидкостной экстракции и метанол переходит в водную фазу.

В аппарате Ф-105 происходит сепарация пропановой фракции и водометанольной фазы. Затем смесь ПФ подается на вторую стадию очистки (экстракции) в турбулентный проточный экстрактор СМ-2, где смешивается со свежей водной фазой, и происходит доизвлечение метанола. Далее в отстойнике О-2 организуется сепарация очищенной пропановой фракции и водной фазы с извлеченным метанолом, которая затем поступает в ректификационную колонну на разделение.

Производительность установки по $\Pi \Phi - 160 \text{ г/ч}$, расход отмывочной воды — 4678 кг/ч. Начальная концентрация метанола в $\Pi \Phi - 800$ ppm, конечная — менее 130 ppm.

После модернизации трех технологических схем с применением разработанных турбулентных прямоточных экстракторов с насадками получено около 11000 тонн чистого метанола в год.

Таким образом, решена научно-техническая задача математического моделирования, разработки и внедрения высокоэффективных турбулентных экстракторов.



Рис. 8. Технологическая схема очистки пропановой фракции от метанола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Математическое моделирование является важным и эффективным инструментом в решении задач проектирования или модернизации массообменных аппаратов и технологических схем лля промышленных производств химической технологии. Известно, что противоточные гравитационные жидкостные экстракторы характеризуются значительными габаритами из-за небольшой скорости движения капель. Для повышения производительности используются трубчатые прямоточные экстракторы с различными внутренними устройствами, обеспечивающие дробление капель и турбулизацию сплошной фазы. Такие аппараты имеют как определенные преимущества, так и недостатки из-за снижения движущей силы массоперелачи при прямотоке. Олнако в частных случаях, когда равновесная концентрация значительно меньше рабочей, то применение одного или двух трубчатых экстракторов может быть достаточно для извлечения необходимых компонентов.

Для моделирования прямоточных экстракторов могут использоваться как приближенные методы, так и численные. В данной статье показано применение численного метода на основе решения дифференциального уравнения массопереноса совместно с уравнением баланса массы, где основные параметры находятся по полуэмпирическим выражениям для хаотичной насадки при турбулентном режиме. В результате решены три производственные задачи извлечения метанола из углеводородных смесей водной фазой. Даны расчетные профили концентрации метанола в сплошной и дисперсной (в каплях) фазах по длине насадочного слоя, а также эффективность массопередачи от числа Рейнольдса. Выбраны режимные и конструктивные характеристики трубчатых прямоточных экстракторов с хаотичной насадкой "Инжехим". Внедрение экстракторов на ряде промышленных предприятиях показывают требуемую эффективность извлечения метанола из углеводородных смесей.

Исследование выполнено в рамках научного проекта РНФ 18-79-101-36, https://rscf.ru/proj-ect/18-79-10136/.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

С	концентрация компонента, мас. %
ΔC	движущая сила массопередачи, кг/м ³
D	коэффициент диффузии, м ² /с
D_n	коэффициент обратного перемешивания, м ² /с
d _a	диаметр аппарата, м
d_{κ}	средний диаметр капли, м
$d_{\mathfrak{s}}$	эквивалентный диаметр насадки, м
E	экстракт
F	исходная смесь
Η	длина канала с насадкой, м
Κ	коэффициент массопередачи, м/с
L, G	массовые расходы сплошной и дисперсной
	фазы, кг/с
r	радиальная координата, м
R	рафинат
S	экстрагент
t_{κ}	время пребывания капли, с
t _p	время релаксации частицы, с
и	скорость сплошной среды в слое насадки, м/с
V_{∞}	относительная скорость движения капли, м/с
x	продольная координата, м
$a_{\rm v}$	удельная поверхность капель, м ² /м ³
β	коэффициент массоотдачи, м/с
$\overline{\mathfrak{s}}$	средняя объемная скорость диссипации
	энергии в свободном объеме насадки, м ² /с ³
φ _ж	относительное содержание дисперсной фазы
η	эффективность массопереноса
μ	динамическая вязкость, Па с

ЛАПТЕВ и др.

- µ* отношение вязкостей дисперсной и сплошной фаз
- v кинематическая вязкость, m^2/c
- ξ коэффициент гидравлического сопротивления насадки
- ρ плотность, кг/м³
- $\Delta \rho$ разность плотностей фаз, кг/м³
- σ межфазное натяжение, Н/м
- τ среднее касательное напряжение на поверхности капли, Па
- ω_е частота энергоемких пульсаций, с⁻¹

КОМПЛЕКСЫ

$Pe_{\vartheta} = \frac{u_{cp}d_{\vartheta}}{D_{\pi}}$	число Пекле, структуры потока
$\operatorname{Re}_{\mathfrak{I}} = u_{\rm cp} d_{\mathfrak{I}} / v_{\rm c}$	число Рейнольдса для насадочного
× /	слоя
$Sc = v_c / D_c$	число Шмидта
$\mathrm{St}_{\mathrm{c}} = \beta_{\mathrm{c}} / u_{\mathrm{cp}}$	массообменное число Стантона
$\mathrm{St}_{\mathrm{d}} = \beta_{\mathrm{d}} / u_{\mathrm{cp}}$	число Стантона турбулентного оса-
	ждения капель

ИНДЕКСЫ

cp	средняя
с	сплошная фаза
d	дисперсная фаза
К	конечный
Н	начальный
М	молекулярный
Т	турбулентный
Э	эквивалентный

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.Экстракция молочной кислоты с использованием системы полиэтиленгликоль-сульфат натрия-вода // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 1. С. 110. [Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Extraction of Lactic Acid Using the Polyethylene Glycol-Sodium Sulfate-Water System // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 1. P. 101.]
- 2. Градов О.М., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.Динамика массообмена через поверхность раздела несмешивающихся жидкостей при резонансном воздействии ультразвука // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 687. [Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Dynamics of mass transfer through the interface between immiscible liquids under the resonance effect of ultrasound // Theor. Found. Chem. Eng.2020. V. 54. № 6. Р. 1148.]

- 3. Келбалиев Г.И., Расулов С.Р., Рзаев А.Г., Сулейманов Г.З., Мустафаева Г.Р. Моделирование фильтрации нефтей в пористой среде и технология жидкофазной экстракции асфальтенов // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 6. С. 673.
- 4. Лаптев А.Г., Фарахов Т.М., Дударовская О.Г. Модель массоотдачи при жидкостной экстракции в турбулентном прямотоке // Инженерно-физический журн. 2015. Т. 88. № 1. С. 203.
- Sajjadi S. Dynamic behavior of drops in oil/water/oil dispersions / S. Sajjadi, M. Zerfa, B.M. Brooks // Chem. Eng. Sci. 2002. V. 57. P. 663–675.
- 6. *Броунштейн Б.И., Щеголев В.В.* Массо- и теплообмен в колонных аппаратах. М.: Химия, 1988.
- 7. Дильман В.В., Полянин А.Д. Методы модельных уравнений и аналогий в химической технологии. М.: Химия, 1988.
- Розен А.М. Массопередача при экстракции и моделирование экстракционных аппаратов // Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. М.: Химия, 1966. С. 99
- 9. Сиволоцкий М.О., Чагин О.В. Получение эмульсий в статическом смесителе с Новым вихревым внутренним устройством // Соврем. наукоемкие технологии. Регионал. прилож. 2014. № 2. С. 2810.
- Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л.: Химия, 1977.
- 11. Лаптев А.Г., Фарахов Т.М., Дударовская О.Г. Модели турбулентной вязкости и перемешивания в каналах и насадочных проточных смесителях // Журн. приклад. химии. 2013. Т. 86. № 7. С. 1112.
- 12. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: ИКИ, 2016.
- Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987.
- Kawase Y, Moo-Young M. Mathematical models for design of bioreactors: applications of Kolmogoroff's theory of isotropic turbulente // Chem. End. J. 1990. V. 43. № 5. P. 319.
- 15. Дьяконов С.Г., Елизаров В.И., Лаптев А.Г. Теоретические основы и моделирование процессов разделения веществ. Казань: Изд-во Казанского университета, 1993.
- Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: Учебник-монография. Долгопрудный: Интеллект, 2008.
- Дьяконов С.Г., Сосновская Н.Б., Клинова Л.П. Исследование диффузионных пограничных слоев методом голографической интенферометрии // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 4. С. 905.
- 18. Laptev A.G., Lapteva E.A. External and internal problems of modeling the heat and mass transfer coefficients at particles motion in liquids // Thermophysics and Aeromechanics. 2017. T. 24. № 2. C. 249.
- 19. Laptev A.G., Basharov M.M. Mathematical model of transfer and deposition of finely dispersed particles in a turbulent flow of emulsions and suspensions // J. of Eng. Phys. and Thermophysics. 2018. T. 91. № 2. C. 355.
- Витковская, Р. Ф., ПушковА. С., Шинкунас С. Аэродинамика и тепломассообмен насадочных аппаратов – Санкт-Петербург: Лань, 2019. 288 с.

442

УДК 534-86;6.084, 66.061

РЕАГЕНТНО-УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОКОВ

© 2022 г. Р. М. Муллакаев^{а,} *, А. М. Гонопольский^а

^а РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия *e-mail: r.m.mullakaev@mail.ru Поступила в редакцию 20.03.2021 г. После доработки 04.10.2021 г. Принята к публикации 10.03.2022 г.

Приводятся результаты лабораторных и стендовых экспериментов очистки производственно-дождевых сточных вод (ПДСВ) ПАО "Транснефть", дополнительно загрязненных смесью нефтепродуктов. Разработанные аппаратурно-технологические решения могут стать основой принципиально нового подхода при решении широкого спектра проблем очистки нефтезагрязненных стоков. Важнейшими из них являются экспериментальные результаты очистки сточных вод ПАО "Транснефть" на разработанном стенде с использованием ультразвукового воздействия, позволившие определить рациональные и технологические параметры очистки сточных вод, обеспечивающих их максимальную степень очистки. Ультразвуковая интенсификация процессов очистки сточных вод позволит заметно упростить и модернизировать аппаратурно-технологическую схему очистных сооружений за счет сокращения времени седиментации стока в отстойнике и флотаторе, уменьшения расхода реагентов, что позволит повысить энерго- и ресурсосбережение существующих технологий.

Ключевые слова: нефтезагрязненные стоки, отстаивание, реагентная очистка, флотационная очистка, ультразвук, ультразвуковая активация, степень очистки, аппаратурно-технологическая схема **DOI:** 10.31857/S0040357122040042

введение

Суть вопроса. Нефтегазовый комплекс является стратегической отраслью экономики нашей страны, однако его продукция наносит существенный экологический ушерб окружающей среде, в частности загрязнение вод и грунтов [1]. Используемые в настоящее время методы очистки нефтезагрязненных вод не в состоянии удовлетворить современным требованиям охраны окружающей среды, что делает перспективным использование физических методов для интенсификации процессов очистки. Работы [2, 3] свидетельствуют об эффективности применения ультразвуковых колебаний низкочастотного диапазона, особенно в комбинации с другими методами, за счет использования синергетических эффектов, возникающих при очистке стоков. Исследования в данной области немногочисленны и противоречивы, поэтому требуется проведение дальнейших исследований.

Ниже приводится анализ литературных источников с целью выявления возможности использования ультразвукового воздействия для интенсификации существующих методов очистки нефтезагрязненных вод. В работе [4] авторами проведена классификация типов загрязнений в водах, загрязненных нефтью, и рассмотрены основные методы их очистки. Авторы работы [5] выражают мнение о целесообразности сочетания физических методов, в частности ультразвука, с известными методами очистки загрязненных вод, за счет использования синергетических эффектов, а также дают рекомендации по рациональному использованию ультразвукового воздействия в системе водоподготовки.

Одной из основных проблем при использовании методов фильтрации для очистки загрязненных нефтью вод является загрязнение фильтров. Так, при использовании мембранных фильтров (микро-, ультра-, нанофильтрация, обратный осмос) происходит осаждение частиц (солей, коллоидов, макромолекул и др.) на поверхности мембран или на стенках пор, уменьшая их проницаемость, и, как следствие, производительность; вследствие уменьшения потока пермеата и увеличения сопротивления фильтров, что увеличивает энергию, затрачиваемую на поддержание фильтрата.

Работы [6–8] рассматривают использование ультразвука для повышения эффективности работы фильтров за счет снижения сопротивления фильтров и повышения регенерационной эффективности. В ультразвуковом поле наблюдаются следующие эффекты: увеличение производительности потока пермеата на 150% в [6], восстановление проницаемости на 15% при фильтрации стока с концентрацией нефтепродуктов свыше 500 ppm, снижение сопротивления мембраны на 19%, что приводит к уменьшению энергии, затрачиваемой на поддержание фильтрующего потока [7], значительное уменьшение взвешенных частиц твердого вещества [8]. Показано, что для увеличения эффективности процесса механической очистки необходимо правильно выбрать режимные параметры ультразвукового воздействия: частоту, интенсивность и время обработки.

Авторы работ [9–13] подчеркивают, что ультразвуковое воздействие увеличивает массоперенос, очистку и дезинфекцию за счет создания уникальных физико-химических условий, которые можно использовать для очистки и контроля загрязнения мембран. В работе [9] показано что воздействием непрерывных и импульсных ультразвуковых волн можно очищать мембраны и восстанавливать поток, за счет их влияния на физико-химические свойства загрязняющих веществ, предотвращать и удалять отложения кавитационным воздействием. В работе [10] отмечено, что механизм ультразвукового воздействия на мембраны приводит к уменьшению закупорки пор и уплотнению корки за счет схлопывания кавитационных пузырьков и турбулентности акустических потоков, которые зависят от интенсивности ультразвука, рабочего давления, скорости потока и концентрации твердых частиц. Механизмы влияния ультразвукового воздействия с различными частотами (28, 45, 100 кГц) на процессы ультрафильтрации и очистки мембран исследованы в работе [11]. Показано, что снижение общего сопротивления и увеличение потока пермеата более эффективно при воздействии низкочастотным ультразвуком (28 кГц), что объясняется снижением концентрационной поляризации и сопротивлением слоя корки. В работе [12] приводятся результаты ультразвукового воздействия при очистке эмульгированных нефтезагрязненных вод с помощью керамической мембраны на основе оксида циркония. При этом наблюдалось увеличение пермеата в ультразвуковом (УЗ) поле, а степень удаления нефти достигала 99.9% при оптимальных параметрах ультразвука. Кроме того, удалось достигнуть максимальной эффективности и сокращении времени очистки при комбинированной обработке химическими агентами и ультразвуком за счет синергетических эффектов.

Как известно, не все мембраны выдерживают ультразвуковую обработку, и наиболее изученным материалом является поливинилиденфторид [13], но для получения объективной информации об устойчивости мембраны к ультразвуку необходимы стандартизированные методы испытаний. Таким образом, воздействие ультразвукового поля сводится к двум эффектам: восстановление проницаемости фильтров увеличивает производительность потока пермеата; уменьшение сопротивления фильтров снижает расход энергии затрачиваемой на поддержание потока фильтрации.

Для интенсификации флотационной очистки нефтезагрязненных вод авторы работ [14-16] использовали ультразвуковое воздействие, за счет которого достигалось повышение эффективности очистки и снижение энергозатрат. В работе [14] приведены различные конструкции ультразвукового оборудования, используемые при очистке. Авторы считают, что основной механизм ультразвукового воздействия основан на явлении кавитации, которое усиливает или обеспечивает процесс тепломассопереноса, и отмечают, что основное преимущество ультразвукового воздействия заключается в низком потреблении энергии и расходного материала. Авторы работы [15] считают, что использование наночастиц вместо химических реагентов при дополнительной ультразвуковой обработке позволяет более эффективно увеличивать размеры перемещающихся в воде наночастиц. Такой подход эффективен для процессов коагуляции, флокуляции и седиментации, обеспечивает повышение степени очистки вод и более компактное аппаратурное оформление процесса. Группа экспериментаторов под руководством проф. О.В. Абрамова [16] разработала способ ультразвуковой очистки, создала методику, построила на этой основе стенд для проекта МНТЦ, обосновала условия и дала практические рекомендации по компоновке с соответствующей аппаратуры в тех или иных условиях. Для снижения энергозатрат при ультразвуковой обработке авторы работы предлагают обрабатывать не весь нефтезагрязненный поток, а предварительно обрабатывать его небольшими объемами растворов реагентов с последуюшим их вводом в загрязненный поток. Но она упустила одну важную возможность интенсификации, связанную с реагентно-ультразвуковой обработкой нефтезагрязненного стока в отстойнике, с целью ускорения процесса седиментации. Ультразвуковой флотационный метод также был использован при очистке нефтезагрязненных стоков, полученных в процессе утилизации нефтяных шламов и грунтов [17, 18] который позволил повысить эффективность очистки, уменьшить расход химических реагентов, снизить энергопотребление, осуществить более компактное аппаратурное оформление процесса.

Одна из таких проблем явилась очистка производственно-дождевых сточных вод (ПДСВ) на объектах трубопроводного транспорта нефти ПАО "Транснефть". Технологические схемы очистки ПДСВ, применяемые на объектах, сочетают механическую, физико-химическую очистку сточных вод с применением и без применения химических

№ п/п	Загразнающие вещества	Bx	юд	Выход			
J 1 2 11/11	Запрязняющие вещества	лроект		проект	факт		
	Резер	вуары статическо	ого отстоя		<u> </u>		
1	Нефтепродукты, мг/л	28	28*	11.6	6.53		
2	Взвешенные вещества, мг/л	120	120*	36	39.73		
Блок напорной флотации							
1	Нефтепродукты, мг/л	11.6	6.53	1.2	1.3		
2	Взвешенные вещества, мг/л	36.2	39.73	7.25	18		
3	Железо общее, мг/ л	0.78	0.28	0.31	0.31		
4	СПАВ	0.78	0.21	0.55	0.2		
5	ХПК, мг О ₂ /дм ³	80	53.6	47.3	49		

Таблица 1. Эффективность очистки ПДСВ

реагентов для осаждения и извлечения загрязняющих веществ, доочистку сточных вод на фильтрационных установках. Очищенные и обеззараженные сточные воды сбрасываются, как правило, в водные объекты. Осадок после очистки сточных вод подвергается обезвоживанию, обеззараживанию и последующей утилизации.

Исходные данные. На первом этапе были обследованы очистные сооружения ПАО "Транснефть", уточнены исходные данные по качественному и количественному составу загрязнений в сточных водах, изучены проектно-технологическая документация и условия эксплуатации оборудования.

Станция очистки ПДСВ включает следующее оборудование: блок приготовления и дозирования раствора коагулянта и флокулянта; напорные флотаторы с блоком компрессоров; промежуточную емкость с насосным оборудованием; блок приготовления и дозирования раствора гипохлорита натрия; фильтры с песчаной/сорбционной загрузкой; сорбционные фильтры с активированным углем; установку обеззараживания сточных вод; приямок осадка с насосным оборудованием и др. стандартное оборудование.

Технологическая схема обследуемых очистных сооружений ПДСВ: резервуары статического отстоя \Rightarrow блок напорной реагентной флотации \Rightarrow \Rightarrow блок механических фильтров \Rightarrow блок сорбционных фильтров \Rightarrow пруды-отстойники.

Эффективность очистки первых двух ступеней очистки обследованной станции ПДСВ приведена в табл. 1.

Эффективность удаления нефтепродуктов на первой ступени очистки в резервуарах статического отстоя (PCO) зависит от нескольких факторов: времени пребывания сточной воды, гидравлической крупности удаляемых частиц, периодичности удаления всплывших нефтепродуктов и осадка. Причем чем больше время пребывания сточных вод, тем больше эффект очистки. На второй ступени очистки после резервуара статического отстоя, сточные воды поступают в насосную станцию отстоянных сточных вод, откуда они насосами подаются на флотационную установку. В состав флотационной установки входит блок приготовления и дозирования реагентов, сатуратор, блок механического удаления пены.

Результаты исследования. Для повышения эффективности очистки сточных вод на второй ступени очистки необходимо следующее:

1. Провести эксперименты по оптимизации дозы применяемых реагентов (коагулянта). При использовании коагулянта (особенно на основе алюминия) следует контролировать уровень pH, оптимальный диапазон которого 6.5–7.5, а также остаточную концентрацию алюминия.

2. В часы максимального притока (во время снеготаяния) время пребывания сточных вод в резервуарах минимально и при этом нагрузка на очистные сооружения резко возрастает. Недостаточная эффективность удаления взвешенных веществ и нефтепродуктов на флотационной основе приводит к излишней нагрузке на фильтры. Это, вероятно, связано с недостаточной эффективностью использования сульфата алюминия в качестве коагулянта, который гидролизуется достаточно медленно.

3. В случае использования сульфата алюминия в качестве коагулянта целесообразно применять предварительную ультразвуковую активацию коагулянта. При этом коагулянт быстрее и более полно гидролизуется в холодной воде, что ускоряет образование хлопьев и их последующую флотацию, а также обеспечивает меньшую остаточную концентрацию алюминия в очищенной воде.

4. Использовать более эффективный реагент — алюмокремниевый раствор АКФК [19], обладающий свойствами коагулянта-флокулянта, предварительно активированный в ультразвуковом поле.

Состав стока	Исходный	Дополнительно загрязненный нефтепродуктами
Нефтепродукты, мг/л	30	230
Взвешенные веще-	120	120
ства, мг/л		
ХПК, мг О ₂ /л	260	260
БПК ₅ , мг О ₂ /л	162.5	162.5
Хлориды, мг/л	42	42
Сульфаты, мг/л	22	22
Фенолы, мг/л	0.0005	0.0005
pH	7.4	7.4

Таблица 2. Усредненный исходный состав стока и дополнительно загрязненный нефтепродуктами сток

Подобные методы были эффективно использованы авторами работ [20] при модернизации технологии флотационной очистки поверхностных вод Студенец-Ваганьковского ручья (г. Москва), когда ультразвуковое воздействие играет определяющую роль и является необходимым фактором, гарантирующим надлежащий режим работы очистных сооружений в холодное время года.

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В лабораторных экспериментах пробы, подвергнутые очистке, представляли собой устойчивые эмульсии, полученные при диспергировании смеси бензина, мазута и моторного масла в дистиллированной и водопроводной воде в соотношении 1:1:1.

Стендовые испытания проводились ПАО "Транснефть" как на модельной смеси нефтепродуктов в загрязненной воде, так и непосредственно поверхностных производственно-дождевых сточных вод (ПДСВ), дополнительно загрязненных смесью нефтепродуктов из бензина, моторного масла и мазута. Состав исходного стока и дополнительно загрязненного нефтепродуктами стока приведен в табл. 2.

В лабораторных и стендовых экспериментах были использованы следующие реагенты: коагулянт Аква-Аурат 30 (А30), флокулянт типа Праестол катионной марки 853 (Пр 853 ВС), алюмокремниевый флокулянт-коагулянт (АКФК).

Для получения исходной модельной смеси использовали концентратомер АН-2. Определение устойчивости эмульсии полученных модельных смесей проводили с помощью колориметра КВК-2МП, который позволяет измерять активность растворов и коэффициенты пропускания коллоидных растворов, эмульсий и рассеивающих взвесей в проходящем свете. Для определения концентраций нефтепродуктов использовали спектрофотометр СФ-2000, который был откалиброван на пробах различных нефтепродуктов известной концентрации в четыреххлористом углероде.

Ультразвуковая активация (УЗА) рабочего раствора реагента проводилась на установке, которая включала в себя генератор УЗГ 2-22 мощностью 2 кВт, магнитострикционный преобразователь ПМС 2/22, снабженный волноводом стержневого типа с площадью рабочей поверхности 10 см². Интенсивность колебаний при ультразвуковой обработке варьировалась от 4 до 10 Вт/см² при резонансной частоте колебаний излучателя 22 кГц. Акустическую энергию, вводимую в нагрузку, контролировали калориметрическим по методике, описанной в работе [2, 3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лабораторные эксперименты очистки модельной эмульсии проводились методом отстаивания и воздушной флотации с использованием реагентного и ультразвукового воздействия. Опираясь на рекомендации производителей реагентов и концентрации нефтепродуктов в модельной смеси, соотношение концентраций коагулянта A30 и флокулянта Пр 853 ВС было выбрано в соотношении 5 : 1 соответственно, причем рациональная концентрация реагента рабочего раствора для данной модельной эмульсии соответствует 10 мг/л. Эксперименты проводились при температуре 20°С.

Реагент АКФК представляет особый интерес в силу ряда преимуществ при очистке нефтезагрязненных вод — он имеет как коагулирующие, так и флоккулирующие свойства; меньший расход реагента при прочих равных условиях; может быть использован в широком диапазоне рН; обеспечивает более высокую степень очистки нефтезагрязненных вод по сравнению с традиционно применяемыми реагентами; стоимость его значительно ниже, чем у реагентов-аналогов. Опираясь на рекомендации производителей реагента АКФК [19], рекомендуемая концентрация реагента для данной модельной эмульсии должна составлять 8 мг/л по Al₂O₃. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 3.

Как известно из работ [16] кратковременная ультразвуковая обработка малых объемов растворов реагентов, которые затем вводятся в поток очищаемых стоков, что позволяет сократить энергетические затраты. Кроме того, активация рабочего раствора с помощью ультразвука значительно сокращает время растворения реагента в воде. Ультразвуковую активацию реагентов A30 + Пр 853 ВС проводили при частоте 22 кГц, в течение 3–6 мин. Как видно из рис. 1, предварительная ультразву-

Метод очистки	Реагент	<i>C</i> ₀ , мг/л	η, %
	А30 + Пр 853 BC	50.2	42.0
Отстаивание 5 мин	АКФК	52.6	42.3
Воздушная флотация в течение 15 мин,	А30 + Пр 853 BC	51.1	72.2
отстаивание в течение 5 мин	АКФК	51.1	74.3

Таблица 3. Условия и результаты очистки модельной эмульсии реагентами

ковая активация рабочего раствора реагентов в течение 3 мин повышает степень очистки модельной эмульсии методом гравитационного отстаивания с 38.0 до 50.2%, а методом воздушной флотации – с 72.2% до 89.6%.

Также следует отметить, что увеличение времени ультразвуковой активации рабочего раствора с 3 до 5 мин, повышает степень очистки методом отстаивания с 50.2 до 64.4%, а методом воздушной флотации — с 89.6 до 95.2%. Активация раствора реагентов ультразвуком более 5 мин неэффективна, так как степень очистки повышается незначительно, а потери энергии увеличиваются, поэтому во всех последующих экспериментах ультразвуковая активация растворов реагентов составляла 5 мин.

Ультразвуковая активация реагента АКФК проводилась при частоте 22 кГц в течение 5—10 мин. Из рис. 1 видно, что предварительная ультразвуковая активация раствора АКФК в течение 5 мин повышает степень очистки модельной эмульсии методом гравитационного отстаивания с 42.3 до 50.3% а при использовании метода воздушной флотации — с 74.3 до 85.0%, Кроме того, увеличение времени ультразвуковой активации раствора АКФК с 5 до 8 мин повышает степень очистки методом отстаивания с 50.3 до 71.3%, а методом флотации — с



Рис. 1. Зависимость степени очистки от времени ультразвуковой обработки: *1* – А30 + Пр 853 отстаивание; *2* – А30 + Пр 853 воздушная флотация; *3* – АКФК отстаивание; *4* – АКФК воздушная флотация

85.0 до 96.5% с. Ультразвуковая активация раствора реагента АКФК более 8–9 мин неэффективна, так как степень очистки повышается незначительно при тех же энергетических потерях, поэтому во всех последующих экспериментах время ультразвуковой активация раствора реагентов АКФК для метода отстаивания составляла 8 мин, методом флотации – 9 мин.

Результаты экспериментов по определению рациональных концентраций растворов реагентов после их ультразвуковой активации методами отстаивания и флотации представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при очистке методом гравитационного отстаивания, при увеличении концентрации раствора реагентов A30 + Пр 853 BC с 2 до 8 мг/л степень очистки увеличивается с 48.2 до 65.6%, в то же время при увеличении концентрации реагентов свыше 8 мг/л степень очистки увеличивается незначительно. При использовании метода воздушной флотации при увеличении концентрации реагентов рабочего раствора A30 + + Пр 853 BC с 2 до 6 мг/л степень очистки повышается с 84.3 до 95%, в тоже время увеличение концентрации до 10 мг/л практически не изменяет степень очистки. Таким образом, для проведения очистки методом отстаивания наиболее рациональной концентрацией растворов реагентов



Рис. 2. Зависимость степени очистки от концентрации реагента рабочего раствора, предварительно активированного ультразвуком: *1* – А30 + Пр 853 отстаивание; *2* – А30 + Пр 853 воздушная флотация; *3* – АКФК отстаивание; *4* – АКФК воздушная флотация.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022



Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема комплексного стенда: *1* – емкость коагулянта; *2* – емкость флокулянта; *3* – трубчатый ультразвуковой реактор; *4* – насосы; *5* – реактор отстаивания; *6* – флотационный реактор; *7* – эластичный перфорированный коллектор; *8* – проточный реактор непрерывного действия; *9* – емкость отделения нефтешлама; *10* – ультразвуковой генератор; *11* – независимый внешний нагреватель; *I'* – нефтезагрязненный сток; *2'* – очищенный сток; *3'* – сброс осадка; *4'* – атмосферный воздух.

А30 + Пр 853 ВС является 8 мг/л, а для метода воздушной флотации – 6 мг/л.

Увеличение концентрации раствора реагента АКФК с 2 до 6 мг/л повышает степень очистки методом гравитационного отстаивания с 55.9 до 71.3%, в то же время при использовании концентрации реагентов свыше 6 мг/л степень очистки практически не изменяется (см. рис. 2). При использовании метода воздушной флотации при увеличении концентрации реагента рабочего раствора с 2 до 6 мг/л степень очистки повышается с 87.9 до 96.0%, в тоже время дальнейшее увеличение концентрации до 10 мг/л практически не изменяет степень очистки. Таким образом, для проведения очистки методами отстаивания и флотации наиболее рациональной концентрацией раствора АКФК является 6 мг/л.

Для масштабирования результатов лабораторных экспериментов был разработан комплексный стенд, на котором была отработана технология реагентной очистки поверхностных производственно-ливневых сточных вод (ППЛСВ) ПК АО "Транснефть"

Аппаратурно-технологическая схема комплексного стенда приведена на рис. 3, которая включает 4 блока:

– блок ультразвуковой активации реагента (УЗА);

- блок статического отстаивания (CO);

- блок флотационной очистки (ФЛО);

 – блок ультразвуковой обработки в проточном режиме (УЗПР)

Блок ультразвуковой активации реагента состоит из емкости для коагулянта (1); емкости для флокулянта (2); трубчатого УЗ реактора (3), снабженного двумя магнитострикционными преобразователями (ПМС) мощностью 2 кВт, в комплекте с УЗ генератором мощностью 4 кВт и работающего в частотном диапазоне 18–27 кГц и – насосов (4) производительностью 2 м³/ч. УЗО проводилась на резонансной частоте 22 кГц с интенсивностью на 4–10 Вт/см².

Блок статического отстаивания представляет собой емкость (5), объемом 50 л, снабженную трубопроводами подачи нефтезагрязненных вод, сброса осадка и сброса очищенного стока. Комплект статического отстаивания имеет два съемных погружных пьезокерамических преобразователя (3) с волноводно-излучающими системами (преобразователи типа ПИ-1,7-22), питание которых осуществляется от двуканального ультразвукового генератора (10) мощностью 4 кВт. УЗО проводилась на резонансной частоте 24.4 кГц при интенсивности не более чем 0.8 Вт/см², для того чтобы не разрушать комплексы, созданные реа-

гентами (коагулянт, флокулянт) и не вызывать процесс эмульгирования нефтепродуктов. Процесс обработки стока осуществлялся в непрерывном и импульсном режиме в течение 5–15 мин. Кроме того, реактор отстаивания снабжен внешним нагревателем (11) для нагрева стоков, температура которого фиксировалась термопарами, закрепленными на внутренней стенке реактора.

Блок флотационной очистки (ФЛО) представляет собой прозрачную камеру-реактор цилиндрического типа объемом 50 л из оргстекла (6), снабженную внешним нагревателем (11), с переливной трубкой, перфорированным эластичным коллектором сжатого воздуха и патрубком отвода осветленной воды. Роль кавитатора на стенде имитировалась подачей сжатого воздуха от компрессора в нижнюю часть флотационной камеры по эластичному перфорированному коллектору с диаметром отверстий 3 мм (7). Обвязка оборудования позволяет осуществлять серии экспериментов по оценке эффективности ультразвукового воздействия, применяя погружные ультразвуковые излучатели (3) во флотатор или используя блок активации реагентов при различных маршрутах поступления реагентного раствора и загрязненной воды из соответствующих емкостей во флотационную камеру.

Блок ультразвукового воздействия в проточном режиме (УЗПР) разработан для обработки жидких гетерогенных и гомогенных систем в ультразвуковом поле при большой производительности процессов очистки. Блок УЗПР включает ультразвуковой генератор (10) мощностью 6 кВт (двуканальный), два магнитострикционных преобразователя мощностью 2 кВт (расход охлаждающей воды 3 л/мин, давление 2 атм.), ультразвуковой трубчатый проточный реактор (8) (труба диаметром 60 мм и высотой 600 мм), технические характеристики которого приведены в табл. 4.

Для того чтобы обеспечить резонансный режим работы при передаче механических колебаний стенкам трубы-реактора. два преобразователя ПМС-2/24 припаяны к полуволновым стержням – волноводам, у которых диаметр подобран таким образом, что на длине окружности укладываются две длины волны. В этом случае излучателем упругих колебаний в жидкофазную среду служит внутренняя поверхность трубы реактора, поэтому в реакторе создается сравнительно равномерное ультразвуковое поле. Измерения распределения ультразвукового поля с помощью пьезокерамического зонда (приемника) показали, что оно имеет максимальную величину в центре (в месте присоединения волноводов) и несколько слабее в остальном объеме жилкости.

Были выбраны рациональные режимные и технологические параметры очистки нефтезагрязненных вод, полученные при выполнении лаборатор-

Таблица 4. Технические характеристики ультразвукового реактора

Характеристика	Величина
Модель	615/60
ν _{рез} , кГц	24.4
<i>d</i> , мм	60
Н, мм	600
<i>V</i> , л	1.7
<i>Q</i> , л/ мин	до 15
<i>Р</i> , кВт	2×2.5

ных экспериментов. В экспериментах с использованием реагентов Аква-Аурат 30 (С = 10 мг/л) с Праестол 853 ВС (C = 2 мг/л), АКФК (C = 5 мг/л) были опробованы различные комбинации (маршруты #) очистки нефтезагрязненного стока ультразвуковой обработкой в гравитационном отстойнике (блок СТО), во флотационной камере (блок ФЛО) и проточном ультразвуковом реакторе (УЗПР) при температуре 20°С, а имнно:

 введение реагента в загрязненную воду с последующим отстаиванием в течение 20 мин в гравитационном отстойнике (# 1);

 введение реагента в загрязненную воду с последующей ультразвуковой обработкой всего объема в течение 5 мин и последующим отстаиванием в течение 20 мин в гравитационном отстойнике (# 2);

 введение в загрязненную воду предварительно обработанного ультразвуком в течение 5 мин реагента с последующим отстаиванием в течение 20 минут в гравитационном отстойнике (# 3);

— введение реагента в загрязненную воду с последующей флотацией потоком воздуха (Q = 20 л/ч) в течение 15 мин во флотационной камере (**# 4**).

— введение реагента в загрязненную воду с последующей ультразвуковой обработкой всего объема в течение 5 мин и флотацией потоком воздуха (Q = 20 л/ч) в течение 15 мин во флотационной камере (# 5);

— введение предварительно обработанного ультразвуком (300 с) реагента в загрязненную воду с последующей флотацией потоком воздуха (Q = 20 л/ч) в течение 15 мин во флотационной камере (**# 6**);

— введение реагента в загрязненную воду в проточном реакторе с объемным расходом $Q_{\rm x} = 15 \, \text{л/мин} (\# 7);$

— введение реагента в загрязненную воду с последующей ультразвуковой обработкой в течение 5 мин в проточном реакторе с объемным расходом $Q_{*} = 15 \pi/$ мин (**# 8**);

 введение предварительно обработанного ультразвуком в течение 300 с реагента в загрязненную

Маршруты обработки стоков	Реагент	η, %	С, мг/л
 # 1	А30 + Пр 853 BC	65.6	79.2
#1	АКФК	72.3	63.8
	А30 + Пр 853 BC	87.5	28.8
# 2	АКФК	89.4	24.4
# 2	А30 + Пр 853 BC	97.1	6.7
# 3	АКФК	97.8	5.1
	А30 + Пр 853 BC	72.6	63.1
# 4	АКФК	77.7	51.4
# 5	А30 + Пр 853 BC	92.1	18.2
# 5	АКФК	94.3	13.1
# 6	А30 + Пр 853 BC	96.4	8.3
# 0	АКФК	98.1	4.4
# 7	А30 + Пр 853 BC	45.1	126.4
# /	АКФК	52.6	109.2
# 8	А30 + Пр 853 BC	68.2	73.2
# o	АКФК	70.3	68.4
# 0	А30 + Пр 853 ВС	88.3	26.9
# 7 	АКФК	85.4	33.6

Таблица 5. Результаты экспериментов по реагентной очистке нефтезагрязненных вод на стенде ($C_0 = 230.3 \text{ мг/л}$)

воду в проточном реакторе с объемным расходом $Q_{\rm x} = 15 \, {\rm л/мин} \, (\# 9);$

Результаты экспериментов с различными маршрутами обработки нефтезагрязненных вод с применением реагентов Аква-Аурат 30 (C = 10 мг/л) с Праестол 853 ВС (C = 2 мг/л), АКФК (C = 5 мг/л) представлены в табл. 5.

На первом этапе в увеличенном масштабе были продублированы лабораторные опыты с комбинированным использованием реагентов в реакторе отстаивания при ультразвуковом воздействии с помощью погружных излучателей, размещенных непосредственно в камере отстаивания. Опыты проводились как с предварительной ультразвуковой активацией растворов реагентов на специальной установке вне стенда, так и без нее.

Опыты с реагентной очисткой стоков и ультразвуковая обработка во флотационной камере-реакторе с использование погружных излучателей осуществлялись в следующем порядке: наполнение флотационной камеры, введение растворов реагентов (с предварительной ультразвуковой активацией и без нее), одновременное подключение компрессора, обеспечивающего поступление сжатого воздуха в нижнюю часть флотационной камеры, и погружной излучатель.

На заключительном этапе проводились эксперименты по очистке стока с использованием ультразвуковой обработки стоков в емкости реактора, работающего в проточном режиме (блок УЗПР).

Результаты экспериментов показали, что ультразвуковое воздействие положительно влияет на очистку нефтезагрязненных вод при использовании как реагента A30 + Пр 853 ВС (C = 2 мг/л), так и реагента АКФК (C = 10 мг/л):

- в реакторе статического отстаивания с реагентом A30 + Пр 853 ВС степень очистки повышалась с 65.6 до 87.5%, с реагентом АК Φ K – с 72.3 до 89.4% (**# 2**);

 предварительная ультразвуковая активация реагента перед введением его в реактор отстаивания повышает степень очистки в первом случае до 97.1%, с реагентом АКФК – до 97.8% (# 3);

ультразвуковая обработка в объеме флотационной камеры с реагентом А30 + Пр 853 ВС увеличивает степень очистки с 72.6 до 92.1%, с реагентом АКФК – с 77/7 до 94.3%, что на 5–7% больше по сравнению с гравитационным отстаиванием (# 4);

– предварительная ультразвуковая обработка реагента перед введением во флотационную камеру повышает степень очистки с реагентом A30 + + Пр 853 ВС до 96.4%, с реагентом AK Φ K – до 98.1% (**# 6**);

 при ультразвуковой обработке стоков в емкости проточного реактора удалось увеличить степень очистки с реагентом A30 + Пр 853 BC с 45.1 до 68.2%, с реагентом АКФК – с 52.6 до 70.3% (# 7);

– предварительная ультразвуковая обработка реагента перед его внесением в проточный реактор, повысила степень очистки с реагентом A30 + + Пр 853 ВС до 88.3%, с реагентом АКФК до 85.4% (#9);

Во всех экспериментах с применением как предварительно обработанных ультразвуком растворов реагентов, так и не обработанных, через 1.5–2 мин с момента включения погружного излучателя имело место интенсивное диспергирование загрязнений и возможно деструкция нефтепродуктов, независимо от расхода воздуха. Последующие серии экспериментов проведены без ультразвуковой обработки непосредственно во флотационной камере, что заметно повысило степень очистки загрязненных вод.

Полученные результаты экспериментов с использованием блока УЗПР значительно ниже по сравнению с отстаиванием и флотацией вследствие малого времени контакта реагентов с загрязнениями в проточном реакторе. Следовательно, для улучшения эффективности очистки в проточном режиме необходимо увеличить время обработки стока в реакционной камере установки. Сопоставление полученных результатов с выводами, полученными в работах [16, 20] показали, что действительно эффективна предварительная ультразвуковая активация химических реагентов с последующим вводом в загрязненный сток как при флотационной очистке, так и при очистке в проточном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментальные результаты очистки сточных вод ПАО "Транснефть" на разработанном стенде с использованием ультразвукового воздействия, позволившие определить рациональные и технологические параметры очистки сточных вод, обеспечивающих их максимальную степень очистки.

2. Авторы проверили перспективность, разработали методику, сформулировали практические рекомендации и подтвердили эффективность нового элемента технологии ультразвуковой очистки нефтезагрязненных стоков, связанную с возможностью существенного ускорения процесса седиментации при реагентно-ультразвуковом воздействии (по сравнению с гравитационным отстаиванием), что позволяет создать как новые технологические схемы ускоренного разделения стоков в РСО для предотвращения его переполнения и сброса неочищенного стока в окружающую среду, так и новые конструкции РСО, реализующие указанные технологии. 3. Разработан комплексный стенд, на котором отработана технология реагентной очистки поверхностных производственно-дождевых сточных вод (ПДСВ) ПАО "Транснефть", дополнительно загрязненных смесью нефтепродуктов из бензина, моторного масла и мазута, с предварительной ультразвуковой активацией реагентов.

4. Ультразвуковая интенсификация технологических процессов очистки сточных вод позволит заметно упростить и модернизировать аппаратурно-технологическую схему очистных сооружений за счет сокращения времени нахождения стока в отстойнике и флотаторе, уменьшения расхода реагентов, что позволит повысить энерго- и ресурсосбережение существующих технологий.

Выражаем огромную благодарность сотрудникам кафедры "Промышленная экология" РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина за помощь при разработке экспериментального стенда.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- *C*₀ начальная концентрация модельной эмульсии, мас, %
- С конечная концентрация модельной эмульсии, мас, %
- Ср концентрация реагента, мг/л
- *Р* потребляемая электрическая мощность, кВт
- *Q* пропускная способность, л/м³
- V объем рабочей камеры, м³
- *d* диаметр трубы, м
- *h* высота трубы, м
- t время, с
- η степень очистки, %
- резонансная частота, кГц

ИНДЕКСЫ

0 начальное значение

рез резонансное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2019 году. Государственный доклад. М.: Минприроды России; МГУ имени М.В. Ломоносова, 2020.
- Mason T. Advances in Sonochemistry. Greenwich CT/L.: JAI Press V. 1 1989, V. 2 1991, V. 3 1993, V. 4 1996.
- 3. *Иванов М.В.* Виброрезонансная технология очистки промышленных сточных вод Дис. докт. техн. наук. МГТУ имени Н.Э. Баумана. М.: 2018. 404 с.

- Ayhan Demirbaş, Hisham S. Bamufleh, Gaber Edris, Walid Alalayah. Treatment of contaminated wastewater // Petroleum Science and Technology. 2017. V. 35. № 9. P. 883.
- Raed A. Al-Juboori, Leslie A. Bowtell. Ultrasound technology integration into drinking water treatment train. In book: Sonochemical Reactions. Edited by Selcan Karakus, IntechOpen. 2019.
- Rocha I.C.C., Margues J.J., Silva A.S. Effects of ultrasound on the performance improvement of wastewater microfiltration through a porous ceramic filter // Braz. J. Chem. Eng. 2009. V. 26. № 4. P. 641.
- 7. Wai Lam Loh, Thiam Teik Wan, Vivek Kolladikkal Premanadhan, Ko Ko Naing, Nguyen Dinh Tam, Valente Hernandez Perez, Yu Qiao, Zhao, Zheng Wang. The Use of ultrasound for in-situ controlling of the membrane fouling // J. Membrane Science Technology. 2015. V. 5. № 1. P. 1.
- 8. *Doosti M.R., Kargar R., Sayadi M.H.* Water treatment using ultrasonic assistance: A review // Proceedings of the international academy of ecology and environmental sciences. 2012. V. 2. № 2. P. 96.
- 9. *Abdelrasoul A., Doan H.* Ultrasound for membrane fouling control in wastewater treatment and protein purification downstream processing applications. In book: Advances in Membrane Technologies. 2020.
- 10. *Kentish Sandra, Ashokkumar Muthupandian*. Ultrasonic membrane processing. In book: Ultrasound technologies for food and bioprocessing. 2010.
- 11. *Ming Cai, Shuna Zhao, Hanhua Liang.* Mechanisms for the enhancement of ultrafiltration and membrane cleaning by different ultrasonic frequencies // Desalination. 2010. V. 263. P. 133.
- 12. *Li Shu, Weihong Xing, Nanping XU*. Effect of ultrasound on the treatment of emulsification wastewater by ce-

ramic membranes // Chinese J. Chemical Engineering. 2007. V.15. № 6. P. 855.

- Kallioinen M., Mänttäri Mika. Influence of ultrasonic treatment on various membrane materials: A Review // Separation Science and Technology. 2011. V. 46. № 9. P. 1388.
- 14. *Matei Nicoleta, Scarpete Dan.* The use of ultrasound in the treatment process of wastewater. A review // The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science. 2015. № 2. P. 45.
- 15. *Bakhtiari T., Berberashvili P., Kervalishvili*. Water treatment improvement by ultrasonic approach // American J. Condensed Matter Physics. 2017. V. 7. № 4. P. 81.
- Abramov O.V., Abramov V.O., Veksler G.B., Kulov N.N., Zabotina E.V., Kashirskaya O.A., Shkolnikov A.V., Mullakaev M.S. Ultrasonic activation of reagent purification of surface wastewaters from oil products // Theoretical foundations of chemical engineering. 2009. V. 43. № 4. P. 568.
- 17. Mullakaev M.S., Vexler G.B., Mullakaev R.M. Sonochemical technology for separating oil sludge and oil-contaminated soil // Petroleum Science and Technology. 2018. V. 36. № 8. P. 604.
- Муллакаев М.С., Векслер Г.Б., Муллакаев Р.М. Мобильный сонохимический комплекс переработки нефтешламов // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2019. № 3. С. 88.
- ТУ 2163-001-415422 62-96 "Коагулянт-флокулянт алюмокремниевый АКФК. Технические условия.", технологический регламент.
- 20. Абрамов В.О., Векслер Г.Б., Муллакаев М.С., Аитова И.З. Ультразвуковая интенсификация процессов очистки поверхностных вод Студенец-Ваганьковского ручья на Краснопресненской набережной г. Москва // Экология и промышленность России. 2011. № 1. С. 10.

УДК 661.7

ОЧИСТКА ИЗОПЕНТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ОТ ИЗОПЕНТЕНОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗОПРЕНА

© 2022 г. Ф. Б. Шевляков^{а,} *, Э. Р. Зайнутдинов^а, Н. В. Терещенко^а, Т. Г. Умергалин^а

^аУфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

*e-mail: sfb1980@mail.ru Поступила в редакцию 31.03.2021 г. После доработки 08.03.2022 г. Принята к публикации 10.03.2022 г.

На первой стадии дегидрирования изопентана производства изопрена образуется изопентан-изопентеновая фракция, которую после стабилизации от легких и отделения от тяжелых углеводородов разделяют в колонне экстрактивной ректификации. Традиционно использующиеся колонны с числом тарелок 140—150 и экстрагента на основе N,N-диметилформамида селективного по отношению к олефиновым и диеновым углеводородам обеспечивают получение изопентанановой фракции с остаточным содержанием изопентенов 5 мас. % и более. Более глубокой очистки в производстве изопрена не предусмотрено и остаточные изопентены в составе изопентановой фракции возвращаются на первую стадию дегидрирования с алюмохромовым катализатором, где преимущественно превращаются в углеводороды C_1-C_4 и закоксовывают катализатор. Результаты моделирования процесса экстрактивной ректификации изопентан-изопентеновой фракции с помощью среды *Honeywell UniSim Desing* показали возможность извлечения изопентенов до остаточного содержания 0.67 мас. % за счет возврата части изопентановой фракции на орошение колонны в смеси с N,N-диметилформамидом.

Ключевые слова: изопентан-изопентеновая фракция, изопентановая фракция, производство изопрена, экстрактивная ректификация, N,N-диметилформамид, трубчатый турбулентный аппарат **DOI:** 10.31857/S0040357122040066

введение

Изопрен нашел применение в производстве синтетического каучука, используемого для изготовления резинотехнических изделий электротехнической, авиационной и машиностроительной отраслей промышленности, для изготовления изделий пищевого и медицинского назначения [1].

В литературных источниках приводится большое число способов синтеза изопрена, однако в промышленном производстве их реализовано пять: синтез из 2-метилпропена и формальдегида, двухступенчатое дегидрирование изопентана, дегидрирование изопентенов, димеризацией пропилена, выделение из пиролизной фракции С₅ [1, 2]. Итоговая стоимость синтетического полиизопренового каучука в большей степени определяется затратой на производство изопрена, которая в свою очередь складывается от стоимости исходного сырья, количества энергии, затраченной на стадии синтеза, стабилизации катализата от легких и тяжелых примесей, выделение целевого продукта из углеводородной смеси, и прочие стадии очистки мономера до полимеризационной

453

чистоты. Среди промышленных способов получения изопрена наиболее энерго-ресурсозатратным является двухстадийное дегидрирование изопентана, по которому из 2 тонн изопентана получают 1 тонну изопрена.

В настоящее время на ОАО "Синтез-Каучук" г. Стерлитамак производят изопрен, получаемый двухстадийным дегидрированием изопентана, годовая выработка изопрена составляет сотни тысяч тонн. Полупродукт производства – изоамиленовая фракция может быть использована для синтеза третамиловый эфира, являющимся высокооктановым компонентом автомобильного бензина. Для дегидрирования изопентана используется алюмохромовый катализатор (ИМ-2204, ИМ-2206 и др. модификации), на котором образуются три изопентена – 2-метилбутена-1 (у), 3метилбутена-1 (α) и 2-метилбтена-2 (β) [3] и ряд продуктов побочных реакций, связанных со скелетной изомеризацией, крекингом, дегидроциклизацией, образованием ацетиленовых и кислородсодержащих соединений, коксообразованием.

Состав ЛМФА	H ₂ O	ΣC_5	ДМФА
		х мас. %	_
Исходный	0.10	0	99.90
Эксперимент 1	0.087	5.76	94.15
Эксперимент 2	0.052	13.05	86.90
Эксперимент 3	0.078	13.61	86.32

Таблица 1. Результаты анализа состава ДМФА

Для производства конкурентноспособной продукции по данному способу продолжаются исследования, направленные на снижение потерь изопрена как при каталитических превращениях на первой и второй стадиях дегидрирования изопентана и изопентенов, так и при фракционировании смесей изопентан-изопентеновой и изопентен-изопреновых фракций.

Катализат первой стадии дегидрирования изопентана после стабилизации содержит смесь близкокипящих углеводородов C₅. Для разделения фракции C₅ используют метод экстрактивной ректификации, где в качестве разделяющих агентов используется ацетон, фурфурол, ацетонитрил, N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид, N-метилпирролидон, β -метоксипропионитрил. Внедрение в производство селективных катализаторов дегидрирования изопентана позволило увеличить содержание изопентенов в катализате до 30 мас. % [4]. Режимные параметры экстрактивной ректификации не позволяют абсорбировать α -изопентен разделяющим агентом из-за его низкой температуры кипения (20.1°C).

Таблица 2. Состав изопентановой фракции

Таким образом, в состав изопентановой фракции после экстракции переходит α -изопентен, количественно равным его содержанию в сырьевом потоке. Суммарное остаточное содержание изопентенов составляет 5 мас. % и более. Кроме энергозатрат на перекачивание изопентана в качестве рецикла на дегидрирование с остаточным количеством α -изопентена до 1.5 т/ч наблюдаются осложнения в виде протекания побочных процессов, связанных с крекингом α -изопентена на первой стадии дегидрирования до C_1-C_4 и закоксовываением катализатора.

С целью совершенствования технологической схемы разделения изопентан-изопентеновой фракции рассмотрена возможность доизвлечения изопентенов путем возврата части изопентановой фракции на орошение в колонну хемосорбции в смеси с ДМФА.

Для решения поставленной задачи рассмотрена возможность модернизации схемы колонны экстракции путем возврата части изопентановой фракции на орошение в смеси с ДМФА через аппаратсмеситель, обеспечивающую доизвлечение остаточных изопентенов из изопентановой фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В лабораторных условиях проведено смешение ДМФА с изопентановой фракцией, содержащей остаточное количество изопентенов 5.13 мас. %. Состав исходного ДМФА и изопентановой фракции представлен в табл. 1 и 2.

Эксперименты по извлечению изопентенов проводили в объемном аппарате смешения и в статическом аппаратах смешения, результаты которых сравнивали с данными эксперимента, моде-

Компоненты, мас. %	Исходный	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 3
ΣC_4	0.04	0.05	0.02	0.02
неопентан	0.04	0.05	0.04	0.06
изопентан	90.20	90.20	90.66	90.91
н-пентан	4.17	4.17	4.20	4.39
∑изопентенов,	5.13	5.15	4.70	4.61
в том числе:				
α-изопентен	3.62	3.73	3.34	3.27
ү-изопентен	1.36	1.28	1.22	1.21
β-изопентен	0.16	0.14	0.14	0.13
∑ <i>н</i> -пентенов	0.39	0.36	0.36	0.35
Изопрен	0.01	0.01	0.01	0.01
ДМФА	0.022	0.011	0.017	0.014
Изопропиловый спирт	0.00026	0.00019	0.00013	0.00021

лирующего расслоенное течение углеводородной фракции и экстрагента. Время контакта смешиваемых потоков в экспериментах было принято равным одной минуте.

Извлечение изопентенов оценивали по изменению их концентраций в изопентановой фракции и в ДМФА.

Компонентный состав углеводородов изопентановой фракции анализировали методом газожидкостной хроматографии на двух приборах с использованием пламенно-ионизационного детектора. Неподвижная фаза – 5% полиэтиленгликоль ПЭГ-1500 на цветохроме 1К фракции 0.15-0.25 мм, газ-носитель – гелий, температура колонки начальная 80°С, конечная 150°С, температура испарителя 160°С, длина колонки 3 м, диаметр 3 мм. Массовую долю ДМФА в изопентановой фракции определяли методом абсолютной калибровки. С использованием детектора по теплопроводности. Неподвижная фаза – 20% диэтиленгликольдибутират на диатомитовом кирпиче фракции 0.15-0.25 мм, газ-носитель - гелий, температура колонки 30°С, температура испарителя 75°С, длина колонки 7 м, диаметр 3 мм. Массовую долю углеводородов С4 и С5 в изопентановой фракции определяли методом внутренней нормализации с учетом концентрации ДМФА, определенной на приборе, описанном выше.

Компонентный состав ДМФА определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе с детектором по теплопроводности. Условия хроматографирования: колонка с неподвижной фазой – полисорб, фракции 0.25–0.30 мм, неподвижная фаза – 10% полиэтиленгликоль ПЭГ-3000, длина колонки 6 м, диаметр 3 мм, газ-носитель–гелий; температура испарителя 225°С, термостата колонки начальная 120°С, конечная 200°С. Массовую долю компонентов определяли методом внутренней нормализации.

В ДМФА объемом 30 мл и температурой плюс 23°С, вводили изопентановую фракцию объемом 45 мл с температурой плюс 10°С. Выдерживали смесь без перемешивания в течение одной минуты (эксперимент 1).

В эксперименте 2 данную смесь в течение 30 с перемешивали лопастной мешалкой в круглодонной колбе, далее выдержали без перемешивания 30 с и проводили анализ (эксперимент 2).

При температуре и объемных соотношениях перемешиваемых сред, соответствующим условиям экспериментов 1 и 2, смешивание проводили в трубчатом турбулентном аппарате (эксперимент 3). Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.



Рис. 1. Установка смешения раствора ДМФА и изопентановой фракции. *1* – емкость с ДМФА; *2* – емкость с изопентановой фракцией; *3* – трубчатый турбулентный аппарат.

После экстракции, проведенной по экспериментам 1–3, ДМФА из изопентановой фракции отделяли перегонкой при 80°С и анализировали углеводородный состав.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ смешения потоков. Низкое содержание изопентенов в изопентановой фракции потребовало проведение эксперимента с полуторакратным превышением объема изопентановой фракции над ДМФА. Образовавшаяся двухслойная система позволила анализировать каждый слой. Состав ДМФА и изопентановой фракции приведены соответственно в табл. 1 и 2.

При условиях эксперимента 1 содержание углеводородов C_5 в ДМФА возросло с отсутствия до 5.76 мас. %, в изопентановой фракции перераспределения содержаний компонентов не произошло, что свидетельствует о высокой растворяющей способности экстрагента и неравновесии изучаемой среды.

Проведение экстракции при увеличении контакта смешиваемых сред за счет использования перемешивающего устройства привело к интенсификации растворения углеводородов C_5 в ДМФА. Перераспределению углеводородных компонентов в изопентановой фракции произошло в сторону уменьшения содержания изопентенов, которое снизилось на 0.43 мас. % (табл. 1 и 2). Интенсификация экстракции с использованием объемного аппарата смешения может быть рассмотрена как параметр, влияющий на смещение к равновесию.

Разница плотностей ДМФА и изопентановой фракции более чем на 30% требует при работе перемешивающего устройства больших затрат энергии для создания однородной смеси. В этой связи решение по организации перемешивания может быть достигнуто за счет движения потока при использования статического аппарата смешения. Результаты работ по смешиванию двухфазных потоков, приведенные в литературных источниках [5–11], показали эффективность использования трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции. Следует ожидать устранения недостатков объемного аппарата смешения в следующем испытании с использованием трубчатого турбулентного аппарата. Интенсивное перемешивание в канале аппарата, создающее развитую поверхность смешиваемых сред, и избыточное давление во входном канале аппарата должны способствовать успешной экстракции олефиновых углеводородов.

Экстракция изопентановой фракции в ДМФА в потоке канала трубчатого турбулентного аппарата позволила снизить остаточное содержание изопентенов в углеводородной фракции на 0.52 мас. % (табл. 2), а эффективность данного способа составила 10% в расчете на изопентены. Экстрагирование в аппарате смесителе происходит за короткий промежуток времени, что недостаточно для наступления фазового равновесия компонентов в дисперсной системе. Частично извлеченные таким образом изопентены предлагается направлять в колонну экстракции на тарелки, расположенные ниже, чем поток флегмы изопентановой фракции, вводимой на орошение колонны экстракции. Изопентены более растворимы в ДМФА, чем изопентан, и увеличение их концентрации в колонне будет способствовать вытеснению изопентана из экстрагента.

Смешение изопентановой фракции и ДМФА может быть использовано при совершенствовании экстрактивной ректификации изопентан-изопентеновой фракции. Эффективность извлечения изопентенов может быть увеличена путем перераспределения точек ввода экстрагента и рециклового потока — изопентановой фракции в колонну экстракции, что требует проведения расчета их соотношения и выбора точки ввода при совместной подаче в колонну.

Моделирование объекта исследования. При моделировании аналогичных систем используется различное программное обеспечение [12–20]. Моделирование колонны экстрактивной ректификации проводилось в среде *Honeywell UniSim Desing*.

Экспериментальная часть работы смешивания изопентановой фракции с ДМФА проведена с целью установления влияния степени перемешивания на эффективность извлечения остаточных изопентенов, установления принципиальной возможности и целесообразности применения данного способа на установке экстрактивной ректификации. Полученные результаты экспериментальной части при дальнейшем моделировании экстрактивной ректификации не использовались.

При составлении модели экстрактивной ректификации значения параметров модели уточнялись по данным составов компонентов технологических потоков и режимных значений, полученных с промышленной установки. Для метода NRTL используя внутренние алгоритмы для оценки коэффициентов бинарного взаимодействия компонентов были рассчитаны коэффициенты *Aij*, которые представлены в табл. 3. Коэффициенты *Bij* и *Cij* для всех пар компонентов были приняты равными 0.0 и 0.3 соответственно.

Анализ состава смеси (табл. 4), поступающей на разделение, значений температур и давлений, при которых происходит процесс разделения изопентана и изопентенов методом экстрактивной дистилляции с ДМФА, показал, что наиболее подходящей моделью расчета констант фазового равновесия является модель NRTL [21, 22].

Модели колонн были реализованы с учетом геометрических размеров и внутренних массообменных устройств, применяемых на производстве. Десорбер представляет из себя аппарат колонного типа с 57 тарелкой клапанного типа, конденсатором и ребойлером. Колонна экстракции является аппаратом со 116 клапанными тарелками и также с конденсатором и ребойлером. На реальном производстве колонна экстракции разделена на две колонны, расположенные рядом. Сходимость рециклов при расчете колонн обеспечивалась алгоритмом Вегстейна и 30 итерациями. Расчет парожидкостного равновесия компонентов был проведен с использованием метода NRTL. Значения остальных физико-химических параметров веществ и компонентов рассматриваемой системы были приняты по умолчанию в соответствии с установками программы.

Технологическая схема процесса с орошением колонны экстракции смесью изопентановой фракции с ДМФА представлена на рис. 2.

Моделирование начали с сопоставления расчетных данных с данными по содержанию углеводородных компонентов в выделяемых фракциях ОЧИСТКА ИЗОПЕНТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ОТ ИЗОПЕНТЕНОВ

АФМД	634.11	692.64	697.43	622.60	950.74	882.75	882.75	423.81	425.46	490.07	698.72	632.77	662.92	I
нятнэпоэН	66.78	-15.78	24.93	98.21	53.60	81.19	81.19	53.90	137.31	124.20	23.61	40.02	I	1969.36
нятнэпоеИ	56.86	0.22	-14.64	97.96	43.99	59.92	59.92	87.41	50.48	113.69	-16.10	Ι	-3.42	1986.09
І-нэтнэП	29.51	31.83	48.72	100.23	1.41	9.76	9.76	148.24	147.14	-45.33	Ι	64.19	26.00	564.60
нэглтүдогИ	-65.22	-45.97	59.25	6.79	29.91	-58.79	-58.79	38.22	37.62	Ι	46.84	-71.62	-95.07	700.06
Бутан	12.61	25.76	-87.85	97.47	268.79	242.10	242.10	91.47	I	6.18	-97.39	-49.53	-100.93	2112.17
натудоеИ	-33.59	25.77	-88.79	110.97	687.68	224.63	224.63	I	-68.77	6.03	-98.69	-59.88	-51.68	2113.28
Нэписрилен Цистен	83.42	-26.27	9.42	20.84	25.78	48.73	I	-75.11	-90.16	101.05	15.79	86.11	71.03	11.66
нэгидэпип - <i>энрq</i> Г	83.42	-26.27	9.42	20.84	25.78	I	48.73	-75.11	-90.16	101.05	15.79	86.11	71.03	113.66
нэдпоєМ	114.78	25.89	28.67	55.54	I	-18.47	-18.47	-486.94	-106.72	-3.60	30.16	116.50	103.06	78.76
нэпимбоеи-д	99.02	50.26	102.69	I	14.00	51.44	51.44	-94.20	-82.71	-10.20	-80.49	-73.49	-78.48	990.22
нэплмкоен-х	28.69	33.11	I	-82.59	5.63	15.56	15.56	138.88	138.00	-52.66	-48.41	63.10	25.16	564.65
нэпимбоен-ү	32.95	I	-23.92	-47.99	15.93	75.89	75.89	1.04	0.73	39.22	-22.75	34.89	49.26	708.19
нятнэп- И	I	3.79	17.20	-74.77	44.83	62.46	62.46	87.34	-5.26	104.31	16.33	-51.48	5.14	1985.23
Ąij	И-пентан	ү-изоамилен	α-изоамилен	β-изоамилен	Изопрен	<i>Транс</i> -пиперилен	<i>Цис</i> -пиперилен	Изобутан	Бутан	Изобутилен	Пентен-1	Изопентан	Неопентан	ДМФА

Таблица 3. Коэффициенты бинарного взаимодействия

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022

457

Параметр	Содержание, мас. %
Изо-бутан	0.02
Н-бутан	0.02
Неопентан	0.27
Изопентан	61.15
<i>Н</i> -пентан	2.09
∑ изопентенов, в т.ч.	31.3
α-изоамилен	1.75
ү-изоамилен	9.88
β-изоамилен	19.67
∑н-пентенов	2.63
Изопрен	2.03
Транс-пиперилен	0.24
Цис-пиперилен	0.24

Таблица 4. Состав сырьевых потоков, подаваемых в колонну экстракции

и основными технологическими режимами действующей установки экстрактивной ректификации и десорбции. Сопоставительный анализ данных табл. 5—8 показывает удовлетворительное совпадение рассчитанных данных промышленным.

Первым этапом исследований явилось установление влияния расхода изопентановой фракции, подаваемой на орошение от 4 до 15 т/ч в смеси с ДМФА и их отношение на эффективность извлечения изопентенов. Диапазон соотношений расходов выбран от 1 : 1 до преобладания ДМФА к изопентановой фракции 9 : 1. Точка ввода смеси по рассматриваемой схеме располагалась на пять тарелок ниже (108 тарелка) от точки ввода ДМФА (113 тарелка), при этом нагрузка по сырью (40 т/ч), общий расход ДМФА (220 т/ч), расход флегмы колонны экстракции и десорбции, а также точки их ввода оставались неизменными. При моделировании технологической схемы с целью смешения компонентов перед вводом в колонну был выбран смеситель, предлагаемый программным обеспечением.

Из представленных данных по содержанию компонентов в изопентановой фракции (табл. 9) видно, что содержание изопентенов во всем представленном интервале расхода и соотношения компонентов смеси, подаваемой на орошение, находится на сопоставимом уровне. Увеличение расхода изопентановой фракции до 15 т/ч позволяет незначительно снизить содержание изопентенов в изопентановой фракции.

Проведен расчет процесса разделения изопентан-изопентеновой фракции с увеличением потока флегмы на 10 т/ч (с 75 до 85 т/ч) в колонне экстракции при неизменных остальных режимных параметрах работы блока. Увеличение расхода изопентановой фракции в виде флегмы на 10 т/ч выбрано из соображений, что это значение сопоставимо с расходом изопентановой фракции, подаваемой на орошение в смеси с ДМФА 4–15 т/ч по предлагаемому решению. При этом содержание



Рис. 2. Схема разделения изопентан-изоамиленовой фракции. 1, 2 – колонны экстрактивной ректификации; 3 – колонна десорбции; 4, 5 – конденсатор; 6, 7, 8 – тройник; 9 – смеситель; 10, 11 – ребойлер. I – ДМФА; II – сырье; III – ДМФА основной поток; IV – смесь ДМФА с изопентаном; V – рецикл изоамиленовой фракции; VI – рецикл изопентановой фракции; VII – изопентановая фракция в парк; VIII – изоамиленовая фракция в парк; IX – отработанный ДМФА. Сплошными линиями обозначено движение потоков по действующей схеме, пунктирными линиями – поток орошения по предлагаемой схеме.

изопентенов в изопентановой фракции осталось на соизмеримом уровне с результатами действующей установки. Аналогичные результаты были получены и по содержанию изопентановой фракции.

Вторым этапом исследования явилось определения эффективности извлечения изопентенов при снижении точки ввода смеси в колонну с шагом 5 тарелок от начальной точки ввода (108, 103, 98, 93 тарелки).

Наибольшая степень извлечения изопентенов происходит при подаче смеси на 108 тарелку колонны (остаточное содержание изопентенов 2.83—2.86 мас. %), что позволяет увеличивать выход изопентеновой фракции до 15.3 т/ч. Увеличение содержания изопентенов в изопентановой фракции при подаче смеси на 98 и 93 тарелки колонны было связано с подачей рециклового потока обогащенного изопентенами с колонны десорбции на 98 тарелку колонны экстракции (внутренний рецикл) для обогащения ДМФА изопентенами.

На третьем этапе исследования расход внутреннего рецикла с колонны десорбции был снижен с 2.8 до 0.5 т/ч, а точка ввода перенесена с 98 на 85 тарелку колонны экстракции. Расчеты по оценке степени извлечения изопентенов были повторно воспроизведены при подаче смеси на 93 тарелку колонны (таблица 10). В этом случае остаточное содержание изопентенов составило 0.49–0.67 мас. %.

Оптимальной точкой подачи смеси принята тарелка 93, т.к. в этом случае с одной стороны существенно снижается содержание изопентенов, с другой, происходит попадание изопентана до 0.74 мас. % в изопентеновую фракцию. Исключить вероятность проскока изопентана и обеспечить содержание изопентенов на минимальном уровне возможно снижением расхода ДМФА до 215 т/ч, дальнейшее снижение расхода ДМФА позволяет снизить энергопотребление ребойлера, но в этом случае возрастает остаточное содержание изопентенов. Очевидно, что увеличить степень разделения изопенан-изопентеновой фракции до следовых количеств изопентенов в изопентановой фракции возможно при увеличении расхода изопентановой фракции в смеси с ДМФА. что повлечет существенный рост энергозатрат.

Извлечение изопентенов при экстрактивной ректификации путем орошения колонны экстракции изопентановой фракцией 8 т/ч на тарелку 93 с предварительным смешением с ДМФА позволяет увеличить отбор изопентенов на 0.8–0.9 т/ч, являющимся дополнительным сырьем второй стадии дегидрирования для получения изопрена.

Потребление тепла на обогрев ребойлера колонны экстракции по предлагаемому способу поТаблица 5. Результаты моделирования состава изопентановой фракции

	Исходные	Результаты
Компонент	значения,	расчета,
	мас. %	мас. %
<i>Н</i> -пентан	3.29	3.15
Σ изопентенов	4.47	4.06
α-изопентен	0.63	1.32
ү-изопентен	3.82	2.64
β-изопентен	0.02	0.10
Изопрен	0.006	0
<i>Транс</i> -пиперилен	0.00015	0
<i>Цис</i> -пиперилен	0.00015	0
Изо-бутан	0.02	0.02
Н-бутан	0.02	0.02
ΣC_4	0.04	0.03
<i>∑н</i> -пентенов	0.12	0.07
Изопентан	91.65	92.19
Неопентан	0.35	0.41
ЦПД	0	0
ДМФА	0.01	0.07

Таблица 6. Результаты моделирования параметров колонны К-1,2

Параметр	Исходные	Результаты
	значения	расчета
T_{Bepx} K-1,2, °C	44	43.8
<i>T</i> _{куб} К-1,2, °С	123	117
<i>P</i> _{верх} K-1,2, кгс/см ²	0.7	0.7
<i>Р</i> _{куб} К-1,2, кгс/см ²	1.3	1.7
Флегмовое число К-1,2	3.1	3.1

Таблица 7. Результаты моделирования состава изопентеновой фракции

	Исходные	Результаты
Компонент	значения,	расчета,
	мас. %	мас. %
<i>Н</i> -пентан	0.66	0
Σ изопентенов	84.35	84.90
α-изопентен	27.91	26.73
ү-изопентен	0.02	0
β-изопентен	56.42	58.17
Изопрен	6.42	6.02
Транс-пиперилен	0.76	0.71
Цис-пиперилен	0.76	0.71
Изо-бутан	0	0
<i>Н</i> -бутан	0	0
ΣC_4	0	0
∑ <i>н</i> -пентенов	6.91	7.66
Изопентан	0.07	0
Неопентан	0	0
ЦПД	0.1	0
ДМФА	0	0

Параметр	Исходные значения	Результаты расчета
T_{Bepx} K-3, °C	40	38
<i>Т</i> _{куб} К-3, °С	161	157
$P_{\rm Bepx}$ K-3, кгс/см ²	0.05	0.05
<i>P</i> _{куб} К-3, кгс/см ²	0.5	0.5
Флегмовое число К-3	2.5	2.1

Таблица 8. Результаты моделирования параметров колонны десорбции К-3

казали сопоставимые энергозатраты (по исходной схеме — 56.0 ГДж/ч, рецикл 4 т/ч изопентановой фракции — 55.8 ГДж/ч, 8 т/ч изопентановой фракции — 57.1 ГДж/ч), соответственно затраты по совершенствованию установки разделения изопентан-изопентеновой фракции будут связаны с капитальными затратами на монтаж линии орошения и на установку смесителя.

В табл. 11 приведены сравнительные результаты по содержанию выделяемых фракций по действующей технологической схеме, полученной расчетным методом и по предлагаемому варианту. В результате совершенствования изопентановая фракция обогащается основным компонентом на 5.6 мас. % и снижается содержание изопентенов на 3.35 мас. %. Это позволяет увеличить выход изопентеновой фракции на 1.4 т/ч (табл. 12). Технологические параметры по колонне экстракции остались на сопоставимом уровне, но в колонне десорбции увеличилось энергопотребление на 12.5% на обогрев ребойлера и на 29.5% на охлаждение дистиллята.

Таблица 9. Эффективность разделения изопентан-изопентеновой фракции в колоннах экстракции-десорбции при смесевом орошении

Компонент/Параметр	Pazmenhocth	Значения		
Компонент/ параметр	Тазмерноств	Изопентановая фракция	Изопентеновая фракция	
$G_{\text{DMF(mix)}}$: G_{MR}	-	1:1	-9:1	
N _{mix}	-	108–93		
G _{MR}	т/ч	4-15		
Изопентан	мас. %	93.25-93.40	0	
Σ изопентенов	мас. %	2.83-3.13	84.62-84.97	

Таблица 10. Эффективность разделения изопентан-изопентеновой фракции при смесевом орошении после совершенствования схемы потоков

Компонент/параметр	Размерность	Значения (изопентановая/изопентеновая фракция)				
G _{DMF}	т/ч	220	215	210	200	
N _{mix}	—		93			
G _{MR}	т/ч		4			
Изопентан	мас. %	97.85/0.70	97.79/0	96.83/0	94.90/0	
Σ изопентенов		0.67/81.46	0.71/82.24	1.03/83.06	1.87/84.52	
Q	ГДж/ч	56.6	55.8	55.1	53.6	
G _{MR}	т/ч	8				
Изопентан	NO2 07	98.01/0.74	97.82/0	96.83/0	94.89/0	
Σ изопентенов	Mac. 70	0.60/81.29	0.67/82.25	1.01/83.23	1.88/84.51	
Q	ГДж/ч	57.9	57.1	56.4	54.9	
G _{MR}	т/ч	15				
Изопентан	N00 %	98.25/0.49	97.84/0	96.81/0	94.88/0	
Σ изопентенов	Mac. 70	0.49/78.38	0.62/82.34	0.99/83.11	1.90/84.46	
Q	ГДж/ч	60.2	59.5	58.7	57.3	

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 4 2022

	Изопентано	вая фракция	Изопентеновая фракция		
Компонент	Исходные значения по расчету, мас. %	Результаты расчета по предлагаемому решению, мас. %	Исходные значения по расчету, мас. %	Результаты расчета по предлагаемому решению, мас. %	
<i>Н</i> -пентан	3.15	0.92	0	4.04	
Σ изопентенов	4.06	0.71	84.90	82.24	
α-изопентен	1.32	0.70	26.73	3.49	
γ-изопентен	2.64	0.01	0	26.33	
β-изопентен	0.10	0	58.17	52.42	
Изопрен	0	0	6.02	5.41	
<i>Транс</i> -пиперилен	0	0	0.71	0.64	
<i>Цис</i> -пиперилен	0	0	0.71	0.64	
Изо-бутан	0.02	0.02	0	0	
<i>Н</i> -бутан	0.02	0.02	0	0	
∑н-пентенов	0.07	0	7.66	7.01	
Изопентан	92.19	97.79	0	0	
Неопентан	0.41	0.43	0	0	
ДМФА	0.07	0.09	0	0	

Таблица 11. Результаты моделирования состава выделяемых фракций

Таблица 12. Результаты моделирования режимных параметров колонн К-1,2 и К-3

	Колонна э	кстракции	Колонна десорбция		
Режимный параметр	Исходные значения по расчету	Результаты расчета по предлагаемому решению	Исходные значения по расчету	Результаты расчета по предлагаемому решению	
Флегмовое число	3.10	2.80	2.02	1.73	
$G_{\text{орошение}}$, т/ч	75	75	32	32	
$G_{$ дистиллята, т/ч	24.2	22.8	15.8	17.2	
$G_{\rm куб}$, т/ч	236	232	220	215	
$P_{\rm Bepx}$, кгс/см ²	0.72	0.72	0.05	0.05	
$P_{\rm куб}$, кгс/см ²	1.7	1.7	0.1	0.1	
$T_{\rm Bepx}, ^{\circ}{\rm C}$	43.8	43.9	38	40	
<i>Т</i> _{куб} , °С	117	117	157	157	
$Q_{ m def}$, ГДж/ч	33.1	33.9	21.0	27.2	
$Q_{\rm reb},$ ГДж/ч	56.0	55.8	39.3	44.2	
$N_{\rm cuppe}$	74	74	12	12	
$N_{\rm DNF}/N_{\rm DMF}(_{\rm mix})$	113/-	113/93	_	_	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования показана возможность доизвлечения изопентенов из изопентановой фракции путем организации орошения колон-

ны экстракции смесью изопентановой фракцией с ДМФА с применением аппарата-смесителя.

На основе расчетных исследований *Honeywell* UniSim Desing определена оптимальная схема по-

дачи смеси для очистки изопентановой фракции, при которой остаточное содержание изопентенов составит 0.67 мас. %.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- *К* колонна экстрактивной ректификации и десорбции
- N номер тарелки ввода потоков
- *Q* потребление и расход энергии, ГДж/ч
- *Р* давление, кгс/см²
- T температура, °C
- G расход, т/ч
- х содержание компонентов, мас. %

ИНДЕКСЫ

- MR подача изопентановой фракции на смесевое орошение
- def дефлегматор
- mix расход ДМФА, подаваемый на орошение в смеси с изопентановой фракцией
- reb ребойлер

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Тухватшин В.С., Насыров И.Ш., Беланогов И.А., Талипов Р.Ф. Синтез изопрена: монография. Уфа: РИЦ БашГУ. 2017.
- 2. Петрова Е.М., Юнусова Л.М., Богачева Т.М., Касьянова Л.З., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Ч. Влияние основного компонента и промоторов железооксидного катализатора на показатели процесса второй стадии дегидрирования изопентана // Вестн. Казан. технол. унив. 2013. Т. 16. № 22. С. 191.
- 3. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: "Наука/Интерпериодика", 2002.
- 4. Касьянова Л.З., Даминев Р.Р., Исламутдинова А.А. Синтез изопрена-мономера методом двухстадийного дегидрирования изопентана // Башк. хим. журн. 2012. Т. 19. № 4. С. 205.
- 5. Shevlyakov F.B., Umergalin T.G., Shurupov O.K., Zakharov V.P., Nasyrov I.S. Improving the technological scheme of isolation of butane-butylene fraction by chemisorption using tubular turbulent apparatus. Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. Р. 517. [Шевляков Ф.Б., Умергалин Т.Г., Шурупов О.К., Захаров В.П., Насыров И.Ш. Совершенствование технологической схемы выделения бутан-бутиленовой фракции методом хемосорбции с использованием трубчатого турбулентного аппарата // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 5. С. 517].
- 6. Каеем Д.Х., Умергалин Т.Г., Шевляков Ф.Б., Захаров В.П. К уменьшению потерь углеводородных компонентов попутных нефтяных газов // Изв.

высш. учебн. завед., хим. хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 129.

- 7. Данилов Ю.М., Мухаметзянова А.Г., Дьяконов Г.С. Интенсификация процесса перемешивания в малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратах // Хим. пром-сть. сегодня. 2010. № 9. С. 50.
- 8. Захаров В.П., Минскер К.С., Шевляков Ф.Б., Берлин А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л., Коноплев А.А. Интенсификация газожидкостных процессов в трубчатых турбулентных аппаратах // Журн. прикл. хим. 2004. Т. 77. № 11. С. 1822.
- 9. *Tsadkin M.A., Badikova A.D.* Industrial trials of a newgeneration contactor for the process of the sulfuric-acid alkylation of isobutane with olefins // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. T. 52. № 2. Р. 246 [Цадкин М.А., Бадикова А.Д. Промышленные испытания контактора нового поколения для процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 2. С. 225].
- 10. Шевляков Ф.Б., Умергалин Т.Г., Захаров В.П. Использование трубчатого турбулентного аппарата в нефтегазовых и химических процессах. Уфа: Башкирский государственный университет, 2018.
- 11. Шевляков Ф.Б., Насыров И.Ш., Умергалин Т.Г. Влияние гидродинамического режима на восстановление компонентов медно-аммиачного раствора // Сетевое издание "Нефтегазов. дело". 2020. № 5. С. 107.
- 12. Шевляков Ф.Б., Насыров И.Ш., Умергалин Т.Г. Смешение медно-аммиачного и водно-аммиачного раствора в производстве бутадиена-1,3 // Сетевое издание "Нефтегазов. дело". 2020. № 6. С. 186.
- 13. *Sanjay Pralhad Shirsat*. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization // Separat. and Purif. Technol. 2015. V. 154. P. 366.
- Onkar A. Deorukhkar, Amit Katariya, Yogesh S. Mahajan. Purification of tetrahydrofuran from its aqueous azeotrope by extractive distillation: Validation of model and simulation. Separat // Sci. and Technol. 2018. V. 54. P. 1.
- Yang Xiaojian, YIN Xuan, Ouyang Pingkai. Simulation of 1,3-Butadiene Production Process by Dimethylfomamide Extractive Distillation // Chinese J. Chem. Eng. 2009. V. 17(1). P. 27.
- 16. *Honghai Wang, Xiaoying Cui, Chunli Li, Jing Fang.* Separation of Ethyl Acetate-Dichloromethane-Ethanol by Extractive Distillation: Simulation and Optimization // Chem. Eng. Technol. 2013. V. 36. № 4. P. 627.
- Xiao-Ling Yang, Jeffrey D. Ward. Extractive Distillation Optimization using Simulated Annealing and a Process Simulation Automation Server // Ind. & Eng. Chem. Res. 2018. V. 57(32). P. 1.
- Brondani L.B., Flores G.B., Soares R.P. Modeling and simulation of a benzene recovery process by extractive distillation // Braz. J. Chem. Eng. 2015. V. 32. № 1. P. 283.
- 19. Jun Qi, Qingjun Zhang, Xiaoyan Han, QingpengWu, Yafang Li, Qunsheng Li. Vapor-liquid equilibrium experiment and process simulation of extractive distillation for separating diisopropyl ether-isopropyl alcohol

using ionic liquid. J. Molecular Liquids. 2019. V. 293. P. 1.

- Hee Chul Woo, Young Han Kim. Solvent selection for extractive distillation using molecular simulation. American Institute of Chemical Engineers. 2019. V. 65. № 9. P. 1.
- 21. Luana Ferreira da Silva, Rafael da Silva Eustácio, Miguel Rascado Fraguas Neto, Camila de Souza Silva, Marisa Fernandes Mendes, Cristiane de Souza Siqueira Pereira. Simulation of the Extractive Distillation Pro-

cess of Ethanol-Water- Propylene Glycol System. Journal of Thermodynamics & Catalysis. 2017. V. 8. № 3. P. 1.

- 22. Зиятдинов Н.Н., Рыжов Д.А., Лаптева Т.В., Курбатов В.А. Поиск энергосберегающих режимов работы установки разделения изоамилен-изопреновой фракции производства изопрена // Вестник Казан. Технолог. унив-та. 2009. № 6. С. 249.
- 23. Белов Г.В., Воронин Г.Ф., Куценок И.Б. Программа расчета фазовых диаграмм бинарных систем. Свид. о гос. регистрации программ для ЭВМ 2014617822. РФ. 2014.

УДК 541.135.5

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ АНОДНЫХ ЗОН В ОБЪЕМЕ КАТОДНО-ПОЛЯРИЗОВАННОГО ТРЕХМЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА

© 2022 г. В. К. Варенцов^{*a*}, А. Н. Кошев^{*b*, *}

^а Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия ^b Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

> **e-mail: koshev@pguas.ru* Поступила в редакцию 02.12.2021 г. После доработки 04.12.2021 г. Принята к публикации 14.12.2021 г.

В статье обобщены результаты многолетних теоретических, экспериментальных и технологических исследований авторов, посвященные эффекту образования анодных зон на катодно-поляризованных проточных электродах из углеродных волокнистых материалов в течение электродных восстановительно-окислительных реакций. При этом, наибольшее внимание уделено процессам электроосаждения металлов и сплавов.

Ключевые слова: проточный трехмерный электрод, восстановление ионов металла и водорода, кислород, анодная область, катодная поляризация, математическое моделирование, результаты вычислений **DOI:** 10.31857/S0040357122040078

введение

Теория и практика трехмерных электродных систем охватывает широкий спектр электрохимических технологий: химические источники электрической энергии, получение композиционных и нанокомпозиционных материалов, электросинтез органических соединений, электроосаждение металлов и их соединений, электроизвлечение металлов из растворов переработки минерального и техногенного сырья, обезвреживание токсичных веществ в промышленных растворах (в том числе в сточных водах), и др. [1, 2].

Одним из важных и интересных вопросов, имеющих практическое и теоретическое значение является эффект анодных зон (АЗ), образующихся в процессе электролиза на катодно-поляризованных трехмерных электродах, как и эффект образования катодных зон на анодно-поляризованных трехмерных электродах. Наибольшее внимание в литературе уделено первому эффекту — возникновению анодных зон на катодно-поляризованных трехмерных электродах в процессе осаждения металлов [2].

Понятие анодных зон на катодно- поляризованном пористом электроде, по-видимому, впервые предложено Даниель–Беком [3, 4] при рассмотрении электрохимических процессов в химических источниках тока: "Повторный переход тока в электролит и затем опять в твердую фазу возможен лишь при очень большой величине плотности тока и при сильной поляризации электрода...".

Из этого следует, что при протекании электрохимических процессов в проточном трехмерном электроде (ПТЭ) при определенных условиях возможно изменение знака направления тока в объеме электрода и образование анодных зон на катоднополяризованном ПТЭ. Таким образом, этот эффект является следствием процессов, протекающих в объеме электрода.

Через значительный промежуток времени представления об анодных зонах были развиты в связи с использованием проточных трехмерных электродов для различных окислительно-восстановительных процессов.

Для электродов с дискретной электропроводной матрицей, на которых фиксировались анодные зоны, следует указать работы [5—7]. В этих работах возможность образования анодных показана на примере электроосаждения меди на насыпном электроде, различная электропроводность которого создавалась соотношением металлических, графитовых и пластиковых частиц. Образование анодных зон авторы связывают с омическими потерями в электроде. В работе [6] существование анодных зон на псевдоожиженном электроде объясняется образованием биполярных зон в объеме электрода. Следует отметить, что понятие анодных зон на катодно-поляризованном ПТЭ в указанных статьях связывают в первую очередь с отсутствием осадка металла на участках электрода.

Эффект образования анодных зон на катодно-поляризованных проточных трехмерных электродах из углеродных волокнистых материалов (УВМ), т.е. на электродах с непрерывной электропроводной матрицей впервые теоретически предсказан и экспериментально подтвержден в наших работах, например, в [2].

Вопрос возможности образования анодных зон на катодах из УВМ после наших публикаций прошел стадию от категоричного отрицания возможности образования таких зон [8] до последующего ряда публикаций этих же авторов, в которых они рассматривают условия возникновения анодных зон [9] и опровергают свои ранее полученные результаты. К сожалению, эти публикации не внесли ничего принципиально нового в понимание условий и причин образования анодных зон на катодно- поляризованных УВЭ. Приведенные данные и большинство выводов подтверждают ранее полученные нами результаты исследований или являются очевидными.

В настоящей статье обобщены результаты наших теоретических, экспериментальных и технологических исследований, связанных с эффектом образования анодных зон на катодно-поляризованных трехмерных электродах из УВМ в процессах электроосаждения металлов из различных растворов.

Несмотря на существующие экспериментальные доказательства возможность возникновения анодных зон катодно-поляризованном ПТЭ и установление условий их образования, принципиальное значение имеет теоретическое обоснование данного явления и условий к нему приводящих посредством физико — математического моделирования электрохимических процессов в ПТЭ.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПО ТОЛЩИНЕ ПРОТОЧНЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Обобщенные модели процессов электроосаждения нескольких металлов в ПТЭ с катодами из УВМ с учетом изменяющихся во времени характеристиках процесса и электрода опубликованы в работах [1, 2, 10]. Нетрудно доказать, что при протекании в объеме ПТЭ двух и более реакций, отличающихся равновесными потенциалами, в том числе при совместном осаждении двух и более различных металлов, для некоторых из них возможно появление областей с анодной парциальной поляризацией, при катодном осаждении основного металла по всей толщине ПТЭ. Такой эффект не реализуется в случае протекания на электроде единственно возможной реакции, например, осаждения одного металла, если параметры электрода и процесса однородны и не меняются в течение электрохимического процесса.

Представляется интересным рассмотреть процессы осаждения одного металла при параллельных направлениях протока раствора и линий электрического тока, что, как правило, реализуется в электрохимических системах с ПТЭ, совместно с реакциями восстановление кислорода и ионов водорода, обычно сопутствующими осаждению, а также в случаях изменяющихся во времени свойствах электрода и электрохимических реакций.

Распределение на ПТЭ потенциала U, концентрации электроактивных компонентов C_i , i = 1, 2, 3 (C_1 – концентрация ионов металла, C_2 – молекулярного кислорода, C_3 – ионов водорода), парциальных плотностей тока J_{S_i} и скорости протока электролита – v по толщине электрода описываются дифференциальными и алгебраическими уравнениями с одной пространственной координатой x и временной координатой t:

$$F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{-\partial \left(\left(\frac{-\kappa_{\rm T} \kappa_{\rm K}}{\kappa_{\rm T} + \kappa_{\rm K}} \right) \frac{\partial U}{\partial x} \right)}{\partial x} -$$
(1)
$$- vF \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - F \frac{\partial v}{\partial x} \sum z_i C_i,$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial x} \sum z_i C_i,$$

$$v z_i F \frac{\partial C_i}{\partial x} = -S_V J_{S_i}, \qquad (2)$$

$$J_{Si}(x) = j_0 \exp, \qquad (3)$$

$$C_{i}(0,\tau) = C0_{i}, \quad C_{i}(x,0) = C0_{i},$$

$$\frac{\partial U}{\partial x}(0,t) = -I(t)/\kappa_{T}, \quad \frac{\partial U}{\partial x}(L,t) = I(t)/\kappa_{K}.$$
 (4)

ı

Здесь α_1 , α_2 , α_3 – коэффициенты переноса соответственно для реакции восстановления ионов металла, молекулярного кислорода и ионов водорода; j_1, j_2, j_3 – токи обмена; ϕR_i – равновесные потенциалы (B); z_i – заряд *i*-го электроактивного компонента; F – число Фарадея, κ_T , κ_K – удельные электропроводности материала катода и электролита, (См/см), S_v – удельная реакционная поверхность ПТЭ, (см²/см³), Km_i – коэффициенты массопереноса соответствующих электродных реакций; $I(A/см^2)$ – габаритная плотность тока, проходящего через электрод; $C0_i$ (г/см³) – концентрации электроактивных компонентов в электролите на входе в электрод.

Необходимо отметить, что как кинетические характеристики процессов восстановления ионов металла, кислорода и водорода, такие как токи обмена и равновесные потенциалы, так и электрохимические характеристики электролита и электрода, такие, как удельные электропроводности, коэффициенты массопереноса и удельная реакционная поверхность, могут существенно зависеть от времени процесса и координаты точки на ПТЭ. Этот вопрос достаточно подробно исследован в работах [1, 2], где приведены уравнения и формулы для расчета перечисленных параметров.

Если изменение концентраций реагентов и других электрохимических и технологических параметров во времени происходит достаточно медленно, то описываемая электрохимическая система при ее математическом описании допускает использование квазистационарной математической модели и уравнение (1) преобразуется к виду:

$$\frac{d\left(\left(\frac{\kappa_{\rm T}\kappa_{\rm W}}{\kappa_{\rm T}+\kappa_{\rm W}}\right)\frac{dU}{dx}\right)}{dx} = +S_v\left(x\right)J_s\left(x\right) - \frac{dv}{dx}zFC\left(x\right).$$
 (5)

Рассмотрим случаи, когда можно пренебречь изменением распределения электропроводностей твердой и жидкой фаз, скорости протока раствора и других параметров процесса по толщине электрода. Примем также для такой простейшей электрохимической системы незначительным падение концентрации ионов металла в элементарном объеме электролита за время его прохода через ПТЭ. Тогда уравнение (5) и условия (3), (4) можно записать относительно поляризации электрода $\eta(x) = U(x) - \Phi R$:

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} = \left(\frac{1}{\kappa_{\rm T}} + \frac{1}{\kappa_{\rm K}}\right) S_{\nu} J_s,\tag{6}$$

$$\frac{d\eta}{dx}(0) = \frac{-I}{\kappa_T}; \quad \frac{d\eta}{dx}(L) = \frac{I}{\kappa_K}; \tag{7}$$

$$J_{s}(x) j0 \left(e^{A\eta(x)} - e^{-B\eta(x)} \right), \quad A = \alpha z F / RT,$$

$$B = (1 - \alpha) z F / RT.$$
 (8)

Анализ уравнений (6)–(8) приведен в работе [1]. Показано, что при больших значениях габаритной плотности тока *I* функция $\eta(x^*)$ в точке минимума x^* является убывающей при возрастании *I*, однако, не может принимать отрицательные или нулевые значения, так как нулевые начальные условия на функцию $\eta(x^*) = 0$ и производную в точке минимума $\frac{d\eta}{dx}(x^*) = 0$ приводят к нулевому решение краевой задачи (6)–(8): $\eta(x) \equiv 0$, что неверно. Таким образом, простейшая математическая модель электродного процесса в ПТЭ не описывает ситуацию, при которой возможно образование анодной зоны.

Представляет интерес решение вопроса образование анодных зон при катодной поляризации ПТЭ в случае распределенной электропроводности материала катода по толщине ПТЭ. Экспериментальные исследования показывают наличие таких зон [1], однако введение в математическую модель (6)–(8) распределенных электропроводностей электрода и раствора приводит к модели:

...

$$\frac{d\left(\left(\frac{-\kappa_{\rm T}\kappa_{\rm K}}{\kappa_{\rm T}+\kappa_{\rm K}}\right)\frac{d\eta}{dx}\right)}{dx} = S_{\rm v}J_{s},\tag{9}$$

для которой справедливы предыдущие выводы о невозможности перехода поляризации электрода в анодную область.

Рассмотрим математическую модель однокомпонентного электролиза, когда стационарный электродный потенциал реакции восстановления металла зависит от концентрации электроактивного компонента:

$$\eta(x) = U(x) - E0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(x)}{C0}, \qquad (10)$$

*E*0 – стандартный электродный потенциал:

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} + \frac{RT}{ZF} \left(\frac{1}{C(x)} \frac{d^2C}{dx^2} - \frac{1}{(C(x))^2} \left(\frac{dC}{dx} \right)^2 \right) =$$

$$= \left(\frac{1}{\varkappa_{\rm T}} + \frac{1}{\kappa_{\rm K}} \right) S_{\nu} J_s,$$
(11)

$$vzF\frac{dC}{dx} = -S_v J_s.$$
 (12)

Нетрудно показать, что использование зависимости (10) в математической модели (11), как и ранее, для случая электровосстановления одного компонента на ПТЭ поляризация электрода не может принимать отрицательных значений. Однако, как показано в работе [1], использование формулы (10), т.е. зависимости стационарного электродного потенциала от концентрации металла в электролите в случае присутствия в растворе двух или более электроактивных компонентов может привести к ситуации, при которой произойдет смена знака поляризации для одного (или нескольких) компонентов, т.е. хотя бы по одному из компонентов возможно образование анодной зоны.

В случае изменений поверхностных свойств ПТЭ в течение электролиза нельзя отрицать возможной зависимости стационарного электродного потенциала от координаты точки на электроде:

$$\phi_R = \phi_R(x). \tag{13}$$

Тогда уравнение (6) должно быть записано в виде:

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} + \frac{d^2\phi_R}{dx^2} = S_v \left(\frac{1}{\kappa_{\rm T}} + \frac{1}{\kappa_{\rm K}}\right) j(\eta).$$
(14)

Для такой математической модели интерес может представлять полиномиальная зависимость стационарного потенциала от координаты на

467

электроде. Так, для параболической зависимости $\varphi_R(x) = ax^2 + bx + c$ уравнение (14) запишется в виде:

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} + 2a = S_v \left(\frac{1}{\kappa_{\rm T}} + \frac{1}{\kappa_{\rm W}}\right) j(\eta) \tag{15}$$

с граничными условиями:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}(0) + b = -I/\kappa_{\rm T},$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}(L) + b = I/\kappa_{\rm K}, \quad \eta(0) = c.$$
(17)

Для такой задачи теоретически возможно решение, при котором зависимость поляризации от координаты по толщине ПТЭ меняет знак, то есть восстановительный процесс перехолит в окислительный. Стационарный потенциал может оказаться не постоянной величиной, если свойства материала, из которого формируется ПТЭ распределены по толщине ПТЭ, например, когда электрод сформирован из слоев, состоящих из углеграфитовых материалов с разными свойствами и в других случаях формирования ПТЭ, [1]. Другой причиной зависимости $\phi_R = \phi_R(x, t)$ от координаты и времени может оказаться изменение свойств электродного материала в процессе электролиза металла. Очевидно, что в этих случаях необходимо использовать полную математическую модель, учитывающую описанные ситуации.

В соответствие с результатами, приведенными в данном разделе, численные исследования проведены нами для случая, когда на ПТЭ реализуются реакции электро-восстановления ионов одного металла, кислорода и (или) ионов водорода с учетом изменения основных параметров системы электрод-раствор в процессе электролиза.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Расчеты и экспериментальные исследования процессов в ПТЭ были выполнены для двух электрохимических систем, отличающихся свойствами УВМ материала катода: НТМ-200 и АНМ [1]. Свойства выбранных материалов существенно отличаются друг от друга, в частности разные порядки имеют их удельные электропроводности (0.21 и 0.015 См/см), различными являются радиусы углеграфитовых волокон и другие параметры электродов и процессов. Такой выбор нам представляется наиболее информативным при анализе результатов и формулировании общих выводов.

Приведем исследования распределения потенциала электрода в окрестности точки минимума для электрохимической системы с параметрами процесса и электрода, соответствующими материалу марки HTM-200, в частности, к_т = = 0.21 См/см – начальная удельная электропроводность VBM, $\varepsilon = 0.93$ – начальная пористость УВМ, *r* = 4.5 мкм – начальный радиус волокна УВМ, $\rho = 1.8 \text{ г/см}^3 - плотность углеграфитового}$ волокна, $S_V = 270 \text{ см}^2/\text{см}^3$ – начальная удельная реакционная поверхность УВМ. Начальная объемная скорость протока раствора v = 0.5 см/с, концентрация ионов меди в электролите – 0.16 × $imes 10^{-3}$ Г/см³, концентрация кислорода – 0.3 imes× 10⁻⁵ Γ /см³, толщина электрода – 1 см, к_ж = = 0.1 См/см – начальная удельная электропроводность раствора; $\alpha_{\rm CU} = 0.5$, $\alpha_{\rm H} = 0.5$, $\alpha_{\rm O} = 0.5 - 0.5$ коэффициенты переноса соответственно для реакции восстановления ионов меди, водорода и молекулярного кислорода; $j_{0,0} = 10^{-10} \text{ A/cm}^2 - \text{то-}$ ки обмена; $\phi_{R,Cu} = 0.337$ В, $\phi_{R,H} = 0.0$ В, $\phi_{RO} = 0.525 \text{ B} - \text{равновесный потенциал реакции}$ восстановления ионов меди, водорода, молекулярного кислорода.

На рис. 1 приведены результаты расчетов минимальных значений поляризации электрода для различных плотностей габаритного тока в различные моменты времени электролиза без участия побочных реакций восстановления ионов водорода и молекулярного кислорода.

Результаты показывают, что минимальные значения поляризация электрода в течение всего выбранного временного интервала электролиза не переходят в анодную область при росте габаритной плотности, что подтверждает ранее сделанные теоретические выводы для однокомпонентных электрохимических систем.

С течением времени электролиза при выбранных габаритных плотностях тока значения минимума поляризации существенно уменьшаются. Это обстоятельство обусловлено изменениями характеристик электрода и процесса, причем данное свойство наиболее выражено для высоких габаритных плотностей тока.

В конце электролиза (60 мин) с ростом габаритного тока минимум поляризации возрастает, стабилизируется, а затем существенно уменьшается, что также подтверждает теоретические выводы.

Следующая серия расчетов выполнена для той же электрохимической системы, когда в математическом описании процесса присутствуют уравнения и соотношения, позволяющие учитывать возможные реакции электровосстановления ионов меди, кислорода и ионов водорода. Некоторые результаты расчетов для такой системы приведены на рис. 2.

Результаты расчета распределения поляризации, представленного на рис. 2 наглядно иллю-



Рис. 1. Значение минимума поляризации реакции электровосстановления ионов меди: (a) – от времени *t*. Кривые *1*– *5* рассчитаны для различных плотностей габаритных токов: 0.03; 0.05; 0.07; 0.094; 0.11 А/см², соответственно; (б) – от плотности габаритного тока *J*. Кривые *1*–*6* рассчитаны для различного времени электролиза 10, 20, 30, 40, 50, 60 мин, соответственно.



Рис. 2. Распределение поляризации реакции электровосстановления ионов меди в окрестности точки минимума: (a) – при плотности габаритного тока 0.38 A/cm^2 ; (b) при плотности габаритного тока 0.39 A/cm^2 . Кривые 1-3 рассчитаны для 10, 20, 60 мин электролиза, соответственно. N – номера точек, равномерно распределенных по толщине ПТЭ (всего 21 точка), толщина электрода – 1 см.

стрируют, как минимум поляризации с течением времени в процессе электролиза переходит в анодную область, а затем возвращается в катодную. При этом уже в начальной фазе электролиза поляризация в окрестности своего минимума может оказаться в анодной области, а затем перейти в катодную. Отметим, что, потенциал электрода остается во всех точках в катодной области в течение всего времени электролиза.

Таким образом, подтверждено, что при исследовании электрохимических процессов, связанных с образованием анодных зон на катодно- поляризованном электроде, необходимо использовать математические модели электрохимических процессов в ПТЭ, где учтены, как минимум, две электрохимических реакции на электроде и изменяющиеся во времени характеристики системы электрод—электролит.

Результаты расчетов, приведенные на рис. За, Зб и рис. 4а, 4б выполнены для системы электрод–раствор, когда в ПТЭ использовался углеграфитовый материал марки АНМ [1], с параметрами: $S_V = 160 \text{ см}^2/\text{см}^3$; $\kappa_{\rm T} = 0.015 \text{ См/см}$, $\varepsilon = 0.97$, r = 6.1 мкм, $\rho = 1.55 \text{ г/см}^3$, $\kappa_{\rm X} = 0.1 \text{ См/см}$; v == 1 см/с, $\alpha_{\rm CU} = 0.5$, $\alpha_{\rm H} = 0.5$, $\alpha_{\rm O} = 0.5$; $j_{0,\rm CU} = 2 \times$ $\times 10^{-3}$, $A/\text{сM}^2$; $j_{0,\rm H} = 10^{-8}$, $A/\text{см}^2$; $j_{0,\rm O} = 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ –


Рис. 3. (а) — Распределение отношение массы меди к массе УВМ по толщине электрода: *1*–*3* — рассчитанные значения, соответственно, через 18, 90 и 180 мин электролиза, *4* — экспериментальные данные при длительности электролиза 180 мин (б) — кривые *1, 2, 3* — кривые распределения поляризации реакции восстановления ионов меди по толщине ПТЭ, полученные расчетным путем, соответственно для 18-ой, 90-ой и 180-ой мин электролиза.



Рис. 4. (а) — Кривые 1, 2, 3 – кривые распределения электропроводности по толщине электрода, рассчитанные, соответственно, через 18, 90 и 180 мин электролиза. (б) — кривые распределения плотности тока реакции восстановления кислорода по толщине электрода, рассчитанные для тех же временных точек.

токи обмена; $\phi_{R,Cu} = 0.337$ B, $\phi_{R,H} = 0.0$ B, $\phi_{R,O} = 0.525$ B; толщина ПТЭ – 5 см.

Электроосаждение меди осуществляли из сернокислого раствора при плотности габаритного тока – 500 A/m^2 , концентрация меди в растворе – 2.5×10^{-3} моль/л, серной кислоты 0.5 моль/л. Для этой системы начальные значения электропроводности материала электрода малы, в силу чего представляется интересным численно исследовать поведение процесса именно для такой системы в динамике, при постепенном заполнении ПТЭ металлом.

На рис. За и 36 приведены результаты расчетных и экспериментальных исследований распределения меди и поляризации реакции восстановления ионов меди по толщине ПТЭ для различных временных интервалов электроосаждения меди.

На рис. 4а и 4б приведены результаты расчетов распределения электропроводности электрода и плотности поляризующего тока с учетом парциальной кислородной реакции в различные моменты времени электролиза.

В первую очередь отметим хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных, (рис. 3a, а также теоретических представлений [2], (рис. 3б, рис. 4), что свидетельствует о работоспособности вышеописанной модели. Следует обратить внимание на существенный рост электропроводности ПТЭ на тыльной и фронтальной сторонах электрода с течением времени электролиза. За счет этого эффекта происходит смещение электрохимических реакций восстановления ионов металла и кислорода на фронтальную сторону электрода. Снижение потенциала на тыльной стороне электрода приводит к существенному снижению парциального тока восстановления кислорода и к общему снижению вклада парциального тока кислородной реакции в суммарный ток электрохимической реакции.

Представленные в этой статье и другие многочисленные расчеты показывают, что возникновение и исчезновение анодных зон зависит от характера распределения всего электрохимического процесса по толщине ПТЭ. Можно, например, заметить (рис. 36 и 46, что поляризация в точке минимума имеет максимальное значение, когда парциальный токи электрохимических реакций наиболее равномерно распределены по толщине проточного трехмерного электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ АНОДНЫХ ЗОН ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ НА ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ниже приведены некоторые из полученных нами результатов, (рис. 5, 6), доказывающие наличие АЗ на катодно-поляризованном электроде из УВМ. Экспериментально подтверждено образование таких зон двумя методами: непосредственным измерением потенциала по толщине электрода (рис. 5) и измерением изменения количества металла, выделившегося на углеродном волокнистом электроде (УВЭ) по его толщине (рис. 6). Приведенные на рис. 6 результаты показывают, что при определенных условиях электролиза в средней части электрода происходит растворение предварительного осажденного медного осадка и перераспределение его на тыльную и фронтальную стороны электрода. На рис. 5 и 7 приведены результаты, полученные расчетным методом с использование описанных выше математических моделей. Явления, связанные с растворение ранее осажденного металла на УВЭ или перемещением осадка металла по объему электрода, наблюдались нами при осаждении золота, серебра, палладия, кадмия и других металлов при разработке технологических процессов [1, 2].

Возникновение АЗ на катоде из УВМ изучено и подтверждено экспериментально, в зависимости от условий электролиза свойств системы электродраствор (габаритной плотности тока, скорости и направления протока раствора в электрод относи-



Рис. 5. Распределение поляризации по толщине электрода при исходных концентрациях ионов меди в растворе (моль/л): 10^{-2} (1, 2); 10^{-3} (3); 10^{-4} (4), толщина электрода 2 см. Кривая 1 получена расчетным методом.



Рис. 6. Распределение меди по толщине катода из УВМ при электролизе из раствора сернокислой меди. Габаритная плотность тока 1.5 А/см².

тельно вектора тока), при различном соотношения электропроводностей твердой и жидкой фаз ПТЭ, толщины электрода, а также с изменяющейся по толщине электрода (в исходном состоянии) электропроводности. Рассмотрены также случаи, когда осаждается один или два металла, исходное сопротивление электрода в начальной фазе электролиза постоянно по толщине электрода, а также изменяется дискретно или непрерывно [1]. При этом для электродов с переменной по толщине электрода электропроводностью вероятность образования АЗ больше, чем для электродов с постоянной исходной электропроводностью.

Образование анодных зон может играть отрицательно значение при решении практических задач. Например, при осаждении металлов как с целью их



Рис. 7. Влияние габаритной плотности тока на поляризацию катода из УВМ. *1* – тыльная сторона; *2* – расстояние от токоподвода 0.7 см; *3* – расстояние от токоподвода 1.4 см; *4* – фронтальная сторона.

извлечения, так нанесения на УВМ с целью получения композитов образование АЗ характеризует ограничения на параметры процесса и состав обрабатываемого раствора, концентрацию электроактивных компонентов.

Остановимся несколько подробней на результатах исследований и возможных причинах возникновения и исчезновения анодных зон на катодно-поляризованном ПТЭ, в частности, в процессах осаждения металлов на УВЭ.

Скорость и вероятность протекания того или иного процесса по толщине УВЭ имеет распределенный характер по толщине и будет определяться профилем потенциала и зависящем от него профилем поляризации индивидуальных электрохимических реакций. Профиль потенциала определяется омическими свойствами системы, т.е. сопротивлением материала электрода, раствора и сопротивлением электрохимической реакции, проявляющемся в поляризации и реализующимся на границе твердая—жидкая фаза ПТЭ.

Распределение электрохимического процесса по толщине электрода происходит в соответствие с соотношением перечисленных сопротивлений. Очевидно, что соотношение этих сопротивлений в процессе электролиза будет меняться по следующим причинам. Во-первых, за счет поляризационного сопротивлении, которое зависит от локальной плотности тока и будет разным на различных участках электрода (в соответствие с распределением профиля поляризации). Во-вторых, за счет изменения сопротивления твердой фазы электрода в результате осаждения металла или сплава. В-третьих, за счет изменения сопротивления раствора в результате возможного газовыделения, например водорода. А также в результате зарастания порового пространства металлом эффективное сопротивления раствора будет меняться. Следует также учитывать возможность изменения сопротивления УВМ при катодной и анодной поляризации в процессах, не сопровождающихся выделением металла [2], а также возможность образования кротко замкнутых электрохимических систем (КЭС) в процессе осаждения металла на УВМ [1, 2].

Очевидно, что все эти явления обусловлены перераспределением параметров, характеризующих электрохимический процесс (потенциала, поляризации, локальных плотностей токов и концентрации электроактивных компонентов) по толщине электрода. Ясно также, что эти изменения носят локальный характер. Например, как осаждение металла, так и выделение газообразного водорода и изменение сопротивления углеграфитовой основы электрода, в процессах не сопровождающихся выделением металла, в первую очередь реализуется на краях электрода [1]. Не вызывает сомнения также факт, что изменение абсолютных значений рассмотренных сопротивлений и их соотношений зависит от исходных параметров системы электрод-раствор, природы электрохимических реакций, условий электролиза.

Большой объем экспериментальных и расчетных данных показал, что вероятность образования анодных зон на катодах из УВМ возрастает с ростом толщины электрода, габаритной плотности тока, увеличением концентрации электроактивных компонентов, уменьшением электропроводности материала электрода и раствора, уменьшением поляризуемости электрохимической реакции, увеличением тока обмена парциальных реакций. В реальных системах, например, при осаждении металлов на катоды из УВМ образование анодных зон наблюдается как при малых, так и больших токовых нагрузках, высоких скоростях протока раствора, а также при высокой концентрации ионов металла и низкой электропроводности раствора и материала электрода.

На распределение процесса по толщине электрода будет влиять вольт-амперная характеристика электрохимической реакции. Различные участки трехмерного электрода будут отвечать различных участкам поляризационной кривой (в общем случае). Для реальных процессов наиболее вероятно следующая картина: на краях электрода электрохимический процесс выделения металла реализуется на предельном диффузионном токе и (или) сопровождается выделением водорода, в то время как в средней части электрода значения потенциала соответствуют начальному участку вольтамперной кривой. При этом сопротивление различных участков системы электрод-раствор будет различным. Все это подтверждено расчетами и экспериментальными данными для систем, содержащих два-четыре электроактивных компонента, например, медь-водород, медь-водород-кислород, серебро-водород, золото-серебро-водородкислород. [1, 2].

Важным, с позиций рассматриваемого вопроса – образования анодных зон на катодно-поляризованном электроде, является вероятность изменения электропроводности участков электрода и свойств УВМ, на которых не выделился металл, до его осаждения [2]. При анодном растворении металла с УВЭ, а также за счет работы КЭС возможно изменение электропроводности УВМ по его толщине, причем в разной степени. Все это может привести к перераспределению поляризации по толщине электрода в ходе осаждения металла, а. следовательно, исходя из приведенных ранее рассуждений, к возникновению анодных зон. Результаты экспериментальных исследований показали, что предварительная катодная или анодная поляризация УВМ в индифферентном электролите, приводящая к образованию профиля электропроводности по толщине электрода, существенно влияет на распределение потенциала, следовательно и металла, по толщине электрода. При этом возможно образование анодной зоны [1].

Применение методов математического моделирования позволило выявить ряд интересных явлений на связанных с АЗ катодно- поляризованных УВЭ, которые были подтверждены экспериментально. Показано, что АЗ могут как возникать, так и исчезать в процессе осаждения металлов. Совместное осаждение двух металлов может привести к тому, что один из металлов (обычно более электроотрицательный) перестает осаждаться на отдельных участках электрода, в то время как более электроположительный — осаждается по всей толщине электрода. Это связано с изменением соотношения электропроводностей раствора и электрода от исходных значений, а также наличия поляризационного сопротивления.

Возможность образования катодных зон при анодной поляризации УВЭ установлена при анодной лабилизации сульфатных комплексов иридия из сернокислых растворов [1].

Анализ результатов исследования причин и условий возникновения A3 на трехмерном катодно-поляризованном электроде из УВМ, а также результаты технологических исследований и практического использования этих электродов в различных технологических процесса позволяют определить следующие условия (ситуации), при которых могут возникать A3:

1. Высокие значения силы тока, проходящего через электрод, для разных ситуаций, определяющих исходное состояние системы электрод—раствор: удельные электропроводности твердой и жидкой фаз ПТЭ ($\kappa_{\rm T} = \kappa_G$), удельная электропроводность твердой фазы ПТЭ больше (меньше) удельной электропроводности жидкой фазы ПТЭ

 $(\kappa_T \langle \rangle \kappa_G), \kappa_T$ и κ_G изменяющиеся по толщине электрода.

2. Изменение κ_T и κ_G в процессе электролиза за счет: а) электроосаждения металла или сплава металлов, б) за счет газонаполнения объема электрода, в) за счет поляризационного сопротивления электродных реакций.

3. Изменение сопротивления материала углеродного электрода в процессе электролиза за счет: а) образования или восстановления оксидных соединений на поверхности волокон УВМ, б) образования соединений с графитом в том числе межслоевых.

4. Изменение природы электродного материала за счет: а) осаждения металла или сплава металлов, б) электродной поляризации без выделения металла В результате процессов, связанных с п. 3. а) и б) возможно изменение кинетических параметров электродных реакций: токов обмена, стационарных потенциалов, перенапряжения выделения водорода, кислорода металла на УВМ и металле.

5. Образование короткозамкнутой электрохимической системы металл-раствор электролита – УВМ.

6. Ведение процесса электролиза на УВЭ с исходной переменной по толщине электрода электропроводностью.

7. Ведение процесса электролиза в условиях реверса протока раствора сквозь объем электрода.

8. Ведение процесса электролиза при нестационарном токовом режиме.

Возникновение анодных зон также будет определяться взаимным расположением векторов тока и скорости протока раствора сквозь объем проточного трехмерного электрода и месторасположением токоподвода к УВЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты теоретических, экспериментальных и технологических исследований показали, что анодные зоны на катодно-поляризованных ПТЭ могут образовываться и исчезать в процессе электролиза при наличии в растворе минимум двух электроактивных компонентов. Это связано с изменением равномерности распределения электрохимических процессов по толщине ПТЭ в результате изменения соотношения электропроводностей твердой и жидкой фаз ПТЭ и сопротивления электрохимической реакции: чем равномернее распределены процессы, тем меньше вероятность образования АЗ в объеме проточного объемно пористого электрода. Проведенные исследования позволили сформулировать основные условия, обуславливающие образование анодных зон в объеме проточного трехмерного электрода в процессе электролиза из растворов, содержащих два и более электроактивных компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. Окислительно-восстановительные процессы на проточных трехмерных электродах. Математическое моделирование. Теория. Эксперимент. Пенза, ПГУАС, 2020.
- 2. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. Углеродные волокнистые электроды: свойства, модификация, процессы и электролизеры. Математическое моделирование и оптимизация. Пенза: ПГУАС, 2021.
- Даниель-Бек В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов // Журн. физической химии. 1948. Т. 22. С. 697.
- Даниель-Бек В.С. Влияние сопротивления твердой фазы на распределение потенциала и тока в электроде // Электрохимия. 1966. Т. 2. Вып. 6. С. 672.
- Шваб Н.А., Каздобин К.А. Распределение скорости восстановления меди по высоте псевдоожиженного электрода // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. С. 37.
- 6. *Wang Yung-Yun*, Tseng Chi-Hwi, Wan Chi-Chao, Mao Kao-Wen. An experimental study of packed bed elec-

trode with copper particles $/\!/$ J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 347.

- Wang Yund-Yun, Lu Shu-Hua, Wan Chi-Chao, Mao Kao-Wen. Effect of paticle conductivity of a packet bed reactor on the electrowinning of copper // Hydromet. 1982, V. 8. P. 231.
- Поддубный Н.П., Маслий А.И. О невозможности образования анодных зон внутри пористого электрода с постоянными электропроводностями фаз // Сибирский химический журнал. 1991. Вып. 3. С. 108.
- 9. *Маслий А.И., Поддубный Н.П.* Об условиях возникновения анодных зон на катодно-поляризованном объемно-пористомпроточном электроде // Электрохимия. 1991. Т.27. № 6. С. 744.
- Varentsov V.K., Koshev A.N., Sukhov I.F. Mathematical Modeling and Experimental Studies of the Electrodeposition of Gold and Silver from Sulfuric Acid Thiourea Solutions on Flow-Through 3D Electrode Taking into Account its Nonstationary State. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. T. 52.
 № 4. С. 495–505. [Варенцов В.К., Кошев А.Н., Сухов И.Ф. Процессы совместного электроосаждения золота и серебра из сернокислых растворов на проточном электроде. // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 4. С. 391.]

УДК 542.67:628.16

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАГЕНТНОГО ФИЛЬТРОВАНИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРИ НЕРЕГУЛИРУЕМОЙ СКОРОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ

© 2022 г. В. Л. Поляков*

Институт гидромеханики НАНУ, Киев, Украина *e-mail: polyakov_igm@list.ru Поступила в редакцию 31.12.2021 г. После доработки 16.01.2022 г. Принята к публикации 15.02.2022 г.

Сформулированы три математические задачи осветления водных суспензий на скорых фильтрах с накопителем при нерегулируемой скорости фильтрования с учетом гидравлики отводящих коммуникаций. Фактически они составляют единый цикл, описывающий работу фильтра вплоть до исчерпания его защитного ресурса или снижения производительности до экономически обоснованного минимума. Полученные преимущественно аналитическими методами их решения благодаря своей строгости обеспечивают надежный прогноз изменения характеристик фильтрования (концентрации, скорость, уровень, напор) при разных способах подачи суспензии на фильтр и могут служить эталоном при оценке точности приближенных подходов к аналогичным задачам. На основе указанных решений разработан и проиллюстрирован на типичных примерах метод технологического моделирования реагентного фильтроцикла) и конструктивных (высота загрузки) параметров. Предложен прием упрощения исходной модели (динамическое осреднение), который позволяет получать близкие к точным решения подобных задач для более сложных условий фильтрования. Показано, что вследствие неудачного выбора фильтрующего материала и размеров загрузки возможно существенное снижение эффективности работы фильтра.

Ключевые слова: фильтрование, водная суспензия, массообмен, скорый фильтр, скорость, метод расчета, динамическое осреднение

DOI: 10.31857/S0040357122030101

введение

Эффективность работы водоочистных высокоскоростных фильтров в первую очередь определяется качеством фильтрата и их производительностью [1-3]. При этом ключевую роль играет гидродинамический фактор и особенно скорость движения водной суспензии в слое фильтрующего материала (загрузке), а также в транспортной системе фильтровального сооружения, обеспечивающей его устойчивое функционирование. Скоростная характеристика однозначно связана с производительностью фильтра, но вместе с тем активно влияет на обменные процессы в загрузке, гидравлическое сопротивление ее и отводящих, подводящих коммуникаций. Сложным образом подвижность суспензии отражается на осаждении дисперсной примеси в пористом пространстве загрузки. Обычно с увеличением фильтрационного расхода сорбционная способность материала здесь улучшается, а значит, усиливается прилипание взвешенных (включая и коллоидных) частиц к элементам загрузки (зернам, волокнам и пр.). С другой стороны, таким образом,

сокращается динамическая грязеемкость [4, 5], которую следует отличать от истинной постоянной. Впрочем, иногда случается, что больший расход суспензии обусловливает ослабление иммобилизации примеси. Объяснение подобным разноречивым фактам удалось получить благодаря теоретическому анализу динамики отдельных подвижных частиц в пористой среде, то есть на микроуровне. В процессе их осаждения были выделены две характерные стадии [6, 7]. Выявлены прежде всего механизмы доставки взвешенных частиц к частицам-коллекторам (первая стадия), а затем особенности закрепления первых на поверхности вторых и его последствия (вторая стадия) [8–10]. В итоге связь коэффициента скорости прилипания взвеси α, который непосредственно контролирует удаление примеси из суспензии, со скоростью фильтрования V была сначала формализована для отдельных механизмов, а затем применительно к реальным случаям, когда в доставке частиц загрязнения принимают участие одновременно, но в разной степени три основных механизма [11-14]. Однако, практическое примене-

ние даже обобщенных теоретических формул крайне затруднительно ввиду многообразия условий фильтрования, в частности, полидисперсности примесей, разнородности элементов загрузки, нестабильности расходной характеристики и других причин. Поэтому в настоящее время при математическом моделировании осветления суспензий фильтрованием и тем более в инженерных расчетах, по-прежнему, предпочтение отдается макроподходу, который базируется на концепции сплошной среды. При этом обменные коэффициенты приходится конкретизировать исключительно экспериментальным путем, что увеличивает затраты на научное обоснование конструкции фильтра, технологии фильтрования, но зато серьезно повышается достоверность результатов моделирования и расчетов. Обработка на основе принятой математической модели многочисленных опытных данных по концентрациям взвеси и осадка внутри загрузки и на выходе из нее позволила установить ряд зависимостей $\alpha(V)$, имевших одночленную степенную форму [1, 15, 16]. При этом возможные значения показателя степени находятся в весьма узком диапазоне, изменяясь от малых отрицательных значений до 1. Последнее значение с одной стороны является предельно большим, поскольку ограничивает указанный диапазон сверху. С другой стороны подобный случай не является надуманным или одним из многих. В действительности он нашел и экспериментальное, и теоретическое подтверждение, а главное, широкое распространение в практике фильтрования. Так, в случае доминирования сил Ван-дер-Ваальса $\alpha \sim V^{0.875}$ [17]. При проведении в Киевском национальном университете строительства и архитектуры (КНУБА) в течение ряда лет на лабораторной установке скорого фильтра с накопителем комплексных исследований был установлен практически линейный характер связи между α и V [18].

Кроме того, ранее выдвинута и обоснована гипотеза о пропорциональности скорости осаждения примеси ее потоку, а не просто концентрации взвеси [19–21].

Экспериментально доказано, что взаимодействие между элементами загрузки и частицами суспензии существенно зависит от их размеров. Особо мелкие частицы (коллоиды) удаляются хуже. Поэтому для интенсификации осветления фильтрованием водной суспензии с относительно высоким содержанием коллоидных частиц широко применяются специальные реагенты (коагулянты, флоккулянты). Благодаря им, физико-химическая обстановка в жидкой фазе рабочего слоя дестабилизируется и указанные частицы активно слипаются, образуя намного более крупные, агрегированные частицы. Подобные частицы не только лучше поглощаются фильтрующим материалом, но вместе с тем при осаждении демонстрируют повышенную чувствительность к гидродинамическому фактору. Отмеченная их особенность также формально выражается в почти линейном характере зависимости ключевого массообменного коэффициента (α) от скорости V. В то же время влияние V на осаждение мелких частиц явно слабее.

Вместе с тем случай линейности $\alpha(V)$ представляет серьезный методологический интерес, так как для него удалось получить фактически строгие решения ряда задач отрывного фильтрования сложных нестационарных задач в частных производных с переменными коэффициентами, которые ввиду их зависимости от неизвестной величины V изначально являются неопрелеленными. Также нахождению точных решений способствовало принятие допущения о пропорциональности скорости отрыва прилипших частиц (осадка) фильтрационному расходу. Правомочность такого допущения также подтверждается результатами вышеупомянутых лабораторных исследований. Вообще взаимодействие частиц примеси с зернами-коллекторами носит физико-химический характер и механическое состояние первых обусловлено действием четырех сил, две из которых имеют гидродинамическую природу [22–24]. Линейная зависимость фильтрационной силы от скорости V, которая справедлива при ламинарном течении в скорых фильтрах, дает основание связывать коэффициент скорости отрыва осажденных частиц с ней аналогичным образом. Тогда в данной разработке применительно к реагентному отрывному фильтрованию водных суспензий (природных или предварительно очищенных сточных вод) оправдано для обоих массообменных коэффициентов принимать линейную форму зависимости от V, так что

$$\alpha = \alpha_V V, \quad \beta = \beta_V V, \tag{1}$$

где α , β — функциональные коэффициенты скоростей прилипания взвешенных частиц суспензии и отрыва прилипших частиц; α_V , β_V — аналогичные приведенные коэффициенты, которые в отличие от α , β не меняются со временем.

Следует подчеркнуть, что исследования именно отрывного фильтрования в настоящее время являются важнейшим и перспективным направлением в теории фильтрования и им посвящено множество работ, например [25–28]. Однако, аналитические методы здесь при переменной гидравлической нагрузке за исключением отмеченного случая оказываются малоэффективными.

Даже столь краткий обзор достижений при изучении экспериментальными и теоретическими методами значимости скорости фильтрования для осветлительного процесса позволяет заключить о необходимости тщательного учета гидродинамического фактора при решении практических вопросов фильтрования. И прежде всего актуальным остается вопрос о выборе скоростного режима.

Ранее главным образом использовался и поэтому всесторонне изучен режим фильтрования с постоянной скоростью [29-32]. Однако, усиление отрыва осадка по мере заиления загрузки, ненадежность регуляторов скорости, связь поглотительной способности фильтрующего материала со скоростью послужили основанием для реализации режимов с нерегулируемой скоростью. На практике они все чаще применяются на скорых фильтрах с фиксированным перепадом между входным и выходным напорами [33–35], а также при наличии накопителя над загрузкой (стакана фильтра) и подаче на них суспензии постоянным расходом (split filter flow) [36-39]. Ниже детально анализируется аналитическими методами вторая разновидность второго режима. Также заслуживает внимания комбинированный режим, при котором на протяжении одного рабочего периода (фильтроцикла) последовательно задействованы оба упомянутых режима [39, 40]. Сначала фильтрационный процесс сопровождается аккумуляцией суспензии в накопителе и ростом входного напора, а скорость V при этом стабилизируется. Затем уровень в накопителе устанавливается на высоте его кромки и указанная скорость быстро снижается.

Прогрессирующее заиление пористой загрузки обусловливает увеличение ее гидравлического сопротивления. При реализации первого скоростного режима рост потерь напора в ней служит индикатором работоспособности фильтра. При нерегулируемой скорости фильтрования стабильность указанных потерь, в конце концов, должна приводить к значительному снижению производительности фильтра. Ключом к установлению и потерь напора, и переменной скорости являются эмпирические зависимости между концентрацией осадка и градиентом напора или коэффициентом фильтрации (проницаемостью) [41-44]. Поскольку в первую очередь моделируется осаждение частиц суспензии, которые составляют малую часть осадка, то решающее значение для достоверного нахождения гидродинамических характеристик приобретает изучение закономерностей формирования и состава осадка. Экспериментальные исследования меняющегося со временем состава проведены в работах [18, 45-48].

Часто информация об экономических показателях работы фильтра в полном объеме отсутствует и тогда в качестве меры его эффективности приходится использовать время непрерывной работы (длительность фильтроцикла t_f). Величина t_f определяется путем технологического [49–51] или математического моделирования с привлечением системы ограничений на осветлительный и фильтрационный процессы [52, 53]. Наиболее жестким является требование к качеству фильтрата. При переменной скорости фильтрования также не допускается ее чрезмерное убывание. Если фильтр оборудован накопителем, то осветление суспензии нередко прекращается при подъеме уровня в нем до отметки кромки. Промежутки времени, в течение которых указанные требования выполняются, ограничены соответственно временем защитного действия загрузки t_p , временем допустимого снижения скорости $V t_V$, временем заполнения накопителя t_H . Ключевой технологический параметр t_f отождествляется с наименьшим из значений t_p, t_V, t_H [38, 54, 55].

При проектировании фильтра и заранее известных условиях фильтрования после его ввода в эксплуатацию имеется возможность заблаговременно интенсифицировать технологический процесс, подбирая при его моделировании рациональные конструктивные параметры. Основными среди них являются высота слоя загрузки L и размеры элементов загрузки, в частности эквивалентный диаметр зерна d_g. Устройство загрузки со строго определенным (оптимальным) размером зерен в действительности трудно осуществимо. В то же время вполне реально конструирование и эксплуатация загрузок с произвольной высотой L. Поэтому изучение разностороннего влияния *L* на технологический процесс и поиск его оптимальной величины имеют очевидный практический смысл. Некоторые оценки последствий изменения высоты L для характеристик фильтрования при его постоянной скорости экспериментальными и теоретическими методами сделаны, например в работах [37, 56-59].

Итак, целью данной статьи является проведение аналитическими методами анализа осветлительного действия скорых фильтров при линейной зависимости массообменных коэффициентов от скорости фильтрации (реагентное фильтрование) в отсутствии ее регулирования. В его основу положены фактически строгие решения трех математических задач фильтрования при переменном и постоянном уровне суспензии в накопителе над загрузкой. Разработанный при этом инженерный метод позволяет надежно прогнозировать развитие физико-химической обстановки в загрузке с учетом гидравлики транспортной системы фильтровального сооружения. Также он служит теоретической базой для технологического анализа. Как раз на технологических аспектах при разработке рационального алгоритма управления скорым фильтром, совершенствовании его конструкции и акцентируется в статье внимание.

ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Последовательно рассмотрены аналитическими методами три задачи осветления малоконцентрированной суспензии на скором фильтре с переменной (убывающей) скоростью фильтрования V (рис. 1). Они принципиально различаются характером подачи суспензии на фильтр, исходной загрязненностью его загрузки, ее первичным запасом в стакане. В принятых математических моделях отмеченные особенности находят отражение в уравнении баланса для необработанной суспензии. начальном условии для осадка, граничном условии на входе в загрузку (z = 0). Указанные задачи представляют самостоятельный интерес для эксплуатационных служб, но вместе с тем могут составлять единый цикл и привлекаться для теоретического анализа комплексных технологических процессов. описывая их отдельные стадии и в целом. Общим для них являются динамичность фильтрационного расхода и в случае отрывного фильтрования линейная связь между исходными массообменными коэффициентами α, β и скоростью V (1). Следует подчеркнуть, что строгость в математическом отношении представленных ниже аналитических решений не только гарантирует надежность прогнозов развития осветлительного процесса, выбора технологических и конструктивных параметров в надлежащих условиях, но и позволяет их использовать в качестве эталонных при оценке точности приближенных решений более общих задач фильтрования. В первую очередь приводятся уравнения и условия, которые являются общими для трех исходных математических моделей, включающих три взаимосвязанных блока.

Осветлительный блок описывает пространственно-временные изменения объемных концентраций загрязнения, состоящего из скоагулированной тонкодисперсной и грубодисперсной примесей, во взвешенном (*C*) и осажденном (*S*) состояниях в пределах слоя загрузки ($L \ge z \ge 0$). Содержит он, прежде всего, уравнения массопереноса и кинетики массообмена

$$V(t)\frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial S}{\partial t} = 0,$$
(2)

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha_V V(t) C - \beta_V V(t) S, \qquad (3)$$

а также условие постоянства входной концентрации взвеси

$$z = 0, \quad C = C_0,$$
 (4)

где L – высота загрузки, C_0 – исходная концентрация примеси в суспензии.

Фильтрационный блок образуют уравнения движения суспензии в слое загрузки (линейная

фильтрация), его гидравлического сопротивления и состояния осадка

$$V(t) = -k(S_S)\frac{\partial h}{\partial z},$$
(5)

$$k(S_{S}) = k_{0}f_{k}(S_{S}) = k_{0}\left[1 - \left(\frac{S_{S}}{n_{0}}\right)^{m_{1}}\right]^{m_{2}}, \qquad (6)$$

$$S_S(S) = \gamma(S)S. \tag{7}$$

Здесь k, k_0 — коэффициенты фильтрации заиленного и чистого фильтрующего материала; S_S объемная концентрация осадка; h — пьезометрический напор; n_0 — пористость чистой загрузки; m_1, m_2 — эмпирические коэффициенты (часто принимаются значения $m_1 = 1, m_2 = 3$); γ — отношение объемных концентраций осадка и твердых частиц в нем (в расчетной части статьи принимается его среднее значение γ_c).

Гидравлический блок характеризует динамику уровня суспензии в стакане фильтра, его начальное положение, а также потери механической энергии в отводящих коммуникациях

$$\omega \frac{dH}{dt} = Q_{\rm in} - \omega V(t); \qquad (8)$$

$$t = 0, \quad H = H^0;$$
 (9)

$$z = L, \ h = H_{\text{out}} + R\omega^2 V^2(t).$$
 (10)

Здесь H, H^0 – текущий и начальный уровни суспензии над загрузкой; ω – площадь поверхности загрузки; Q_{in} – расход подаваемой на фильтр суспензии; H_{out} – напор в коллекторе фильтрата, R – гидравлическое сопротивление отводящих коммуникаций.

Принятие линейной кинетики межфазного массообмена и математической модели (2)—(10) в качестве базовой оправдано, поскольку проведенные теоретические и экспериментальные [18] исследования ориентированы на технологические аспекты работы скорых фильтров с нерегулируемой скоростью. И естественно, что внимание в них акцентировалось на заключительной стадии фильтрования. Тогда появляется возможность учитывать в указанной модели и автокатализ (ripening), и ограниченность поглотительного ресурса путем соответствующей коррекции массообменных коэффициентов.

Серьезные с технологической точки зрения отличия в рассматриваемых условиях фильтрования, которые приводят к разным расчетным формализмам на его трех этапах, отражены в недостающих граничных и начальных условиях. Так, в первой задаче, отвечающей первому этапу, принимается, что изначально загрузка была чистой, а



Рис. 1. Схема фильтровальной установки с нерегулируемой скоростью фильтрования: 1 – подводящий трубопровод, 2 – накопитель (стакан), 3 – кромка накопителя, 4 – загрузка фильтра, 5 – сборный трубопровод, 6 – отводящий тру-бопровод, 7 – задвижка, 8 – коллектор фильтрата.

на входе в нее напор контролируется растущей высотой поверхностного слоя суспензии. Таким образом

$$t = 0, S = 0;$$
 (11)

$$z = 0, h = H(t).$$
 (12)

Во второй задаче полагается, что уровень суспензии в стакане фильтра стабильно поддерживается на максимальной отметке, а именно, высоте его кромки Н_e. При этом за время подъема уровня до указанной отметки загрузка успела заметно заилиться, так что

$$z = 0, \quad h = H_e = \text{const}; \tag{13}$$

а при отсчете времени с момента заполнения стакана

$$t = 0, S = S^{0}(z).$$
 (14)

Очевидно, что суспензия ввиду постоянства H_e фактически будет поступать на фильтр с убывающим расходом $Q_{in}(t)$, который формально находится из (8) при dH/dt = 0.

Наконец, третья задача характеризует осветление новым фильтром порции суспензии объемом ωH^0 (или ωH_e), первоначально находившейся в стакане. Поэтому базовая система уравнений и условий (2)-(10) дополняется неоднородным начальным условием (14) и граничным условием (12).

478

Однако, ввиду отсутствия подачи суспензии в фильтр ($Q_{in} = 0$) здесь в отличие от первой задачи уровень суспензии над загрузкой постепенно срабатывается и удается построить строгое решение.

Для обобщения результатов теоретических исследований вводятся следующие безразмерные переменные и параметры: $\overline{C} = C/C_0$, $\overline{S} =$ $= S/(n_0C_0)$, $\overline{z} = z/L$, $\overline{t} = k_0t/(n_0L)$, $\overline{V} = V/k_0$, $\overline{h} = (h - H_{out})/L$, $\overline{H} = (H - H_{out})/L$, $\overline{\alpha}_V = L\alpha_V$, $\overline{\beta}_V = n_0 L\beta_V$, $\overline{k} = k/k_0$, $\overline{\gamma} = \gamma C_0$, $\overline{R} = \omega^2 k_0^2 R/L$, $\overline{Q}_{in} = Q_{in}/(\omega k_0)$.

Итак, базовая система после введения новой независимой переменой $\tau = \int_{0}^{\overline{t}} \overline{V}(\xi) d\xi$ и замены размерных величин безразмерными аналогами преобразуется к такому виду

$$\frac{\partial \overline{C}}{\partial \overline{z}} + \frac{\partial \overline{S}}{\partial \tau} = 0; \tag{15}$$

$$\frac{\partial \overline{S}}{\partial \tau} = \overline{\alpha}_V \overline{C} - \overline{\beta}_V \overline{S}; \qquad (16)$$

$$\overline{z} = 0, \ \overline{C} = 1;$$
 (17)

$$\overline{V}(\overline{t}) = -\overline{k}(\overline{S})\frac{\partial h}{\partial \overline{z}};$$
(18)

$$\bar{k}\left(\bar{S}\right) = \left[1 - \left(\bar{\gamma}\bar{S}\right)^{m_1}\right]^{m_2}; \tag{19}$$

$$\overline{z} = 1, \quad \overline{h} = \overline{R}\overline{V}^2(\overline{t});$$
 (20)

$$\frac{d\bar{H}}{d\bar{t}} = n_0 \left[\bar{Q}_{\rm in} - \bar{V}(\bar{t}) \right]; \tag{21}$$

$$\overline{t} = 0, \quad \overline{H} = \overline{H}^0; (или) \overline{H} = \overline{H}_e.$$
 (22)

К системе (15)–(22) присоединяются условия (11)–(14) также в безразмерной форме

$$\overline{t} = 0, \quad \overline{S} = 0; \tag{23}$$

$$\overline{z} = 0, \ \overline{h} = \overline{H}(\overline{t});$$
 (24)

$$\overline{z} = 0, \ \overline{h} = \overline{H}_e;$$
 (25)

$$\overline{t} = 0, \quad \overline{S} = \overline{S}^0(\overline{z}). \tag{26}$$

Решение осветлительного блока первой задачи выражается известными зависимостями [60]

$$\overline{S}\left(\overline{z},\tau\right) = \overline{\alpha}_{\nu} e^{-\overline{\alpha}_{\nu}\overline{z}} \int_{0}^{\tau} e^{-\overline{\beta}_{\nu}\varsigma} I_{0}\left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{\nu}\overline{\beta}_{\nu}\overline{z}\varsigma}\right) d\varsigma, \qquad (27)$$

$$\overline{C}(\overline{z},\tau) = e^{-\overline{\alpha}_{\nu}\overline{z}} \times$$
⁽²⁸⁾

$$\times \left[e^{-\overline{\beta}_{V}\tau} I_{0} \left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}} \overline{\beta}_{V} \overline{z} \tau \right) + \overline{\beta}_{V} \int_{0}^{\tau} e^{-\overline{\beta}_{V}\varsigma} I_{0} \left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}} \overline{\beta}_{V} \overline{z} \varsigma \right) d\varsigma \right].$$

г

В результате решения фильтрационного блока первой задачи получено квадратное уравнение относительно скорости \overline{V} , которая формально зависит от \overline{t} и τ

$$\overline{R}\overline{V}^{2} + \Psi(\tau)V = \overline{H}(\overline{t},\tau), \qquad (29)$$

где
$$\Psi(\tau) = \int_{0}^{1} \frac{d\overline{z}}{\overline{k}\left(\overline{S}\left(\overline{z},\tau\right)\right)}$$
. Отсюда следует, что
 $\overline{V}\left(\overline{t},\tau\right) = \frac{1}{2\overline{R}} \left\{ \sqrt{\Psi^{2}(\tau) + 4\overline{R}\overline{H}\left(\overline{t},\tau\right)} - \Psi(\tau) \right\}.$ (30)

Интегрирование уравнения (20) при втором условии (21) дает

$$\overline{H}(\overline{t},\tau) = \overline{H}^0 + n_0 \left(\overline{Q}_{\rm in}\overline{t} - \tau\right). \tag{31}$$

Из (30) с учетом (31) следует задача Коши относительно функции $\tau(t)$

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{1}{2\overline{R}} \times$$

$$\times \left\{ \sqrt{\Psi^{2}(\tau) + 4\overline{R} \left[\overline{H}^{0} + n_{0} \left(\overline{Q}_{in} \overline{t} - \tau \right) \right]} - \Psi(\tau) \right\};$$

$$\overline{t} = 0, \quad \tau = 0.$$

$$(33)$$

Численно решить задачу (32), (33) с любыми точностью и дискретом не составляет труда, если привлечь стандартные пакеты программ математического анализа, например, Mathcad, Matlab и пр. Точное решение задачи (32), (33) удалось получить только в частном случае ничтожно малого сопротивления отводящих коммуникаций ($\overline{R} \approx 0$). Здесь оно не приводится ввиду большого объема статьи. После установления однозначной зависимости между τ и \overline{t} легко увязываются с реальным временем изменения \overline{S} по (27), \overline{C} по (28), \overline{V} по (30) и \overline{H} по (31).

Формально третья задача может рассматриваться как частный случай первой. Тогда ввиду $Q_{in} = 0$ будет

$$\overline{H}(\overline{t},\tau) = \overline{H}^0 - n_0 \tau \tag{34}$$

и можно не прибегать к численному решению задачи (32), (33). Действительно связь между τ и \overline{t} принимает форму обратной интегральной функции

$$\overline{t}(\tau) = 2\overline{R} \int_{0}^{\tau} \frac{d\zeta}{\sqrt{\Psi^{2}(\zeta) + 4\overline{R}\left(\overline{H}^{0} - n_{0}\tau\right)} - \Psi(\zeta)}.$$
 (35)

Искомые же характеристики $(\overline{S}, \overline{C}, \overline{V}, \overline{H})$ также определяются соответственно по формулам (27), (28), (30), (34). При этом концентрация \overline{S} во входном сечении загрузки будет

$$\overline{S}_{0}(\tau) = \overline{S}(0,\tau) = \frac{\overline{\alpha}_{V}}{\overline{\beta}_{V}} \left(1 - e^{-\overline{\beta}_{V}\tau}\right) + \overline{S}^{0}(0)e^{-\overline{\beta}_{V}\tau}.$$
 (36)

При достижении уровнем суспензии в стакане его кромки ($\overline{z} = \overline{H}_e$) на практике фильтрование обычно прекращается и начинается промывка фильтра. Однако, нередко он к этому моменту не исчерпывает свой осветлительный ресурс и может еще некоторое время продуктивно работать. Теоретически обосновать продление фильтроцикла позволяет решение второй задачи. В такой ситуации, во-первых, необходимо учесть степень загрязненности загрузки к моменту наполнения стакана (в дальнейших расчетах t = 0) согласно условию (26), во-вторых, уравнение (20) вырождается и теперь лишь отражает факт синхронного изменения со временем Q_{in} и V.

Итак, из решения соответствующего осветлительного блока, включающего условие (26), найдены следующие выражения для обеих концентраций [61]

$$\overline{S}(\overline{z},\tau) = \overline{S}^{0}(\overline{z})e^{-\overline{\beta}_{V}\tau} + + \overline{\alpha}_{V}e^{-\overline{\alpha}_{V}\overline{z}}\int_{0}^{\tau}e^{-\overline{\beta}_{V}\varsigma}I_{0}\left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}\overline{z}}\varsigma\right)d\varsigma + + \overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}e^{-\overline{\beta}_{V}\tau}\int_{0}^{\overline{\zeta}}\overline{S}^{0}(\eta)e^{-\overline{\alpha}_{V}(\overline{z}-\eta)} \times$$
(37)

$$\times \int_{0}^{\tau} I_{0} \left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}} \left(\overline{z}-\eta\right) \varsigma \right) d\varsigma d\eta,$$

$$\overline{C} \left(\overline{z},\tau\right) = e^{-\overline{\alpha}_{V}\overline{z}} \left[e^{-\overline{\beta}_{V}\tau} I_{0} \left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}\overline{z}}\tau \right) + \overline{\beta}_{V} \int_{0}^{\tau} e^{-\overline{\beta}_{V}\varsigma} I_{0} \left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}\overline{z}}\varsigma \right) d\varsigma \right] + \overline{\beta}_{V} e^{-\overline{\beta}_{V}\tau} \times$$

$$\times \int_{0}^{\overline{\zeta}} \overline{S}^{0} \left(\eta\right) e^{-\overline{\alpha}_{V}(\overline{z}-\eta)} I_{0} \left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}\tau(\overline{z}-\eta)} \right) d\eta.$$

$$(38)$$

Точное аналитическое решение фильтрационного блока представляется в параметрической форме

$$\overline{h}(\overline{z},\tau) = \overline{H}_e - \overline{V}(\tau) \int_0^{\overline{z}} \frac{d\eta}{\overline{k}(\overline{S}(\eta,\tau))},$$
(39)

где

$$\overline{V}(\tau) = \frac{1}{2\overline{R}} \left\{ \sqrt{\Psi^2(\tau) + 4\overline{R}\overline{H}_e} - \Psi(\tau) \right\}.$$
 (40)

При этом время \overline{t} связано с τ следующим образом

$$\overline{t}(\tau) = 2\overline{R} \int_{0}^{\tau} \frac{d\zeta}{\sqrt{\Psi^{2}(\zeta) + 4\overline{R}\overline{H}_{e}} - \Psi(\zeta)}.$$
(41)

В случае гидравлически совершенных отводящих коммуникаций

$$\overline{t}(\tau) = \frac{1}{\overline{H}_e} \int_0^{\tau} \int_0^1 \frac{d\overline{z}d\zeta}{\overline{k}\left(\overline{S}\left(\overline{z},\zeta\right)\right)}.$$
(42)

Представленные выше расчетные зависимости и уравнения в основном являются строгими. и таким образом обеспечивают высокую достоверность результатов моделирования осветления суспензии на скорых фильтрах с переменной скоростью при адекватности исходной математической модели и ее информационного обеспечения фактическим условиям фильтрования. Однако, практическое применение (27), (28), (30), (31) для условий первой задачи фильтрования и R > 0 затрудняется ввиду неэффективности аналитических методов при установлении здесь связи между \overline{t} и τ . Поэтому приходится прибегать за исключением частного случая R = 0 к численному решению обыкновенного нелинейного уравнения первого порядка с интегральными коэффициентами (32) при однородном условии (33)

Для более общих условий фильтрования, например, при нелинейной связи между α , β и *V* (безреагентное фильтрование суспензии с тонкодисперсной примесью), аналитические решения соответствующих математических задач фильтрования реально получать только приближенными методами. И здесь действенным может оказаться динамическое осреднение скорости *V* в пределах расчетного периода (от 0 до *T*). По существу, вводится новый параметр следующим образом

$$V_{c} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} V(t) dt.$$
 (43)

При этом длительность периода T может быть любой и поэтому параметр V_c является фактически функциональным, но в операциях дифференцирования и интегрирования считается постоянным. Ниже приводятся зависимости и уравнение, вытекающие из аналитического решения первой задачи с использованием указанного приема. В итоге получено

$$F\left(\overline{t},\overline{V_{c}}\right) = 2\overline{R}\overline{V_{c}}\overline{t} - \int_{0}^{\overline{t}} \left\{ \sqrt{\left[\int_{0}^{1} \frac{d\overline{z}}{\overline{k}\left(\overline{S}\left(\overline{z},\xi;\overline{V_{c}}\right)\right)}\right]^{2}} + 4\overline{R}\left[\overline{H}^{0} + \left(\overline{Q}_{in} - \overline{V_{c}}\right)n_{0}\overline{t}\right] - \int_{0}^{1} \frac{d\overline{z}}{\overline{k}\left(\overline{S}\left(\overline{z},\xi;\overline{V_{c}}\right)\right)} \right\} d\xi = 0, \quad (44)$$

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАГЕНТНОГО ФИЛЬТРОВАНИЯ

$$\overline{S}\left(\overline{z},\overline{t};\overline{V}_{c}\right) = \overline{\alpha}_{V}\overline{V}_{c}e^{-\overline{\alpha}_{V}\overline{z}}\int_{0}^{\overline{t}}e^{-\overline{\beta}_{V}\overline{V}_{c}\varsigma}I_{0}\left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}\overline{V}_{c}}\overline{z}\varsigma\right)d\varsigma,\tag{45}$$

$$\overline{V}(\overline{t},\overline{V}_{c}) = \frac{1}{2\overline{R}} \left\{ \sqrt{\left[\int_{0}^{1} \frac{d\overline{z}}{\overline{k}\left(\overline{S}\left(\overline{z},\overline{t};\overline{V}_{c}\right)\right)}\right]^{2} + 4\overline{R}\left[\overline{H}^{0} + \left(\overline{Q}_{in} - \overline{V}_{c}\right)n_{0}\overline{t}\right]} - \int_{0}^{1} \frac{d\overline{z}}{\overline{k}\left(\overline{S}\left(\overline{z},\overline{t};\overline{V}_{c}\right)\right)}\right\}},\tag{46}$$

$$\overline{H}\left(\overline{t};\overline{V}_{c}\right) = \overline{H}^{0} + \left(\overline{Q}_{in} - \overline{V}_{c}\right)n_{0}\overline{t}, \qquad (47)$$

$$\overline{C}_{e}(\overline{t},\overline{V}_{c}) = e^{-\overline{\alpha}_{V}} \left[e^{-\overline{\beta}_{V}\overline{V}_{c}\overline{t}} I_{0}\left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}}\overline{V}_{c}\overline{t}\right) + \overline{\beta}_{V}\overline{V}_{c}\int_{0}^{\overline{t}} e^{-\overline{\beta}_{V}\overline{V}_{c}\xi} I_{0}\left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}}\overline{V}_{c}\xi\right) d\xi \right],$$
(48)

где \overline{C}_e означает относительную объемную концентрацию взвешенного вещества, проскочившего через слой загрузки, или, другими словами, в фильтрате. Здесь следует отметить, что при моделировании подъема уровня суспензии в стакане целесообразно выделять и детально изучать две характерные стадии. В течение короткой первой уровень быстро поднимается до отметки, при которой скорость V практически уравнивается с Q_{in}/ω . Соответствующую высоту $\overline{H} = 1 + \overline{R}$ оправдано рассматривать как начальное значение \overline{H}^0 при теоретическом анализе последующих медленных заиления загрузки и роста высоты поверхностного слоя суспензии (вторая стадия).

Показательным при нерегулируемом и интенсивном фильтрационном процессе в водоочистных фильтрах является теоретический анализ скорости фильтрования. Ее изменения со временем обусловлены двумя разнонаправленными факторами. С одной стороны, накапливаемая над загрузкой фильтра суспензия способствует росту напора на ее входе и тем самым указанный процесс интенсифицируется. С другой стороны, прогрессирующее заиление фильтрующего материала ведет к постепенному ухудшению его водно-физических свойств, а значит к снижению производительности фильтра. Влияние отмеченных факторов существенно отличается как по степени, так и во времени. Поэтому представляет интерес изучение значимости каждого фактора отдельно. Сравнительно легко провести подобное исследование в отношении первого фактора. Пусть на фильтр постоянно подается чистая вода расходом Q_{in} . С учетом сопротивления отводящих коммуникаций скорость фильтрации составит

$$V(t) = \frac{L}{2k_0\omega^2 R} \left\{ \sqrt{1 + 4R\frac{\omega^2 k_0^2}{L^2} [H(t) - H_{\text{out}}]} - 1 \right\}$$

или в безразмерной форме

$$\overline{V}(\overline{t}) = \frac{1}{2\overline{R}} \left[\sqrt{1 + 4\overline{R}\overline{H}(\overline{t})} - 1 \right].$$
(49)

Тогда уравнение относительно искомого уровня \overline{H} принимает следующий вид

$$\frac{d\overline{H}}{d\overline{t}} = \frac{n_0}{2\overline{R}} \Big[2\overline{R}\overline{Q}_{\rm in} + 1 - \sqrt{1 + 4\overline{R}\overline{H}(\overline{t})} \Big].$$
(50)

Решение уравнения (50) при начальном условии

$$\overline{t} = 0, \quad \overline{H} = \overline{H}^0 \tag{51}$$

выражается такой обратной функцией

$$\overline{t} = \frac{2\overline{R}}{n_0} \int_{\overline{H}^0}^{\overline{H}} \frac{d\zeta}{2\overline{R}\overline{Q}_{\rm in} + 1 - \sqrt{1 + 4\overline{R}\zeta}} = \frac{1}{2n_0} \left[2\sqrt{1 + 4\overline{R}\overline{H}^0} - 2\sqrt{1 + 4\overline{R}\overline{H}} + \left(2\overline{R}\overline{Q}_{\rm in} + 1\right) \ln \frac{\left(\sqrt{1 + 4\overline{R}\overline{H}} + 2\overline{R}\overline{Q}_{\rm in} + 1\right)\left(\sqrt{1 + 4\overline{R}\overline{H}^0} - 2\overline{R}\overline{Q}_{\rm in} - 1\right)\left(\overline{H}^0 - \overline{R}\overline{Q}_{\rm in}^2 - \overline{Q}_{\rm in}\right)}{\left(\sqrt{1 + 4\overline{R}\overline{H}^0} - 2\overline{R}\overline{Q}_{\rm in} - 1\right)\left(\sqrt{1 + 4\overline{R}\overline{H}^0} + 2\overline{R}\overline{Q}_{\rm in} + 1\right)\left(\overline{H} - \overline{R}\overline{Q}_{\rm in}^2 - \overline{Q}_{\rm in}\right)}\right].$$
(52)

По мере увеличения \overline{H} скорость \overline{V} неограниченно долго стремится к своему предельному значению \overline{Q}_{in} . Ему отвечает стационарное значение \overline{H}_{∞} , которое, как следует из (52), равно

$$\overline{H}_{\infty} = \overline{R}\overline{Q}_{\rm in}^2 + \overline{Q}_{\rm in}.$$

Очевидно, что в случае гидравлически совершенных коммуникаций фильтра

$$\overline{H}_{\infty} = \overline{Q}_{\rm in}.$$

Поведение функции $\overline{H}(\overline{t})$ применительно к идеализированным условиям фильтрования чистой воды или к начальному этапу разделения

суспензии иллюстрируется результатами ее расчетов на трех примерах с различными комбинациями значений параметров \overline{Q}_{in} (0.5, 1) и \overline{R} (0, 1). Соответствующие кривые определялись в диапазоне $0 \le \overline{t} \le 10$ на основе (52) и представлены на рис. 2. Следует отметить, что искомая величина в конце расчетного периода приближается к своему стационарному значению, отличаясь от него всего на 2.76% в первом примере ($\overline{Q}_{in} = \overline{R} = 1$), на 2.67% во втором ($\overline{Q}_{in} = 0.5, \overline{R} = 1$) и практически совпадает с ним в третьем примере ($\overline{Q}_{in} = 1, \overline{R} = 0$). Увеличение \overline{R} ведет к более резкому подъему уровня жидкости со временем (кривые 3, 4). В целом из рисунка очевидна выраженная неравномерность формирования поверхностного слоя жидкости, причем слабее она проявляется при минимальных потерях напора в отводящих коммуникациях (пример 3, кривая 5). В дальнейшем уровень суспензии в стакане фильтра будет расти все более замедляясь, поскольку характерное время осветлительного процесса намного превосходит аналогичное время заполнения его емкости. При этом отметка \overline{H} в принципе может, в конце концов, значительно превысить характерное для установившихся условий значение \overline{H}_{∞} . Однако, установление динамики уровенного режима в течение длительного времени требует уже привлечения намного более сложного инструментария, который отражает специфику и последствия прогрессирующего осаждения взвешенного вещества в порах загрузки и описан в теоретической части данной работы. Полученный с его помощью массив данных вычислений и выявленные при этом закономерности обсуждаются в заключительной, расчетной части работы. Кривые 1, 2 будут прокомментированы ниже при оценивании влияния высоты *L* на осветлительный эффект.

ПРОГНОЗ ИЗМЕНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФИЛЬТРОВАНИЯ В КОНКРЕТНЫХ УСЛОВИЯХ

Большие возможности предложенной выше совокупности обобщенных расчетных формализмов, которые в комплексе можно трактовать и как инженерный метод расчета реагентного фильтрования водных суспензий на скорых фильтрах с накопителем при нерегулируемой скорости, демонстрируют результаты разностороннего количественного анализа совместно протекающих осветлительного, фильтрационного и гидродинамического процессов. Предметом такого анализа, который проведен на множестве примеров с характерными исходными данными, стал, прежде всего, прогноз поведения важнейших относительных характеристик фильтрования, а именно, объемной концентрации взвеси на выходе из



Рис. 2. Подъем относительного уровня воды в стакане фильтра над незаиляемой загрузкой: $I-4 - \overline{Q}_{in} = 1$; $5 - \overline{Q}_{in} = 0.5$; I-3, $5 - \overline{R} = 1$; $4 - \overline{R} = 0$; $3-5 - \overline{L} = L/L_0 = 1$; $I - \overline{L} = 2$ ($W \sim L$); $2 - \overline{L} = 2$ (W = const) (L_0 – масштаб высоты).

фильтра \bar{C}_e , глубины слоя суспензии на поверхности загрузки \bar{H} , скорости фильтрования \bar{V} , (удельного) объема осветленной суспензии τ .

При подборе исходной информации ориентиром служили данные уже упоминавшихся лабораторных исследований безреагентного и реагентного фильтрования с переменной скоростью [18]. Ввиду большого количества параметров, задействованных в принятых математических моделях. и большого объема статьи только часть из них непрерывно или дискретно варьировались. Значения же других параметров фиксировались. Тем самым удалось углубить понимание особенностей функционирования скорых фильтров с накопителями суспензии, получивших в последнее время широкое распространение в Украине и за рубежом. Так, была выявлена важная роль сорбционной составляющей в массообмене между твердой и жидкой фазами, физико-химического взаимодействия между ними в кольматаже загрузки фильтра, гидравлики основных и вспомогательных конструктивных элементов в общей гидродинамике фильтровальной установки.

В первой серии тестовых примеров прогнозировались изменения вышеупомянутых характеристик со временем в течении минимум 1000 условных единиц (примерно соответствует 80 ч) при заданных $\bar{\beta}_{V} = 0.01$, $\bar{\gamma}_{c} = 0.0005$, $n_{0} = 0.47$, $\bar{H}^{0} = 0$, $\bar{R} = 1$ (только в одном примере принято $\bar{R} = 0$). При этом менялись $\bar{\alpha}_{V}$ (5, 7, 9) и \bar{Q}_{in} (0.2, 1). Здесь значение $\bar{\alpha}_{V} = 5$ означает, что фильтрующий материал является умеренно сорбирую-



Рис. 3. Рост относительной объемной концентрации взвешенного вещества в фильтрате со временем $(Q_{in} = 0.2 \text{ и l})$: *1*, *3*, *5* – приближенный расчет; *2*, *4*, *6* – точный; *1*, *2* – $\overline{\alpha}_V$ = 5; *3*, *4* – $\overline{\alpha}_V$ = 7; *5*, *6* – $\overline{\alpha}_V$ = 9.

щим; $\bar{\alpha}_V = 7$ — хорошо сорбирующий материал; $\bar{\alpha}_V = 9$ — сильно сорбирующий. Подобранная же и неоднократно используемая пара значений \bar{Q}_{in} отвечает как низкой интенсивности подачи воды и реальным условиям малопродуктивного фильтрования на скорых фильтрах с замедленным подъемом уровня над загрузкой ($\bar{Q}_{in} = 0.2$), так и высокой интенсивности ($\bar{Q}_{in} = 1$) и экстремальным условиям, когда удается обрабатывать значительные объемы воды, но при этом уже изначально имеют место значительные потери напора в фильтре, а также существует серьезная опасность ускоренных заиления загрузки (верхнего участка при нисходящем фильтровании) и наполнения стакана фильтра.

Первостепенное значение для контроля работы фильтра имеет оперативная информация о качестве осветления суспензии, которую сравнительно просто получить теоретическим путем. Содержание взвешенного вещества в фильтрате определялось надежно по формуле (28) и с привлечением (32), (33), а также параллельно по приближенной формуле (48) с учетом (44). Необходимо подчеркнуть, что полученное выше аналитикочисленное решение (строгое при $\overline{R} = 0$) первой задачи в состоянии обеспечить любую точность вычислений искомых характеристик. Поэтому его можно считать эталонным и задействовать для оценок погрешностей вследствие применения при-

ближенных приемов и, в частности, динамического осреднения скорости фильтрования, благодаря которому и удалось вывести расчетные выражения (44)—(48).

Два семейства кривых роста \bar{C}_e , отвечающие $\overline{Q}_{in} = 0.2$ и 1, показаны соответственно на рис. 3 и 4. Расхождение между эталонными и приближенными кривыми оказалось настолько малым что на указанных рисунках они попарно слились, причем вплоть до момента полной выработки защитного ресурса загрузки, когда \overline{C}_e приближается к 1. Естественно, что увеличение $\overline{Q}_{\rm in}$ способствовало пропуску через фильтр большего количества суспензии и, как следствие, его ускоренному кольматажу. Действительно, концентрация примеси на выходе из фильтра сокращается на порядок при $\overline{\alpha}_V = 5$, 7, 9 и $\overline{Q}_{in} = 1$ через соответственно время 142.75, 267.5, 402.9, а при $\overline{Q}_{in} = 0.2$ снизится в первом случае на порядок примерно через 700 единиц. Следует заметить, что совершенствование коммуникаций фильтра и таким образом минимизация их гидравлического сопротивления (в идеале $\overline{R} = 0$) практически не отразились на качестве фильтрата.

Также анализировалась пригодность приближенного решения для инженерных расчетов путем сопоставления данных вычислений динамики поверхностного слоя суспензии, найденных с использованием эталонного аналитико-численного решения на основе (31)-(33) и приближенного на базе (44), (47). Результаты в форме графиков зависимости $\overline{H}(\overline{t})$ изображены при $\overline{Q}_{in} = 1$ на рис. 5, а при $\overline{Q}_{in} = 1.5$ на рис. 6. Значительные различия между соответствующими значениями \overline{H} имеют место только на начальном этапе осветления ($\overline{t} < 10$), то есть в течение максимум первого часа работы фильтра, а в дальнейшем не превышают 4% при $\overline{\alpha}_V = 9$ и 8% при $\overline{\alpha}_V = 5$. Здесь в приближенных расчетах величина \overline{H}^0 отождествлялась с \overline{H}_{∞} , а в эталонных ранний подъем уровня накопителя определялся в соответствии с зависимостью $\overline{t}(\overline{H})$ (52). Итак, можно утверждать, что отмеченное приближенное решение непригодно на начальной стадии, которая не представляет практического интереса, но в целом правильно отражает последствия прогрессирующего заиления загрузки и интенсивной подачи суспензии на фильтр. Также определялась величина \overline{H} и при $\overline{R} = 0$. Соответствующие значениям \overline{R} (0 и 1) при $\overline{\alpha}_{V} = 9$ кривые 1 и 3 существенно различаются на протяжении всего расчетного периода, так что, например, уменьшение \overline{R} может ощутимо замедлить подъем уровня суспензии и тем самым про-



Рис. 4. Рост относительной объемной концентрации взвешенного вещества в фильтрате со временем $(Q_{in} = 0.2 \text{ и l})$: *1*, *3*, *5* – приближенный расчет; *2*, *4*, *6* – точный; *1*, *2* – $\overline{\alpha}_V$ = 5; *3*, *4* – $\overline{\alpha}_V$ = 7; *5*, *6* – $\overline{\alpha}_V$ = 9.

длить работу фильтра. Важное значение сорбционных свойств загрузки для формирования поверхностного слоя подтверждается рис. 6.

Объем осветленной суспензии при постоянной гидравлической нагрузке определяется временем работы фильтра в течение одного фильтроцикла и его производительностью, которая прямо пропорциональна скорости фильтрования. В отсутствии регуляторов скорости фильтрационный расход в пористой загрузке меняется со временем вследствие и осаждения внутри нее взвеси, и роста входного напора. Поведение искомой функции V(t) диктуется технологией фильтрования. На рис. 7 изображены кривые, описывающие изменения относительной скорости \overline{V} под влиянием указанных факторов применительно к условиям первой (кривые 4-6) и второй (кривые 1-3) задач. В первом случае вычисления проводились при $\overline{Q}_{in} = 0.5$ и 1, а также разных значениях $\overline{\alpha}_V$ по (30)–(34) и свидетельствуют о сбалансированности факторов на протяжении всего расчетного периода, причем варьирование $\overline{\alpha}_V$ практически не сказывалось на величине \overline{V} . Как следствие, участки кривых, отвечающие $\overline{\alpha}_V = 5, 7, 9$ и времени продуктивной работы фильтра, практически слились. Если же над изначально чистой загрузкой поддерживать постоянный уровень (нана высоте кромки стакана), пример, то динамическая картина, рассчитанная по (40), (41), существенно меняется. Сразу фильтрационный процесс протекает с высокой интенсивно-



Рис. 5. Подъем относительного уровня суспензии над заиляемой загрузкой со временем ($\overline{Q}_{in} = 0.2$): *1, 3* – точный расчет; *2, 4* – приближенный; *1, 2* – $\overline{\alpha}_V = 9$; *3, 4* – $\overline{\alpha}_V = 5$.

стью, которая неуклонно снижается. И закономерно, что темп такого снижения диктуется коэффициентом, характеризующим сорбционную способность материала загрузки. Вообще в подобных ситуациях при выполнении технологического анализа особого внимания заслуживает величина



Рис. 6. Подъем относительного уровня суспензии над заиляемой загрузкой со временем ($\overline{Q}_{in} = 1$): 1, 3, 5, 6 – точный расчет; 2, 4 – приближенный; $1-3 - \overline{\alpha}_V = 9$; $4-6 - \overline{\alpha}_V = 5$; 1, 2, 4, $5 - \overline{R} = 1$; 3, $6 - \overline{R} = 0$.



Рис. 7. Изменение относительной скорости фильтрования со временем: $1-3 - H = \text{const}; 4-6 - \overline{Q}_{\text{in}} = 1;$ $7-9 - \overline{Q}_{\text{in}} = 0.5; 1, 4, 7 - \overline{\alpha}_V = 5; 2, 5, 8 - \overline{\alpha}_V = 7; 3, 6,$ $9 - \overline{\alpha}_V = 9.$

 \overline{V} , поскольку ее быстрое убывание может стать причиной ранней промывки фильтра. Вычислительные ошибки, вносимые вышеупомянутым приемом при $\overline{Q}_{in} = 1$, были в пределах нескольких процентов.

Непосредственно судить о результативности работы фильтра дает возможность объем осветленной с начала фильтроцикла суспензии за вычетом затрат на промывку. Приведенная величина такого объема в эталонных решениях выражается новой переменной τ , а в приближенном величиной \overline{V}_c . На рис. 8 даны кривые нарастания со временем τ , во-первых, для трех значений \overline{Q}_{in} (0.2,1,1.5) и двух значений \overline{H}_e (2, 4). Отсюда очевидно, что равномернее увеличивается τ при скомпенсированности влияния заиления загрузки и подъема уровня над ней на фильтрационный процесс ($\overline{Q}_{in} = \text{const}$). Вместе с тем величины $\overline{Q}_{in}, \overline{H}_e$ существенно отражаются на скорости и результатах обработки суспензии.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ С ПРИМЕРАМИ

При выработке алгоритма управления технологическим процессом фильтрования с нерегулируемой скоростью определяющее значение приобретает учет лимитирования работы фильтра вследствие неудовлетворительного качества и высокой стоимости осветления, а также из-за конструктивных



Рис. 8. Рост относительного объема осветленной суспензии со временем: $1 - \overline{H}_m = 4$, $2 - \overline{Q}_{in} = 1$, $3 - \overline{H}_m = 2$, $4 - \overline{Q}_{in} = 0.5$, $5 - \overline{Q}_{in} = 0.2$.

особенностей. Очевидно, что в течение всего срока эксплуатации очистной фильтр обязан гарантировать снижение концентрации дисперсной примеси в воде как минимум до установленного нормативными документами предельно допустимого значения C_* . Формально это жесткое требование удобно представить в виде следующего соотношения

$$\overline{C}_{e}\left(\overline{t}\right) = \overline{C}\left(1,\overline{t}\right) \le \overline{C}_{*}.$$
(54)

Период, на протяжении которого такое снижение постоянно обеспечивается, или, другими словами, время защитного действия загрузки \bar{t}_p предлагается рассчитывать, привлекая полученные выше решения двух задач фильтрования. Тогда общее выражение для относительного значения τ_p , с которым однозначно связано искомое \bar{t}_p , согласно (28) принимает вид

$$I_{0}\left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}}\tau_{p}\right) + \overline{\beta}_{V}\int_{0}^{\tau_{p}}e^{-\overline{\beta}_{V}(\varsigma-\tau)}I_{0}\left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}}\varsigma\right)d\varsigma + + \overline{\beta}_{V}\int_{0}^{\overline{z}}\overline{S}^{0}\left(\eta\right)e^{-\overline{\alpha}_{V}(\overline{z}-1-\eta)}I_{0}\left(2\sqrt{\overline{\alpha}_{V}\overline{\beta}_{V}}\tau_{p}\left(\overline{z}-\eta\right)\right) \times (55) \times d\eta = \overline{C}_{*}e^{(\overline{\alpha}_{V}+\overline{\beta}_{V}\tau_{p})}.$$

Определяется же $\overline{t_p}$ при известном τ_p в случае $Q_{in} > 0$ из решения задачи (32), (33), а в случае H = const по формуле (35). Итак, критерий (54) выполняется, если расчетные значения \overline{t} и τ находятся в таких интервалах

$$0 \le t \le t_p, \quad 0 \le \tau \le \tau_p.$$

485

Вместе с тем на работу фильтра приходится накладывать и другие ограничения, диктуемые режимом фильтрования и способом, средствами его реализации. Так, при фильтровании с постоянной скоростью важно контролировать потери механической энергии. Если же фильтрование осуществляется с убывающей скоростью, то особое значение для оценки эффективности фильтра имеет анализ его производительности. Из экономических соображений оправдано снижение скорости фильтрования только до некоторого порогового значения V_* , которое целесообразно устанавливать предварительно на базе специальных технико-экономических расчетов. Тогда второе серьезное ограничение имеет следующий формальный вид

$$\overline{V}(\overline{t}) \ge \overline{V}_* \tag{56}$$

и будет справедливо, если \overline{t} и τ изменяются в таких пределах

$$0 \leq \overline{t} \leq \overline{t_V}, \quad 0 \leq \tau \leq \tau_V.$$

Расчеты времени t_V достижения скоростью V минимально допустимой величины V_* осложняются, когда $Q_{in} = \text{сопst } u$, кроме того, V существенно убывает. Тогда сначала из (30) находится связь между $\overline{t_V}$ и τ_V

$$\overline{t}_{V} = \frac{1}{\overline{Q}_{in}} \left[\tau_{V} + \frac{1}{n_{0}} \left(\overline{R} \overline{V}_{*}^{2} + \overline{V}_{*} \right) \Psi(\tau_{V}) - \overline{H}^{0} \right], \quad (57)$$

которая затем используется после численного или аналитического (при $\overline{R} = 0$) решения задачи (32), (33). Найденная таким путем зависимость $\tau = F(\overline{t})$ с учетом (57) позволяет получить уравнение относительно одной неизвестной

$$\tau_V = F\left(\overline{t}\left(\tau_V\right)\right). \tag{58}$$

Однако, вычисление τ_V из (58) оказывается весьма трудоемким. На практике обычно или скорость V меняется незначительно, оставаясь при этом больше V_* , или же суспензия фильтруется при частично заполненном стакане. В первом случае экономический критерий вообще может не приниматься во внимание, поскольку ограничения по скорости не актуальны. Во втором же искомое технологическое время легко находится в два этапа. В первую очередь определяется значение τ_V подбором из уравнения

$$\sqrt{\Psi^2(\tau_V) + 4\overline{R}\overline{H}_e - \Psi(\tau_V)} = 2\overline{R}\overline{V}_*, \tag{59}$$

а после этого время $\overline{t_V}$ при уже известном τ_V сразу вычисляется из (41).

В настоящее время фильтрование с нерегулируемой скоростью часто прекращают как только уровень суспензии в стакане достигнет его кромки. Тогда важным становится третий критерий, а именно,

$$\bar{H}(\bar{t}) \le \bar{H}_e,\tag{60}$$

а время работы фильтра также ограничивается моментом \overline{t}_{H} (первый этап), так что

$$0 \le \overline{t} \le \overline{t}_H, \ 0 \le \tau \le \tau_H.$$

Вычисляется относительное время наполнения стакана \overline{t}_H также пошагово при $\overline{Q}_{in} = \text{const.}$ Прежде всего из (31) \overline{t}_H выражается через τ_H

$$\overline{t}_{H} = \frac{1}{\overline{Q}_{\rm in}} \bigg(\tau_{H} + \frac{\overline{H}_{e} - \overline{H}^{0}}{n_{0}} \bigg), \tag{61}$$

а затем из численного или аналитического решения задачи (32), (33) подбирается такая пара значений \overline{t}_H , τ_H , которая связана соотношением (61). Очевидно, что при H = const третий критерий оказывается невостребованным. С практической точки зрения третий критерий более удобен, так как для контроля за его выполнением не требуется измерительная аппаратура, как в случае первого и второго критериев. Но в принципе переполнение стакана не может быть достаточным основанием для выключения фильтра. Действительно, нередко фильтр в таком состоянии способен продолжать работать продуктивно и с высоким качеством. С другой стороны, нередко случается, что концентрация примеси в фильтрате достигает предельного значения при еще незаполненном стакане. Тем не менее, ниже при технологическом моделировании фильтрования полагаются равнозначными и задействованы все три описанных критерия. Решение об остановке фильтра будет обоснованным только после установления длительности фильтроцикла, которая приравнивается наименьшему из технологических времен, то есть формально

$$\overline{t}_f = \min\left(\overline{t}_p, \overline{t}_V, \overline{t}_H\right). \tag{62}$$

Вообще очистные фильтры работают с максимальной отдачей, если обеспечивают осветление необходимых объемов воды с минимальными затратами. Показателем эффективности фильтра при фильтровании в обоих режимах (с постоянной и убывающей скоростью) может служить длительность фильтроцикла, поскольку значение t_f учитывает и санитарно-экологические аспекты (посредством первого критерия), и экономические аспекты (посредством второго критерия), и продуктивность (без или с учетом потерь на промывку) фильтра. Поэтому весь последующий теоретический анализ, направленный на поиск рациональных технологических и конструктивных параметров, опирается на данные многочисленных расчетов прежде всего технологических времен, но в конечном итоге длительности \overline{t}_{f} .

Уместно заметить, что при рассмотрении последовательного ряда фильтроциклов возможны две характерные ситуации. В первой фильтр работает стабильно, поскольку количество осадка от цикла к циклу не увеличивается. Во второй ситуации имеет место прогрессирующее накопление осадка, как например, при физико-химическом обезжелезивании подземных вод. Далее в центре внимания будет именно первая ситуация. Тогда срок службы загрузки определяется не растущим количеством невымываемого осадка, а другими причинами. Как следствие, достаточно выполнить технологические расчеты для одного, произвольного фильтроцикла и затем распространить полученные таким образом результаты на весь срок службы загрузки с возможными поправками на истираемость зерен и другие подобные факторы, сокращающие его.

Целью многочисленных технологических расчетов было установление относительных временных параметров, регламентирующих работу фильтра, исходя из текущих загрязненности фильтрата, производительности фильтровальной установки, запаса суспензии в накопителе фильтра (\bar{t}_p , \bar{t}_V , \bar{t}_H), а в конечном итоге длительности фильтроцикла \bar{t}_f , прежде всего, в зависимости от непосредственно контролирующих межфазный массообмен коэффициентов $\bar{\alpha}_V$, $\bar{\beta}_V$. Вместе с тем анализировалась значимость высоты слоя загрузки, как основного конструктивного параметра, для осветления суспензии, реальность ее рационального выбора с целью интенсификации работы фильтра при заданном технологическом алгоритме.

Базовыми для указанных расчетов стали три примера, различающиеся комбинациями двух значений $\overline{\gamma}_c$ (0.0005 и 0.001) и \overline{R} (1, 0). Таким образом, благодаря принятым для примера 1 $\overline{\gamma}_c = 0.0005$, $\overline{R} = 1$; для примера $2 - \overline{\gamma}_c = 0.001$, $\overline{R} = 1$; для примера $3 - \overline{\gamma}_c = 0.0005$, $\overline{R} = 0$ удалось оценить влияние на технологический процесс двух факторов (состав осадка, сопротивление отводящих коммуникаций), сократив до минимума вычисления.

Во второй серии примеров варьировались сорбционные свойства фильтрующего материала, так что коэффициент $\overline{\alpha}_{V}$ непрерывно менялся в пределах от 4 до 10. При этом были задействованы единственные значения модельных ($\overline{\beta}_{V} = 0.01$, $n_{0} = 0.47$, $\overline{H}^{0} = 0$) и критериальных ($\overline{C}_{*} = 0.1$, $\overline{V}_{*} = 0.75\overline{V}^{0}$, $\overline{H}_{*} = 4$) параметров. Расчеты выполнялись последовательно для условий первой ($Q_{in} = \text{const}$) и второй (H = const) задач. Так, здесь и в дальнейшем для \overline{Q}_{in} принимались два значения (0.5 и 1), отвечающие интенсивной и очень интенсивной подаче суспензии на фильтр. Тогда ввиду однозначной связи между начальной

скоростью ${ar V}^0$ и ${ar Q}_{
m in}$ окончательные значения ${ar V}_{*}$ составили соответственно 0.375 и 0.5. Расчетный период во всех рассмотренных случаях ограничивался значением $\overline{t} = 1000$, которое можно условно приравнять примерно трем суткам реального времени. Семейства кривых зависимостей $\overline{t}_{p,H,V}(\overline{\alpha}_V)$ для $\bar{Q}_{in} = 0.5$ и 1 даны соответственно на рис. 9, 10. Поведение однотипных кривых для разных \overline{Q}_{in} во многом сходное, но вместе с тем существуют и некоторые важные различия. В поле рис. 9 вообще не попали кривые $\overline{t}_{H}(\overline{\alpha}_{V})$ из примеров 1, 3. Следовательно, если суспензия подается на фильтр небольшим расходом, то подъем уровня в стакане будет происходить замедленно, а значит лимитироваться работа фильтра должна только содержанием дисперсной примеси в фильтрате. Важно отметить, что при $\overline{\gamma}_c = 0.0005$ (примеры 1 и 3) производительность фильтра была стабильной независимо от сорбционных свойств загрузки. Но при более активном связывании осажденным веществом воды ($\overline{\gamma}_c = 0.001$, пример 2) имело место, вопервых, резкое уменьшение значений \overline{t}_{H} (кривые 4 на рис. 9 и низко расположенная 7 на рис. 10), вовторых, наглядно проявилось ограничение на производительность за счет второго критерия в виде кривых $\overline{t}_{V}(\overline{\alpha}_{V})$ (5 на рис. 9 и 6 на рис. 10). При еще бо́льших значениях $\overline{\alpha}_{\nu}$ указанное ограничение вообще может стать решающим и определить длительность \overline{t}_{f} . В свою очередь параметр \overline{R} практически не влияет на защитную способность загрузки, а поэтому кривые фактически сливаются. Однако, с увеличением доли связанной воды в осадке (пример 2) и к тому же при больших значениях $\overline{\alpha}_V$ наблюдается ощутимое приращение параметра $\overline{t_p}$. Таким образом, вопрос о качестве фильтрата при обосновании t_f утрачивает актуальность и на первый план выходят второй и особенно третий критерии.

Также нелинейным образом влияет на технологические параметры приведенный коэффициент скорости отрыва осажденных частиц, о чем свидетельствует рис. 11. Действительно, при значительном усилении одновременно и устойчивости осадка по отношению к гидродинамическим воздействиям ($\overline{\beta}_V < 0.0075$), и связывания воды ($\overline{\gamma}_c = 0.001$) наблюдается с уменьшением $\overline{\beta}_V$ практически скачкообразный рост времени \overline{t}_p даже при умеренной сорбционной способности ($\overline{\alpha}_V = 7$) фильтрующего материала (кривая *3*). Отмеченный факт также объясняется интенсивным заилением входного участка загрузки и, следовательно, серьезным повышением гидравлического сопротивления фильтровальной установки. В итоге скорость \overline{V} стремительно снижается даже несмотря на сопутствующее этому незначительное сокращение сопротивления ее транспортной системы. В случае примера 3 кривая $\overline{t}_f(\overline{\beta}_V)$ идентифицируется как кривая $\overline{t}_p(\overline{\beta}_V)$, поскольку последняя полностью расположена ниже кривой $\overline{t}_H(\overline{\beta}_V)$. В двух остальных примерах искомая $\overline{t}_f(\overline{\beta}_V)$ представляет собой непрерывную ломанную линию, состоящую как и ранее из двух фрагментов. Скорость фильтрования и в этой серии расчетов не лимитировала работу фильтра.

Очевидно, что стабилизация уровня в стакане (обычно на отметке кромки стакана) обусловливает кардинальные изменения и в поведении гидравлической нагрузки, и в подходе к технологическим расчетам. Действительно, в отсутствии подъема уровня и роста входного напора величина V будет неуклонно уменьшаться со временем. Естественно, что по мере улучшения сорбционных свойств загрузки время t_p должно расти, а время $\overline{t_V}$ наоборот снижаться, причем ускоренно. А поскольку для всех выбранных примеров при определении времени продуктивной работы фильтра первый и второй критерии оказываются равными по значению, то и соответствующие им кривые $\overline{t}_f(\overline{\alpha}_V)$ опять будут ломаными, составленными из подходящих участков кривых $\overline{t}_p(\overline{\alpha}_V)$ и $\overline{t_{V}}(\overline{\alpha}_{V})$, которые изображены на рис. 12 сплошными линиями.

Полученные выше фактически строгие решения последовательности из трех задач разделения суспензии фильтрованием также полезны и при проектировании фильтра с накопителем, если заранее известны условия его эксплуатации, а именно, гилравлическая нагрузка на фильтр, физико-химические и фильтрационные свойства фильтрующего материала и дисперсной примеси, исходное со-Тогда разработанные держание последней. расчетные формализмы после их адаптации к технологическим требованиям могут способствовать проведению конструктивного анализа с целью рационального выбора конструктивных параметров и прежде всего обоснованию высоты слоя загрузки, а при наличии необходимой информации также и размеров (эквивалентного диаметра) зерен материала. Что касается высоты стакана, то ввиду усиления фильтрации за счет накопления в нем суспензии, ее приходится ограничивать сверху исходя из технических, а не технологических возможностей. Оценивать же значимость диаметра элементов-коллекторов теперь реально, если известна связь с ним массообменных коэффициентов α_V, β_V . Известны теоретические формулы для функционального параметра α в зависимости от скорости фильтрования, размеров



Рис. 9. Зависимости $\overline{t_p}(\overline{\alpha}_V)$, $\overline{t_H}(\overline{\alpha}_V)$, $\overline{t_V}(\overline{\alpha}_V)$, $\overline{t_f}(\overline{\alpha}_V)$ при $\overline{Q}_{in} = 0.5$: $1-3-t_p$; $4-t_H$; $5-t_V$; 1, 4, 5- пример 2; 2- пример 1; 3- пример 3; $\overline{t_f}(\overline{\alpha}_V)-$ сплошные линии.



Рис. 10. Зависимости $\overline{t}_p(\overline{\alpha}_V), \overline{t}_H(\overline{\alpha}_V), \overline{t}_V(\overline{\alpha}_V); \overline{t}_f(\overline{\alpha}_V)$ при $\overline{Q}_{in} = 1: 1, 2, 7 - \overline{t}_H; 3 - 5 - \overline{t}_p; 6 - \overline{t}_V; 1, 5 -$ пример 3; 2, 4 – пример 1; 3, 6, 7 – пример 2; $\overline{t}_f(\overline{\alpha}_V)$ – сплошные.

зерен и частиц примеси [11–14]. Однако, с одной стороны они не получили надежного экспериментального подтверждения, а с другой стороны их сложно применять на практике в случае неод-



Рис. 11. Зависимости $\overline{t_p}(\overline{\beta}_V)$, $\overline{t_H}(\overline{\beta}_V)$; $\overline{t_f}(\overline{\beta}_V)$: *1*, *2*, *6* – $\overline{t_H}$; *3*–*5* – $\overline{t_p}$; *1*, *5* – пример 3; *2*, *4* – пример 1; *3*, *6* – пример 2; $\overline{t_f}(\overline{\beta}_V)$ – сплошные линии.

нородных примесей. Аналогичные эмпирические зависимости автору неизвестны и поэтому ниже внимание акцентируется на высоте *L*.

Последовательно рассмотрены две характерные ситуации с фильтрующим материалом, которые существенно отличаются по экономическим показателям. В первой указанный материал из отходов местного производства является дешевым и доступен в практически неограниченных количествах. Тогда величина L при оборудовании фильтровального сооружения почти не отражается на капитальных затратах и логично полагать, что оптимальной и с экономической. и с технологической точек зрения будет такая высота, при которой длительность фильтроцикла окажется максимальной. Поскольку в конструктивном анализе параметр L становится независимой переменной, а в ранее введенных безразмерных переменных и параметрах он присутствовал в качестве масштаба длины, то приходится вводить новые и масштаб L_0 , и переменную $\overline{L} = L/L_0$, так что $\tilde{z} = z/L_0, \, \tilde{t} = k_0 t/(n_0 L_0), \, \tilde{h}, \tilde{H} = h, H/L_0, \, \tilde{\alpha}_V = L_0 \alpha_V,$ $\tilde{\boldsymbol{\beta}}_{V} = n_0 L_0 \boldsymbol{\beta}_{V}, \ \tilde{\boldsymbol{R}} = \omega^2 k_0^2 \boldsymbol{R} / L_0,$

$$\tau = \int_{0}^{\overline{t}} \overline{V}(\xi) d\xi = \frac{1}{\overline{L}} \int_{0}^{\overline{t}} \overline{V}(\eta) d\eta = \frac{\tilde{\tau}}{\overline{L}}.$$



Рис. 12. Зависимости $\overline{t}_p(\overline{\alpha}_V)$, $\overline{t}_V(\overline{\alpha}_V)$; $\overline{t}_f(\overline{\alpha}_V)$ при \overline{H} = const: 1, 4, 5 – \overline{t}_p ; 2, 3, 6 – \overline{t}_V ; 1, 6 – пример 2; 2, 5 – пример 3; 3, 4 – пример 1; $\overline{t}_f(\overline{\alpha}_V)$ – сплошные линии.

Тогда после перемасштабирования зависимости (27), (28), (30), (31) и уравнение (32) преобразовываются к следующему виду

$$\overline{C}_{e}(\tilde{\tau};\overline{L}) = e^{-\tilde{\alpha}_{V}\overline{L}} \times$$

$$\times \left[e^{-\tilde{\beta}_{V}\tilde{\tau}} I_{0}\left(2\sqrt{\tilde{\alpha}_{V}\tilde{\beta}_{V}\tilde{\tau}\overline{L}}\right) + \tilde{\beta}_{V} \int_{0}^{\tilde{\tau}} e^{-\tilde{\beta}_{V}\varsigma} I_{0}\left(2\sqrt{\tilde{\alpha}_{V}\tilde{\beta}_{V}\overline{L}\varsigma}\right) d\varsigma \right],$$
(63)

$$\overline{S}\left(\tilde{z},\tilde{\tau}\right) = \tilde{\alpha}_{\nu} e^{-\tilde{\alpha}_{\nu}\tilde{z}} \int_{0}^{\tau} e^{-\tilde{\beta}_{\nu}\varsigma} I_{0}\left(2\sqrt{\tilde{\alpha}_{\nu}\tilde{\beta}_{\nu}\tilde{z}\varsigma}\right) d\varsigma, \qquad (64)$$

$$\overline{V}(\tilde{t},\tilde{\tau};\overline{L}) = \frac{1}{2\tilde{R}} \times \left\{ \sqrt{\Psi^{2}(\tilde{\tau},\overline{L}) + 4\tilde{R} \left[\tilde{H}^{0} + n_{0} \left(\overline{Q}_{in}\tilde{t} - \tilde{\tau} \right) \right]} - \Psi(\tilde{\tau},\overline{L}) \right\},$$
(65)

$$\tilde{H}(\tilde{t},\tilde{\tau}) = \tilde{H}^0 + n_0 \left(\bar{Q}_{\rm in} \tilde{t} - \tilde{\tau} \right), \tag{66}$$

$$\frac{dt}{d\tilde{t}} = \frac{1}{2\tilde{R}} \times \left\{ \sqrt{\Psi^2(\tilde{\tau}, \bar{L}) + 4\tilde{R} \left[\tilde{H}^0 + n_0 \left(\bar{Q}_{\rm in} \tilde{t} - \tilde{\tau} \right) \right]} - \Psi(\tilde{\tau}, \bar{L}) \right\},$$
(67)

12

где
$$\Psi(\tilde{\tau}, \overline{L}) = \int_{0}^{L} \frac{d\tilde{z}}{\overline{k}(\overline{S}(\tilde{z}, \tilde{\tau}))}.$$

Во второй ситуации теперь уже кондиционный фильтрующий материал имеет высокую стоимость из-за значительных затрат на добычу, производство, транспортировку, подготовку (сортировка,

модификация и пр.) и обычно его количество строго ограничено. Тогда необходимо расходовать такой материал предельно экономно, добиваясь от каждого его объема (загрузки) W максимальной отдачи. В этом случае высоту L и площадь ω следует варьировать так, чтобы объем $W = \omega L$ оставался неизменным. Естественно, что уменьшение L в данном случае означает соразмерное увеличение площади поверхности загрузки ω и уменьшение удельного расхода Q_{in}/ω . И опять ввиду переменности теперь площади ω приходится трансформировать содержавшие ее выражения для $\overline{Q}_{in}, \overline{R}$. Тогда вводятся

$$\tilde{Q}_{\rm in} = \frac{L_0 Q_{\rm in}}{W k_0} = \frac{\overline{Q}_{\rm in}}{\overline{L}}, \quad \tilde{\tilde{R}} = \frac{W^2 k_0^2}{L_0^3} R = \overline{L}^3 \tilde{R}$$
(68)

и с учетом (32) расчетные формализмы будут

$$\overline{V}(\tilde{t},\tilde{\tau};\overline{L}) = \frac{\overline{L}^2}{2\tilde{\tilde{R}}} \times$$
(69)

$$\times \left\{ \sqrt{\Psi^2(\tilde{\tau}, \overline{L}) + 4 \frac{\tilde{\tilde{R}}}{\overline{L}^2} \Big[\tilde{H}^0 + n_0 \left(\tilde{Q}_{\rm in} \overline{L} \tilde{t} - \tilde{\tau} \right) \Big]} - \Psi(\tilde{\tau}, \overline{L}) \right\},\,$$

$$\tilde{H}\left(\tilde{t},\tilde{\tau};\overline{L}\right) = \tilde{H}^{0} + n_{0}\left(\tilde{Q}_{\rm in}\overline{L}\tilde{t} - \tilde{\tau}\right),\tag{70}$$

$$\frac{d\tilde{\tau}}{d\tilde{t}} = \frac{L^2}{2\tilde{\tilde{R}}} \times \left\{ \sqrt{\Psi^2(\tilde{\tau}, \bar{L}) + 4\frac{\tilde{\tilde{R}}}{\bar{L}^2} \left[\tilde{H}^0 + n_0 \left(\tilde{\mathcal{Q}}_{\rm in} \bar{L} \tilde{t} - \tilde{\tau} \right) \right]} - \Psi(\tilde{\tau}, \bar{L}) \right\}^{(71)}.$$

Выражения для концентраций \overline{C} , \overline{S} (63), (64) остаются без изменений.

Прежде всего, возвращаясь к рис. 2, оценивается влияние L на формирование слоя суспензии над чистой загрузкой. Ее формальное удвоение при аналогичном увеличении объема W (кривая 2) или неизменном W (кривая 1) ведет в первом случае к несущественному, а во втором — к значительному ускорению подъема уровня суспензии в стакане вследствие соразмерного сокращения площади поверхности загрузки.

При изучении закономерных изменений технологических времен из-за увеличения (или сокращения) высоты рабочего слоя привлекались первый и третий критерии, если суспензия поступала на фильтр с постоянным расходом, и первый, второй критерии, если поступала с переменным расходом (при H = const). В случае $Q_{\text{in}} = \text{const}$ предварительно рассчитывалась скорость \overline{V} в течение длительного времени (несколько тысяч единиц) для данных трех базовых примеров, а также $\tilde{\alpha}_V = 3$, $\tilde{\beta}_V = 0.005$. При этом выяснилось, что отклонения от \overline{V}^0 не превышали нескольких процентов. В первой ситуации (дешевый материал загрузки) для \overline{Q}_{in} , как и ранее, принимались значения 0.2, 0.5 и 1. Соответствующие семейства графиков зависимостей $\overline{t}_n(\overline{L}), \overline{t}_H(\overline{L})$ и итоговой $\overline{t}_{f}(\overline{L})$ вычислялись по (63), (66) с учетом (67) и изображены на рис. 13, 14. При малой подаче суспензии ($\bar{Q}_{in} = 0.2$) даже минимальное приращение \overline{L} (на несколько десятков процентов) приводило к многократному увеличению времени $\overline{t_p}$. Намного слабее $\overline{t_p}$ реагирует на наращивание L при большой подаче ($\bar{Q}_{in} = 1$). При этом параметры $\overline{\gamma}_c, \overline{R}$ практически не влияли на защитную способность загрузки (кривые 24 на рис. 14 почти сливаются), но существенно отражались на положении и наклоне кривых $\overline{t}_{H}(\overline{L})$ (1, 5, 6 на рис. 14). Естественно, что удлинение фильтрационного пути и соразмерное увеличение гидравлического сопротивления слабо заиленной загрузки, как и увеличение \overline{Q}_{in} , обусловливает сокращение \overline{t}_{H} , которое было особенно большим при $\overline{Q}_{in} = 1$ и $\overline{L} > 3$. Высокую чувствительность параметр \overline{t}_H продемонстрировал по отношению к \overline{L} при благоприятных для фильтрационного процесса условиях (пример 1, $\overline{Q}_{in} = 1$). Кривые зависимости $\overline{t}_f(\overline{L})$, как и подобные им $\overline{t}_f(\overline{\alpha}_V)$, часто являются непрерывными ломаными линиями с одним изломом. В реже встречающихся случаях, когда решающее значение для ограничения работы фильтра имеют только один или все три критерия, аналогичные кривые соответственно или вообще являются гладкими, или же имеют два излома, оставаясь непрерывными. Для практики проектирования особый интерес представляет абсцисса точек излома \overline{L}_m , поскольку здесь указанные кривые до-стигают максимума. Следовательно, в новом фильтре целесообразно использовать слой из дешевого материала именно высотой \overline{L}_m . Уместно отметить, что максимальные значения \overline{t}_f в базовых примерах, как и соответствующие им значения \overline{L}_m , существенно различались. Это еще раз подтверждает серьезность влияния параметров $\overline{\gamma}, \ \overline{R}$ на осветлительный ресурс фильтра и важность обоснованного выбора L.

Иная картина наблюдается при постоянном уровне суспензии над загрузкой (рис. 15). Здесь ломаные кривые, составленные из фрагментов кривых 1, 6; 2, 5, и гладкая кривая 3 ограничивают область эффективного применения такого режима фильтрования (множество подходящих пар значений \overline{t}_f и \overline{L}). Максимальное значение \overline{t}_f в примерах оказывается примерно одинаковым, но опять отвечающие экстремумам значения \overline{L}_m существенно разнятся. Чрезмерное увеличение толщины загруз-



Рис. 13. Зависимости $\tilde{t}_p(\bar{L}), \tilde{t}_H(\bar{L})$ (*W*~*L*): 2–5 – $\bar{Q}_{in} = 0.5; 1 - \bar{Q}_{in} = 0.2; 5 - \tilde{t}_H; 1-4 - \tilde{t}_p; 1, 3$ – пример 1; 2, 5 – пример 2; 4 – пример 3.



Рис. 14. Зависимости $\tilde{t}_p(\bar{L})$, $\tilde{t}_H(\bar{L})$, $\tilde{t}_f(\bar{L})$ $(\bar{Q}_{in} = 1, W \sim L)$: 1, 5, $6 - \tilde{t}_H$; 2–4– \tilde{t}_p ; 1, 4–пример 3; 2, 6–пример 2; 3, 5–пример 1; $\bar{t}_f(\bar{L})$ – сплошные линии.



Рис. 15. Зависимости $\tilde{t}_p(\bar{L}), \quad \tilde{t}_V(\bar{L}), \quad \tilde{t}_f(\bar{L})$ $(\bar{H} = \text{const}, W \sim L): 1 - 3 - \tilde{t}_V; 4 - 6 - \tilde{t}_p; 1, 6 - \tilde{\alpha}_V = 5; 2, 5 - \tilde{\alpha}_V = 7; 3, 4 - \tilde{\alpha}_V = 9; \bar{t}_f(\bar{L}) - \text{сплошные линии.}$



Рис. 16. Зависимости $\tilde{t}_p(\bar{L}), \quad \tilde{t}_H(\bar{L}), \quad \tilde{t}_f(\bar{L})$ (W = const): $1-3-\tilde{t}_p; 4-6-\tilde{t}_H; 1, 5-$ пример 1; 2, 6пример 2; 3, 4- пример 3; $\tilde{t}_f(\bar{L})$ – сплошные линии.

ки опасно тем, что сразу после прохождения через нее первой порции суспензии скорость \overline{V} упадет до критического значения \overline{V}_* и фильтр, как, впрочем, и при слишком малой толщине, окажется изначально недееспособным. Во всех примерах критическое значение \overline{L} ($\overline{t}_V = 0$) было примерно одинаковым и равнялось 2.245. Отмеченные особенности поведения технологических времен при варьировании высоты рабочего слоя четко указывают на важность теоретического обоснования данного конструктивного параметра.

И наконец, в ситуации с дефицитным фильтрующим материалом анализируются на базовых примерах последствия одновременного уменьшения гидравлической нагрузки на фильтр и сопротивления загрузки. На рис. 16 показаны кривые изменения времен \overline{t}_n (1–3) и \overline{t}_H (4–6) при гипотетическом постепенном и непрерывном истончении загрузки максимум в 2.5 раза. Рассчитывались указанные кривые с учетом (71) и принятых выше значений \bar{C}_*, \bar{H}_* по формулам (63), (70). При усиленном осадкообразовании (пример 2) технологический процесс для всего выбранного диапазона значений \overline{L} лимитировался ранним переполнением стакана фильтра и в результате кривая $\overline{t}_f(\overline{L})$ совпала с кривой 6. В двух других случаях искомая кривая имеет привычный вид ломаной с одним изломом. Гидравлика отводящих коммуникаций слабо влияет на максимальную длительность фильтроцикла и соответствующее ей значение \overline{L}_m , которые, однако, существенно уменьшаются с увеличением 7. Сокращение толщины загрузки с одновременным увеличением площади ее поверхности чаще всего будет способствовать продлению работы фильтра. Вместе с тем, при значительном уменьшении \overline{L} возможна и обратная картина, когда более тонкие загрузки быстрее исчерпают свой осветлительный ресурс (кривые 1, 3 при $\overline{L} < 0.55$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы три математические задачи осветления водной суспензии на скорых фильтрах с накопителем при нерегулируемой скорости фильтрования с учетом гидравлики отводящих коммуникаций. Серьезные различия между постановками задач обусловлены способом подачи суспензии на фильтр, а именно, с постоянным расходом, переменным при фиксированном уровне в накопителе, в отсутствии подачи с понижающимся уровнем. В совокупности они фактически составляют единый цикл, поскольку способны детально и полно описать работу указанных фильтров в течение произвольного фильтроцикла (без учета времени промывки) с момента включения до окончания осветления суспензии из накопителя. Принципиально, что массообмен между фазами загрузки, как правило, существенно зависит от скорости фильтрационного процесса. Здесь обстоятельно и преимущественно аналитическими методами исследован случай усиленного влияния указанного процесса и на осаждение, и на отрыв частиц суспензии, что характерно для реагентного фильтрования. Для второй и третьей задач получены строгие решения. При решении же первой задачи были задействованы и аналитические, и численные методы. В итоге для искомых характеристик фильтрования выведены аналитические выражения в параметрической форме. Связь введенного параметра со временем устанавливается благодаря численному решению обыкновенного дифференциального уравнения с коэффициентами в интегральной форме, которое просто и с любой точностью получить, привлекая широкоизвестные пакеты программ математического анализа. Таким образом, все найденные выше решения могут рассматриваться как эталонные и применяться для оценки погрешностей вследствие реализации приближенных подходов. Вместе с тем в условиях, сходных с принятыми при постановке вышеупомянутых задач, указанные решения являются надежным инструментом для прогноза изменения искомых характеристик (концентрации взвеси и осадка, скорость фильтрования, напор, уровень в стакане, общий объем осветленной суспензии) со временем и по высоте загрузки. Для более общих условий предлагается выполнять динамическое осреднение скорости фильтрования, что позволяет получить близкие к точным решения.

Опираясь на разработанные расчетные формализмы, детально проанализированы технологические аспекты работы фильтров с накопителем и без регуляторов скорости. Сформулирована система накладываемых на нее ограничений, полный учет которой позволяет своевременно выключить фильтр и начать его промывку. В технологических расчетах водоочистного фильтра указанная система ограничений служит основой при установлении ряда временных параметров (технологических времен). Каждый из них обозначает интервал времени, в пределах которого осветлительный процесс еще не лимитируется соответствующим фактором. Максимальная отдача фильтра гарантируется при равной значимости трех накладываемых на технологический процесс ограничений, а именно, по качеству фильтрата, производительности фильтра, наполнению его стакана. Очевидно, что время эффективной работы фильтра (длительность фильтроцикла) t_f следует отождествлять с наименьшим из вычисленных технологических времен. Соответствующая зависимость длительности t_f от некоторого показателя F, в роли которого при моделировании работы фильтра с

α

нерегулируемой скоростью могут быть модельные (α_V, β_V), конструктивный (L) и другие задействованные в исходной модели параметры, обязательно является непрерывной функцией, которая описывается или гладкой линией (решающее значение имеет только один критерий) или ломаной с одним изломом (определяющими являются два критерия) или с двумя изломами (все три ограничения существенные). Во втором случае максимальная величина t_f , как правило, достигается при строго определенных промежуточных значениях показателя F и может оказаться намного больше реальной длительности при организации технологического процесса без должного научного обоснования.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- С объемная концентрация взвешенных частиц, м³/м³
- *C_e* объемная концентрация взвешенных частиц в фильтрате, м³/м³
- *f_k* безразмерный текущий коэффициент фильтрации фильтрующего материала
- Н текущий уровень суспензии в накопителе, м
- *H*_e высота кромки накопителя, м
- *h* пьезометрический напор, м

*I*₀ символ функции Бесселя мнимого аргумента первого рода нулевого порядка

- *L* высота загрузки, м
- *L*₀ исходное значение высоты загрузки при ее варьировании, м
- *k* текущий коэффициент фильтрации фильтрующего материала м/ч
- коэффициент фильтрации чистой загрузки,
 м/ч
- n_0 пористость чистой загрузки, m^3/m^3
- *Q*_{in} объемный расход подаваемой на фильтр суспензии, м³/ч
- *R* гидравлическое сопротивление отводящих коммуникаций, ч²/м⁵
- *S* объемная концентрация осажденных частиц суспензии м³/м³
- t время, ч
- *t*_f длительность фильтроцикла, ч
- *t_H* время наполнения накопителя, ч
- *t_p* время защитного действия загрузки, ч
- *t_V* время достижения минимально допустимой скорости фильтрования, ч
- W объем загрузки, м³

- коэффициент скорости прилипания взвешенных частиц, ч⁻¹
- β коэффициент скорости отрыва прилипших частиц, ч⁻¹
- τ относительный объем осветленной за расчетное время суспензии
- ω площадь входной поверхности загрузки, м²

ИНДЕКСЫ

- с среднее за расчетный период значение
- out на коллекторе фильтрата
- s осадка
- *V* приведенное значение
- критериальное значение
- ∞ установившееся значение (чистая вода в накопителе)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Мини Д.М. Теоретические основы технологии очистки воды. М.: Стройиздат, 1964.
- 2. *Pin Gao, Gang Xue, Xin-shan Song, Zhen-hong Liu.* Depth filtration using novel fiber-ball filter media for the treatment of high-turbidity surface water // Sep. Purif. Technol. 2012. 95. № 1. P. 32.
- 3. Williams G.J., Sheikh B., Holden R.B. Kouretas T.J., Nelson K.L. The impact of increased loading rate on granular media, rapid depth filtration of wastewater // Water Res. 2007. 41. № 19. P. 4535.
- 4. *Ярошевская Н.В., Сотскова Г.З.* Расчет параметров блока фильтров с дренажом большого сопротивления, работающих с убывающей скоростью // Химия и технология воды. 1996. 18. № 4. С. 356.
- 5. *Kau S.M., Lawler D.F.* Dynamics of deep-bed filtration: velocity, depth and media // J. Environ. Eng. 1995. 121. № 12. P. 850.
- 6. *Резников Г.Д.* О поглощении частиц в фильтрах водопроводных очистных сооружений // Инженерно-физический журнал. 1999. 72. № 1. С. 38.
- Elimelech M., O'Melia C.R. Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media // Environ. Sci. Technol. 1990. 24. № 10. P. 1528.
- 8. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983.
- 9. *Ison C.R., Ives K.J.* Removal mechanism in deep bed filtration // Chem. Engng. Sci. 1969. 24. № 4. P. 717.
- Tung K.L., Chang Y.L., Lai J.Y., Chang C.H., Chuang C.J. A CFD study of the deep bed filtration mechanism for submicron/nano-particle suspension // Water Sci. Technol. 2004. 50. № 12. P. 255.
- Ren J, Packman A.I., Welty C. Correlation of colloid efficiency with hydraulic conductivity of silica sands // Water Resour. Res. 2000. 36. № 9. P. 2493.

- Tobiason J.E., Vigneswaran B. Evaluation of a modified model for deep bed filtration // Water Res. 1994. 28. № 2. P. 335.
- 13. *Tufenkji N., Elimelech M.* Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media // Environ. Sci. Technol. 2004. 38. № 2. P. 529.
- 14. Veerapaneni S., Wiesner M.R. Role of suspension polydispersivity in granular media filtration // J. Environ. Eng. 1991. 119. № 1. P. 172.
- 15. Сенявин М.М., Веницианов Е.В., Аюкаев Р.И. О математических моделях и инженерных методах расчета процесса очистки природных вод фильтрованием // Водные ресурсы. 1977. № 2. С. 157.
- Kretzsehmar R., Barmettler K., Grolimund D., Yao-de Y, Barkovec M., Sticher H. Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media // Water Resour. Res. 1997. 33. № 5. P. 1129.
- 17. *Rajagopalan R., Tien C.* Trajectory analysis of deep bed filtration with sphere in cell porous media model // AI-ChE J. 1976. 22. № 3. P. 523.
- 18. Poliakov V., Kravchuk A., Kochetov G., Kravchuk O. Clarification of aqueous suspensions with a high content of suspended solids in rapid sand filters // Eureka: Physics and Engineering. 2019. № 1. P. 28.
- Adin A., Rebhun M. Deep-bed filtration: accumulation detachment model parameters // Chem. Eng. Sci. 1987. 42. № 5. P. 1213.
- Akgiray O., Saatci A.M. An algorithm for bank operation of declining rate filters // Water Res. 1998. 32. № 7. P.2095.
- Bai R., Tien C. Effect of deposition in deep-bed filtration: determination and search of rate parameters // J. Colloid. Interface Sci. 2000. 231. № 2. P. 299.
- 22. *Bai R., Tien C.* Particle detachment in deep bed filtration // J. Colloid. Interface Sci. 1997. 186. № 2. P. 307.
- 23. *Bergendahi J.A., Grasso D.* Mechanistic basis for particle detachment from granular media // Environ. Sci. Technol. 2003. 37. № 10. P. 2317.
- 24. Sharma M.M., Chauman H., Sarma D.S., Schechter R.S. Factors controlling the hydrodynamic detachment of particles from surfaces // J. Colloid Interface Sci. 1992. 149. № 1. P. 121.
- Polyakov J.S., Kazenin D.A., Maksimov E.D., Polyakov S.V. Kinetic model of depth filtration with reversible adsorption // Theor. Found. Chem. Eng. 2003. 37. № 5. Р. 439. [Поляков Ю.С., Казенин Д.А., Максимов Е.Д., Поляков С.В. Кинетическая модель объемной фильтрации с обратимой адсорбцией // Теор. основы хим. технологии. 2003. 37. № 5. С. 471.]
- Corapciooglu M.Y., Jiang S. Colloid-facilitated groundwater contaminant transport // Water Resour. Res. 1993. 29. № 7. P. 2215.
- Moran M.C., Moran D.C., Cushing R.S., Lawler D.F. Particle behavior in deep bed filtration: Part 2 – Particle detachment // J. Am. Water Works Assoc. 1993. 85. № 12. P. 82.
- 28. *Saiers J.E., Hornberger G.M.* The role of colloidal kaolinite in the transport of cezium through laboratory sand columns // Water Resour. Res. 1996. 32. № 1. P. 33.

- 29. Шевчук Е.А., Мамченко А.В., Гончарук В.В. Технология прямоточного фильтрования природных и сточных вод через зернистые загрузки // Химия и технология воды. 2005. 27. № 4. С. 369.
- Hornberger G.M., Mills A.L., Herman J.S. Bacterial transport in porous media: Evaluation of a model using laboratory observations // Water Resour. Res. 1992. 28. № 3. P. 915.
- 31. *Kim J., Lawler D.F.* The influence of hydraulic loads on depth filtration // Water Res. 2012. 46. № 2. P. 433.
- 32. *Mays D.S., Hunt J.R.* Hydrodynamic aspects of particle clogging in porous media // Environ. Sci. Technol. 2005. 39. № 2. P. 577.
- 33. Поляков В.Л. Осветление суспензии фильтрованием с убывающим расходом // Доп.НАН України. 2010. № 5. С. 57.
- 34. Lozada P.T., Cruz-Velez C.H. Influence of the flow control (declining constant rate) on the filtration process in drinking water treatment // Inginieria y Universidad. 2014. 18. № 2. P. 217.
- 35. *Reddy L.N., Xiao M., Hajra M.C., Lee J.M.* Physical clogging of soil filters under constant flow rate versus constant head // Can. Geotechnical J. 2005. 42. № 3. P. 804.
- 36. Грабовский П.А. Фильтрование воды через зернистый слой с убывающей скоростью // Доп.НАН України. 2016. № 8. С. 40.
- Chaundry F.H. Theory of declining rate filtration. I. Continuous operation // J. Environ. Eng. Div. ASCE. 1987. 113. № 4. P. 834.
- Cleasby J.L. Status of declining rate filtration design // Water Sci. Technol. 1993. 27. № 10. P. 151.
- 39. Saatci A.M. Application of the declining rate filtration theory – Continuous operation // J. Environ. Eng. Div. ASCE. 1990. 116. № 1. P. 87.
- 40. Дзюбо В.В., Алферова Л.И. Фильтрование природных вод в режиме неравномерных скоростей // Вестник ТГАСУ. 2007. № 2. С. 180.
- 41. *Минц Д.М., Мельцер В.З.* Гидравлическое сопротивление зернистой пористой среды в процессе кольматации // Доклады Академии наук СССР. 1970. 192. № 2. С. 304.
- 42. Jegatheesan V, Vigneswaran S. Deep bed filtration: mathematical models and observations // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2005. 35. № 6. P. 515.
- 43. *Khilar K., C., Fogler H.S.* Migration of fines in porous media. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- 44. *McDowell L.M., Hunt J.R., Sitar N.* Particle transport through porous media // Water Resour. Res. 1986. 22. Nº 3. P. 1901.
- 45. *Бугай Н.Г., Кривоног А.И., Кривоног В.В.* Безреагентная очистка воды фильтрами из волокнистопористого полиэтилена // Прикладна гідромеханіка. 2004. 6(78). № 2. С. 27.
- 46. Носков М.Д., Зайцева М.С., Истомин А.Д., Лукашевич О.Д. Математическое моделирование работы скорых фильтров // Вестник ТГАСУ. 2008. № 2. С. 126.
- 47. Boller M.A., Kavanauch M.C. Particle characteristics and headloss increase in granular media filtration // Water Res. 1995. 29. № 4. P. 1139.

- Ojha C.S.P., Graham N.J.D. Appropriate use of deepbed filtration models // J. Environ. Engineering. 1992. 118. № 6. P. 964.
- Аюкаев Р.И., Мельцер В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. Справочное пособие. Ленинград: Стройиздат, 1985.
- *Журба М.* Водоочистные фильтры с плавающей загрузкой. Научное издание. – М.: РИО ВоГТУ, 2011.
- 51. *Ярошевская Н.В., Кульский Л.А.* Метод расчета фильтровальных сооружений, работающих с убывающей скоростью // Химия и технология воды. 1985. 7. № 2. С. 3.
- Гуринчик Н.А. Определение продолжительности работы фильтров для разных режимов фильтрования // Вісник ОДАБА. 2010. Вип. 42. С. 56.
- 53. *Poliakov V.L.* The theoretical analysis of the filter run time // J. Water Chem. Technol. 2009. V. 31. № 6. Р. 345. [Поляков В.Л. Теоретический анализ длительности фильтроцикла // Химия и технология воды. 2009. Т. 31. № 6. С. 605.]
- 54. Басс Г.М., Грабовский П.А., Ларкина Г.М. Оптимальная продолжительность фильтроцикла скорых фильтров, работающих с падающей скоростью // Наука и техника в гор.хоз-ве. 1978. Вып. 38. С. 37.

- 55. *Журба М.Г.* Применение теории фильтрования в инженерных расчетах // ВСТ. Водоснабжение и санитарная техника. 1993. № 7. С. 2.
- 56. Демчин И.И., Орлов В.О., Веницианов Е.В. Расчет технологических параметров фильтров с плавающими загрузками // Химия и технология воды. 1994. 16. № 2. С. 115.
- 57. Минц Д.М., Мельцер В.З. Упрощенный метод технологического моделирования процесса фильтрования // Научные труды АКХ. М.: ОНТИ АКХ. 1973. Вып. 98. С. 57.
- 58. Поляков В.Л. О влиянии высоты загрузки и скорости фильтрования на осветление суспензии // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2007. Вип. 9. С. 131.
- 59. *Kim J., Tobiasson J.E.* Particles in filter effluent: the Roles of deposition and detachment // Environ. Sci. Tech. 2004. 38. № 22. P. 6132.
- 60. Poliakov V.L. Filtration of suspension at the descending rate at linear kinetics of mass exchange // J. Water Chem. Technol. 2012. V.34. № 2. Р. 65. [Поляков В.Л. Фильтрование суспензий с убывающей скоростью при линейной кинетике массообмена // Химия и технология воды. 2012. Т. 34. № 2. С. 107.]
- Поляков В.Л. О фильтровании суспензии при начальном загрязнении загрузки (линейная кинетика массообмена) // Доп. НАН України. 2006. № 10. С. 65.

УДК 621.039.31

ИДЕАЛЬНЫЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЙ КАСКАД

© 2022 г. О. Е. Александров*

Кафедра технической физики Уральского Федерального Университета, Екатеринбург, Россия *e-mail: aleks.o.e@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2021 г. После доработки 28.01.2022 г. Принята к публикации 15.02.2022 г.

Предложена схема для расчета противоточного каскада и записаны уравнения сохранения для концентрации и потоков в разделительном каскаде на примере трехкомпонентного разделения. Получены дифференциальные уравнения для несмешивающего (идеального) противоточного каскада.

Ключевые слова: разделение многокомпонентных смесей, теория каскадов, идеальный каскад **DOI:** 10.31857/S0040357122030010

введение

Разделение смесей изотопов, содержащих более двух компонентов, актуальная задача современных технологических процессов [1–3]. Эффективное разделение многокомпонентных смесей требует теоретического осмысления процесса для отыскания оптимальных способов организации.

Важной частью организации процесса разделения является построение разделительного каскада. Это обусловлено сравнительно малым обогащением на единичном разделительном элементе. Для получения желаемой степени обогащения, смесь необходимо подвергнуть разделению многократно. Многократное разделение реализуется соединением нескольких разделительных устройств, такое соединение называют каскадом. Основной задачей конструирования каскада является достижение максимальной эффективности, т.е. получение нужной величины обогащения с помощью минимального числа разделительных элементов.

В настоящее время есть публикации, авторы которых отвергают саму возможность существования идеального каскада для разделения многокомпонентных смесей [4].

Цель статьи — разработка теории идеального (несмешивающего) каскада для разделения многокомпонентных смесей.

ПРОБЛЕМЫ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ ТЕОРИИ

Теория разделительных каскадов для многокомпонентных смесей рассматривает, в основном, классическую схему бинарного противоточного каскада с дополнительным отбором [5–8]. Это обусловлено тем, что разделение многокомпонентных смесей ведется с помощью устройств бинарного разделения, например газовых центрифуг, унаследованных от бинарных разделительных каскадов.

Специальные схемы многокомпонентных каскадов, практически, не рассматриваются. Это серьезное упушение, поскольку изучение разделения многокомпонентных смесей в устройствах бинарного разделения показало, что такие устройства не могут обогатить смесь трех и более компонентов до произвольной концентрации. Для получения произвольного обогащения эти устройства приходится снабжать дополнительными отборами. т.е. преврашать их из бинарных разделительных устройств – один вход-питание и два выхода-отбора, в многокомпонентные разделительные устройства – один вход-питание и три или более выхода-отбора [5, 6]. Логичным представляется переход к схемам соединения многокомпонентных разделительных устройств и обобщение теории бинарных каскадов. Такой подход всё ещё остаётся мало изученным [9-11].

Таким образом, построение теории противоточного каскада для многокомпонентного разделения и отыскание идеального (несмешивающего) каскада является актуальной задачей. Далее рассматривается разделение смеси трех компонентов, но выводы могут быть обобщены на произвольное число компонентов смеси.

ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ

Разделительный элемент. Теория бинарного разделения начинается с постулирования существования разделительного элемента [12] с одним входом-питанием и двумя выходами-отборами, способного изменять концентрацию смеси в от-



Рис. 1. Разделительный элемент: (а) — бинарный, (б) — трехкомпонентный, (в) — квазибинарный разделительный элемент. l — поток питания разделительного элемента, $\theta_1 l$, $\theta_2 l$ и $\theta_3 l$ — потоки отбора, $C^{(0)}$, $C^{(1)}$, $C^{(2)}$ и $C^{(3)}$ — концентрации питания, первого, второго и третьего отбора, соответственно.

борах, относительно концентрации смеси в питании, рис. 1а.

Для бинарного разделительного элемента (см. puc. 1a) вводится коэффициент разделения *q*:

$$q = \frac{C^{(1)}}{(1 - C^{(1)})} \frac{(1 - C^{(2)})}{C^{(2)}}$$

где $C^{(1)}$ и $C^{(2)}$ — концентрация в первом и втором отборе, соответственно.

Для многокомпонентного разделения так же необходимо дать определение разделительного элемента. Разделительный элемент должен допускать построение каскада, способного разделить исходную смесь до любых заданных концентраций любого из компонентов. Это означает, что разделительный элемент должен осуществлять обогащение компонента смеси при любых концентрациях этого компонента в смеси. Известно, что основная современная технология бинарного разделения — центрифуга — для компонента смеси, масса молекулы которого больше минимальной массы молекул смеси и меньше максимальной массы молекул смеси, не может обогащать смесь при произвольной концентрации. Или для этого требуется организация дополнительного отбора [13-21].

Поэтому в качестве элементарного разделительного элемента необходимо постулировать элемент с одним входом-питанием и числом отборов, равным числу компонентов смеси, см. рис. 16. Без потери общности, можно полагать, что в *i*-м отборе происходит обогащение по *i*-му компоненту.

Этот подход был описан в [9, 10], однако правильный выбор схемы разделительного элемента критически важен для возможности построения каскада и имеет смысл повторить основные аргументы. В предыдущих работах была продемонстрирована возможность несмешивающей противоточной циркуляции для каскада указанных элементов, но не были записаны уравнения каскада. В данной работе показано, что можно получить дифференциальные уравнения каскада и аналитическое решение уравнений для противоточной схемы каскада на основе таких элементов.

Компоненты смеси должны полагаться "равноправными", т.е. для каждого компонента смеси разделительный элемент должен иметь одинаковые характеристики. Нет оснований предполагать, что выделение из смеси молекулы конкретного изотопа требует больших или меньших затрат энергии, чем для молекулы другого изотопа. Тот факт, что самая массовая технология разделения (центрифуга) не обеспечивает этого свойства, не должен останавливать. Имеется, по крайней мере, одна технология — лазерное разделение, где указанное свойство разделительного элемента может быть выполнено.

Лазерные технологии разделения характеризуются сравнительно большими коэффициентами обогащения, но даже лазерное разделение не способно обеспечить полное отделение конкретного сорта частиц от всех остальных частиц смеси. Получение высоких обогащений, в любом случае, требует противоточного каскада. Для анализа каскада удобнее предположить малый коэффициент обогащения. Такой подход позволяет построить дифференциальные уравнения для каскада и получить аналитические решения для концентраций и потоков в каскаде. Для разделительных элементов с большими коэффициентами обогащения, как это показано в теории бинарного разделения, каскад может быть построен в виде ступенчатой аппроксимации идеального противоточного каскада для малых обогащений. Лазерная технология упомянута здесь только как пример, для которого существование разделительного элемента с числом отборов большим двух достаточно очевидно.

Основной характеристикой разделительного элемента является коэффициент разделения $q^{(i)}$. Очевидным образом, его следует ввести как

$$q^{(i)} = \frac{R_i^{(i)}}{R_i^{(-i)}} = \frac{C_i^{(i)}}{(1 - C_i^{(i)})} \frac{(1 - C_i^{(-i)})}{C_i^{(-i)}},$$
(1)

где $R_i^{(i)} = C_i^{(i)}/(1 - C_i^{(i)})$ – относительная концентрация *i*-го компонента в (*i*)-м отборе, $C_i^{(i)}$ – концентрация *i*-го компонента в (*i*)-м отборе, $R_i^{(-i)}$ – относительная средняя концентрация *i*-го компонента во всех отборах разделительного элемента, кроме *i*-го $C_i^{(-i)}$ – средняя концентрация *i*-го

кроме *i*-10, *C*^{*i*} средния концентрация *i*-10
компонента во всех отборах, кроме (*i*)-го
$$C_i^{(-i)} = \sum_{j \neq i} \theta^{(j)} C_i^{(j)} / \sum_{j \neq i} \theta^{(j)}$$
. Далее будем предпола-

гать малое обогащение на разделительном элементе или значение коэффициента разделения (1) мало отличатся от 1

$$\left|q^{(i)}-1\right|\ll 1.$$

В реальных устройствах коэффициенты обогащения для компонентов смеси могут отличаться, но для базовой теории следует предположить равенство компонентов смеси. Коэффициент обогащения $q^{(i)}$ полагаем одинаковым для всех компонентов смеси.

Равенство величины коэффициента обогащения для всех компонентов смеси есть следствие отсутствия каких-либо термодинамических причин, по которым затраты энергии на выделение из смеси идеальных газов конкретного сорта частиц могли бы отличаться от затрат на выделение из смеси другого сорта частиц [22]. Для бинарной смеси — это очевидно, для многокомпонентной это можно получить, если рассмотреть квазибинарный случай: произвольный конкретный сорт частиц и все остальные сорта частиц, как вторую компоненту смеси.

Способ, которым введен коэффициент разделения (1), аналогичен классической теории бинарных каскадов [12]: постулируется существование разделительного элемента и коэффициент разделения для этого элемента. Природа физического эффекта, применяемого для разделения, несущественна. Для любого разделительного устройства, изменяющего концентрацию смеси в отборе относительно концентрации смеси в питании, может быть введен коэффициент разделения в форме (1). Этот коэффициент разделения в форме (1). Этот коэффициент разделения однозначно определяет концентрацию смеси в отборах, при заданной концентрации смеси в потоке питания. Определение универсально и пригодно для любых методов разделения.

Разделительный каскад. В работах [10, 23] была предложена схема соединения разделительных элементов (см. рис. 16) в схему, которая при равенстве коэффициентов обогащения разделительного элемента, обеспечивает отсутствие смешения в каскаде. Схема для трехкомпонентного разделения изображена на рис. 2а. Эта схема обобщается на произвольное число компонентов смеси. Под ступенью каскада, как и в теории бинарного разделения, понимается соединение нескольких разделительных элементов параллельно, т.е. имеющих общее питание и соответствующие отборы объединены.

В статье [16] рассмотрен "истинный идеальный каскад". Однако, фактически, это прямоточный каскад. Схема каскада [16] не предполагает противотока — повторного многократного разделения смеси на ограниченном числе разделительных устройств. В этом смысле, рассматриваемая в данной статье схема каскада принципиально отличается, т.к. обеспечивает противоток смеси и является многокомпонентным аналогом противоточного бинарного каскада.

Основная сложность работы со схемой [10] (см. рис. 2a) – она неудобна для расчета. Схему



Рис. 2. Схема несмешивающего трехкомпонентного каскада. (а) — схема соединения ступеней, треугольник обозначает разделительную ступень, стрелки — межступенные потоки; (б) — схема для вывода уравнений сохранения массы в ступени (*s*, *m*), пунктирные линии обозначают границу, для которой записываются уравнения сохранения массы

можно преобразовать к "прямоугольному" представлению (рис. 3). В этом варианте, схема тождественна исходной и допускает простую нумерацию элементов каскада [24]. Элемент (0, 0) будем считать точкой ввода потока питания *L* в каскад. Предложенное преобразование схемы пригодно для любого количества компонентов смеси.

УРАВНЕНИЯ СОХРАНЕНИЯ ДЛЯ КАСКАДА

Для прямоугольной схемы (см. рис. 3) зможно записать уравнения сохранения массы для разделительного элемента. Предполагаем выполнение условий не смешивания [12]. Детальное рассмот-



Рис. 3. Прямоугольная схема несмешивающего каскада. Пунктирной линией обозначена граница, для которой записываются уравнения сохранения массы для ступени (s, m). P_i – потоки отбора каскада; L – поток питания каскада.

рение условий не смешивания для исходной схемы (см. рис. 2а) приведено в [10].

Входящие в ступень (s, m) потоки считаем объединенными в точке питания и обозначим $L^{(s, m)}$ – поток питания ступени (см. рис. 26). Выходящие из ступени (s, m) потоки определим через коэффициенты деления потока θ_i :

$$L^{(s,m,i)} = \Theta_i L^{(s,m)}, \ i = 1, 2, 3;$$

 $\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 = 1,$

где $L^{(s, m, i)}$ – поток, вытекающий из ступени (s, m)в направлении *i*. Для симметричного каскада $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 1/3$. Направление *i* = 1 будем считать совпадающим с осью *OS*, направление *i* = 2 с осью *OM* (см. рис. 3).

Уравнения сохранения для ступени (*s*, *m*) могут быть записаны так (см. рис. 3):

$$\theta_1 L^{(s-1,m)} = 0.5 (\theta_2 + \theta_3) L^{(s,m)} + P_1,$$

$$\theta_2 L^{(s,m-1)} = 0.5 (\theta_1 + \theta_3) L^{(s,m)} + P_2,$$
 (2)

$$\theta_3 L^{(s+1,m+1)} = 0.5(\theta_1 + \theta_2) L^{(s,m)} + P_3,$$

где P_i — транзитный поток в направлении *i*. Транзитный поток существует не во всех ступенях каскада, см. рис. 3. Поток P_1 отличен от нуля для ступеней с номерами s > 0 и m = 0. Поток P_2 отличен от нуля для s = 0 и m > 0 и P_3 отличен от нуля для s = m, s < 0 и m < 0.

Уравнения (2) должны выполняться "в сумме", т.е. сумма втекающих потоков на замкнутой границе вокруг ступени должна быть равна сумме вытекающих потоков. В силу симметрии каскада, можно требовать выполнения каждого уравнения (2) в отдельности.

Заменяя s - 1 на s в первом уравнении (2), m - 1 на m – во втором и s + 1 на s, m + 1 на m – в третьем, получим

$$\theta_{1}L^{(s,m)} = 0.5 (\theta_{2} + \theta_{3})L^{(s+1,m)} + P_{1},$$

$$\theta_{2}L^{(s,m)} = 0.5 (\theta_{1} + \theta_{3})L^{(s,m+1)} + P_{2},$$
 (3)

$$\theta_{3}L^{(s,m)} = 0.5(\theta_{1} + \theta_{2})L^{(s-1,m-1)} + P_{3}.$$

Уравнения сохранения массы изотопа для ступени (s, m) можно записать аналогично (см. рис. 2):

$$\begin{aligned} \theta_{1}L^{(s,m)}C^{(s,m,1)} &= 0.5(\theta_{2}C^{(s+1,m,2)} + \\ &+ \theta_{3}C^{(s+1,m,3)})L^{(s+1,m)} + P_{1}C_{P_{1}}, \\ \theta_{2}L^{(s,m)}C^{(s,m,2)} &= 0.5(\theta_{1}C^{(s,m+1,1)} + \\ &+ \theta_{3}C^{(s,m+1,3)})L^{(s,m+1)} + P_{2}C_{P_{2}}, \\ \theta_{3}L^{(s,m)}C^{(s,m,3)} &= 0.5(\theta_{1}C^{(s-1,m-1,1)} + \\ &+ \theta_{2}C^{(s-1,m-1,2)})L^{(s-1,m-1)} + P_{3}C_{P_{3}}, \end{aligned}$$

$$(4)$$

где C_{Pi} – концентрация в *i*-м отборе каскада, $C^{(s, m, i)}$ – концентрация в *i*-м отборе ступени (*s*, *m*), здесь $C = (C_1, C_2, ..., C_i), C_1, C_2, ..., C_i$ – концентрации компонентов смеси. Уравнения (3) и (4) по-

хожи на уравнения противоточного бинарного каскада [12]. Для малых коэффициентов обогащения эти уравнения можно преобразовать. На примере первого уравнения систем (3) и (4):

$$\theta_1 L^{(s,m)} = 0.5 (\theta_2 + \theta_3) L^{(s+1,m)} + P_1,$$

умножаем уравнение выше на $C^{(s, m, 1)}$, получаем

$$C^{(s,m,1)}\Theta_{1}L^{(s,m)} = 0.5C^{(s,m,1)}(\Theta_{2} + \Theta_{3}) \times L^{(s+1,m)} + C^{(s,m,1)}P_{1}.$$

Вычитаем это уравнение из первого уравнения системы (4)

$$\theta_1 L^{(s,m)} C^{(s,m,1)} = 0.5 (\theta_2 C^{(s+1,m,2)} + \theta_3 C^{(s+1,m,3)}) L^{(s+1,m)} + P_1 C_{P_1},$$

получим:

$$0 = 0.5 [(\theta_2 C^{(s+1,m,2)} + \theta_3 C^{(s+1,m,3)}) - C^{(s,m,1)}(\theta_2 + \theta_3)]L^{(s+1,m)} + P_1[C_{P1} - C^{(s,m,1)}].$$

Перегруппировав члены, уравнение можно записать так

$$C^{(s,m,1)} - \frac{\theta_2 C^{(s+1,m,2)} + \theta_3 C^{(s+1,m,3)}}{\theta_2 + \theta_3} = \frac{2P_1 \left(C_{P_1} - C^{(s,m,1)} \right)}{\left(\theta_2 + \theta_3 \right) L^{(s+1,m)}}.$$

Из определения $C_i^{(-i)} = \sum_{j \neq i} \theta^{(j)} C_i^{(j)} / \sum_{j \neq i} \theta^{(j)}$ (см.

обозначения для формулы коэффициента разделения (1)) следует, что

$$\frac{\theta_2 C^{(s+1,m,2)} + \theta_3 C^{(s+1,m,3)}}{\theta_2 + \theta_3} = C^{(s+1,m,-1)},$$

подставляем это выражение в предыдущее уравнение

$$C^{(s,m,1)} - C^{(s+1,m,-1)} = \frac{2P_1(C_{P_1} - C^{(s,m,1)})}{(\theta_2 + \theta_3)L^{(s+1,m)}}$$

Выражаем $C^{(s+1, m, -1)}$ через коэффициент разделения (1), с учетом $\varepsilon = q - 1$:

$$C^{(s+1,m,-1)} = \frac{C^{(s+1,m,1)}}{1 + \varepsilon C^{(s+1,m,1)}(1 - C^{(s+1,m,1)})}$$

В случае малых коэффициентов обогащения, разлагаем выражение в ряд до линейных по ϵ членов,

$$C^{(s+1,m,-1)} = C^{(s+1,m,1)} - \varepsilon C^{(s+1,m,1)} \left(1 - C^{(s+1,m,1)}\right)$$

Подставляем в уравнение, получаем

$$C^{(s+1,m,1)} - C^{(s,m,1)} =$$

= $\varepsilon C^{(s+1,m,1)} (1 - C^{(s+1,m,1)}) - \frac{2P_1(C_{P_1} - C^{(s,m,1)})}{(\theta_2 + \theta_3)L^{(s+1,m)}}.$

Таким образом для малых коэффициентов обогащения уравнение принимает вид:

$$C^{(s+1,m)} - C^{(s,m)} = \varepsilon C^{(s+1,m)} (1 - C^{(s+1,m)}) - \frac{\delta(m,s) 2P_1(C_{P1} - C^{(s,m)})}{(1 - \theta_1) L^{(s+1,m)}}$$
для оси *OS*,

$$C^{(s,m+1)} - C^{(s,m)} = \varepsilon C^{(s,m+1)} (1 - C^{(s,m+1)}) - \frac{\delta(s,m) 2P_2(C_{P2} - C^{(s,m)})}{(1 - \theta_2) L^{(s,m+1)}}$$
для оси *OM*,
(5)

где $\delta(n, k) - \phi$ ункция, равная 1 при n = 0 и k > 0, и равная 0 при любых других значениях n, k.

Для малых изменений концентрации уравнения (5) можно преобразовать к дифференциальным уравнениям, считая *s* и *m* непрерывными координатами [12]:

$$\frac{\partial C(s,m)}{\partial s} = \varepsilon C(s,m)[1 - C(s,m)] - \frac{\delta(m,s)2P_1(C_{P_1} - C(s,m))}{(1 - \theta_1)L(s,m)} \quad \text{для оси } OS,$$

$$\frac{\partial C(s,m)}{\partial m} = \varepsilon C(s,m)[1 - C(s,m)] - \frac{\delta(s,m)2P_1(C_{P_1} - C(s,m))}{(1 - \theta_1)L(s,m)} \quad \text{для оси } OM.$$
(6)

Уравнения (6) имеют вид аналогичный уравнению для бинарного каскада. Отличие заключается в том, что каждое уравнение (6) распадается на два уравнения:

для
$$m = 0$$
: $\frac{\partial C}{\partial s} = \varepsilon C \left(1 - C\right) - \frac{2P_1(C_{P_1} - C)}{\left(1 - \theta_1\right)L},$ (7)

для
$$m \neq 0$$
: $\frac{\partial C}{\partial s} = \varepsilon C (1 - C).$ (8)

Для второго уравнения системы (6) — аналогично. Уравнение (7) подобно уравнению для бинарного каскада [12]. Уравнение (8) является уравнением для безотборного режима бинарного каскада. Точно так же, как в теории бинарного каскада, можно потребовать, чтобы отношение градиента концентрации $\partial C/\partial s$ к величине потока *L* было бы максимальным в каждой точке каскада.

В этом случае, уравнение (7) даст оптимальное распределение потока по оси *OS* [12]

$$L_{opt}(s) = \frac{2P_1(C_{P_1} - C)}{(1 - \theta_1)\varepsilon C(1 - C)},$$

п

q

3

и уравнение для оптимального градиента концентрации

$$\frac{\partial C}{\partial s} = \frac{\varepsilon}{2}C(1-C)$$

Уравнение (8) не накладывает никаких ограничений на распределение L(s), поэтому можно для всех $m \neq 0$ полагать $L(s) = L_{opt}(s)$.

Для согласования градиента концентрации по оси *OS* достаточно, чтобы все ступени каскада при $m \neq 0$ имели коэффициент обогащения ε равный половине коэффициента обогащения ступеней при m = 0.

Таким образом, распределение потока в идеальном трехкомпонентном каскаде, по каждой из осей рис. 3, аналогично распределению потока в идеальном бинарном каскаде. Максимальное значение потока L(s) достигает в точке подачи питания и уменьшается до 0 в точке отбора и, следовательно, стремится к нулю на всей границе каскада, кроме точек отборов.

Полученные уравнения и их решения привелены для случая одинаковых и не зависящих от концентрации коэффициентов обогащения для каждого компонента смеси. Случай разных коэффициентов обогащения не изменяет принципиально выводов, все вышеизложенное можно повторить для трех различных коэффициентов обогашения не зависяших от концентрации. Для коэффициентов обогащения зависящих от концентрации, вывод уравнений (6) остается справедливым. Но аналитическое решение уравнений (6) становится невозможным без явной функциональной зависимости коэффициента обогащения от концентрации смеси. Однако, при наличии явной функциональной зависимости коэффициента обогащения от концентрации уравнения можно решить, как минимум, численно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обосновано понятие разделительного элемента для многокомпонентного разделения и необходимость создания и применения разделительных элементов с числом потоков отбора равным числу компонент смеси.

Предложена схема для расчета противоточно-го каскада.

Получены уравнения для концентрации смеси и величины потоков в разделительном каскаде для трехкомпонентного разделения.

Получены дифференциальные уравнения для несмешивающего (идеального) каскада в случае малых обогащений.

Показано, что распределение потоков в идеальном каскаде для разделения трехкомпонентной смеси очень похоже на случай бинарного идеального каскада. Предложенная схема каскада и оптимальное распределение потоков может использоваться для оптимизации промышленного разделения многокомпонентных смесей.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- C концентрации всех компонентов смеси $C = (C_1, C_2, ..., C_i)$, безразмерный
- *С*⁽⁰⁾ концентрации компонентов в исходной смеси, безразмерный
- *С*^(*i*) концентрации компонентов в отборе *i*, безразмерный
- *C*₁, *C*₂, ... *C_n* концентрация 1, 2... *n* компонента смеси, безразмерный
- С(-i)
 средняя концентрация i-го компонента во всех отборах разделительного элемента, кроме i-го, безразмерный
- *G*⁽⁰⁾ поток питания, кг/с или масса разделяемой смеси, кг
- *G*^(*i*) потоки отбора, кг/с или массы отбора, кг

- количество компонентов смеси, безразмерный
 - коэффициент разделения, безразмерный;
- *q*^(*i*) коэффициент разделения для *i*-го отбора, безразмерный
- *R* относительная концентрация, безразмерный
- R_i⁽ⁱ⁾
 относительная концентрация i-го компонента в i-м отборе, безразмерный
- *R*⁽⁻ⁱ⁾
 относительная средняя концентрация *i*-го компонента во всех отборах разделительного элемента, кроме *i*-го, безразмерный
- (*i*) коэффициент деления потока для *i*-го отбора разделительного элемента или каскада, безразмерный
 - коэффициент обогащения разделительного элемента, безразмерный

ИНДЕКСЫ

- (0) значение величины для питания разделительного элемента
- (*i*) значение величины для *i*-го отбора разделительного элемента
- (-*i*) значение величины для всех отборов, кроме
 i-го отбора разделительного элемента
- *i, j* компонента смеси или номер отбора разделительного элемента
- *m*, *s* номер элемента в каскаде

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Орлов А.А., Ушаков А.А., Совач В.П., Малюгин Р.В. Математическое моделирование нестационарных разделительных процессов в каскаде газовых центрифуг для разделения изотопов вольфрама // ИФЖ. 2018. Т. 91. № 3. С. 605–614.
- Фарахов М.М., Лаптева Е.А. Экспериментальные исследованиябинарной и многокомпонентной ректификации смесей в колонне с новыми насадками // Труды АКАДЕМЭНЕРГО. 2020. № 2(59). С. 43–54.
- Белова В.В. Перспективность использования метода рециркуляционнопротивоточной хроматографии для разделения многокомпонентных смесей // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 8. С. 373–378.
- Смирнова А. Ю., Сулаберидзе Г. А. Универсальный разделительный потенциал для многокомпонентных смесей: причины отсутствия // Журн. Физ. Химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 627–631.
- De La Garza, Garrett G.A., Murphy J.E. Multicomponent Isotope Separation in Cascades // Chem. Eng. Sci. 1961. V. 15. P. 188–209.
- Rutherford W.M. A Generalized Computer Model of the Transient Behavior of Multicomponent Isotope Separation Cascades // Separation Science and Technology. 1981. № 16(10). P. 1321–1337.
- Kinoshita M., Naruse Y. Mathematical Simulation Procedure of Multicomponent Separating Cascade. Application to Analysis of Hydrogen Isotope Separation System by Porous Membrane Method // J. Nuclear Science and Technology. 1981. № 18(9). P. 718–726.
- Borisevich V., Sulaberidze G., Wood H. The Theory of Isotope Separation in Cascades: Problems and Solutions // Ars Separatoria Acta. 2003. № 2. P. 107–124.
- Александров О.Е. Построение трехкомпонентного разделительного каскада // Перспективные материалы, Специальный выпуск. 2011. № 10. С. 61–64.
- Гадельшин В.М., Александров О.Е., Шульгин Б.В. Разработка квазиидеального каскада разделительных элементов с тремя отборами // Перспективные материалы, Специальный выпуск. 2013. № 14. С. 65–70.
- 11. Палкин В.А. Многопоточные каскады для разделения многокомпонентных изотопных смесей // Атомная энергия. 2015. Т. 119. № 2. С. 101105.
- 12. Обогащение урана. / под ред. С.М. Виллани: Энергоатомиздат, 1983. 320 с.
- 13. Афанасьев В.Г., Водолазских В.В., Гаврилов П.М., Журин В.А., Калашников А.Л., Колесников А.И., Короткевич В.М. Способ разделения изотопов. Па-

тент на изобретение № 2331463 РФ / Заявл. 25.09.2006. Публ. 20.08.2008.

- Палкин В.А., Сбитнев Н.А., Фролов Е.С. Расчет оптимальных параметров каскада для разделения многокомпонентной смеси изотопов – Атомная энергия. 2002. № 92(2). С. 130–133.
- 15. *Kholpanov L.P., Sulaberidze G.A., Potapov D.V., Chuzhinov V.A.* Multicomponent isotope separating cascade with losses // Chemical Engineering and Processing. 1997. № 36. P. 89–193.
- Zeng S., Ying Z. A Truly Ideal Cascade: Net Cascade // Separation Science and Technology. 2012. № 47. P. 929–935.
- 17. Wankat P.C. Two-Dimensional Cross-Flow Cascades // Separation Science. 1972. № 7(3). P. 233–241.
- Wankat P.C. Two-Dimensional Development in Staged Systems // Separation Science. 1972. № 7(4). P. 345– 360.
- Wankat P.C. Middleton A.R., Hudson B.L. Steady State Continuous, Multicomponent Separations in Regenerated Two-Dimensional Cascades // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1976. № 15(4). P. 309–317.
- 20. Oyama Y., Takashima Y., Aoki S. Патент № 42-68490 Japan / Приоритет: 26.10.1967 — Verfahren und Vorrichtung zum Trennen eines Gemisches von Gasen verschiedenen Molekulargewichts — Патент № 1801307 DE / Заявл. 04.10.1968. Публ. 23.04.1970.
- Oyama Y., Takashima Y. Патент № 18971 Japan / Приоритет: 29.03.1966 – Gaszentrifuge und Verfahren zum Konzentrieren von Komponenten eines Gasgemisches – Патент № 1619827 DE / Заявл. 17.03.1967. Публ. 23.09.1971.
- 22. Александров О.Е., Гадельшин В.М. Многокомпонентный разделительный потенциал. Элементарная кинетическая теория // Инж.-физ. журн., 2013. Т. 86. № 5. С. 1140–1147.
- Гадельшин В.М., Шульгин Б.В., Палкин В.А. Способ разделения изотопов – Патент на изобретение № 2500461 РФ / Заявл.11.03.2012. Публ. 10.12.2013. Бюл. № 34.
- 24. Маркина М.А., Александров О.Е. Проектирование и расчет схемы идеального разделительного каскада для трехкомпонентной смеси // ФИЗИКА. ТЕХ-НОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ. Сборник материалов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70летию основания Физико-технологического института УрФУ. Под редакцией В. Ю. Иванова, Д. Р. Байтимирова. Издательство: Уральский федеральный университет. 2019. С. 150–162.