-

_

Том 55, номер 4, 2021

-

Специальный выпуск: "К юбилею Академика РАН Валерия Павловича Мешалкина"	
Актуальные теоретические и прикладные исследования по инжинирингу энергоресурсосберегающих высоконадежных химико-технологических систем <i>В. П. Мешалкин</i>	399
Гидродинамические аспекты гетерогенных реакций восстановления и растворения с выделением пузырьков газа	120
В. П. Мешалкин, Н. Н. Кулов, С. В. Панченко, М. И. Дли, В. И. Бобков, М. В. Черновалова Образование пылевых частиц в технологических многофазных реакторах	428
В. П. Мешалкин, С. В. Панченко, М. И. Дли, Е. И. Лобанева Комплексный анализ содержания ртути в подсистемах окружающей среды	442
Крымского полуострова Е. В. Евстафьева, А. М. Богданова, И. А. Евстафьева, А. С. Макарова, В. П. Мешалкин, Н. В. Барановская	452
Нечетко-логический алгоритм экологического зонирования лесных массивов в регионах химических предприятий на основе иерархической системы нечетких интегральных индексов	
О. Б. Бутусов, В. П. Мешалкин, Р. Р. Кантюков, Я. П. Баранова	462
Методика расчета нормативных показателей безотказности элементов восстанавливаемых газоаналитических систем мониторинга химических загрязнений окружающей среды по экспериментально-справочным данным	
В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, И. В. Якименко, О. А. Канищев, А. И. Шинкевич	471
К юбилею Валерия Павловича Мешалкина	478
Растворение оксидов металлов в глубоком эвтектическом растворителе хлорид холина— сульфосалициловая кислота	
И.В. Зиновьева, А.Я. Федоров, Н.А. Милевский, Ю.А. Заходяева, А.А. Вошкин	480
Исследования фракционного состава жидких продуктов пиролиза твердых органических отходов в жидком свинце	180
<i>М. М. Кошелев, Б. Б. эльянов, С. Е. харчук</i> Термодинамические аспекты использования элементного фтора в качестве фторирующего агента	409
Д. С. Пашкевич, П. С. Камбур, В. В. Капустин, Н. А. Белов, Ю. И. Алексеев, Д. А. Мухортов, В. Б. Петров	496
Динамика процесса тепломассообмена при инжектировании диспергированного адсорбента в парогазовый поток	50.6
<i>М. И. Шиляев, Е. М. Хромова</i> Математическая модель инжекции углекислого газа в газогидратный пласт	506
М. К. Хасанов, М. В. Столповский	517
Математическая модель оптимального управления процессом производства нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах Ю. В. Шариков, Ф. Ю. Шариков, К. А. Крылов	529
Обобщенные соотношения для вычисления элементов множеств входных показателей ферментативного процесса получения молочной кислоты	
Ю. Л. Гордеева, А. Г. Бородкин, Е. Л. Гордеева	539
их классификация и свойства И. Д. Симонов-Емельянов, Н. В. Апексимов, С. И. Шалгунов	545
	-

УДК 66.011

АКТУАЛЬНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИНЖИНИРИНГУ ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ВЫСОКОНАДЕЖНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ¹

© 2021 г. В. П. Мешалкин^{а, b, *}

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия *e-mail: vpmeshalkin@gmail.com Поступила в редакцию 18.03.2021 г. После доработки 22.03.2021 г. Принята к публикации 23.03.2021 г.

Кратко изложена история становления и развития новой области научных исследований в химической технологии – теории инжиниринга химико-технологических систем, включающей методы анализа, оптимизации и синтеза химико-технологических систем (ХТС). Дана классификация основных видов современного инжиниринга. Описаны способы и методы интенсификации химикотехнологических процессов (ХТП) и химико-технологических систем; методы цифровизированного физико-химического инжиниринга и компьютерного моделирования текстуры нанокомпозитов и компьютерной химической диагностики в материаловедении. Изложены методы и алгоритмы анализа фрактально-статистических характеристик нестационарных газовых потоков в сложных газопроводах. Кратко описаны способы и приемы энергоресурсосбережения в химико-технологических системах; изложены основные концепции логистики ресурсоэнергосбережения. Дана краткая характеристика принципов автоматизированного синтеза оптимальных энергоресурсоэффективных химико-технологических систем. Кратко изложена сущность цифровой трансформации и автоматизированного управления эксплуатацией производств химического, нефтехимического и топливно-энергетического комплекса. Изложена сущность многоуровневой подготовки кадров химиков-технологов по инжинирингу энергоресурсосберегающих экологически безопасных химикотехнологических систем. Предложены основные актуальные приоритетные направления научных исследований по инжинирингу энергоресурсоэффективных экологически безопасных химико-технологических систем.

Ключевые слова: автоматизированное управление, анализ, биологическое разнообразие, высшее химико-технологическое образование, жизненный цикл, инжиниринг, интенсификация, искусственный интеллект, логистика, материаловедение, многомасштабное моделирования, надежность, нейронная сеть, нанокомпозит, окружающая среда, отходы, синтез, химико-технологическая система, химик-технолог, химический комплекс, цепь поставок, цифровизация, цифровой двойник, экологическая безопасность, энергоресурсоэффективность

DOI: 10.31857/S0040357121040126

введение

Предприятия химического комплекса (XK), нефтегазохимического комплекса (НГХК) и топливно-энергетического комплекса (ТЭК) потребляют для производства товарных продуктов огромные количества разнообразных видов природного сырья и топливно-энергетических ресурсов (ТЭР). При эксплуатации производства ХК, НГХК и ТЭК, представляющие собой различного уровня сложности химико-технологические системы (ХТС), оказывают вредное воздействие на окружающую среду (ОС) за счет образования большого количества отходов (газообразных, жидких, твердых и тепловых), включая выбросы парниковых газов. Важнейшими показателями экономической эффективности экологической безопасности и снижения уровня вредного воздействия на ОС промышленных предприятий являются показатели энергоресурсосбережения [1–5].

Энергоресурсосбережение — это совокупность разнообразной научно-исследовательской, образовательной, проектно-конструкторской, производственно-хозяйственной, организационно-экономической, управленческой и любой предпринимательской деятельности, выполняемой на основе наиболее полного использования интеллектуальных и информационных ресурсов общества, по

¹ Специальный выпуск: "К юбилею Академика РАН Валерия Павловича Мешалкина".

обеспечению оптимальных удельных расходов всех видов природных и материальных ресурсов (минеральное и углеводородное сырье, ТЭР, вода, воздух), а также трудовых ресурсов, которые необходимы для выпуска в требуемом месте в требуемое время требуемого вида требуемого качества и требуемого количества продукции с соблюдением условий национального и международного законодательства, а также требований по охране OC от химических загрязнений, включая выбросы парниковых газов.

Инжиниринг как современное понятие в широком смысле – это комплексная техническая, расчетно-графическая, организационно-техническая, технико-экономическая и консультативнотехническая деятельность, которая реализует выполнение разнообразной научно-исследовательской, проектно-конструкторской, расчетно-аналитической, организационно-управленческой и технико-экономической работы на всех этапах жизненного цикла (предпроектные исследования, технико-экономическое обоснование; бизнеспланирование; управление проектированием; разработка технических и рабочих проектов; строительство и пуск в эксплуатацию; управление эксплуатацией и техническим обслуживанием) любых производственных систем, в том числе XTC, технических и социально-экономических систем [6-8].

Успешное решение важнейших задач инжиниринга энергоресурсосберегающих экологически безопасных высоконалежных ХТС (Chemical Process Systems) [9-11], стало возможным в результате широкого применения ЭВМ, методов кибернетики, методов информатики и математического моделирования техногенно-природных систем, а также бурного развития с конца 1960 и начала 1970 гг. нового научного направления в области теоретических основ химической технологии, впервые сформулированного выдающимся ученым Robert H. Sargent – инжиниринг XTC (Process Systems Engineering) (в ряде случаев употребляется также название – Process Engineering; в немецкой технической литературе — Systemverfahrenstechnik) [10-12].

Объектом изучения этой новой области научных исследований являются XTC (Chemical Process, Process System, Process, Chemical Processing Systems, Processing System; по-немецки Verfahrenstechnische Systeme). Необходимо подчеркнуть, что научное направление – инжиниринг XTC использует результаты научных исследований по процессам и аппаратам (оборудованию) химических производств (английские понятия: "unit operation", "unit equipment"), которые являются объектом изучения традиционного научного направления "процессы и аппараты химической технологии" – по-английски Chemical Engineering (немецкое название: Verfahrenstechnik).

В Советском Союзе в начале 1970-х годов в связи с необходимостью срочного решения актуальных задач оптимизации технологических режимов построенных в СССР импортных крупнотоннажных агрегатов большой единичной мощности (аммиака, азотной кислоты, карбамида, первичной нефтепереработки, этилена и др.) начал активно развивать научные исследования в области инжиниринга ХТС академик АН СССР Кафаров В.В. – основоположник нового научного направления в СССР "кибернетика химикотехнологических процессов", который поставил важную научную проблему перед аспирантом Московского химико-технологического института (с 1982 г. – Российского химико-технологического университета) имени Л.И. Менлелеева Мешалкиным В.П. – активное изучение и развитие методов инжиниринга XTC, включающих метолы анализа и синтеза энергоресурсоэффективных ХТС. Определенный вклад в развитие методов анализа нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств с позиций теории инжиниринга ХТС внес академик АН Азербайджана Нагиев М.Ф. Первая в СССР статья по новым принципам анализа и синтеза ХТС была опубликована в журнале "Теоретические основы химической технологии" в 1970 г. [2].

Важнейшим интеллектуальных фактором успешного выполнения экономических, социальных и экологических целей устойчивого развития (ЦУР) человечества, провозглашенных в 2000 г. Генеральной Ассамблеей ООН, являются научно-обоснованные методы теории инжиниринга ХТС, включающей методы анализа оптимизации и синтеза ХТС, промышленная реализация и цифровизированное управление эксплуатацией энергоресурсосберегающих экологически безопасных высоконадежных ХТС.

Высоко интенсивные химико-технологические процессы (ХТП) и энергоресурсосберегающие экологически безопасные ХТС обеспечивают для реализации ЦУР рациональное использование природных ресурсов, охрану ОС от загрязнений, сохранение биологического разнообразия природных систем, социально-культурную гармонизацию общества, повышение экономической эффективности промышленных предприятий и цепей поставок (ЦП), улучшение качества и увеличение продолжительности жизни людей в условиях промышленной революции "Индустрия 4.0" и развивающегося "Общества 5.0" с широком использованием современных инструментов информационно-коммуникационных технологий (ИКТ) и цифровизации.

В работе [8] подробно рассмотрены сущность и основные виды, методы и компьютерные инструменты инжиниринга технологической структуры, технологических процессов и бизнес-процессов энергоресурсосберегающих ХТС, а также предприятий и ЦП конкурентоспособной продукции (веществ и материалов) ХК, НГХК и ТЭК. Указана необходимость соответствия оптимальных характеристик ХТС и показателей качества производимой продукции требованиям Национальных и Международных стандартов, а также показателям Наилучших Доступных Технологий (BAT-BREF).

Понятие инжиниринга технических систем тесно взаимосвязано с понятием "логистика" как комплексного вида организационно-технической, инжиниринговой и управленческой деятельности (в широком понимании) и означает "подробное планирование любой сложной операции", которое, безусловно, включает разнообразную логистическую деятельность и логистическое управление ЦП, обеспечивающих оптимальное управление не только материальными потоками разнообразной промышленной продукции, товаров и услуг, но и интеллектуальными потоками компетентностей, представляющих собой различные знания, навыки и умения, как важнейшей интеллектуальной продукцией в условия современной цифровой экономики и экономики знаний [8-11]. Кроме того, указанная тесная лингвистическо-семантическая взаимосвязь понятия "инжиниринг" с понятием "логистика" также логически подтверждается толкованием понятия слова "logistike", которое в переводе с греческого языка означает "искусство вычислять", "искусство принимать решения", "правильное рассуждение", "способность к рассуждению".

В настоящее время классифицируют следующие основные виды инжиниринга: функционально-производственный, комплексный технический, строительный, эксплуатационный, международный и компьютеризированный инжиниринг [8–10].

Выделяют следующие основные виды функционально-производственного инжиниринга по отраслям и сферам деятельности экономики, а также по отраслям техники [8]: систематика (System Engineering); химический инжиниринг (Chemical Engineering); инжиниринг XTC (Process System Engineering); энергетика или энергетический инжиниринг (Power Engineering); теплотехника (Heat Engineering); логистический инжиниринг (Logistics Engineering); инжиниринг знаний (Knowledge Engineering).

В повышении эффективности инженерно-технических разработок важное значение имеют инструменты автоматизированного инжиниринга (Computer-Aided Engineering) – инструменты мультидисциплинарных, многомасштабных (многоуровневых) и многоэтапных разработок и проектных исследований с широким применением ЭВМ, обеспечивающие автоматизированное выполнение всех видов инженерно-технических разработок по созданию технических систем и промышленных объектов на основе широкого использования программных средств и оборудования вычислительной техники, а также наукоемких средств ИКТ, включая инструментальные комплексы технических и программных средств: автоматизированного проектирования (Computer-Aided Design – CAD-технологий); автоматизированной логистической поддержки (Computer-Aided Logistics Support – CALS-технологий), по мере совершенствования которых существенно расширяется спектр выполняемых ими функций. В настоящее время оставшаяся неизменной аббревиатура CALS получила новую расшифровку – непрерывное накопление информации и поддержка жизненного цикла (ЖЦ) (Continuous Acquisition (Information) and Life-cycle Support) [8].

Для успешного решения задач оптимального управления эксплуатацией энергоресурсоэффективных промышленных производств и ЦП промышленных предприятий осуществляется инжиниринг следующих видов автоматизированных систем: системы планирования ресурсов предприятия (Enterprise Resource Planning Systems – ERP-Systems), системы управления ЦП (Supply Chain Management Systems – SCM-Systems)), системы управления отношениями с покупателем (Customer Relation Management Systems – CRM-Systems)), а также системы управления ЖЦ продукта (Product Life-cycle Management Systems – PLM-System).

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ПРИНЦИПОВ И СПОСОБОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Для обеспечения высоких показателей энергоресурсосбережения. належности и экологической безопасности при инжиниринге различных ХТС производства конкурентоспособной высококачественной химической продукции [6-8] в соответствии с техническими требованиями и спецификациями, руководящими принципами инжиниринга и характеристиками наукоемких производственных систем, технических устройств, бизнес-процессов, продукции и услуг, устанавливаемыми Национальными стандартами России и Международной организации по стандартизации, ИСО (International Organization for Standardization, ISO) B области ресурсосбережения, энергосбережения, энергетического и экологического менеджмента, а также характеристиками нормативно-правовых актов по Наилучшим Доступным Технологиям (НДТ) (Best Available Techniques REFerences "BAT-BREF"), необходимо при проектировании, строительстве и эксплуатации энергоресурсосберегающих XTC применять разнообразные виды и методы цифровизированного инжиниринга [8].

Для получения научно-обоснованных результатов цифровизированного инжиниринга оптимальных энергоресурсосберегающих высоконадежных ХТС и ЦП необходимо широко использовать методы и алгоритмы теории анализа, оптимизации и синтеза ХТС; методы логистики ресурсоэнергосбережения и организационно-функционального проектирования оптимальных энергоресурсоэф-фективных ЦП [9–11].

Применение способов и методов интенсификации отдельных ХТП и ХТС в целом вносит существенный вклад в обеспечение устойчивого развития химической промышленности и представляют важную область научных исследований по инжинирингу ХТС [11–13].

Основные способы и направления интенсификации ХТП и ХТС для обеспечения инновационного устойчивого развития химической промышленности изложены в работах [12–14]: повышение качества и эффективности использования сырья, снижение капитальных затрат, миниатюризация размеров единиц оборудования (ЕО), повышение надежности и снижение рисков экологической безопасности ХТС.

В ряде работ [15, 16] подробно рассмотрены способы и методы интенсификации ХТП (Process Intensification – PI) в инжиниринге ХТС. Одним из важных способов интенсификации ХТС является способ объединения (комбинирования) отдельных типовых технологических операций в одной ЕО (хеморектификация, хемоэкстракция, хемосорбция и др., таких как химическая реакция и процесс разделения). Это комбинирование технологических операций, или типовых ХТП в одной ЕО, приводит к инжинирингу более энергоресурсоэффективных ХТС и ЦП.

В условиях глобализации и перехода к устойчивому развитию выделяют пять основных теоретикоэкспериментальных направлений интенсификации XTC, используемых при инжиниринге энергоресурсоэффективных высоконадежных XTC:

1. Повышение производительности и селективности ХТП за счет интенсификации (например, применение нано- или микроструктурных катализаторов) и системного многоуровневого подхода к управлению ХТС.

2. Создание новых миниатюрных комбинированных ЕО, основанных на научных принципах и новых методах производства: интенсификация XTC (PI) за счет использовании многофункциональных комбинированных реакторов и высокоэффективных катализаторов, комбинированных процессов хемо-ректификации и хемосорбции.

3. Инжиниринг энергоресурсоэффективных и экологически безопасных ХТС с использованием методологии тройного инжиниринга (кратко – методология 3P-3E) "Process Engineering (Инжиниринг молекул) – Process Engineering (инжиниринг XTC) – Plant Engineering (Инжиниринг завода)" для получения необходимого конечного высококачественного продукта.

4. Применение методов многомасштабного компьютерного моделирования для любых ХТП и явлений, реальных физико-химических ситуаций от молекулярного, микро-, макроуровня до про-изводственного масштаба.

5. Применение методов цифровизации XTC и ЦП.

В настоящее время получены интересные новые научные результаты в области многомасштабного моделирования ХТП, цифровизации концептуального инжиниринга энергоресурсосберегающих XTC. логистического управления ХТС и ЦП, оптимизации ХТС. Цифровизация – это современное направление принципиального повышения показателей энергоресурсосбережения. экологической безопасности и належности ХТС и ШП с использованием инструментов "Индустрии 4.0", "Общества 5.0" и цифровой экономики. Компании используют цифровизацию как важнейшее направление преобразований их бизнес-процессов и ХТП, а также стимулирования развития инноваций, реинжиниринга бизнес-процессов и ХТП. Крупные химические компании (BAYER, BASF, Shell, Dupont, СИБУР) применяют все инструменты цифровизации с высокой скоростью. Важным направлением цифровизации ХК, НГХК и ТЭК являются компьютеризированное управление XTП и XTC, цифровизированное логистическое управление ЦП.

Несмотря на прогресс в теории инжиниринга энергоресурсоэффективных высоконадежных ХТС, существует, к сожалению, разрыв в понимании и применении теории инжиниринга ХТС между сообществом ученых и сообществом инженерно-технических специалистов в промышленности [7]. Интенсификация ХТС (PI) обещает новые решения актуальных проблем повышения энергоресурсоэффективности в промышленности, что приводит к быстрому росту интереса к этой области исследований. Существуют различные методы автоматизированного синтеза интенсивных энергоресурсосберегающих ХТС, большинство из которых основаны на методах теории синтеза и оптимизации ХТС [7, 8, 11, 12, 17].

В настоящее время с позиции методологии системного подхода в химической технологии и теории инжиниринга энергоресурсосберегающих XTC предложены четыре основных принципа микроуровневой интенсификации XTП:

1. Принцип максимизации эффективности внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий (пример: динамически изменяющиеся условия для достижения кинетических режимов с более высокой конверсией и селективностью).

2. Принцип обеспечения всем молекулам, участвующим в химической реакции, одинаковых условий по времени и маршрутам взаимодействия (пример: реакция в потоке идеального вытеснения с равномерным безградиентным нагревом).

3. Принцип оптимизации движущей силы (ДС) процесса и максимизации удельной площади межфазной поверхности на каждом уровне взаимодействия в одном аппарате (пример: увеличение



Рис. 1. Классификация способов интенсификации ХТП: Виды оборудования, физико-химические и технологические методы интенсификации ХТП.

площади поверхности массопередачи через микроканальные конструкции).

4. Принципы максимизации синергетического эффекта от взаимодействия отдельных элементарных явлений или типовых ХТП (пример: многофункциональные реакторы, хемодистилляция, мембранная абсорбция).

На молекулярном уровне для интенсификации ХТП можно использовать следующие способы модификации: маршрута химического синтеза, химической кинетики, топологической структуры носителей катализатора (формо-селективные структуры, функционализация поверхности, оптимальное распределения радиусов пор и связности пор). Все эти принципы и способы интенсификации на микроуровне ХТП тесно взаимосвязаны с катализом.

Одинаковые условия по взаимодействию молекул могут быть достигнуты, например, с применением статических смесителей, которые обеспечивает для массообмена почти идеальный поршневой поток с очень интенсивным перемешиванием и повышением специфической межфазной поверхности. Структурированные упаковки в реакторах, такие как монолиты, сетки, пены и различные конструкции микросмесителей, также могут улучшить процессы местного перемешивания.

Практическая аппаратурно-технологическая реализация указанных принципов микроуровневой интенсификации XTC для одного аппарата XTC (микроуровень XTC) осуществляется по двум направления: 1. Применение специального оборудования для XTП. 2. Применение специальных физико-химических технологических методов преобразований вещества в аппаратах химической технологии.

Классификация способов интенсификации ХТП и ХТС на макроуровне (двух основных направлений интенсификации ХТП): виды специального оборудования, физико-химические и технологические методы интенсификации ХТП представлены на рис. 1.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПОСОБОВ И ПРИЕМОВ ЭНЕРГОРЕСУРСО-СБЕРЕЖЕНИЯ В ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Разработка научно обоснованных решений по инжинирингу энергоресурсосберегающих высоконадежных ХТС методологически базируется на применении следующих основных физико-химических и технологических способов энергоресурсосбережения в ХТС: способа наилучшего использования ДС химико-технологических процессов; способа наиболее полной переработки сырья; способа рационального использования ТЭР; способа наилучшего функционально-структурного использования ЕО (аппаратов и машин); способа замкнутого водоснабжения; способа обеспечения и повышения надежности XTC; способа рациональной пространственной компоновки производства; способа оптимизации технологических режимов.

Для осуществления любого ХТП переработки сырья необходимо наличие ДС процесса – первоисточника всех химических и физико-химических преобразований вещества и энергии. Ско-



Рис. 2. Иерархия информационных систем управления промышленными предприятиями.

рость ХТП, которая зависит от величины ДС, определяет производительность аппаратов, их число в технологической схеме ХТС. Интенсивность работы аппарата ХТС – это удельная производительность аппарата на единицу объема или площади его сечения. В технологические схемы энергоресурсосберегающих ХТС должны входить высокоинтенсивные ХТП и аппараты химической технологии. Интенсификация работы аппаратов достигается в результате повышения эффективности ХТП и улучшения их инженерноаппаратурного оформления, т.е. улучшения и миниатюризации конструкций аппаратов.

Способ наилучшего использования ДС химико-технологических процессов – это основополагающий способ энергоресурсосбережения, принципиально позволяющий значительно повышать степень переработки материальных ресурсов, резко снижать потери сырья, ТЭР, а также существенно сокращать удельные затраты конструкционных материалов при производстве химической продукции. Все другие способы энергоресурсосбережения в ХТС, в частности, способы наиболее полной переработки сырья и рационального использования ТЭР, направлены на всестороннее обеспечение и реализацию основополагающего способа – способа наилучшего использования ДС [1–5].

Для практической реализации различных способов энергоресурсосбережения в ХТС применяют разнообразные режимно-параметрические, технологические, аппаратурно-конструкционные и организационно-технические приемы и операции. Одним из важных способов энергоресурсосбережения в XTC является способ оптимизации технологических режимов производства с использованием иерархических распределенных АСУТП и АСУП химической промышленности. Иерархическая структура АСУ современных промышленных предприятий XK, НГХК и ТЭК представлена на рис. 2.

Классификация способов энергоресурсосбережения на различных иерархических уровнях промышленных предприятий (от микроуровня (молекулярного) до мета- и мегауровня) представлена на рис. 3.

При разработке научно-обоснованных способов и приемов энергоресурсосбережения в ХТС и методов интенсификации ХТП необходимо широко использовать принципы зеленой химии [1–5].

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОНЦЕПЦИЙ ЛОГИСТИКИ РЕСУРСОЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ

Важнейшими направлениями научных исследований в области логистики ресурсоэнергосбережения являются создание и применение:

• методов организации и управления инжинирингом инновационной продукции (молекулярной структуры) с оптимальной удельной ресурсоэнергоемкостью;

• методов организации и управления инжинирингом энергоресурсосберегающих производств для выпуска инновационной высококачественной продукции;

АКТУАЛЬНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ



Рис. 3. Классификация способов энергоресурсосбережения на различных иерархических уровнях промышленного предприятия.

• организационно-управленческих методов, способов и средств снижения материало-, ресурсо- и энергоемкости продукции в промышленности и в сфере услуг во всех звеньях ЦП "добыча сырья—транспортировка—складирование—материально-техническое обеспечение—производство—распределение продукции";

• методов разработки экономически эффективной организационно-функциональной структуры (ОФС) энергоресурсосберегающих экологически безопасных, или "зеленых", ЦП предприятий ХК, НГХК и ТЭК на основе глубокого изучения физико-химической сущности всех ХТП, и использования стратегий логистики и методов теории оптимизации;

• методов минимизации товарно-материальных запасов (ТМЗ) и методов разработки "стройных" промышленных производств и ЦП;

• методов оптимального планирования и управления потребностями в материалах, сырье и ТЭР при производстве продукции;

• методов организации проектирования и управления оптимальными системами водопотребления на производстве, методов минимизации сточных вод и организации замкнутого водооборота на предприятиях;

• разработка методологии минимизации отходов, организации переработки и управления движением обратных потоков отходов (отходопотоков), образующихся во всех звеньях "прямой" ЦП предприятия, и разработка оптимальной ОФС "обратной" ЦП; • методов оптимального управления технологическими, экологическими и предпринимательскими рисками при инжиниринге и эксплуатации ЦП высококачественной продукции;

 методов всеобщего управления качеством продукции, всех ХТП и бизнес—процессов, а также всех материалопотоков и отходопотоков во всех звеньях ЦП и всех видов продукции (изделий и услуг);

• методов интегрированного экономико-экологического управления предприятиями ЦП и методов компьютерной оценки воздействия на ОС как отдельных предприятий, так и цепей поставок в целом;

• методов стратегического и оперативно—тактического управления корпоративным сотрудничеством между всеми предприятиями, входящими в ЦП, на основе партнерской концепции "долевого разделения прибыли" (концепции "WIN–WIN" – "Моя прибыль–Твоя прибыль") для обеспечения устойчивого развития и конкурентоспособности ЦП в целом.

При решении научно-практических задач логистики ресурсоэнергосбережения необходимо широко использовать современные информационные "CALS"-технологии управления всеми этапами ЖЦ инновационных продуктов и технологических установок, а также для решения задач организации и управления действующими производствами инструментальные программные комплексы, реализующие стандарты планирования потребности в материалах (MRP), планирования

МЕШАЛКИН



Рис. 4. Блок-схема двухуровневой методологии организационно-функционального проектирования "зеленых" цепей поставок.

производственных ресурсов (MRP–II), планирования ресурсов предприятий (ERP) и планирования потребностей распределения (DRP); для проектирования оптимальных технологических схем XTC – инструментальные программные комплексы "CALS"-технологий, "CASE"-технологий и "CAPE"-технологий.

На рис. 4. представлена блок-схема современной методологии организационно-функционального проектирования энергоресурсоэффективных экологически безопасных, или "зеленых", ЦП.

Обобщенная физико-химическая и аппаратурно-техническая структура ЦП химической продукции с учетом двухуровневой методологии организационно-функционального проектирования (см. рис. 4) представлена на рис. 5.

При решении задач разработки и управления эксплуатацией энергоресурсосберегающих высоконадежных ХТС необходимо использовать основные термодинамические, химические и физические принципы зеленой химии [1–5].

При разработке рациональной ОФС "зеленых" предприятий ХК, НГХК и ТЭК, а также методологии ситуационного управления эксплуатацией "зеленых" ЦП необходимо широко использовать не только принципы зеленой химии, но также международные стандарты серии ISO–9000, ISO–14000, ISO–19000 и 0HSAS–18000, информационно-технические справочники по НДТ и, кроме того, учитывать мероприятия по реализации международной общественной программы "Ответственная забота" (Resposible Care), а также "REACH"–законодательство.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИНЦИПОВ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО СИНТЕЗА ОПТИМАЛЬНЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСО-ЭФФЕКТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В настоящее время применяются четыре принципа автоматизированного синтеза оптимальных энергоресурсоэффективных экологически безопасных XTC: декомпозиционно-поисковый, эвристическо-декомпозиционный, интегрально-гипотетический, эволюционный. Указанные принципы комплексно отражают эвристические, технологические и математические положения



Рис. 5. Физико-химическая и аппаратурно-техническая (технологическо-организационная) структура цепи поставок.

теории упорядоченного поиска оптимальных решений разнообразных неформализованных исходных задач синтеза (ИЗС) энергоресурсоэффективных ХТС. Содержательная, или инженерно-технологическая постановка любой исходной неформализованной задачи синтеза ХТС определяется множеством данных — {P}, отображающим желаемые цели, параметры и свойства функционирования синтезируемой ХТС, которыми являются энергоресурсоемкость, надежность, устойчивость, чувствительность, управляемость и др., а также основные физико-химические и технологические предпосылки, обеспечивающие возможность выполнения ХТС постав-ленной цели функционирования [1–3, 7].

Для каждой ИЗС-Р существует оптимальное смысловое инженерно-технологическое решение в виде технологической схемы XTC, где $P^* \in \{P\}$, где {P} – множество всех решений в виде альтернативных вариантов структуры синтезируемой XTC. Решение Р* представляет собой такую оптимальную структуру XTC, для которой величина критерия эффективности функционирования – у экстремальна. В качестве критерия эффективности – Ψ , который комплексно учитывает стоимость всех затрат сырья, ТЭР и конструкционных материалов при создании и эксплуатации XTC, имеющей определенный уровень надежности и экологической безопасности, используют обобщенный экономический критерий в виде чистого приведенного дохода D_{np} – для неоднородных

ХТС ($\psi_1^* = opt \psi_1 = \max D_{np}$) или в виде приведенных затрат – П для однородных систем (теплообменные системы, системы ректификации, вы-

парные системы и др.) ($\psi_2^* = opt \psi_2 = \min \Pi$).

Сущность декомпозиционно-поискового принципа состоит в том, что трудоемкость многомерного поиска $P^* \in \{P\}$ сокращают как за счет декомпозиции многомерной ИЗС на совокупность более простых подзадач, так и за счет перебора только лишь перспективных или рациональных вариантов решения ИЗС.

Сущность эвристическо-декомпозиционного принципа синтеза XTC состоит в том, что поиск оптимального решения ИЗС проводится путем упорядоченного перебора множества эвристических решений, которые получены в результате заданного числа попыток синтеза структуры системы. При одной попытке получают некоторое эвристическое решение ИЗС на основе элементарной декомпозиции ИЗС.

Любая элементарная задача синтеза образуется в соответствии с выбранным эвристическим правилом (или эвристикой), входящим в определенный набор эвристик. Эвристика, или эвристическое правило, — это утверждение, являющееся результатом обобщения существующих научных знаний в области теоретических основ химической технологии, кибернетики ХТП и инжиниринга ХТС либо неоднократно проверенное экспериментально установленное решение, либо некоторое интуитивное или эмпирическое предположение исследователя, которое может привести к рациональному решению задачи синтеза ХТС. Выбор эвристики на каждом этапе поиска решения ИЗС осуществляется случайным образом по величине ее весового коэффициента, значение которого изменяется в зависимости от результатов предыдущих попыток синтеза ХТС с использованием адаптивных алгоритмов обучения.

Рассмотренные декомпозиционные принципы синтеза XTC обеспечивают методологию генерации оптимальных энергоресурсоэффективных технологических структур XTC, которая осуществляется как в диалоговом, так и в автоматизированном режимах.

Интегрально-гипотетический принцип синтеза XTC включает следующие этапы:

1. Разработка и анализ альтернативных рациональных вариантов технологической структуры XTC.

2. Создание гипотетической обобщенной технологической структуры (ГОТС) путем функционально—логического объединения всех альтернативных вариантов структуры данной ХТС. Каждая структурная взаимосвязь между n-m и m-m элементами в ГОТС отображается коэффициентом структурного разделения потоков – δ_{n-m} .

3. Компьютерный анализ ГОТС. Для проведения компьютерного анализа ГОТС необходимо иметь математические модели всех ХТП системы и рекомендуется применять быстродействующие методы расчета многоконтурных ХТС с использованием комплексов программ моделирования и управления ХТС, так называемых, компьютерных имитаторов ХТС (Aspen, HYSYS, PRO, CHEMCAD, ARIS, SAP и др.).

4. Вычленение из ГОТС оптимальной структуры синтезируемой ХТС путем решения многомерной дискретно-непрерывной задачи нелинейного программирования.

Интегрально-гипотетический принцип рекомендуется применять для разработки методов решения ИЗС неоднородных ХТС на заданном множестве альтернативных вариантов ХТП и структурных связей между ними.

Эволюционный принцип состоит из следующих итерационно повторяемых этапов:

1. Анализ некоторого исходного варианта технологической структуры XTC.

2. Определение наименее эффективного элемента в исходном варианте системы. Исключение этого элемента из системы.

3. Модификация выделенного элемента XTC.

4. Ввод модифицированного элемента в исходный вариант системы и коррекция структуры технологических связей ХТС. Практическая реализация 2–4 этапов связана с необходимостью использования различных эвристик, а также многоуровневых методов оптимизации и методов теории чувствительности.

5. Анализ и оптимизация полученного, варианта технологической схемы XTC.

В инжиниринге оптимальных энергоресурсоэффективных экологически безопасных ХТС широкое применение получили методы интеграции (комбинирования) процессов и, в частности, методы тепловой интеграции с использованием термодинамического метода пинч-анализа [18–20]. Задача и методы комплексной оценки энергоэффективности производств ХК, НГХК и ТЭК с использованием пинч-анализа изложены в работах [18–20].

При использовании метода пинч-анализа [1, 5] в качестве эталона энергоэффективности ХТС принимается производство или установка с системой рекуперации тепловой энергии, имеющей заланное оптимальное значение ДС для процессов теплопередачи. Для минимального использования внешних энергоносителей необходимо определять значение минимального сдвига составных тепловых кривых исходной ХТС [5]. Дополнительно необходимо рассчитать индекс энергоэффективности XTC с учетом исключения потерь тепла в ОС. Для этого разработан упрощенный метод оценки тепловых потерь от нагреваемых поверхностей ЕО [21]. Предложена оригинальная метолика проведения сравнительного анализа энергоэффективности XTC на основе метода комплексной оценки Anselm для различных предприятий ХК, НГХК и ТЭК [22].

Важным этапом в оценке энергоэффективности ХТС и времени задач синтеза оптимальных энергоресурсоэффных рекуперативных теплообменных систем (ТС) и систем ректификации многокомпонентных смесей с тепловой интеграцией внутренних технологических потоков является первоначальный этап сбора и обработки исходных данных о технологических потоках ХТС [20–22]. Разработано специальное программное обеспечение Anselm DR, автоматизирующее процедуры сбора и обработки большого массива исходных данных при использовании пинч-анализа.

В работе [23] предложены методы оптимальной интеграции теплоты в рекуперативных TC. Применение метода пинч-анализа при реконструкции установок гидроочистки дизельного топлива позволило сократить энергопотребление на 50% [24, 25]. В работе [26] развиты методы теплоэнергетической межцеховой интеграции в пределах больших промышленных территорий предприятий (Total Site Integration). Наивысший уровень тепловой интеграции на предприятии достигается в результате использовании общезаводской системы внешних энергоносителей для оптимального снабжения отдельных XTC [18–20].

МЕТОДЫ ЦИФРОВИЗИРОВАННОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИНЖИНИРИНГА И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ СИНТЕЗИРУЕМЫХ КОМПОЗИТОВ И КОМПЬЮТЕРНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

В последнее время опубликованы интересные аналитические обзоры по методике цифровизированного физико-химического инжиниринга [8] текстуры композиционных материалов с требуемыми свойствами для химии, биохимии и фармацевтики [27], а также по созданию специальных аналитических микрофлюидных устройств химической диагностики [28] на основе применения 3D-принтеров, методов компьютерного анализа "структуры-свойства" композитов и методов разработки цифровых двойников технических объектов.

В работе рассмотрены [27] типичные примеры применения 3D-печати и аддитивных технологий в органическом синтезе, в биохимии, биотехнологии, аналитической химии, фармацевтике и химическом образовании, а также отмечены новые перспективы применения 3D-принтеров для развития этих областей науки.

Рассмотрены примеры применения широко используемых методов 3D-печати (моделирование методом наплавления — наслоения и стереолитография). Отмечено, что ключевой особенностью этих методов является широкая доступность технологий 3D-печати и различных исходных специальных материалов для физико-химического инжиниринга инновационных композитов.

Трехмерная печать (3D) стала инновационной технологией для инжиниринга и изготовления микрофлюидных устройств при решении различных задач физико-химического инжиниринга и химической диагностики [28]. Приведены результаты экспериментального сравнения трех видов 3D-принтеров, используемых в микрофлюидике; рассмотрено применение микрожидкостного устройства с Y-образным переходом, конструкция которого оптимизирована для каждого из трех видов 3D-принтеров: с использованием формования методом наплавления (FDM), принтера Polyjet и принтера, применяющего стереолитографию с цифровой обработкой света (DLP-SLA) [28].

В работах [29–32] предложены методика, алгоритмы и комплекс программ компьютерного анализа микрофотоизображений (МФИ) структуры функциональных нанокомпозитов (НК), которые позволяют устанавливать для синтезируемого НК зависимость структура—свойства. Текстура нанокомпозита — это особенность внутреннего строения твердого материала, которая обусловлена не только характером расположения в структуре различных его составных компонентов, но и их свойствами (зерен, кристаллов и др.), например, горных пород [29–32]. МФИ получают с помощью современных приборов микроскопии материалов (оптические, просвечивающие, сканирующие и атомно-силовые микроскопы; рентгеновские томографы). С использованием этих приборов возможно получение разнообразных МФИ структуры исследуемых образцов НК очень крупного масштаба для величины малоразмерных объектов (вплоть до атомарного) и высокого разрешения (до нескольких мегапикселей). Это делает возможным проводить структурно-фазовый анализ этих текстур НК с большой точностью [33]. Указанные научные исследования весьма актуальны для материаловедения, химии, химической технологии, физики, электроники, машиностроения и др. [29–32].

Компьютерный анализ МФИ текстуры НК позволяет определить статистическо-морфометрические, текстурно-кластерные и фрактальновейвлетные характеристики получаемых материалов. Морфометрический анализ МФИ позволяет с использованием фрактально-вейвлетного анализа вычислять средние размеры микрообъектов текстуры НК, их количество, величину занимаемой ими площади, т.е. общие геометрические характеристики МФИ [29–32].

Фрактальный анализ МФИ позволяет определять уникальную характеристику МФИ – фрактальную размерность (ФР), используемую при изучении свойств лакунарности (меры неоднородности заполнения объектом пространства), самоподобия строения текстуры, а также для прогнозирования областей и направлений роста микрообъектов текстуры вещества (при анализе последовательности МФИ сечений нанокомпозитов на различных стадиях процесса их получения) [33]. Текстурно-кластерный анализ НК позволяет выделять и классифицировать на МФИ области с одинаковыми характеристиками мозаики пикселей, в том числе, кластеры микрообъектов [34].

При выполнении многолетних научных исследований по компьютерному материаловедению получены следующие основные научные результаты [29—32]:

1. Разработан логико-статистический алгоритм идентификации открытых пор в структуре НК по анализу последовательности послойных МФИ композиционных наноматериалов позволяет рассчитывать коэффициент сквозной пористости наноматериала по последовательности МФИ без применения трудоемких физических методов порометрии [29–32].

2. Предложены модифицированные клеточный и бинаризационный алгоритмы, а также алгоритм расчета ФР по показателям самоподобия спектров мощности МФИ, который позволяет не только оценить с различной точностью фрактальные размерности исследуемых МФИ, но и визуализировать характер лакунарности в конкретных областях МФИ [30, 32]. 3. Обоснованно применение в качестве новой характеристики анализа последовательностей МФИ функции производной для кривой ФР при изменении температуры, времени или другой физической переменной, в зависимости от поставленной задачи исследования НК, что позволяет характеризовать мгновенное изменение текстуры МФИ от изменяющейся независимой физической переменной [30].

4. Разработан вейвлетно-морфологический нейросетевой алгоритм анализа текстуры МФИ структуры НК, который позволяет автоматизировано решать задачу оптимальной классификации групп пикселей при анализе МФИ для распознавания наличия в текстуре НК различных физикохимических фаз или других микрокомпонентов исследуемого вещества [29, 32].

5. Разработаны архитектура, программно-информационное обеспечение и режимы функционирования проблемно-ориентированного комплекса программ "FRA_VA_T", который можно практически применять для анализа МФИ различных функциональных нанокомпозитов [30].

МЕТОДЫ ЦИФРОВИЗИРОВАННОГО ИНЖИНИРИНГА ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ХИМИКО-ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРНОРУДНЫХ ОТХОДОВ

В настоящее время актуальной фундаментальной теоретико-экспериментальной проблемой является разработка методов цифровизированного инжиниринга энергоресурсоэффективных экологически безопасных многостадийных химикоэнерго-технологических систем (ХЭТС) переработки отходов обогащения руд на горно-обогатительных комбинатах (ГОК) в обжиговых машинах конвейерного типа для производства из отходов окатышей, а также в агломерационных машинах для создания агломерата с последующим их использованием в рудотермических печах. Данная проблема непосредственно связана с разработкой фундаментальных методов цифровизированного управления энергоресурсоэффективностью многостадийных комплексных энергоемких ХТП, входящих в ХЭТС на основе иерархических многомасштабных моделей тепломассообмена, химических превращений с учетом свойств перерабатываемого сложного техногенного сырья и необходимости рационального использования вторичных энергетических ресурсов в создаваемых ХЭТС, комплексных алгоритмов оптимального управления взаимосвязанными ХТП, реализуемыми в обжиговых и агломерационных машинах. представляющих собой ХЭТС и рудотермических печах, с учетом параметров партий исходного мелкодисперсного сырья и требований к готовой продукции на выходе ХЭТС.

Технологии переработки твердых техногенных отходов обогащения руд на ГОК предложены рядом российских и зарубежных ученых [35–40]. Зарубежные авторы [39, 40] предложили развитие методов моделирования процессов термообработки окатышей на основе исследования сложных процессов теплообмена в движущемся слое окатышей при перекрестном движении газ-теплоносителя и материала в ХЭТС.

Работы [41, 42] посвящены актуальной научно-практической проблеме энерго- и ресурсосбережения при сушке дисперсного материала в плотном слое окатышей на основе использования многомасштабной математической модели тепломассообмена. Решена задача оптимизации энергозатрат на основе интенсификации энергоемкого процесса сушки слоев окатышей посредством формирования затухающей тепловой волны. Установлен потенциал ресурсо- и энергосбережения в комплексной технологии термической подготовки дисперсного сырья в ХЭТС.

В [43–45] разработаны оригинальные многомасштабные математическая и компьютерная модели сложного многостадийного процесса обжига окатышей, включающего реакцию диссоциации карбонатов и процесс спекания движущейся плотной многослойной массы фосфоритовых окатышей в сложной ХЭТС. В работе [46] предложены и исследованы математические модели различных физико-химических характеристик техногенного сырья и внешнего потока газа-теплоносителя в ХЭТС.

В работах [47, 48] изложена содержательная инженерно-технологическая постановка задачи инжиниринга многостадийной ХЭТС производства фосфоритовых окатышей из техногенных отходов апатит-нефелиновых руд ГОК. Разработана обобщенная многомасштабная математическая модель ХЭТС производства фосфора с использованием нотации международного стандарта функционального моделирования IDEF0, конкретизированы параметры многостадийных ХЭТС, использование которых целесообразно в дальнейшем для решения задач оптимизации энергоресурсоэффективности производства фосфорных окатышей.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНЖИНИРИНГ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ РУД

Проблема энергоресурсоэффективной переработки титановых руд России — это основное препятствие к устойчивому развитию титановой отрасли. Решить проблему импортозамещения для титановой продукции возможно только за счет освоения крупнейшего в России Ярегского нефтетитанового месторождения. В недрах Яреги залегает более половины общероссийских запасов титана. На месторождении осуществляется добыча высоковязкой нефти, при этом титановая составляющая руды — кварц-лейкоксеновый концентрат является отходом добычи нефти и, к сожалению, не используется. Причиной невостребованности российской титановой руды является ее уникальный минеральный состав, отличающийся повышенным содержанием кварца.

В последние годы российскими учеными проведены интенсивные научные исследования по поиску новых способов переработки титановой руды. В работе [49] показано, что в сравнение с другими видами титанового сырья, кварц-лейкоксеновый концентрат обладает наименьшей реакционной способностью при хлорировании титанового сырья. Однако предварительная обработка концентрата раствором шелочи, приводящая даже к незначительному снижению содержания кремнезема в сырье, существенно увеличивает его активность в ХТС дальнейшей его переработки в тетрахлорид титана [50]. Продолжив исследования [51], авторы разработали оригинальную кинетическую модель ХТП выщелачивания, а также определили технологические параметры XTП получения высококачественного концентрата заданного состава [52]. В дальнейших исследованиях [53] установлены оптимальные технологические параметры нового энергоресурсоэффективного XTC хлорирования Ярегских концентратов в реакторах кипящего слоя с получением тетрахлорида титана, пригодного как для получения важнейшего сырья — высококачественной титановой губки, так и пигментного диоксида титана.

С учетом полученных результатов [52, 53] обоснован вывод, что Ярегские концентраты должны стать основным источником титанового сырья в России. Вовлечение в промышленную переработку титановой руды Ярегского месторождения позволит не только полностью покрыть потребности России в титановом сырье, но также существенно повысить рентабельность добычи высоковязкой нефти.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНЖИНИРИНГ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, КОМБИНИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ И ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

С использованием системного подхода выполнен анализ масштабов и внутренней структуры гальванического производства в России [54] и за рубежом [55–57]. Проведен системный анализ эффективности и конкурентоспособности технологий хромирования [58] предложен новый модифицированный непараметрическо-статистический метод SWOT-анализа [58, 59] для сравнения эффективности различных технологий или предприятий.

Для уменьшения воздействия на ОС разработаны новые ресурсоэнергоэффективные комбинированные технологии нанесения конверсионных покрытий токсичных соединений шестивалентного хрома [60–63]. С учетом сложной химии соединений хрома [64–66], реакций комплексообразования и кинетики электрохимических процессов [67, 68], предложены различные физикохимические [69–71] и математические [72, 73] модели выбора компонентов ресурсосберегающих составов технологических растворов для нанесения на различные изделия защитно-функциональных покрытий хромом и сплавами.

Проведен сравнительный анализ изменения показателей ресурсосбережения (концентрации ионов металлов (с) и суммарная концентрация всех компонентов (с)) технологических растворов, используемых в процессах электроосаждения покрытий [74-76]. Определены количественные концентрационные критерии классификации рациональных составов растворов по показателям ресурсосбережения (c < 0.71 моль/л; c < 2.32 моль экв/л) и ресурсоемкости (c >> 0.96 моль/л: c > 2.78 моль экв/л). Полученные теоретико-экспериментальные результаты положены в основу оригинальной инфологической модели [77] создания базы данных (БД) для выбора ресурсосберегающих составов растворов для получения защитно-функциональных покрытий с заданными характеристиками [78]. Предложены научные и технологические основы физикохимического инжиниринга и улучшения показателей ресурсоэффективности электрофлотационной очистки промышленных стоков и извлечения из них ценных компонентов [78-82].

Разработана [83] оригинальная логико-информационная модель энергоресурсосберегающей химической технологии утилизации сероводорода и низкомолекулярных алкантиолов, токсичных и труднодоступных для удаления сернистых компонентов из остатков топлива (мазута). Разработан способ утилизации нежелательных серных примесей, содержащихся в мазуте, путем объединения процессов электрохимического и микроволнового синтеза в комбинированную "зеленую" ХТС, что позволяет получать полезные биологически активные органические соединения серы. Показано, что использование одноэлектронного окислителя тиолов и сероводорода в органических средах при очистке стоков приводит к синтезу органических дисульфидов и элементарной серы. Непрямой (с использованием медиаторов) процесс электросинтеза обеспечивает инжиниринг циклического ХТП с высокой эффективностью и малыми энергозатратами по сравнению с прямым процессом (на электродах) окисления сернистых компонентов.

МЕШАЛКИН

Разработаны физико-химические и технологические основы инжиниринга энергоэффективного электрохимического процесса очистки грунтов от нефти и нефтепродуктов. Экспериментально-теоретически определены основные закономерности протекания ХТП, предложены варианты инженерно-аппаратурного оформления, разработана методика технико-экономических расчетов, а также выполнен анализ изменения свойств загрязненной почвы [84].

Предложена высокоэффективная электрохимическая технология утилизации растворов, образующихся при производстве кальцинированной соды. Использование для этих целей мембранных электролизеров позволяет получать гидроксид кальция, гидроксид натрия и соляную кислоту требуемого качества [85]. Показано, что для инжиниринга комплексных систем очистки стоков важное значение имеют системы электродиализа [86, 87].

МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ АНАЛИЗА ФРАКТАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕСТАЦИОНАРНЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ В СЛОЖНЫХ ГАЗОПРОВОДАХ

Турбулентные газовые потоки в сложных газопроводах (СГ), образующиеся при распространении по СГ импульсов высокого давления, оказывают колебательно-ударные воздействия на стенки газопроводов. Это является опасным механическим явлением, в особенности, при возникновении частотных резонансов между колебаниями газовых потоков и собственной частотой механических колебаний конструкции СГ. Эти важные гидромеханические процессы в СГ детально исследованы в работах [88–97]. К задачам, играющим важную роль для анализа и прогнозирования степени воздействия турбулентных пульсаций газовых потоков на стенки СГ, следует отметить задачу разработки специальных интегральных гидродинамических показателей. характеризующих ударно-колебательное воздействие газовых потоков на стенки СГ.

В работах [88, 89] предложены четыре класса интегральных гидродинамических статистическо-энтропийных показателей: гидродинамические, статистические, фрактальные и потенциальные. В качестве новых статистических показателей предложено использовать: среднюю по объему величину пульсаций давления и стандартное отклонение по объему средней величины пульсаций давления на заданном участке СГ. В качестве фрактальных показателей предложено использовать фрактальные и мультифрактальные размерности. Также предложены эффективные интегральные показатели на основе потенциалов Изинга и Кулона [96, 98].

Фрактальный характер нестационарных турбулентных газовых потоков в СГ хорошо отображается на вейвлет-спектрах непрерывных вейвлет преобразований изображений газовых потоков. В работах [89, 91] показано, что при распространении импульса давления в СГ в вейвлет-спектрах модельных газовых потоков в конфузоре — важном потливном узле в структуре СГ имеется множество подобных гидродинамических фигур, что указывает на наличие иерархической структуры и фрактального характера газовых потоков [99].

В результате исследования потенциальных преобразований модельных изображений газовых потоков в СГ установлено, что потенциальное преобразование является новым инструментом детального анализа стохастической пульсационной структуры газовых потоков в СГ [96, 98].

В работе [96] изложены результаты большого числа компьютерных экспериментов, полученных с помощью случайных полей для различных МФИ, включая и аэрокосмические снимки. Важным результатом работы [101] является предложенный метод и алгоритм генерации текстур на основе природовдохновленных алгоритмов управляемого отжига (Controllable Simulated Annealing (CSA)) и Метрополиса (Metropolis).

Современным методом компьютерного анализа текстуры МФИ посвящена монография [102], в которой детально рассмотрены основные вопросы изображения гидродинамических текстур, обусловленные влиянием на формирование изображений реальных физико-химических процессов. Важное значение для решения проблемы оценки воздействия колебательной структуры газовых потоков на вибрацию СГ имеют бинарные текстуры [102]. Следует отметить также предложенные в [102] двухмерные Булевские модели и методика их применения для идентификации бинарных текстур на МФИ.

В настоящее время разработка алгоритмов визуализации текстуры газовых потоков - это перспективное направление газодинамических компьютерных исследований пульсационно-колебательной структуры газовых потоков в СГ. Алгоритм визуализации для изучения пульсационно-колебательной структуры газовых потоков позволяет создать большие базы знаний, накопленных в результате последних достижений в теории цифровой обработки изображений. Результаты применения спектральных методов, полученных с помощью фрактального и вейвлет-анализов МФИ и разработанные для исследования структуры наноматериалов [103-108], позволили прогнозировать развитие высокочастотной нестационарной турбулентности при распространении импульсов высокого давления в СГ.

МЕТОДЫ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВ, ЦЕПЕЙ ПОСТАВОК ПРЕДПРИЯТИЙ И СИСТЕМ ГАЗОСНАБЖЕНИЯ

Задача эколого-экономической и организационно-структурной оптимизации цепей поставок (ЦП) ХК, НГХК и ТЭК математически сформулирована как задача смешанного целочисленного линейного программирования (СЦЛП) с учетом режима многопериодного функционирования ЦП, что позволило обосновать экономическую целесообразность строительства в ЦП газового сырья нового завода по переработке широкой фракции легких углеводородов [109].

В последние годы появились научно-технические разработки по оптимизации ЦП и СГ в ХК, НГХК и ТЭК, пищевой и фармацевтической промышленности с использованием различных математических моделей, учитывающих специфику и перспективы развития различных отраслей реального сектора экономики.

Необходимость успешного решения проблемы ОС и обеспечения экологической безопасности ХТС обусловил резкий рост публикаций по "зеленым" цепям поставок НГХК, которые включают добычу природного газа (ПГ), транспортировку, распределение и переработку ПГ в продукты с высокой добавленной стоимостью [9, 109, 110]. Одна из первых статей по математическому моделированию и оптимальной организации функциональных ЦП природного газа с использованием методов СЦЛП опубликована в начале 1960-х [111], затем авторы предложили алгоритмы для решения все более сложных задач оптимизации ЦП и ССГ.

Общая математическая модель СГ представлена в работе [112], а в работе [113] предложен алгоритм одновременной оптимизации процессов добычи и транспортировка нефти и газа, т. е. рассмотрена вся ЦП природного газа. Для оптимального управления ЦП по подводным трубопроводам в реальном масштабе времени разработана оригинальная упрощенная компьютерная модель нестационарного газового потока в протяженном многослойно-изолированном подводном газопроводе высокого давления [114, 115].

Методы оптимальной эксплуатации в условиях неопределенности данных для производств НГХК представлены в работе [116], а использование метода нелинейного программирования для проектирования сложных СГ изложено в работе [117]. При решении задачи невыпуклой оптимизации для распределительной СГ применены нелинейные математические модели [118] с использованием алгоритма поиска глобального экстремума для задач нелинейного программирования и СЦНЛП [119]. В работах [120] и [121] предложены алгоритмы оптимального управления ССГ в стационарных и нестационарных режимах. В работе [122] изложены методы оптимизации производственных и бизнес-процессов на нефтяных месторождениях, а в работе [123] авторы расширили постановки задачи оптимизации для операции добычи природного газа в ЦП. В работе [124] предложена математическая постановка задачи минимизации затрат для проектируемых ССГ.

Задача организации технического обслуживания и ремонта инфраструктуры ССГ при различных собственниках предприятий — участников ЦП, изложена в статье [125]. В работе [126] предложен общий алгоритм для решения задач экономическойй оптимизации структуры ЦП.

Необходимость учета факторов воздействия на ОС обусловила разработку новых методов эколого-экономической оптимизации ССГ и XTC. Heкоторые фундаментальные понятия эколого-экономической оптимизации предложены в работах [127-129], обширный аналитический обзор по этой теме представлен в работе [130]. Конкретные особенности цепей поставок в НГХК рассмотрены в работах [131–133], в то время как учет оценки ЖЦ при описании комплексной модели цепи поставок НГХК предложен в работе [134]. Постановка и метолы решения залачи оптимизации "зеленых" ЦП в НГХК представлены в работах [9, 109, 110]. Оригинальный алгоритм оптимизации "зеленой" ШП произволств биогаза из отходов ферм изложен в [135].

Впервые обосновано, что при решении общей задачи комплексной экономико-экологической оптимизации ЦП в связи с существенным воздействием выбросов парниковых газов на глобальное потепление, необходимо учитывать утечки метана при разработке общей математической модели ЦП природного газа [9, 136–140]. Это первая математическая модель, которая позволяет комплексно решать указанные две взаимосвязанные проблемы при оптимизации структуры и режимов многопериодного функционирования ССГ.

МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОЙ ОЦЕНКИ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОПАСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Одним из организационных инструментов реализации Целей устойчивого развития ООН [141] на предприятиях НГХК является мировая общественная добровольная программа Ответственная Забота (англ. Responsible Care [142] (далее RC)), направленная на то, чтобы побудить предприятия добровольно применять различные инициативы и бизнес-процессы для минимизации негативного воздействия на ОС и человека [143]. Большую организационно-разъяснительную работу по добровольному применению программы RC на различных предприятиях химического комплекса Российской Федерации осуществляет Российский Союз Химиков. Основным инструментом реализации контроля выполнения программы RC является система показателей производительности предприятия (KPI), но так как отчетность по программе RC представляется добровольно, как правило, в собранных больших массивах данных предприятия имеются пробелы, что затрудняет оценку эффективности предприятия [144]. Поскольку непосредственное сравнение фактических KPI не дает достоверных оценок эффективности от реализации программы RC научным коллективом сотрудников академика РАН Мешалкина В.П. [145] с использованием системного подхода разработан оригинальный алгоритм для анализа больших массивов неоднородных экологических KPI для компаний.

Методы комплексного анализа эффективности XTC с использованием КРІ применены для оценки результативности соответствия показателям ЦУР и принципам "зеленой" химии, в частности, сложных физико-химических процессов химической иммобилизации ртути в отходах с использованием оригинальных цифровых инструментов многовариантной визуализации [146]. Интерес именно к процессам иммобилизации ртути обусловлен отнесением ртути к приоритетным глобальным загрязнителям ОС, а процессы иммобилизации ртути и других тяжелых металлов в отходах за счет их адсорбции твердыми веществами или осаждения в виде малорастворимых соединений, являются одним из эффективных процессов снижения опасности химических веществ для загрязнения ОС [147].

Для успешного решения науко- и финансовоемкой проблемы инжиниринга эффективных биохимических технологий восстановления биоразнообразия загрязненных опасными химическими отходами почв [184, 185] промышленных регионов, включая территории шлаконакопителей на промышленных предприятиях и полигонов отходов, а также почв мегаполисов с длительным накопительным экологическим ущербом определены новые микроорганизмы-деструкторы [184, 185]. Эти микроорганизмы-деструкторы выделенные и изолированные из многолетних зараженных почв Лондона, разрушают загрязняющие токсичные органические вещества, а также обладают к ним положительным хемотаксисом.

На основе предложенных оригинальных технологий ускоренного компостирования, изучения разнообразия биоты компоста и спектра разрушаемых биотой субстратов разработана эффективная технология переработки крупнотоннажных отходов, загрязненных полициклическими ароматическими углеводородами (УГВ), минеральными маслами и нефтепродуктами [184, 185]. Выделены новые виды бактерий, разрушающих ядовитое вещество-фенантрен в чистом виде, которые без разбавления изолированы из химически загрязненных почв г. Дзержинска и Лондона. Одним из опасных источников загрязнения недр УГВ являются аварии на нефтепроводах, утечки из подземных или заглубленных резервуаров и трубопроводов, разгрузочно-погрузочные работы на нефтеналивных эстакадах и ряд других процессов, что приводит к образованию техногенных отложений и появлению аномальных геохимических зон. Различные микробиологические условия загрязненных почв и земель, водных сред определяют направленность многостадийных реакций трансформации УГВ [148] и усложняют процесс выявления соответствующих геохимических аномалий и источников их формирования.

В работе [149] использованы методы геохимического моделирования для выявления и ликвидации подповерхностных нефтяных загрязнений на основе единой автоматизированной сети наблюдательных и нагнетательных скважин с принудительной циркуляцией взвешенной смеси микроорганизмов. В качестве количественного биоиндикатора выбрана суммарная микробиологическая активность почвы.

Результаты многофакторного геохимического моделирования с использованием данных натурных экспериментов позволили не только разработать комплексную систему знаний о характере распределения УГВ загрязнения почв, но и делать долгосрочные прогнозы, а также адаптировать меры по выявлению и ликвидации этого загрязнения. В работе [150] предложен биокомпозитный материал на основе полимерной матрицы с инкорпорированными биогенными элементами и иммобилизованными штаммами бактерий или ассоциацией бактерий, выделенных из зараженных нефтепродуктов и показана высокая активность созданного материала в процессах очистки морской воды от УГВ.

ИНЖИНИРИНГ ПРОБЛЕМНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ КОМПЬЮТЕРНЫХ СИСТЕМ, ЭВРИСТИЧЕСКО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ И АЛГОРИТМОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ИНТЕГРИРОВАННОЙ ЛОГИСТИЧЕСКОЙ ПОДДЕРЖКИ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ОБОРУДОВАНИЯ

Системный анализ ЖЦ оборудования производств НГХК выполнен с использованием инструментов CALS-технологий [151]. Предложена концепция создания проблемно-ориентированной компьютерной системы (КС) интегрированной логистической поддержки оборудования, включая логистическую поддержку бизнес-процессов технического обслуживания и ремонта [152—158]. Разработана специализированная проблемно-ориентированная система автоматизированного решения задач организации интегрированной поддержки оборудования на всех этапах его жизненного цикла, описаны структура и режимы функционирования указанной системы [159, 160]. Предложена процедура реализации автоматизированного обмена данными между участниками ЖЦ оборудования НГХК. Разработаны встроенные графические редакторы, позволяющие создавать изометрические и 3D-схемы трубопроводов, а также принципиальные схемы аппаратов НГХК. Обоснована актуальность практического применения проблемно-ориентированной системы интегрированной логистической поддержки для предприятий НГХК. На следующем этапе НИОКР планируется разработать режимы функционирования проблемно-ориентированной системы интегрированной логистической подлержки оборудования различных промышленных предприятий и производств.

Сформулирована постановка задачи автоматизации процедур принятия интеллектуальных решений по интегрированной логистической поддержке оборудования НГХК [159, 160]. Подробно описаны интеллектуальные модели представления знаний [155—157] о конструкции оборудования в виде фреймов и продукционных правил, а также эвристическо-вычислительные алгоритмы, автоматизации определения характеристик оборудования НГХК [158—160]. Планируется продолжить НИОКР по созданию интеллектуальных моделей и алгоритмов поддержки ЖЦ динамического оборудования [161], а также оборудования теплоэнергетических станций.

ТЕОРЕТИЧЕСКО-ПРИКЛАДНЫЕ МЕТОДЫ ИНЖИНИРИНГА В ОБЛАСТИ ЦИФРОВОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭНЕРГО-РЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕС-ТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

Одной из важных инжиниринговых и организационно-управленческих проблем промышленных предприятий является аналитическая оценка готовности предприятий к бизнес-планированию и организации цифровой трансформации всех технологических и бизнес-процессов. В работе [162] предложена методика разработки и реализации проектов в области интеллектуального анализа данных (ИАД) (Data mining) о существующих на предприятиях бизнес-процессах в условиях Индустриальной революции 4.0 (Industry 4.0).

Деятельность инжиниринговых центров и конструкторских бюро в настоящее время имеет важнейшее значение для успешного решения задач повышения энергоресурсоэффективности и цифровизации предприятий НГХК, атомной энергетики, оборонно-ракетной и космической промышленности, которые потребляют огромные объемы материальных, экономических, технологических и других ресурсов. В работе [163] предложены новые модели, методы и алгоритмы, а также цифровые платформы для разработки приложений по интеллектуальной поддержке принятия решений при управлении проектами, управлении бизнес-процессами технического обслуживания, ремонта и обновления оборудования с целью увеличения эффективности производств на всех этапах ЖЦ.

В работе [164] предложена логико-информационная модель поддержки процесса создания любых инновационных инжиниринговых и организационно-управленческих решений (или артефактов) — проектное предложение, бизнес-план, бизнес-решение, отчет по НИОКР и др. В модели использованы высокопроизводительные семантико-вычислительные процедуры. Указанная модель позволяет проверять степень инновационности идеи и выдает полезные рекомендации по библиографическим источникам, а также генерирует исследовательские предложения на основе этой идеи.

ХТС производства высококачественных упаковочных полимерных материалов (ПМ) (пленок и листов) для химической, фармацевтической и пищевой промышленности на экструзионных и каландровых линиях являются сложными объектами управления (ОУ). Эти ОУ характеризуются сложными взаимосвязями между переменными показателями сырья, параметрами оборудования, технологического режима и показателями качества продукции, совокупность которых представляет собой большие массивы накопленных данных (миллиарды значений контролируемых переменных и параметров производств). В связи с этим основным трендом международного развития ХТС производств ПМ в условиях цифровой трансформации являются инжиниринг и применение проблемно-ориентированных КС автоматизированного управления ХТС, которые помогают операторам принимать оптимальные решения по энергоресурсоэффективности и планированию ХТС производства на основе сбора и обработки больших массивов промышленных данных (БМПД) с использованием инструментов системного и природовдохновленных алгоритмов оптимизации (в частности, генетических алгоритмов) [165-167].

Задача оптимального энергоресурсоэффективного управления XTC производства ПМ состоит в определении оптимальных значений управляющих воздействий на ключевых стадиях производства, которые в условиях действия возмущений (прежде всего подачи возвратных потоков отходов) обеспечивают заданные значения показателей качества ПМ при выполнении требований к производительности и энергоэффективности XTC для различных типов ПМ и конфигураций производственных линий.

Для комплексной оценки производительности, времени пребывания и параметров состояния процесса экструзии в производстве ПМ, от которых зависят показатели теплового состояния и материальной однородности экструдата, предложен комбинированный алгоритм, учитывающий аппаратную гибкость экструдеров, сложную структуру технологических потоков и разнообразие протекающих в них процессов [168].

Результаты тестирования разработанных КС по данным ХТС производства плоских поливинилхлоридных и рукавных полиэтиленовых пленок на заводах России и Германии подтвердили адекватность предложенных математических моделей и алгоритмов, работоспособность КС и возможность их использования в качестве системы-советчика операторов при определении энергоресурсоэффективных режимов работы ХТС производства высококачественных ПМ. Применение разработанных КС позволяет сократить время принятия оптимальных управленческих решений, повысить производительность ХТС, уменьшив невозвратные отходы и энергозатраты.

Различные инструменты CALS-технологий обеспечивают на различныз этапах инжиниринга ХТС цифровое отображение продукции, единиц оборудования и производств НГХК в целом в виде различных компьютерных моделей, чертежей и визуальных 3D-изображений (или цифровых двойников) промышленных объектов на всех этапах их жизненного цикла [169-171]. Цифровые двойники являются перспективными цифровыми инструментами анализа и повышения безопасности производств и цепей поставок НГХК и ТЭК. Комплексное использование всех видов цифровых двойников обеспечивает успешное решение задач логистического управления качеством готовой продукции, повышения надежности и безопасности производств на всех этапах ЖЦ. В наибольшей степени цифровые двойники производства востребованы на опасных производствах НГХК и ТЭК, на которых протекают экзотермические химические реакции, процессы окисления и процессы при высоком давлении. Нарушение оптимальных технологических режимов функционирования таких ХТС и предприятий могут вызывать аварийные ситуации со значительным не только техногенным и экологическим ущербом, но и угрозой жизни людей [172].

В работах [173, 174] предложены оригинальные интеллектуально-вычислительные алгоритмы технической диагностики качества специального стекла. В работе [173] решена задача инжиниринга КС автоматизированного управления температурой, влажностью, однородностью и степенью соответствия рецепту состава исходной стекольной шихты с применением моделей теории искусственного интеллекта в виде искусственных нейронных сетей с глубоким обучением и адаптивного программно-информационного комплекса компании Siemens для анализа и повышения качества специального листового стекла. В работе [174] выполнен системный анализ основных типов дефектов листового стекла при его производстве; предложен оригинальный комплексный вейвлетно-нейронно-эвристический алгоритм технической диагностики точечных дефектов листового стекла, подробно описан анализ диагностики дефекта "Закрытый пузырь". Разработаны оригинальные интеллектуальный алгоритм и программно-информационное обеспечение для ACУ (MES) многостадийного производства высококачественного листового стекла.

Для повышения безопасности производств и цепей поставок НГХК необходимо разрабатывать модели представления знаний [169] с применением так называемых хроник, описывающих все предыдущие неисправные состояния оборудования с учетом их причинно-следственных связей. Эти модели представления знаний должны входить в интеллектуальное программно-информационное обеспечение цифрового двойника производства [175]. Диагностика неисправностей технологического оборудования особенно важна при запуске и останове технологических процессов ХТС.

Инжиниринг цифровых двойников XTC с использованием CALS-технологий является важной операцией инжиниринга информационной системы управления проектом производства, что позволит сократить время проектирования, уменьшить количество проектных ошибок и необоснованных проектных решений. На стадии создания технического задания и технико-экономического обоснования разработка предварительного цифрового двойника производства позволит более точно определить показатели энергопотребления, времени производственного цикла, показатели качества продукции и безопасности производства.

МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ, ЦИФРОВИЗИРОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ РИСКАМИ И БЕЗОПАСНОСТЬЮ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В решении задач инжиниринга энергоресурсоэффективных экологически безопасных XTC принципиальное значение имеет применение научно-обоснованных комплексных методов как обеспечения оптимальных показателей надежности и технологической безопасности XTC и территориальных систем газоснабжения [176], так и цифровизированного управления и минимизации различного вида рисков производств и цепей поставок HГХК, биохимического и химико-металлургического комплекса [177].

В работе [178] развиты теоретические основы анализа и оценки риска, а также цифровизироанного управления безопасностью ХТС. Предложены логико-информационные, логические и вероятностные модели анализа и оценки риска возникновения аварий для различных классов объектов НГХК. Сформулирована формализованная постановка задач управления безопасностью ХТС и разработаны продукционные правила принятия решений [169] по оперативному управлению безопасностью ХТС на основе предотвращения возникновения отказов и аварийных ситуаций на ХТС [176]. Развита методика цифровизированного управления безопасностью ХТС с использованием современных программно-информационных инструментов, методов системного анализа ХТС, методов и принципов создания интеллектуальных интегрированных систем управления безопасностью производств НГХК [178].

В работе [179] предложено использовать системный подход к управлению безопасным обращением с химической продукцией на всех ее стадиях жизненного цикла и по всей ЦП предприятий НГХК. Разработана функциональная структура информационно-аналитической системы управления безопасным обращением с химической продукцией, предложен алгоритм классификации видов опасностей химической продукции в условиях неопределенности.

В последние годы предложена методология инжиниринга надежных и экологически безопасных XTC на основе принципов самоорганизации. Предложены основные принципы и методология самоорганизации (CO) свойств надежности и безопасности энергоресурсоэффективных XTC на основе эвристического алгоритма, включающего последовательность процедур обработки исходных данных декларативным методом.

Для синтеза XTC с оптимальными показателями надежности и безопасности разработана интеллектуальная KC, которая включает, интеллектуальный планировщик, решатель мультидисциплинарных задач, базы знаний и данных, онтологию, экспертные системы (ЭС) и вычислительные модули (BM). Эта KC обеспечивает *самоадаптацию и взаимосвязанность* структуры ЭС, BM и БД, релевантных конкретной задаче синтеза высоконадежных XTC [180, 181].

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МНОГОУРОВНЕВОЙ ПОДГОТОВКИ КАДРОВ ХИМИКОВ-ТЕХНОЛОГОВ ПО ИНЖИНРИНГУ ЭНЕРГО-РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В 2001 г. по инициативе академика РАН П.Д. Саркисова – ректора Российского химикотехнологического университета имени Д.И. Менделеева (РХТУ), при активном научно-методическом участии академика РАН В.П. Мешалкина и при большой учебно-методической работе профессора, д. т. н. Е.А. Дмитриева было открыто в системе высшего химико-технологического образования Российской Федерации новое направпение многоуровневой подготовки кадров: "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии нефтехимии и биотехнологии" [182]. В настоящее время по этому направлению успешно ведется подготовка бакалавров и магистров в РХТУ, Казанском национальном исследовательском университете, Ивановском государственном химико-технологическом университете, Уфимском государственном нефтяном технологическом университете, в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте.

Начиная с 2001 г. кафедра Логистики и экономической информатики (ЛогЭкИ), созданная в РХТУ по инициативе академика РАН В.П. Мешалкина при одобрение академика РАН П.Д. Саркисова и при организационно-методической поддержке специальной программы TEMPUS, учрежденной Европейской Комиссией, успешно обучает бакалавров и магистров, используя при составлении основных образовательных программ (ООП) по направлению "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии нефтехимии и биотехнологии", изложенные в настоящем аналитическом обзоре современные теоретические методы и цифровизированные инструменты инжиниринга энергоресурсосберегающих экологически безопасных высоконадежных ХТС и цепей поставок ХК, НГХК и ТЭК.

Следует особо подчеркнуть, что основные разделы ООП по уникальной специальности "Chemical Process Engineering" (Инжиниринг химикотехнологических систем), которые разработаны и активно используются в ряде ведущих университетов мира: Imperial College (London, UK), University Polytechnic of Catalonia (Spain), South Bank Polytechnic University (London, UK), The University of Manchester (UK), Carnegie Mellon University (USA), в значительной степени совпадают с ООП по направлению "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии нефтехимии и биотехнологии".

Выпускники кафедры ЛогЭкИ – бакалавры и магистры, получая один диплом, приобретают фактически три квалификации – "технолог", "логист" и "управленец-организатор", что позволяет им успешно решать следующие сложные важные задачи повышения экономической эффективности и конкурентоспособности XTC, предприятий и ЦП химического и нефтегазохимического комплекса в условиях цифровой экономики:

• инжиниринг оптимальных технологических схем и автоматизированных систем управления эксплуатацией энергоресурсосберегающих производств и цепей поставок; управление проектами по инжинирингу энергоресурсосберегающих экологически безопасных производств и цепей поставок;

• анализ и управление производственными, финансовыми и экологическими рисками промышленных предприятий и цепей поставок, методы интенсификации XTC;

составление планов стратегического, тактического и оперативного управления энергоресурсосбережением на промышленных предприятиях и в ЦП;

• организация цифровизации производства НГХК;

• организация и проведение энергетического аудита на промышленных, коммерческих и коммунально-бытовых предприятиях;

 оптимизация энергоресурсоэффективности производств и ЦП предприятий малотоннажной химии;

• выбор и практическое использование корпоративных информационных систем логистического управления технологическими процессами, бизнес—процессами и материальными ресурсами предприятий, инжиниринг логистических систем управления "зелеными" ЦП продукции.

Все выпускники кафедры ЛогЭкИ, завершив обучение, практически могут в условиях цифровой экономики эффективно работать в различных отраслях и сферах деятельности экономики России и индустриально развитых государств. В области инжиниринга и организационно-технической деятельности: на производственных предприятиях, в инжиниринговых центрах и консультативных центрах, в проектных организациях и научно-исследовательских институтах, в вертикально-интегрированных компаниях нефтегазохимического, топливно-энергетического и химического комплекса. В области логистики и управления цепями поставок, организационноэкономической и административно-управленческой деятельности в сфере: производства; материально-технического обеспечения; цифрового предпринимательства; логистики складирования и транспорта; цифровой коммерции; оказания услуг; государственного и муниципального управления.

Международные контакты кафедры ЛогЭкИ в области образования и научных исследований по инжинирингу энергоресурсосберегающих ХТС: Генуэзский университет и Римский университет (Италия), Технический университет Панония (г. Веспрем, Венгрия), Университет Манчестера (Великобритания), Империал колледж (Лондон, Великобритания), Каталонский политехнический университет (Барселона, Испания).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ПРИОРИТЕТНЫЕ АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИНЖИНИРИНГУ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Для успешной реализации основных целей устойчивого развития человечества и создания безотходной, или "круговой", цифровой экономики в условиях промышленной революции "Индустрия 4.0" с учетом концепции конверген-"Нано-Био-Информационно-Когнитивнонии Социальных" (НБИКС) технологий необходимо особое внимание уделять проведению фундаментальных и прикладных НИР в области инжиниринга высокоинтенсивных энергоресурсосберегающих высоконадежных экологически безопасных XTC, по следующим приоритетным направлениям, принятым в решении XXI Менделеевского съезда [183], по предложению секции Съезда "Энергоресурсоэффективность, экологическая безопасность и управление рисками производств, предприятий и цепей поставок НГХК":

методы интенсификации, комбинирования и минитюаризации ХТП;

 методы цифровизированного инжиниринга и логистического управления эксплуатацией энергоресурсоэффективных экологически безопасных наукоемких ХТС и ЦП предприятий химического, нефтегазохимического, биохимического, фармацевтического и химико-металлургического комплекса;

 методы и способы рационального природопользования с широким применением возобновляемых природных ресурсов;

 методы комбинированной энергоресурсоэффективной экологически безопасной переработки промышленных и коммунальных бытовых отходов и стоков;

 методы захоронения отходов в геофизических образованиях;

– методы цифровизированного инжиниринга безотходных природоподобных ХТП и ХТС и инжиниринга "зеленых" ЦП в реальном секторе экономики;

 методы многомасштабного компьютерного моделирования ХТП, структуры веществ и композиционных материалов;

 методы компьютерной оптимизации и автоматизированного синтеза энергоресурсоэффективных ХТС и ЦП;

 методы инжиниринга цифровизированных робото-кибернетических интеллектуальных производств и предприятий;

 методы цифровизированного мониторинга производств, предприятий и полигонов отходов с применением дронов и других беспилотных средств; методы логистического управления экологически безопасным обращением с отходами;

 методы компьютерной оценки воздействия на ОС техногенных систем;

 методы оценки энергоресурсоэффективности этапов ЖЦ продукции;

 методы минимизации экологических, производственных, предпринимательских и финансовых рисков для промышленных предприятий химического, нефтегазохимического, биохимического, фармацевтического и химико-металлургического комплекса.

Ученые химики, химики-технологи и материаловеды должны особое внимание уделять постоянному совершенствованию и актуализации на основе всестороннего использования современных достижений теоретической и прикладной химии, теории анализа и синтеза энергоресурсоэффективных XTC, методологии конвергенции НБИКС-технологий, а также инструментов промышленной революции "Индустрия 4.0" ООП многоуровневого химического и химико-технологического образования при подготовке высококвалифицированных компетентных кадров для успешного решения задач инжиниринга энергоресурсоэффективных экологически безопасных устойчивых производств, предприятий и ЦП химического, нефтегазохимического, топливноэнергетического, биохимического, фармацевтического и химико-металлургического комплекса.

Автор благодарит магистранта кафедры Логистики и экономической информатики РХТУ им. Д.И. Менделеева Баранову Я.П. за большую помощь при техническом оформлении текста обзора.

Глубокую благодарность автор выражает своим коллегам-сподвижникам: профессору, д. х. н. Е.Г. Винокурову, профессору, д. т. н. В.И. Бобкову, профессору, д. х. н. Н.Т. Берберовой, профессору, д. т. н. А.В. Гарабаджиу, профессору, д. т. н. М.И. Дли, старшему научному сторуднику, к. т. н. К.Л. Занавескину профессору, д. т.н . А.Г. Кравец, профессору, д. т. н. А.С. Макаровой, профессору, д. т. н. Е.Р. Мошеву, доценту, к. т. н. С.В. Остаху, доценту, к. т. н. Д.Ю. Петрову, профессору, д. т. н. Т.Б. Чистяковой, профессору, д. т. н. А.И. Шулаеву, за участие в подборе оригинальных исходных материалов для написания текста аналитического обзора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

СПИСОК ОСНОВНЫХ АББРЕВИАТУР

CAD-технология	технология автоматизированного проектирования
CALS-технология	технология компьютеризирован-
	ной интегрированной логистиче-
	ской поллержки (новое название:
	непрерывная интегрированная
	информационная поллержка жиз-
	ненного шикла изделия)
КDI	
KI I	ключевые индикаторы произво-
	Performance Indicators)
1112	
	нанокомпозиты
SWOT-анализ	анализ "Сильные стороны-Сла-
(SWOT analysis)	бые стороны-Возможности-
	Угрозы"
БД	база данных
ГОК	горно-обогатительный комбинат
EO	единица оборудования (аппарат)
ЖЦ	жизненный цикл
ИКС	интеллектуальная компьютерная
	система
ИКТ	информационно-коммуникаци-
	онные технологии
ИНС	искусственные нейронные сети
ПогЭкИ	Погистика и Экономинеская
JULIKI	Информатика
МФИ	информатика
ΜΨΗ	микрофотоизооражения
HIXK	нефтегазохимическии комплекс
ниокр	научно-исследовательские работы
	и опытно-конструкторские разра-
	ботки
ООП	Основная образовательная про-
	грамма
OC	окружающая среда
PAH	Российская Академия Наук
PHC	рекуррентные нейронные сети
РХТУ	Российский Химико-Технологи-
	ческий Университет им. Д.И. Мен-
	делеева
СГ	сложный газопровод
СПЛЦ	смешанное пелочисленное линей-
	ное программирование
тп	типовой процесс елиничная тех-
	нологическая операция
ТС	
VER	
ATTI VTC	химико-технологический процесс
XIC	химико-технологическая система
хэгс	химико-энерготехнологическая
	система
ЦП	цепь поставок
ЦУР	цели устойчивого развития

2021

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Мешалкин В.П.* Введение в инжиниринг энергоресурсосберегающих химико-технологических систем. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. 208 с.
- 2. Жаворонков Н.М., Кафаров В.В., Перов В.Л., Мешалкин В.П. Новые принципы анализа и синтеза химико-технологических систем // Теорет. основы хим. технологии. 1970. Т. 4. № 2. С. 152–167.
- Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991. 432 с.
- Meshalkin V.P. Energy–saving technology performance and efficiency indexes // Chem. Eng. Transactions. 2009. V. 18. P. 953–958.
- 5. Мешалкин В.П., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А. Основы энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологий нефтепереработки. Харьков: НТУ "ХПИ", 2011. 616 с.
- Meshalkin V.P. Energy-saving technology performance and efficiency indexes // Chemical Engineering Transactions. 2009. V. 18. P. 953. https://doi.org/10.3303/CET0918156
- 7. *Grossmann I.E., Harjunkoski I.* Process Systems Engineering: Academic and industrial perspectives // Computers and Chemical Engineering. 2019. V. 126. P. 474.
- https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.04.028 8. Meshalkin V.P., Khodchenko S.M. The nature and
- types of engineering of energy- and resource-efficient chemical process systems // Polymer Science. Series D. 2017. V. 10. P. 347.
 - https://doi.org/10.1134/S1995421217040128
- 9. Мешалкин В.П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств: основы теории и наилучшие практические результаты М., Генуя: Химия, 2009.
- 10. European Roadmap for process Intensification URL: https://efce.info/efce_media/-p-531.pdf [Retrieved 21.01.2021].
- Harmsen J. Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2010. V. 49. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.cep.2009.11.009
- Becht S., Franke R., Geißelmann A., Hahn H.A. An industrial view of process intensification // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2009. V. 48. P. 329.
 - https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.04.012
- 13. CEFIC, Chemical Industry Image 2004, Pan-European survey (2004) ECN, 12 July, p. 27.
- Mills P.L., Quiram D.J., Ryley J.F. Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions—A perspective on recent developments and emerging technologies. Chemical Engineering Science. 2007. V. 62. P. 6992. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.021
- Segovia-Hernández J.G., Bonilla-Petriciolet A. in Process Intensification in Chemical Engineering: Design Optimization and Control. 2016. P. 1–336. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28392-0.J.G
- 16. *Aboelazayem O., Gadalla M., Saha B.* Design and simulation of an integrated process for biodiesel production from waste cooking oil using supercritical metha-

nolysis // Energy. 2018. V. 161. P. 299. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.139

- Sitter S., Chen Q., Grossmann I.E. An overview of process intensification methods // Current Opinion in Chemical Engineering. 2019. V. 25. P. 87. https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.12.006
- Klemeš J., Varbanov P.S., Walmsley T.G., Jia X. New directions in the implementation of Pinch Methodology (PM) // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 98. P. 439. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.030
- Klemeš J.J., Varbanov P.S, Kravanja Z. Recent developments in Process Integration // Chemical Engineering Research and Design. 2013. V. 91. P. 2037. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.019
- Meshalkin V.P., Tovazhnyansky L.L, Ulyev L.M., Mel'nikovskaya L.A., Khodchenko S.M. Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii. 2012. V. 46. № 5. P. 491. (in Russian) [Мешалкин В.П., Товажнянский Л.Л., Ульев Л.М., Мельниковская Л.А., Ходченко С.М. Энергоресурсоэффективная реконструкция установки нефтепереработки на основе пинч-анализа с учетом внешних тепловых потерь // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 5. С. 491]
- Ulyev L.M., Kanischev M.V., Chibisov R.E. Determination of Energy Efficiency Features of Oil Refinery Units and Their Complexes // Chemical Engineering Transactions. 2020. V. 81. P. 283. https://doi.org/10.3303/CET2081048
- Kanischev M.V., Ulyev L.M., Chibisov R.E., Vasilyev M.A. Benchmarking for Refinery Units // Chemical Engineering Transactions. 2018. V. 70. P. 1099. https://doi.org/10.3303/CET1870184
- Ulyev L.M., Kanischev M.V., Vasilyev M.A., Maatouk A. Energy Efficiency Retrofit of Two-Flow Heat Exchanger System // Chemical Engineering Transactions. 2018. V. 70. P. 1513. https://doi.org/10.3303/CET1870253
- 24. Chibisov R.E., Kanishchev M.V., Meshalkin V.P., Ul'ev L.M., Vasil'ev M.A. Energosberezhenie i Vodopodgotovka. 2019. № 2(118). P. 31. (in Russian)
- 25. Chibisov R.E., Kanishchev M.V., Meshalkin V.P., Ul'ev L.M., Vasil'ev M.A. Energosberezhenie i Vodopodgotovka. 2019. № 5(121). P. 9. (in Russian)
- Meshalkin V.P., Ul'ev L.M., Kanishchev M.V., Chibisov R.E., Vasil'ev M.A. Energosberezhenie i vodopodgotovka. 2019. № 3(119). P. 19. (in Russian)
- Gordeev E.G., Ananikov V.P. Widely accessible 3D printing technologies in chemistry, biochemistry and pharmaceutics: applications, materials and prospects // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 1507. https://doi.org/10.1070/RCR4980
- Macdonald N.P., Calot J.M., Smejkal P., Guijt R.M., Paull B., Breadmore M.C. Comparing Microfluidic Performance of Three-Dimensional (3D) Printing Platforms // Analytical Chemistry. 2017. V. 89. P. 3858. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00136
- 29. Butusov O.B., Meshalkin V.P., Popov D.V., Tyukaev D.A. Computer-aided simulation of radioactive pollution of environment upon destruction of geologic repositories of radioactive wastes with allowance for uncertainty // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 6. Р. 702. https://doi.org/10.1134/S0040579513060031 [Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Попов Д.В., Тюкаев Д.А. Компьютерное моделирование радио-

активного загрязнения окружающей среды при разрушениях геологических хранилищ радиоактивных отходов с учетом неопределенности // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 6. С. 639. https://doi.org/ 10.7868/S0040357113060031]

- 30. Sarkisov P.D., Butusov O.B., Meshalkin V.P. Computeraided tools for molecular systems engineering and wavelet-morphometric analysis of the texture of nanomaterials // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1134/S004057951101009X [Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерные инструментальные средства молекулярной инженерии и вейвлетно-морфометрический анализ текстуры наноматериалов // Теоретические основы химической технологии. 2011. T. 45. № 1. C. 3–14.]
- 31. Sarkisov P.D., Butusov O.B., Meshalkin V.P., Sevas-tianov V.G., Galaev A.B., Vinokurov E.G. Wavelet morphometric neural network algorithm for analyzing nanomaterial porous texture // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. V. 46. № 4. P. 329.

https://doi.org/10.1134/S004057951204015X [Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Севастьянов В.Г., Галаев А.Б., Винокуров Е.Г. Вейвлетно-морфометрический нейросетевой алгоритм анализа пористой текстуры наноматериалов // Теоретические основы химической технологии. 2012. T. 46. № 4. C. 386.]

32. Butusov O.B., Meshalkin V.P., Orlova L.A., Shchegoleva N.E., Kabanov A.N. Texture and fractal analysis of silica-alumina glass ceramics // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 2. P. 188.

https://doi.org/10.1134/S0040579516020020

[Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Орлова Л.А., Щеголева Н.Е., Кабанов А.Н. Текстурно-фрактальный анализ алюмосиликатной стеклокерамики // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 2. С. 194.]

- 33. Asvestas P.A. J. Visual Communication and Image Representation. 1998. V. 9. P. 392.
- 34. Annadhason A. International J. Computer Science and Information Technology & Security (IJCSITS). 2012. V. 2. P. 166.
- 35. Bustillo R.M. Mineral Resources: From Exploration to Sustainability Assessment. 2018. V. 96. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58760-8
- 36. Mayer B.K., Baker L.A., Boyer T.H., Drechsel P., Gifford M., Hanjra M.A., Parameswaran P., Stoltzfus J., Westerhoff P., Rittmann B.E. Total Value of Phosphorus Recovery // Environmental Science and Technol-ogy. 2016. V. 50. P. 6606. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01239
- 37. Elgharbi S., Horchani-Naifer K., Ferid M. Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. V. 119. P. 265. https://doi.org/10.1007/s10973-014-4132-5
- 38. Chen Y.Q., Zhao H.L., Wang C.Y. Two-stage reduction for the preparation of ferronickel alloy from nickel laterite ore with low Co and high MgO contents // International J. Minerals, Metallurgy and Materials. 2017. V. 24. P. 512

https://doi.org/10.1007/s12613-017-1432-3

- 39. Wen M., Zhang T.-A., Dou Z.-H. Dongbei Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban). 2016. V. 960. https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-3026.2016.07.011
- 40. Yuan S., Zhou W., Han Y., Li Y. Efficient enrichment of low-grade refractory rhodochrosite by preconcentration-neutral suspension roasting-magnetic separation process // Powder Technology. 2019. V. 361. P. 529

https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.082

- 41. Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P. Intensive technologies for drying a lump material in a dense bed / Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. № 1. P. 70. https://doi.org/10.1134/S0040579517010031 Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И., Мешалкин В.П. Интенсивные технологии сушки кускового материала в плотном слое // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 1. C. 72-77.]
- 42. Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P. Study of the thermal characteristics of phosphate raw materials in the annealing temperature range // Intensive technologies for drying a lump material in a dense bed // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. № 3. P. 307. https://doi.org/10.1134/S0040579517030022 Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И., Мешалкин В.П. Исследование тепловых характеристик фосфатного сырья в диапазоне температур обжига // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 295-300.]
- 43. Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Khodchenko S.M. Computer-aided modeling of the chemical process of drving of a moving dense multilayer mass of phosphorite pellets // Doklady Chemistry. 2017. V. 475. P. 188. https://doi.org/10.1134/S0012500817080031
- 44. Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Khodchenko S.M. Computer modeling of the chemical-power engineering process of roasting of a moving multilayer mass of phosphorite pellets // Doklady Chemistry. 2017. V. 477. P. 282. https://doi.org/10.1134/S0012500817120023
- 45. Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P. Modeling the calcination of phosphorite pellets in a dense bed // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. V. 49. № 2. P. 176. https://doi.org/10.1134/S0040579515020025 [Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И., Мешалкин В.П. Моделирование процессов обжига фосфоритовых окатышей в плотном слое // Теоретические основы химической технологии. 2015. Т. 49. № 2. С. 182.]
- 46. Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Dovi V. Optimization of Energy and Resource Efficiency in a Multistage Drying Process of Phosphate Pellets // Energies. 2019. V. 12. P. 3376. https://doi.org/10.3390/en12173376
- 47. Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Khodchenko S.M. Optimizing the energy efficiency of the chemical and energy engineering process of drying of a moving dense multilayer mass of phosphorite pellets // Doklady Chemistry. 2017. V. 477. P. 286. https://doi.org/10.1134/S0012500817120059
- 48. Meshalkin V.P., Puchkov A.Y., Dli M.I., Bobkov V.I. Generalized Model for Engineering and Controlling a Complex Multistage Chemical Energotechnological System for Processing Apatite-Nepheline Ore Wastes //

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 <u>№</u> 4 2021 Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. № 4. P. 463.

https://doi.org/10.1134/S0040579519040237

[Мешалкин В.П., Пучков А.Ю., Дли М.И., Бобков В.И. Обобщенная модель инжиниринга и управления сложной многостадийной химикоэнерготехнологической системой переработки отходов апатит-нефелиновых руд // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 4. С. 363–371.]

- 49. Zanaveskin K.L., Maslennikov A.N., Zanaveskina S.M., Vlasenko V.I. Reaction ability of titanium-bearing raw materials during the titanium tetrachloride obtaining // Tsvetnye Metally. 2017. № 4. P. 47. https://doi.org/10.17580/tsm.2017.04.07
- Zanaveskin K.L., Zanaveskina S.M., Maslennikov A.N., Politova E.D., Vlasenko V.I., Zanaveskin L.N. Activation of quartz-leucoxene concentrate for processing into titanium tetrachloride // Russian J. Applied Chemistry. 2016. V. 89. P. 1733. https://doi.org/10.1134/S107042721611001X
- Zanaveskin K.L., Maslennikov A.N., Zanaveskina S.M., Dmitriev G.S., Zanaveskin L.N., Politova E.D., Vlasenko V.I. Leaching SiO₂ and Al₂O₃ Impurities from Leucoxene from the Yaregskoe Deposit by Sodium Hydroxide Solution // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. № 4. P. 669. https://doi.org/10.1134/S0040579519040110
- 52. Zanaveskin K.L., Maslennikov A.N., Zanaveskina S.M., Dmitriev G.S. The Yaregskoye deposit leucoxene processing by means of autoclave leaching // Obogashchenie Rud. 2016. № 6. P. 14. https://doi.org/10.17580/or.2016.06.03
- 53. Zanaveskin K.L., Meshalkin V.P. Chlorination of Quartz-Leucoxene Concentrate of Yarega Field // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2020. V. 51. P. 906.

https://doi.org/10.1007/s11663-020-01810-2

- 54. *Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Guseva T.V.* Tekhnologiya metallov. 2020. № 7. P. 2. https://doi.org/10.31044/1684-2499-2020-0-7-2-6
- Larson C. Global comparisons of metal finishing sectors: Part 2, some technology and operational variations // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2012. V. 90. P. 232.

https://doi.org/10.1179/0020296712Z.0000000054

- 56. *Larson C.* Surface finishing industry where is it all being done? // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2017. V. 95. P. 233. https://doi.org/10.1080/00202967.2017.1351642
- Larson C. Comparisons of metal finishing sectors revisited: variations in some economic and structural factors // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2019. V. 97. P. 109. https://doi.org/10.1080/00202967.2019.1608711
- 58. Vinokurov E.G., Meshalkin V.P., Vasilenko E.A., Nevmyatullina K.A., Burukhina T.F., Bondar' V.V. System analysis of the efficiency and competitiveness of chroming technologies // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 5. P. 730. https://doi.org/10.1134/S0040579516050389 [Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Василенко Е.А., Невмятуллина Х.А., Бурухина Т.Ф., Бондарь В.В. Системный анализ эффективности и конкурентоспособности технологий хромирования // Тео-

ретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 5. С. 551-560.]

- 59. Vinokurov E.G., Meshalkin V.P., K.A. Nevmyatullina K.A., Burukhina T.F., Bondar' V.V., Khodchenko S.M. Ekonomika i Matematiceskie Metody-Economics and Mathematical Methods. 2019. V. 55. P. 43. https://doi.org/10.31044/1684-2499-2020-0-7-2-6
- Meshalkin V.P., Vagramyan T.A., Mazurova D.V., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Khodchenko S.M. Development of a Power-and-Resource-Saving Combined Low-Temperature Chemical Engineering Process of Crystalline Phosphatizing // Doklady Chemistry. 2020. V. 490. P. 19. https://doi.org/10.1134/S001250082001005X
- Meshalkin V.P., Abrashov A.A., Vagramyan T.A., Grigoryan N.S., Utochkina D.S. Development of Composition and Investigation of Properties of a New, Environmentally Friendly Molybdenum-Containing Decorative Protective Conversion Coating on Zinc-Plated Surfaces // Doklady Chemistry. 2018. V. 480. P. 132. https://doi.org/10.1134/S0012500818060046
- Meshalkin V.P., Abrashov A.A., Vagramyan T.A., Grigoryan N.S., Utochkina D.S. Development of composition and study of properties of a new high-efficiency silicon-containing protective conversion coating on zinc-plated surfaces // Doklady Chemistry. 2017. V. 475. P. 196. https://doi.org/10.1134/S0012500817080067
- Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Zheludkova E.A., Meshalkin V.P. Passivation of zinc coatings in cerium-containing solutions // Russian J. Applied Chemistry. 2015. V. 88. P. 1594.

https://doi.org/10.1134/S1070427215100067

- 64. Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Protection of Metals. 1992. V. 28. P. 255.
- 65. Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Zashchita Metallov. 1992. V. 28. P. 331.
- 66. Vinokurov E.G., Kuznetsov V.V., Bondar' V.V. Russian J. Coordination Chemistry. 2004. V. 30. P. 496. https://doi.org/10.1023/B:RU-CO.0000034791.29424.1b
- 67. Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Azarko O.E., Kudryavtsev V.N. Russian J. Electrochemistry. 1999. V. 35. P. 698.
- Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Effect of hydrodynamic electrolysis conditions on the kinetics of cathodic processes in chromium(III) sulfate electrolytes // Russian J. Electrochemistry. 2000. V. 36. P. 756.

https://doi.org/10.1007/BF02757676

- 69. Vinokurov E.G., Demidov A.V., Bondar' V.V. Physicochemical model for choosing complexes for chromium-plating solutions based on Cr(III) compounds // Russian J. Coordination Chemistry. 2005. V. 31. P. 14. https://doi.org/10.1007/s11173-005-0027-0
- Vinokurov E.G. Thermodynamic probability model of ligand selection in solutions designed for electrodeposition of alloys and multivalent metals // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. P. 615.

https://doi.org/10.1134/S2070205110050205

 Vinokurov E.G., Mukhametova G.M., Burukhina T.F., Skopintsev V.D., Meshalkin V.P. Physicochemical Model of Selection of Complex Compounds for Electroless Metal Plating // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. № 3. P. 474. https://doi.org/10.1134/S0040579520030136 [Винокуров Е.Г., Мухаметова Г.М., Бурухина Т.Ф., Скопинцев В.Д., Мешалкин В.П. Физико-химическая модель выбора комплексных соединений при химическом осаждении металлических покрытий // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 354–361.]

- 72. Vinokurov E.G., Bondar' V.V. Logistic model for choosing ligands for alloy electrodeposition // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2007. V. 41. № 4. Р. 384. https://doi.org/10.1134/S0040579507040070 [Винокуров Е.Г., Бондарь В.В. Вероятностная модель выбора лигандов для электроосаждения сплавов // Теоретические основы химической
 - технологии. 2007. Т. 41. № 4. С. 407–414.]
- 73. Vinokurov E.G., Mukhametova G.M., Vasil'ev V.V., Burukhina T.F., Skopintsev V.D. Influence of Characteristics of Nickel Complex Compounds on the Rate of Chemical Deposition and Composition of Nickel– Phosphorus Alloy // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. № 4. Р. 544. https://doi.org/10.1134/S0040579519040286 [Винокуров Е.Г., Мухаметова Г.М., Васильев В.В., Бурухина Т.Ф., Скопинцев В.Д. Влияние характеристик комплексных соединений никеля на скорость химического осаждения и состав сплава никель–фосфор // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 4. С. 446–451.]
- 74. Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Napedenina E.Yu. Analysis of the Distribution and the Criteria of the Recourse Consumption of Electrolytes at a Total Concentration Of Concentration Of Compounds // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2019. V. 27. P. 43. https://doi.org/10.47188/0869-5326_2019_27_1_43
- 75. Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Kolesnikov V.A., Fadina S.V. Concentration criterion for classifying resource-saving compositions of solutions for metal electroplating // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. V. 46. № 5. Р. 486. https://doi.org/10.1134/S004057951205020X [Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А., Фадина С.В. Концентрационный критерий классификации ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 5. С. 569–575.]
- 76. Fadina S.V., Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Kolesnikov V.A. Total concentration of main components in solutions for metal electroplating as a criterion for classifying and choosing resource-saving compositions of solutions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V. 47. № 5. P. 593. https://doi.org/10.1134/S0040579513040222 [Фадина С.В., Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А. Суммарная концентрация основных компонентов растворов для электроосаждения металлических покрытий как критерий классификации и выбора ресурсосберегающих составов растворов // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 5. С. 573.]
- Vasilenko E.A., Vinokurov E.G., Semenov G.N., Pomogaev V.M., Bondar' V.V. Nauchno-tehnicheskaja informacija. Serija 2. Informacionnye processy i sistemy. 2016. № 1. P. 21.
- Kolesnikov A.V., Meshalkin V.P., Davydkova T.V., Kolesnikov V.A. Scientific and Technological Foundations of Improvement of the Resource Efficiency of Elec-

troflotation Recovery of Poorly Soluble Inorganic Compounds (Oxides, Carbides, Hydroxides) from Aqueous Electrolyte Solutions // Doklady Physical Chemistry. 2020. V. 494. P. 133.

https://doi.org/10.1134/S001250162009002X

 Meshalkin V.P., Kolesnikov A.V., Gaidukova A.M., Achkasov M.G., Kolesnikov V.A., Belozerskii A.Y., Men'shova I.I. Experimental Investigation of the Efficiency of the Electroflotation Recovery of a Mixture of a Poorly Soluble Cerium Group Metal Compounds from Aqueous Solutions // Doklady Physical Chemistry. 2019. V. 487. P. 99.

https://doi.org/10.1134/S0012501619080025

- Meshalkin V.P., Kolesnikov A.V., Savel'ev D.S., Kolesnikov V.A., Belozerskii A.Y., Men'shova I.I., Maslyannikova D.V., Sycheva O.V. Analysis of the Physicochemical Efficiency of the Electroflotation Recovery of Titanium Tetrachloride Hydrolysis Products from Industrial Waste // Doklady Physical Chemistry. 2019. V. 486. P. 83. https://doi.org/10.1134/S0012501619060034
- Meshalkin V.P., Kolesnikov V.A., Desyatov A.V., Milyutina A.D., Kolesnikov A.V. Physicochemical efficiency of electroflotation of finely divided carbon nanomaterial from aqueous solutions containing surfactants // Doklady Chemistry. 2017. V. 476. P. 219. https://doi.org/10.1134/S001250081709004X
- 82. Meshalkin V.P., Kolesnikov A.V., Kovalenko V.S., Gaidukov E.N. Doklady Chemistry. 2016. V. 467. P. 105.
- Meshalkin V., Shinkar E., Berberova N., Pivovarova N., Ismagilov F., Okhlobystin A. Logical-Information Model of Energy-Saving Production of Organic Sulfur Compounds from Low-Molecular Sulfur Waste Fuel Oil // Energies. 2020. V. 13. P. 5286. https://doi.org/10.3390/en13205286
- Meshalkin V.P., Shulayev N.S., Pryanichnikova V.V. Experimental and Theoretical Engineering of Energy-Efficient Electrochemical Process of Soil Remediation to Remove Oil Contaminants // Doklady Chemistry. 2020. V. 491. P. 61. https://doi.org/10.1134/S0012500820040023
- Meshalkin V.P., Shulayev N.S., Bykovsky N.A., Aristov V.M. Physicochemical Foundations of an Energy and Resource Efficient Combined Technology for Processing of Soda Ash Production Wastewater // Doklady Chemistry. 2020. V. 494. P. 145. https://doi.org/10.1134/S0012500820090025
- Mohammadi R., Tang W., Sillanpää M. A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electrodialysis // Desalination. 2021. V. 498. P. 114626. https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114626
- Kruglikov S.S. Application of Electromembrane Processes for the Stabilization and Control of Process Solutions in Electrolytic Cells // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2018. V. 26. P. 41. https://doi.org/10.47188/0869-5326_2018_26_2_41
- Butusov O.B., Meshalkin V.P. Computer simulation of unsteady flows in complex pipelines. M.: Fizmatlit Publishing House, 2005 (In Russian).
- 89. *Butusov O.B., Meshalkin V.P.* Texture and fractal methods for analyzing the characteristics of unsteady gas flows in pipelines // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2006. V. 40. № 3. Р. 291. https://doi.org/10.1134/S0040579506030109 [Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Текстурные и фрактальные методы анализа характеристик не-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

стационарных газовых потоков в трубопроводах // Теоретические основы химической технологии. 2006. Т. 40. № 3. С. 313–327.]

- 90. Butusov O.B., Meshalkin V.P. Computer simulation of transient gas flows in complex round pipes // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. № 1. Р. 85. https://doi.org/10.1134/S0040579508010119 [Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерное моделирование нестационарных газовых потоков в сложных трубопроводах кругового сечения // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42. № 1. С. 88–99.]
- 91. Butusov O.B., Meshalkin V.P. Computation of the integral parameters of turbulent structures for the transient gas flows in pipes using wavelet transforms // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. № 2. P. 160.

https://doi.org/10.1134/S0040579508020073 [Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерный расчет интегральных показателей турбулентной структуры нестационарных газовых потоков в трубопроводах с использованием вейвлет-преобразований // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42. № 2. С. 170–175.]

92. Sarkisov P.D., Butusov O.B., Meshalkin V.P. Reconstruction of the attractor of the turbulent structure of model gas flows in process pipelines // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2009. V. 43. Nº 5. P. 583.

https://doi.org/10.1134/S0040579509050017 [Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. реконструкция аттрактора турбулентной структуры модельных газовых потоков в технологических трубопроводах // Теоретические основы химической технологии. 2009. Т. 43. № 5. С. 483.]

- Butusov O.B., Gimranov R.K., Kantyukov R.A., Meshalkin V.P., Popov A.G., Rizhenkov I.V. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya, (In Russian). 2015. V. 58. P. 78.
- 94. Gimranov R.K., Kantyukov R.A., Butusov O.B., Meshalkin V.P., Popov A.G., Kantyukov R.R. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya, (In Russian). 2015. V. 58. P. 82.
- 95. Kantyukov R.A., Butusov O.B., Meshalkin V.P. Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (In Russian). 2017. V. 19. P. 171. (Kantjukov R.A., Butusov O.B., Meshalkin V.P. Izvestija Samarskogo nauchnogo centra RAN).
- 96. *Kantyukov R.R., Meshalkin V.P., Butusov O.B.* A Potential-Integral-Index Algorithm for Analyzing the Pressure Fluctuations of Gas Flows in Complex Pipelin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. № 6. Р. 1229. https://doi.org/10.1134/S0040579520060056 [Кантюков Р.Р., Мешалкин В.П., Бутусов О.Б. Потенциально-интегрально-индексный алгоритм анализа пульсаций давления газовых потоков в сложных трубопроводах Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 720– 725.]
- 97. Butusov O.B., Kantyukov R.A., Meshalkin V.P. Computer analysis of hydrodynamics of unsteady flows in gas transmission systems (In Russian). 2014. SPb, Publisher "Nedra".
- Meshalkin V.P., Butusov O.B., Kantyukov R.A., Belozersky A.Yu. Doklady Chemistry. 2020. V. 495. P. 199.

- 99. *Mallat S.* Wavelet A, Tour of Signal Processing, The Sparse Way. Amsterdam, Boston, London, Elsevier, 2009.
- 100. *Heilbronner R., Barrett S.* Image Analysis in Earth Sciences: Microstructures and Textures of Earth Materials, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2014.
- Georgy L. Gimel'farb. Image Textures and Gibbs Random Fields, N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- 102. *Petrou M., Sevilla P.G.* Image Processing: Dealing with Texture. London: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- 103. Sarkisov P.D., Butusov O.B., Meshalkin V.P., Sevast'yanov V.G., Galaev A.B. Computer-aided method of analysis of nanocomposite structure on the basis of calculations of isolines of fractal dimensionality // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. V. 44. № 6. P. 838. https://doi.org/10.1134/S0040579510060023 [Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Севастьянов В.Г., Галаев А.Б. Компьютерный метод анализа текстуры нанокомпозитов на основе расчета изолиний фрактальных размерностей // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 6. С. 620–625.]
- 104. Sarkisov P.D., Butusov O.B., Meshalkin V.P., Sevast'yanov V.G., Pashaev V.B. Computer molecular-dynamics simulation of the structure of crystal nanomaterials // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V. 47. № 2. P. 83. https://doi.org/10.1134/S0040579513020073 [Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Севастьянов В.Г., Пашаев В.Б. Компьютерное молекулярно-динамическое моделирование структуры кристаллических наноматериалов // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 2. С. 115.]
- 105. Butusov O.B., Meshalkin V.P., Popov D.V., Tyukaev D.A. Computer-aided simulation of radioactive pollution of environment upon destruction of geologic repositories of radioactive wastes with allowance for uncertainty // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V. 47. № 6. Р. 702. https://doi.org/10.1134/S0040579513060031 [Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Попов Д.В., Тюкаев Д.А. Компьютерное моделирование радиоактивного загрязнения окружающей среды при разрушениях геологических хранилищ радиоактивных отходов с учетом неопределенности // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 6. С. 639.]
- 106. Sarkisov P.D., Butusov O.B., Meshalkin V.P. Computer-aided tools for molecular systems engineering and wavelet-morphometric analysis of the texture of nanomaterials // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. V. 45. № 1. Р. 1. https://doi.org/10.1134/S004057951101009X
 [Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерные инструментальные средства молекулярной инженерии и вейвлетно-морфометрический анализ текстуры наноматериалов // Теоретические основы химической технологии. 2011. Т. 45. № 1. С. 3-14.]
- 107. Sarkisov P.D., Butusov O.B., Meshalkin V.P., Sevastianov V.G., Galaev A.B., Vinokurov E.G. Wavelet morphometric neural network algorithm for analyzing nanomaterial porous texture // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. V. 46. № 4. Р. 329. https://doi.org/10.1134/S004057951204015X [Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П.,

Севастьянов В.Г., Галаев А.Б., Винокуров Е.Г. Вейвлетно-морфометрический нейросетевой алгоритм анализа пористой текстуры наноматериалов // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 4. С. 386.]

- 108. Butusov O.B., Meshalkin V.P., Orlova L.A., Shchegoleva N.E., Kabanov A.N. Texture and fractal analysis of silica-alumina glass ceramics // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 2. Р. 188. https://doi.org/10.1134/S0040579516020020 [Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Орлова Л.А., Щеголева Н.Е., Кабанов А.Н. Текстурно-фрактальный анализ алюмосиликатной стеклокерамики // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 2. С. 194.]
- 109. Meshalkin V.P., Dovi V., Marsanich A. Принципы промышленной логистики (Industrial logistics principles, in Russian), М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. (Meshalkin V.P., Dovi V., Marsanich A. Printsipy promyshlennoy logistiki).
- 110. Мешалкин В.П., Дови В., Марсанич А. Стратегия управления логистическими цепями химической продукции и устойчивое развитие (Chemical Supply Chain Management Strategy and Sustainable Development, in Russian), М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. (Meshalkin V.P., Dovi V., Marsanich A. Strategiya upravleniya logisticheskimi tsepyami khimicheskoy produktsii i ustoychivoe razvitie)
- 111. Van Dam J. J. Institute of Petroleum. 1968. V. 54. P. 55.
- 112. Nimmanonda P., Uraikul V., Chan C.W., Tontiwachwuthikul P. Computer-Aided Simulation Model for Natural Gas Pipeline Network System Operations // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2004. V. 43. P. 990.

https://doi.org/10.1021/ie030268+

- Barragán-Hernández V., Vázguez-Román R., Rosales-Marines L., García-Sánchez F.A. Computers and Chemical Engineering. 2005. V. 30. P. 215.
- 114. Meshalkin V.P., Chionov A.M., Kazak A.S., Aristov V.M. A computer model of the nonstationary gas flow in a long multilayer-insulated high-pressure subsea gas pipeline // Doklady Chemistry. 2016. V. 469. P. 241. https://doi.org/10.1134/S0012500816080048
- 115. *Meshalkin V.P., Chionov A.M., Kazak A.S., Aristov V.M.* Applied computer model of the non-stationary gas flow in a long multilayer-insulated high-pressure subsea gas pipeline // Doklady Chemistry. 2016. V. 470. P. 279.

https://doi.org/10.1134/S0012500816090020

- 116. Goel V., Grossmann I.E., El-Bakry A.S., Mulkay E.L. A novel branch and bound algorithm for optimal development of gas fields under uncertainty in reserves // Computers and Chemical Engineering. 2006. V. 30. P. 1076.
- https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2006.02.006
- 117. Kabirian A., Hemmati M.R. A strategic planning model for natural gas transmission networks // Energy Policy. 2007. V. 35. P. 5656. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.05.022
- 118. *Wu Y., Lai K.K., Liu Y.* Deterministic global optimization approach to steady-state distribution gas pipeline networks // Optimization and Engineering. 2007. V. 8. P. 259.

https://doi.org/10.1007/s11081-007-9018-y

119. *Floudas C.A., Aggarwal A., Ciric A.R.* Computers and Chemical Engineering. 1989. V. 13. P. 1117. https://doi.org/10.1016/0098-1354(89)87016-4

- Osiadacz A.J. Steady State Optimisation of Gas Networks // Archives of Mining Sciences. 2011. V. 56. P. 335.
- 121. Osiadacz A.J., Chaczykowski M. Dynamic Control for Gas Pipeline Systems // Archives of Mining Sciences. 2016. V. 61. P. 69. https://doi.org/10.1515/amsc-2016-0006
- 122. Jonsbråten T.W. J. Oil field optimization under price uncertainty // Operational Research Society. 1998. V. 49. P. 811.

https://doi.org/10.1057/palgrave.jors.2600562

- 123. Chermak J.M., Crafton J., Norquist S.M., Patrick R.H. Energy Economics. 1999. V. 21. P. 67. https://doi.org/10.1016/S0140-9883(98)00004-8
- 124. Wu S., Rios-Mercado R.Z.E., Boyd A., Scott L.R. Mathematical and Computer Modelling. 2000. V. 31. P. 197.
- 125. Pindyck R.S. The Dynamics of Commodity Spot and Futures Markets: A Primer // Energy J. 2001. V. 22. P. 1. https://doi.org/10.5547/ISSN0195-6574-EJ-Vol22-No3-1
- 126. Cremer H., Gasmi F, Laffont J.J. J. Access to Pipelines in Competitive Gas Markets // Regulatory Economics. 2003. V. 24. P. 5. https://doi.org/10.1023/A:1023943613605
- 127. Бутусов О.Б., Ковнеристый Ю.К., Мешалкин В.П., Митин С.Г. Эколого-экономический анализ промышленных предприятий (Ecological and economic analysis of industrial enterprises, in Russian), М.: Воскресенье, Рыбинский дом печати, 2003. (Butusov O.B., Kovneristyy Yu.K., Meshalkin V.P., Mitin S.G. Ekologo-ekonomicheskiy analiz promyshlennykh predpriyatiy).
- 128. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б. Компьютерная оценка воздействия на окружающую среду магистральных трубопроводов (Computer-aided assessment of the environmental impact of trunk pipelines, in Russian). М.: ИНФРА-М, 2010. (Meshalkin V.P., Butusov O.B. Komp'yuternaya otsenka vozdeystviya na okruzhayushchuyu sredu magistral'nykh truboprovodov).
- 129. *Hugo A., Pistikopoulos E.* J. Cleaner Production. 2005. V. 13. P. 1471.
- 130. *Srivastava S.* International J. Management Reviews. 2007. V. 9. P. 53.
- 131. *Guillén-Gosálbez G., Grossmann I.* AICHE J. 2009. V. 55. P. 99.
- 132. *Guillén-Gosálbez G., Grossmann I.* Computers and Chemical Engineering. 2009. V. 34. P. 42.
- Ruiz-Femenia R., Guillén-Gosálbez G., Jiménez L., Caballero J. Chemical Engineering Science. 2013. V. 95. P. 1.
- 134. Bojarski A., Laínez J., Espuña A., Puigjaner L. Computers and Chemical Engineering. 2009. V. 33. P. 1747.
- 135. Bekkering J., Broekhuis A.A., Van Gernert W.J.T. Bioresource Technology. 2010. V. 101. P. 450.
- 136. *Alfaki M., Haugland D.* J. Global Optimization. 2013. V. 56. P. 897.
- 137. Kolodziej S., Castro P.M., Grossmann I.E. J. Global Optimization. 2013. V. 57. P. 1039.
- 138. *Midthun K.T., Mette B., Tomasgard A.* The Energy J. 2009. V. 30. P. 155.
- 139. *Kall P., Wallace S.W.* Stochastic Programming. 1994. John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- 140. Ferris M.C., Dirkse S.P., Jaglac J.H., Meeraus A. Computers and Chemical Engineering. 2009. V. 33. P. 1973.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

- 141. UN, The general assembly WG report on sustainable development goals. A / 68/970. 12.08.2014, N.Y., USA
- 142. Khair N.K.M., Lee K.E., Mokhtar M., Goh C.T. Integrating responsible care into quality, environmental, health and safety management system: A strategy for Malaysian chemical industries // J. Chemical Health and Safety. 2018. V. 25. P. 10. https://doi.org/10.1016/i.ichas.2018.02.003
- 143. *Krantzberg G., Theriault S.* Would Implementing Responsible Care® Principles Improve the Safety of the Fracking Industry? // International J. Sciences. 2017. V. 6. P. 55.

https://doi.org/10.18483/ijSci.1324

- 144. *Finger S.R., Gamper-Rabindran S.* Does Industry Self-Regulation Reduce Accidents? Responsible Care in the Chemical Sector // SSRN Electronic J. 2012. https://doi.org/10.2139/ssrn.2014386
- 145. Makarova A., Tarasova N., Meshalkin V., Kukushkin I., Kudryavtseva E., Kantyukov R., Reshetova E. Analysis of the Management System in the Field of Environmental Protection of Russian Chemical Companies // International J. Quality Research. 2018. V. 12. P. 43. https://doi.org/10.18421/IJQR12.01-03
- 146. Makarova A., Meshalkin V., Klemes J., Kudryavtseva E., Bulatov I. Ecological and Economic Model of Performance Evaluation of the Companies Involved in the Responsible Care® Program // Chemical Engineering Transactions. 2017. V. 61. P. 1477. https://doi.org/10.3303/CET1761244
- 147. Hagemann S. Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury–containing wastes, Gesellschaft für Anlagen–und Reaktorsicherheit (GRS). GRS Report 252. Cjlone (Germany): Gesellschaft für Anlagenund Reaktorsicherheit (GRS) mbH. 2009. 57 p. ISBN 978–3–939355–27–4
- 148. Dedov A.G., Ivanova E.A., Sandzhieva D.A., Lobakova E.S., Kashcheeva P.B., Kirpichnikov M.P., Ishkov A.G., Buznik V.M. New materials and ecology: Biocomposites for aquatic remediation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. N
 ^Q 4. P. 617.
- https://doi.org/10.1134/S0040579517040042
 149. Meshalkina V.P., Ostakhb S.V., Kusheeva V.S. Multifactor Geochemical Modeling Of Biodegradable Subsurface Hydrocarbon Contamination // Chemical Engineering Transactions. 2020. V. 82. P. 403. https://doi.org/10.3303/CET2082068
- 150. Ivanova E.A., Lobakova E.S., Idiatulov R.K., Shapiro T.N., Sandzhieva D.A., Kuznetsova O.V., Zaitseva Y.N., Dzhabrailova K.S., Dedov A.G. Biocomposite Materials for Purification of Aqueous Media Contaminated with Hydrocarbons // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59. P. 420.
- https://doi.org/10.1134/S096554411904008X
 151. Butusov O.B., Meshalkin V.P. Computer simulation of transient gas flows in complex round pipe // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. № 1. Р. 85. https://doi.org/10.1134/S0040579508010119
 [Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерное моделирование нестационарных газовых потоков в сложных трубопроводах кругового сечения // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42. № 1. С. 88–99.]
- 152. Yuan J., Elektorowicz M. Advances in engineering software. 2013. V. 55. P. 56.
- 153. Ghaisari J., Vatani M., Jannesari H. Advances in engineering software. 2012. V. 45. P. 91.

- 154. *Guo F, Zou F, Liu J., Wang Z.* Working mode in aircraft manufacturing based on digital coordination model // The international journal of advanced manufacturing technology. 2018. V. 98. P. 1547. https://doi.org/10.1007/s00170-018-2048-0
- 155. Russell S.J., Norvig P. Artificial Intelligence: A Modern Approach, Third Edition. 2010. P. 1132.
- 156. *Kim H., Han S.* Multimedia tools and applications. 2018. V. 77(20). P. 27387.
- 157. Meshalkin V.P., Stoyanova O.V., Dli M.I. Project management in the nanotechnology industry: Specifics and possibilities of taking them into account // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. V. 46. № 1. Р. 50. https://doi.org/10.1134/S0040579512010101 [Мешалкин В.П., Стоянова О.В., Дли М.И. Управление проектами в сфере нанотехнологий: особенности и возможности их учета // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 56.]
 158. Meshalkin V.P., Bol'shakov A.A., Petrov D.Y., Petrov D.Y.
- 158. Meshalkin V.P., Bol'shakov A.A., Petrov D.Y., Petrov D.Y. Algorithms and software system for controlling the quality of glass batch using artificial neural networks // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 46. № 3. P. 284–287. https://doi.org/10.1134/S0040579512030062 [Мешалкин В.П., Большаков А.А., Петров Д.Ю., Крайнов О.А. Алгоритмы и комплекс программ управления качеством стекольной шихты с использованием искусственных нейронных сетей // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 3. С. 329.]
- 159. Meshalkin V.P., Moshev E.R. J. Modes of functioning of the automated system "pipeline" with integrated logistical support of pipelines and vessels of industrial enterprises // Machinery Manufacture and Reliability. 2015. V. 44. P. 580. https://doi.org/10.3103/S1052618815070109
- 160. Moshev E.R., Meshalkin V.P. Computer-based logistics support system for the maintenance of chemical plant equipment // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. V. 48. P. 855. https://doi.org/10.1134/S0040579514060074 [Мошев Е.Р., Мешалкин В.П. Автоматизированная система логистического обеспечивания технического обслуживания оборудования химических производств // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 6. С. 709.]
- 161. Moshev E.R., Romashkin M.A. Development of a Conceptual Model of a Piston Compressor for Automating the Information Support of Dynamic Equipment // Chemical and Petroleum Engineering. 2014. V. 49. P. 679.

https://doi.org/10.1007/s10556-014-9818-9

- 162. *Shcherbakov M., Groumpos P.P., Kravets A.G.* A method and IR4I index indicating the readiness of business processes for data science solutions. Commun. Comput. Info. Sci. 2017. V. 754. P. 21–34.
- 163. Kizim A.V., Kravets A.G. On systemological approach to intelligent decision-making support in industrial cyber-physical systems. Stud. Syst. Decis. Control. 2020. V. 260. P. 167–83.
- 164. Dascalu M.-I., Lazarou E., Constantin V.F. Technology Model to Support the Initiation of Innovation Artefacts. Commun. Comput. Info. Sci. 2019. V. 1083. P. 278–287.
- 165. *Kohlert M., König A.* Advanced polymeric film production data analysis and process optimization by clustering and classification methods // Frontiers in

Artificial Intelligence and Applications. 2012. V. 243. P. 1953.

https://doi.org/10.3233/978-1-61499-105-2-1953

- 166. *Kohlert M., Hissmann O.* Kunststoffe International. 2015. № 6–7. P. 60.
- 167. Chistyakova T.B., Razygrayev A.S., Makaruk R.V., Kohlert C. Decision support system for optimal production planning polymeric materials using genetic algorithms // Proceedings of the 19th International Conference on Soft Computing and Measurements. 2016. P. 257.

https://doi.org/10.1109/SCM.2016.7519746

- 168. *Chistyakova T.B., Polosin A.N.* Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya "Matematicheskoe modelirovanie i programmirovanie" [Bulletin of the South Ural State University. Series: Mathematical Modelling, Programming and Computer Softwar]. 2019. V. 12. № 4, 5. doi (in Russian). https://doi.org/10.14529/mmp190401
- 169. *Мешалкин В.П.* Экспертные системы в химической технологии (Expert systems in chemical technology). М.: Химия, 1993. (*Meshalkin V.P.* Expert Systems in Chemical Technology (Khimiya, Moscow, 1993) ([in Russian)
- 170. *Petrov D.* Software for integrated modeling of industrial safety. Report / *Petrov D.* // Invitation- Virtual International Conference on "Natural Disasters and their Early Warning Systems (NEWS) 2020" during July 8–9th, 2020. Centre for Disaster Mitigation and Management, Vellore Institute of Technology (VIT), India.
- 171. Сайт компании Siemens [Электронный ресурс]: Цифровой двойник. – URL: https://www.plm.automation.siemens.com/global/ru/our-story/glossary/digital-twin/24465 Дата обращения 21.01.2021
- 172. Stauffer T., Sands N., Dunn D. ALARM MANAGE-MENT AND ISA-18 – A JOURNEY, NOT A DES-TINATION" [Электронный ресурс]: deTexas A&M Instrumentation Symposium, 2000. – URL: https://www.researchgate.net/figure/Safety-layersof-protection-from-Stauffer-et-al-2000_fig1_319453633 Дата обращения 22.01.2021.
- 173. *Meshalkin V.P., Bol'shakov A.A., Petrov D.Y., Krainov O.A.* Algorithms and software system for controlling the quality of glass batch using artificial neural networks // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. V. 46. № 3. Р. 284. https://doi.org/10.1134/S0040579512030062 [Мешалкин В.П., Большаков А.А., Петров Д.Ю.,

Крайнов О.А. Алгоритмы и комплекс программ управления качеством стекольной шихты с использованием искусственных нейронных сетей // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 3. С. 329.]

- 174. Meshalkin V.P., Petrov D.Y. Wavelet-neuro-heuristics complex procedure of diagnostics of point defects of sheet glass // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. V. 48. № 3. P. 301. https:// link.springer.com/article/10.1134/S0040579514030129 [Мешалкин В.П., Петров Д.Ю. Комплексная вейвлет-нейронно-эвристическая процедура диагностики точечных дефектов листового стекла // Теоретические основы химической технологии. 2014. T. 48. № 3. C. 323.]
- 175. Vasquez Capacho J.W., Mayorga M.A., Cortez A., Bustos A. Techniques for alarm management with fault diagnostic system in startups and shutdowns for industrial processes, Tecciencia, 9, no. 16 Bogotá Jan./June 2014 [Электронный ресурс]: – URL:

http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_art-text&pid=S1909-36672014000100002 1/17. Дата обращения 22.01.2021.

- 176. Gruhn G., Kafarov V.V., Meshalkin V.P., Neumann W. "Zuverlässigkeit von Chemieanlagen", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. 1979. 257 p.
- 177. Roy A., Srivastava P., Sinha S. Risk and reliability assessment in chemical process industries using Bayesian methods // Reviews in Chemical Engineering. 2014. V. 30.P. 479. https://doi.org/10.1515/revce-2013-0043
- 178. *Egorov A.F., Savitskaya T.V.* Methods and models for the risk analysis and security management of chemical plants // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. V. 44. № 3. Р. 326. https://doi.org/10.1134/S0040579510030127 [Егоров А.Ф., Савицкая Т.В. Методы и модели анализа риска и управления безопасностью химических производств // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 3. С. 341–353.]
- 179. Sarkisov P.D., Egorov A.F., Savitskaya T.V., Bachkala O.V., Kuz'mina Y.A. System analysis of safe chemical handling: Methods and approaches to predicting and classifying chemical hazards // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V. 47. № 1. P. 22. https://doi.org/10.1134/S0040579513010119 [Саркисов П.Д., Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Бачкала О.В., Кузьмина Ю.А. Системный анализ безопасного обращения химической продукции: методы и подходы к прогнозированию и классификации опасностей // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 1. С. 26.]
- Berman A.F., Nikolaychuk O.A. Self-organizing technology for substantiating the properties of strength reliability of complex mechanical systems // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE). 2020. P. 5. https://doi.org/10.1088/1757-899X/919/5/052015
- 181. Берман А.Ф., Николайчук О.А., Юрин А.Ю., Павлов А.И. Информационные и математические технологии в науке и управлении. 2019. V. 2. Р. 5. https://doi.org/10.25729/2413-0133-2019-2-01] [Berman A.F, Nikolaichuk O.A., Yurin A.Yu., Pavlov A.I. Informatsionnye i matematicheskie tekhnologii v nauke i upravlenii. 2019. V. 2. Р. 5. https://doi.org/10.25729/2413-0133-2019-2-01
- Научно-педагогические школы Менделеевского университета. / Под общ. Ред. В.А. Колесникова. М., 2008.
- 183. Решение XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии [Электронный ресурс] https:// drive.google.com/file/d/0BzUEvDRoccHeQzhST1-JtQ2ROUmNHSENEZ1VjcVZUWkdiM25v/view (Дата обращения: 21.01.2021)
- 184. Козлов Г.В., Гарабаджиу А.В., Соколов В.Н., Гинак А.И., Кочетков В.В., Оследкин Ю.С. // Исследование процесса микробной деструкции полициклических ароматических углеводородов в составе древесины // Биотехнология. 1999. № 4. С. 63–67.
- 185. Kozlov G., Pushkarev M., Mokhna V. Phenatrene biodestructors isolated from soils of large cities. E3S Web of Conferences. 2019. V. 135. P. 01052. https://doi.org/10.1051/e3sconf/201913501052

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

УДК 532.529

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА¹

© 2021 г. В. П. Мешалкин^{*a*}, Н. Н. Кулов^{*a*}, С. В. Панченко^{*b*}, М. И. Дли^{*b*}, В. И. Бобков^{*b*}, *, М. В. Черновалова^{*c*}

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^b Национальный исследовательский университет "МЭИ" в г. Смоленске, Смоленск, Россия ^c Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия *e-mail: vovabobkoff@mail.ru Поступила в редакцию 23.07.2020 г. После доработки 22.03.2021 г. Принята к публикации 23.03.2021 г.

Исследован механизм протекания гетерогенной реакции при барботировании пузырьков газа, выделяющегося в процессе реакции. Рассмотрены теоретические положения по образованию пузырьков газа при гетерогенной реакции твердое-жидкое-газ на основе формирования движущегося микрослоя жидкого реагента под пузырьком газа. По аналогии с кипением предлагается гидродинамическая модель формирования микрослоя и его реагирования при контакте с твердым реагентом-восстановителем. Модель "химического кипения" дает качественно правильные закономерности протекания реакции. Структура зависимости радиуса пузырька практически совпадает с ранее рассмотренными моделями, которые вполне удовлетворительно коррелируют с экспериментом. Рассмотрение гидродинамики барботирующих пузырьков газа аналитически и численными методами дает возможность получить представление о форме течений жидкой фазы. Характерным является наличие гидродинамических структур, отвечающих за упорядоченное движение жидкости при различных способах подачи газовой фазы. Получены соотношения для критических условий массопереноса. В отличии от кипения при гетерогенной реакции существование кризисного режима невозможно в силу экранирования поверхности реагирования. Такой режим является лишь предельным. Ранее нами было показано, что степень экранирования поверхности реагирования пузырьками незначительна. При кипении эта величина находится в пределах 13%.

Ключевые слова: гетерогенная реакция, микрослой реагента, динамика гетерогенной реакции: жидкость—твердое—газ, газофазные продукты, гидродинамика перемешивания, коэффициент массоотдачи, критериальные уравнения массообмена, интенсификация гетерогенных реакций **DOI:** 10.31857/S0040357121040096

введение

Процессы, характерные для химической электротермии, такие как получение карбида кремния, фосфора и т.д., являющиеся реакциями восстановления и ряд реакций растворения протекают с выделением продуктов в газовой фазе. Задачи гетерогенного реагирования при образовании пузырьков газа характерны при зажигании, в процессах горения и взрыва, при хлорировании и переработке железоуглеродистых, медноникелевых и других цветных металлов и расплавов [1–3]. Особо важно полное понимание восстановительных процессов и методов их интенсификации в связи переработкой сырья из отвалов рудников и обедненных руд. Химическая электротермия решает подобные проблемы и повышение эффективности процессов в этом случае играет не последнюю роль. В нашей работе [4] рассмотрен механизм интенсификации массообмена в гетерогенных реакциях с выделением пузырьков газа, барботирующих в реакционной зоне. Здесь предлагается развитие этих проблем, в основе которых имеют место гидродинамические особенности.

По [1] утверждается практически полная аналогия барботажа и кипения в части гидродинамики и теплообмена. Процесс парообразования расширяет действие законов развитого пузырькового барботажа в ряде случаев вплоть до первой

¹ Специальный выпуск: "К юбилею Академика РАН Валерия Павловича Мешалкина".

критической плотности теплового потока. Это говорит о том, что действие пузырьков не зависит от их природы появления и проявляется лишь во взаимодействии с жидкостью в процессе их движения вверх. Что касается гетерогенной реагирующей системы, где реакция протекает при непосредственном контакте жидкого реагента и твердого восстановителя появление газовой прослойки между твердым и жидким реагентами приведет к прекращению реакции, выделению газовой фазы и сделает появление критического режима невозможным.

Способам интенсификации тепло и массообмена в газожидкостных системах уделяется особое внимание [5–10]. Изучение взаимодействия газа и жидкости продолжается в связи с особенностями поведения таких систем и расширением их сферы приложения [11–14].

В наших работах [15–21] показана роль теплогидравлики в анализе эффективности целевых процессов восстановления рудных материалов, где скорость массообмена принималась значительной.

В представленной работе рассмотрен механизм реагирования с учетом особенностей, присущих реагирующим системам, с учетом факторов, влияющих на скорость целевых процессов.

При выделении пузырьков в процессе реакции происходит интенсивное перемешивание реагента и тепломассообмен интенсифицируется [1]. Как и при кипении, при выделении пузырьков происходит частичное экранирование поверхности реагирования, но доля экранирования невелика. Задача — показать, как гидродинамические процессы влияют на протекание гетерогенных реакций.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ МИКРОСЛОЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА

Полагается, что реагирование жидкого компонента с твердым с образованием газовой фазы в виде пузырьков осуществляется в микрослое между пузырьком и твердым реагентом. Механизм формирования микрослоя можно рассматривать как движение жидкой фазы в пространстве между растущим пузырьком и твердой стенкой восстановителя. В простейшем случае это одномерное нестационарное течение вязкой жидкости.

Эксперименты показывают [22], что толщина микрослоя и вязкого пограничного слоя при парообразовании не сопоставимо мала по сравнению с радиусом пузырька, поэтому течение потока в первом приближении можно считать плоским и давление неизменным [23]. Такая же картина должна наблюдаться при формировании пузырьков в процессе реакции. Из баланса жидкости вблизи основания пузырька следует

$$\upsilon_{\rm b}\delta_0 = \int_0^\infty \upsilon_{\rm l\delta} dy = \int_0^\infty (\upsilon - \upsilon_{\rm b}) dy, \qquad (1)$$

где υ_b — скорость движения межфазной поверхности, приравненная к скорости стенки υ_w ; $\upsilon_{l\delta}$ — скорость жидкости в микрослое; υ — скорость жидкости, вызванная движением стенки; υ_w — скорость движения стенки (условная).

Согласно теории пограничного слоя, величина δ_0 равна толщине вытеснения пограничного слоя, которая определяется профилем скорости жидкости при течении у стенки, которая набегает со скоростью v_w . Рассматриваем межфазную поверхность под пузырьком как неподвижную, а стенку, движущуюся со скоростью расширения пузырька $v_b = v_w$, когда радиус меняется по закону $R = c_b \tau^{1/2}$ для частного случая (рис. 1).

Уравнение, описывающее течение жидкости, вызванное движением стенки, используем для оценки толщины микрослоя, тогда

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = v_1 \frac{\partial^2 v}{\partial v^2},\tag{2}$$

$$\tau = 0, \upsilon = \upsilon_0, y -$$
любое;
 $\tau > 0, y = 0, u = u_w;$
 $\tau > 0, y \to \infty, u = u_0,$
(3)

где v_1 — кинематическая вязкость жидкости; τ — время; *у* — вертикальная координата.

Изменение скорости происходит в пределах пограничного слоя $\delta_{b0} \sim (v_l \tau)^{1/2}$, поэтому в качестве безразмерной координаты η принимается величина y/δ , т.е. $\eta = y/(c(v_l \tau)^{1/2})$. Здесь *с* введена для удобства дальнейших преобразований и принимается равной 2.

Тогда решение задачи (2) с условиями (3) для распределения скорости при движении стенки со скоростью v_w при $v_0 = 0$ будет иметь следующий вид [23]:

$$\frac{\upsilon - \upsilon_{w}}{\upsilon_{0} - \upsilon_{w}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\eta} \exp(-\eta^{2}) d\eta = erf(\eta),$$

$$\upsilon = \upsilon_{w} - \upsilon_{w} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\eta} \exp(-\eta^{2}) d\eta = \upsilon_{w} (1 - erf(\eta)).$$
(4)

Профиль скорости приведен на рис. 1.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021



Рис. 1. Схема образования микрослоя.

При этом следует иметь в виду, что система координат и направление скорости жидкости не совпадают, тогда из (1), (4) следует

$$\upsilon_{b}\delta_{0} = \int_{0}^{\infty} \upsilon_{1\delta}dy = \int_{0}^{\infty} (-\upsilon_{w} + \upsilon_{b})dy + \upsilon_{w}\frac{2}{\sqrt{\pi}} \times$$

$$\times \int_{0}^{\infty} \exp(-\eta^{2})dy = \upsilon_{w}\frac{2\sqrt{4}\upsilon_{1}\tau}{\sqrt{\pi}}\int_{0}^{\infty} \exp(-\eta^{2})\frac{dy}{\sqrt{4}\upsilon_{1}\tau}.$$
(5)

Преобразуя (5) с использованием свойств интеграла вероятностей, запишем

$$\upsilon_{\rm w} \frac{2\sqrt{4}\upsilon_1\tau}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp\left(-\eta^2\right) \frac{dy}{\sqrt{4}\upsilon_1\tau} = \upsilon_{\rm w} \sqrt{4}\upsilon_1\tau. \tag{6}$$

При $\tau = \tau_{\rm g}, \, \upsilon_{\rm w} = \upsilon_{\rm b}, \, \delta = \delta_0$ получим

$$\delta_0 \upsilon_{\rm b} = \upsilon_{\rm b} \sqrt{4 \nu_{\rm l} \tau_{\rm g}},$$

тогда для текущего радиуса *r* начальная толщина микрослоя:

$$\delta_0 = 2\sqrt{\nu_i \tau_g} = c_\delta \sqrt{\nu_i \tau_g}.$$
 (7)

Здесь $c_{\delta} = 2$. (Для некоторых моделей при n = 1/2этот коэффициент равен 0,8); $\tau_{g} = (r/c_{R})^{1/n}$ – время при котором реализуется начальная толщина микрослоя.

Для модели [4]:

$$c_{\rm R} = c_{\rm b} = \left(\frac{2\xi\gamma_{\rm g}D_{\rm l}\Delta c}{\rho_{\rm g}}\right)^{1/2}.$$
 (8)

Будем считать, что к моменту времени τ микрослой на окружности радиусом r_e — радиусе пятна, полностью прореагировал и его толщина близка к нулю. Тогда объем газа в пузырьке будет [22]

$$V_{\delta} = \frac{\rho_1}{\rho_g} \left(\int_0^{r_e} 2\pi r \delta_0 dr + \int_{r_e}^{R} (2\pi r (\delta_0 - \delta) dr) \right)$$

или

$$V_{\delta} = 2\pi \frac{\rho_l}{\rho_g} \left(\int_0^{\mathsf{R}} \delta_0 r dr - \int_{r_e}^{\mathsf{R}} \delta r dr \right). \tag{9}$$

Здесь δ — остаточная толщина микрослоя в точке *r* в момент τ , которая может быть получена из решения уравнения массового баланса при реагировании микрослоя на поверхности твердого реагента:

$$-\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{D_1 \Delta c}{\rho_1 \delta},\tag{10}$$

где $\rho_{\rm l}$, $\rho_{\rm g}$ – плотность жидкости и газа; $\Delta c = c_0 - c_{\rm s}$ разность концентраций жидкого реагента в объеме и на поверхности контакта с твердым реагентом-восстановителем; c_0 – концентрация жидкого реагента в объеме; $c_{\rm s}$ –концентрация реагента на твердой поверхности; $D_{\rm l}$ – коэффициент диффузии жидкого реагента.

Интегрируя (10) в соответствующих пределах, запишем

$$-\int_{\delta_0}^{\delta} \delta d\delta = \int_{\tau_g}^{\tau} \frac{D_1 \Delta c}{\rho_1} d\tau.$$

Тогда для толщины микрослоя в процессе реагирования:

$$\delta_0^2 - \delta^2 = \frac{2D_1 \Delta c}{\rho_1} (\tau - \tau_g) = c_D (\tau - \tau_g), \qquad (11)$$

где $c_D = \frac{2D_{\rm l}\Delta c}{\rho_{\rm l}} -$ комплекс.

Преобразуем с_D введением безразмерного критерия

$$c_{D} = \frac{2D_{l}\Delta c}{\rho_{1}} = 2\left(\frac{\rho_{g}}{\rho_{1}}\frac{D_{g}\Delta c}{c_{0}}\right)\left(\frac{\gamma_{g}c_{0}}{\rho_{g}}\frac{D_{l}}{D_{g}}\right) = 2\left(\frac{\rho_{g}}{\rho_{1}}\frac{D_{g}\Delta c}{c_{0}}\right)Ja_{D},$$
(12)

где $Ja_D = \frac{\gamma_g c_0}{\rho_g} \frac{D_l}{D_g}$ – безразмерный критерий Якоба для диффузионных процессов.

Следует учесть, что реагирует не вся жидкая масса, но считается, что остаточная масса жидкости близка к нулю. Поскольку $R = c_R \tau^n$, $\tau =$ $= (R/c_{\rm R})^{1/n}$, to

$$\delta = \left(\frac{c_{\delta}^2 v_1 + c_D}{c_R^{1/n}}\right)^{1/2} \left(r^{1/n} - \frac{c_D}{c_{\delta}^2 v_1 + c_D} R^{1/n}\right)^{1/2},$$

при

$$n = \frac{1}{2}, \quad \tau = \left(\frac{R}{c_{\rm R}}\right)^2, \quad \delta = \left(\frac{c_{\delta}^2 v_1 + c_D}{c_{\rm R}^2}\right)^{1/2} \times \left(r^2 - \frac{c_D}{c_{\delta}^2 v_1 + c_D} R^2\right)^{1/2}.$$
(13)

Из условия полного реагирования микрослоя следует соотношение между радиусом пятна и отрывным радиусом пузырька:

$$r = r_e, \quad \delta = 0, \quad r_e = \left(\frac{c_D}{c_\delta^2 v_1 + c_D}\right)^n R.$$
 (14)

Тогда

$$\delta = \left(\frac{c_{\delta}^2 \mathbf{v}_1 + c_D}{c_{\mathrm{R}}^{1/n}}\right)^{1/2} \left(r^{1/n} - r_e^{1/n}\right)^{1/2} = c_4 \left(r^{1/n} - r_e^{1/n}\right)^{1/2}, (15)$$

при

$$n = \frac{1}{2}, \quad \delta = \left(\frac{c_{\delta}^2 v_1 + c_D}{c_{\rm R}^2}\right)^{1/2} \left(r^2 - r_e^2\right)^{1/2} = c_4 \left(r^2 - r_e^2\right)^{1/2},$$

где $c_4 = \left(\frac{c_\delta^2 \mathbf{v}_1 + c_D}{c_P^2}\right)^{1/2}$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55

Объем пузырька можно получить из соотношения (9), где использованы рассмотренные ранее определения:

$$V_{\delta} = 2\pi \frac{\rho_{\rm l}}{\rho_{\rm g}} \left(\int_{0}^{R} \left(\frac{c_{\delta}^{2} \nu_{l}}{c_{\rm R}^{1/n}} r^{1/n} \right)^{1/2} r dr - \int_{r_{e}}^{R} c_{4} \left(r^{1/n} - r_{e}^{1/n} \right)^{1/2} r dr \right).$$

При n = 0.5 будем иметь

$$V_{\delta} = 2\pi \frac{\rho_{\rm I}}{\rho_{\rm g}} \left(\left(\frac{c_{\delta}^2 \mathbf{v}_I}{c_{\rm R}^2} \right)^{1/2} \int_0^{\rm R} r^2 dr - \frac{c_4}{2} \int_0^{\rm R^2 - r_e^2} \left(r^2 - r_e^2 \right)^{1/2} d\left(r^2 - r_e^2 \right) \right).$$
(16)

Интегрируя (16), получим

$$V_{\delta} = 2\pi \frac{\rho_{\rm l}}{\rho_{\rm g}} \left(\left(\frac{c_{\delta}^2 v_{\rm l}}{c_{\rm R}^2} \right)^{1/2} \frac{R^3}{3} - \frac{c_4}{2} \frac{2}{3} \left(R^2 - r_e^2 \right)^{3/2} \right).$$

Заменяем радиус пятна на выражение от отрывного радиуса:

$$V_{\delta} = 2\pi \frac{\rho_{\rm l}}{\rho_{\rm g}} R^3 \frac{1}{3} \left(\left(\frac{c_{\delta}^2 v_{\rm l}}{c_{\rm R}^2} \right)^{1/2} - c_4 \left(\left(\frac{c_{\delta}^2 v_{\rm l}}{c_{\delta}^2 v_{\rm l} + c_D} \right) \right)^{3/2} \right).$$

Подставим c_4 и получим

$$V_{\delta} = 2\pi \frac{\rho_{1}}{\rho_{g}} R^{3} \frac{1}{3} \left(\left(\frac{c_{\delta}^{2} v_{1}}{c_{R}^{2}} \right)^{1/2} \left(\frac{c_{D}}{c_{\delta}^{2} v_{1} + c_{D}} \right) \right) = 2\pi \frac{\rho_{1}}{\rho_{g}} R^{3} \frac{1}{3} \frac{1}{c_{R}} \left(\frac{\left(c_{\delta}^{2} v_{1} \right)^{1/2} c_{D}}{c_{\delta}^{2} v_{1} + c_{D}} \right).$$

Откуда следует

$$c_{\rm R} = \frac{\rho_{\rm I}}{\rho_{\rm g}} \frac{1}{2} \left(\frac{\left(c_{\delta}^2 v_{\rm I}\right)^{1/2} c_D}{c_{\delta}^2 v_{\rm I} + c_D} \right).$$

Тогда для радиуса пузырька можно записать

$$R = \frac{\rho_1}{\rho_g} \frac{1}{2} \left(\frac{c_{\delta} c_D \sqrt{\nu_1 \tau}}{c_{\delta}^2 \nu_1 + c_D} \right).$$

Подставляя c_D в последнее выражение, имеем

$$R = c_{\delta} \left(\frac{D_{g} \Delta c}{c_{0} \left(c_{\delta}^{2} \mathbf{v}_{1} + c_{D} \right)} \right) \mathbf{J} \mathbf{a}_{D} \sqrt{\mathbf{v}_{1} \mathbf{\tau}},$$

и преобразуя, получим

$$R = \left(\mathrm{Ja}_D / \left(\frac{c_0 c_\delta v_1}{\Delta c D_{\mathrm{g}}} \left(1 + \frac{c_D}{c_\delta^2 v_1} \right) \right) \right) \sqrt{v_1 \tau}.$$

<u>№</u> 4 2021 Это дает возможность представить результат в виде

$$R \sim \left(\frac{\mathrm{Ja}_D}{c_{\delta} \,\mathrm{Pr}_D}\right) \sqrt{\mathrm{v}_1 \tau}.$$
 (17)

Проверка адекватности полученных соотношений. Выражение для радиуса пузырька по структуре совпадает с зависимостью в [4], полученной на основе модели Лабунцова для кипения.

Преобразуем выражение для радиуса пузырька из [4] введением безразмерных критериев:

.

. .

$$\frac{dR}{d\tau} = \frac{1}{R} \left(\frac{\xi D_{g} \Delta c}{c_{0}}\right) \left(\frac{\gamma_{g} c_{0}}{\rho_{g}} \frac{D_{1}}{D_{g}}\right) = \frac{1}{R} \left(\frac{\xi D_{g} \Delta c}{c_{0}}\right) J a_{D},$$
$$R = \left(\frac{\xi D_{g} \Delta c}{c_{0}} J a_{D}\right)^{1/2} \sqrt{\tau}$$

или

$$R = \left(\frac{\xi D_{g}\Delta c}{\nu_{l}c_{0}} \operatorname{Ja}_{D}\right)^{l/2} \sqrt{\nu_{1}\tau} \approx \left(\frac{\xi \operatorname{Ja}_{D}}{\operatorname{Pr}_{Dl}}\right)^{l/2} \sqrt{\nu_{1}\tau}.$$
 (18)

Таким образом, модель микрослоя дает результаты качественно совпадающие с другими моделями формирования пузырьков газа.

ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ БАРБОТАЖЕ ПУЗЫРЬКОВ

Образование пузырьков в процессе реакции приводит к уменьшению плотности газо-жидкостной смеси и играет роль источника конвективного движения жидкости в объеме.

Движение жидкости в вертикальном слое при выделении пузырьков на горизонтальной реагирующей стенке. Систему уравнений движения жидкости при действии выталкивающей силы за счет изменения плотности газо-жидкостной системы пузырьков запишем в виде

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial x} = 0, \tag{19}$$

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial y} = v_1 \frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + g\beta_g \varphi_g, \qquad (20)$$

где υ_y – проекция скорости жидкости на ось *y*; *P* – давление; ν_1 – кинематическая вязкость жидкости; β_g – коэффициент, учитывающий изменение плотности жидкости из-за наличия газа;

 $\phi_{\rm g} = \frac{G_{\rm g}}{Sv_{\rm b}} = \frac{v_{\rm g}}{v_{\rm b}} -$ газосодержание; *S* – площадь по-

перечного сечения; $G_{\rm g}$ – расход газа.

Продифференцируем уравнение (19) по *y*, а (20) по *x* исключим давление. Таким образом, имеем

$$v_1 \frac{\partial^3 v_y}{\partial x^3} + g\beta_g \frac{\partial \varphi_g}{\partial x} = 0.$$
 (21)

Преобразуем предыдущее уравнение, не меняя обозначений у безразмерных переменных:

$$\frac{\partial^3 \upsilon_y}{\partial x^3} = -\mathrm{Ra}_\mathrm{g} \frac{\partial \varphi_\mathrm{g}}{\partial x},$$
 (22)

где $\upsilon_y = \upsilon_y / \upsilon_b$; $x = x/L_x$; $\operatorname{Ra}_g = \frac{g\beta_g L_x^2}{\nu_1 \upsilon_b}$.

Граничные условия:

$$v_v = 0, \quad x = \pm 1.$$
 (23)

Использование условия сохранения массы жидкости дает еще одно уравнение для определения констант:

$$\int_{-1}^{1} v_{y}(x) dx = 0.$$
 (24)

Будем решать уравнение (22) для постоянного градиента газосодержания, т.е. когда справедливо

$$\frac{\partial \varphi_{\rm g}}{\partial x} = \text{const} = f. \tag{25}$$

Выражение для скорости приобретает следующий вид:

$$\upsilon_{y} = -\mathrm{Ra}_{g}f(x^{3} - x). \tag{26}$$

Откуда следует существование вихревой структуры для жидкости.

Таким образом, при неравномерном выделении пузырьков, т.е. при наличии градиента газосодержания появляется выталкивающая сила за счет разности плотности среды. Результатом служит вихревое движение жидкости.

Поле скорости при параболическом распределении газосодержания. Если газосодержание имеет параболический профиль

$$\varphi_{\rm g} = \varphi_{\rm g0}(1 - x^2), \qquad (27)$$

то задача гидродинамики имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^3 v_y}{\partial x^3} = -Ra_g \phi_{g0} 2x, \qquad (28)$$

где $v_y = v_y/v_b; x = x/L_x; x \in [-1; +1].$

С учетом граничных условий:

$$x = \pm 1$$
, $v_y = 0$; $x = 0$, $\frac{\partial v_y}{\partial x} = 0$. (29)

Как и ранее:

$$\int_{-1}^{1} v_y(x) dx = 0.$$

Интегрируя (28) три раза, получим

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021


Рис. 2. Профиль скорости жидкости в колонном реакторе при барботировании воздухом: 1 - экспериментальные данные авторов [24] $v_{g0} = 2.0 \text{ см/с}, v_{l0} = 0.0 \text{ см/с}, h = 1.5 \text{ м}, v_{lymax} = 0.3 \text{ м/с}; 2 -$ расчет по зависимости $v/v_{max} = 1-5x2 + 4x4; 3 -$ эксперимент [25], $D_{\rm R} = 0.29 \text{ м}, H_{\rm R} = 4.52 \text{ м}, v_{g0} = 4.0 \text{ см/с}, v_{l0} = 0.0 \text{ см/c}, h = 1.5 \text{ м}, v_{lymax} = 0.33 \text{ м/c}; 4 -$ эксперимент из [25], $D_{\rm R} = 0.15 \text{ м}, H_{\rm R} = 3.8 \text{ м}.$

$$v_{y} = -\frac{\mathrm{Ra}_{\mathrm{g}}x^{3}}{6} + \frac{c_{1}x^{2}}{2} + c_{2}x + c_{3}$$

где *c*₁, *c*₂, *c*₃ – произвольные константы интегрирования.

После определения констант решение имеет вид

$$v_y = \frac{\mathrm{Ra}_{\mathrm{g}} \varphi_{\mathrm{g0}}}{60} \left(1 - 4x^2 + 5x^4 \right). \tag{30}$$

Адекватность модели на основе экспериментальных результатов, полученных авторами данной работы и другими исследователями. Авторами статьи проводились эксперименты по гидродинамике газожидкостных систем при барботаже [25]. На рис. 2 приведены результаты экспериментов для сравнения и теоретическая кривая распределения скорости. Наблюдается удовлетворительное количественное и качественное совпадение профиля скорости жидкости. Характерным является чередование восходящих и нисходящих потоков.

Для периодически меняющегося газосодержания рассматривается слой жидкости со свободными границами. Будем считать, что протяженность слоя значительно превышает высоту слоя жидкости. Положим, что газосодержание меняется по закону

$$\varphi_{\rm g} = \varphi_{\rm g0} \sin^2 kx. \tag{31}$$



Рис. 3. Зависимость продольной скорости вязкой жидкости по высоте слоя.

Уравнения движения жидкости при действии пузырьков газа запишем в форме

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} + \operatorname{Ra}_{g} \frac{\partial \varphi_{g}}{\partial x} = 0, \quad \omega = -\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}, \quad (32)$$

где ψ – функция тока; ω – завихренность (вихрь). Граничные условия:

$$y = 0, \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0; \quad y = 1, \quad \psi = \psi_0 = 0,$$

 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0.$ (33)

Функция тока у определяется как

$$v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y},$$

где υ_x , υ_y — горизонтальная и вертикальная составляющие скорости.

Решение (32) при условиях (33) дает зависимость для горизонтальной составляющей скорости:

$$v_x = \frac{\text{Ra}_g \phi_{g0} k \sin 2kx}{48} y \left(6 - 15y + 8y^2\right).$$
(34)

На рис. 3 представлена зависимость скорости $v_x = f(y)$.

Полученный профиль скорости формирует чередующиеся вихревые структуры.

Воздействие пузырьков газа, появляющихся в результате гетерогенного реагирования приводит к вихревому перемещению жидкости с формированием периодических гидродинамических структур, что связано с наличием областей, где выделяющийся газ экранирует поверхность, препятствуя проникновению жидкости. Уменьшение доступной

поверхности приводит к торможению реакции. Такие явления необходимо учитывать в расчетах технологических восстановительных реакторов.

Численное моделирование гидродинамики и теплообмена для газожидкостных систем при выделении пузырьков газа. Модель взаимодействия газа и жидкости построена с использованием модифицированного модельного представления, изложенного в работах [26, 27].

Система уравнений, описывающих тепломассообменные процессы в объеме, включает уравнения Навье—Стокса в переменных "вихрь—функция тока" в критериальном виде, уравнение сохранения энергии, а также уравнение переноса газовых пузырьков без учета их коагуляции, уравнение неразрывности выполняется автоматически:

$$\frac{\partial \omega}{\partial F_{0}} + \upsilon_{lx} \frac{\partial \omega}{\partial x} + \upsilon_{ly} \frac{\partial \omega}{\partial y} = \Pr\left(\frac{\partial^{2} \omega}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} \omega}{\partial y^{2}}\right) + F,$$

$$\Delta \Psi = -\omega, \quad \frac{\partial \theta}{\partial F_{0}} + \upsilon_{lx} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \upsilon_{ly} \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\partial^{2} \theta}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} \theta}{\partial y^{2}},$$

$$\frac{\partial N}{\partial F_{0}} = -\upsilon_{b0} \frac{\partial N}{\partial y} - \upsilon_{lx} \frac{\partial N}{\partial x} - \upsilon_{ly} \frac{\partial N}{\partial y},$$

$$F = \operatorname{Ar} \operatorname{Pr}^{2} \varepsilon_{v} \frac{1 + kL_{y}}{1 + k(L_{y} - y)} \frac{\partial N}{\partial x}.$$
(35)

Начальные условия:

$$N|_{\text{Fo}=0} = 0, \ \theta|_{\text{Fo}=0} = 1, \ \omega|_{\text{Fo}=0} = 0, \ \psi_{\text{Fo}=0} = 0.$$
 (36)

Граничные условия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x}\Big|_{\Gamma_{3}} &= 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y}\Big|_{\Gamma,\Gamma_{2}} = 0, \quad \Psi\Big|_{\Gamma,\Gamma_{1},\Gamma_{2},\Gamma_{3},\Gamma_{4}} = 0, \\ \omega\Big|_{\Gamma_{1},\Gamma_{4}} &= 0, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial y}\Big|_{\Gamma_{1}} &= \operatorname{Bi}(\Theta - \Theta_{w}), \quad \Theta\Big|_{\Gamma,\Gamma_{2},\Gamma_{3}} = \Theta_{1}(\operatorname{Fo}), \\ \frac{\partial \Theta}{\partial x}\Big|_{\Gamma_{4}} &= 0, \quad \left(\upsilon_{b0}\frac{\partial N}{\partial y} - N\frac{\partial \upsilon_{by}}{\partial y}\right)\Big|_{\Gamma_{1}} = 0, \\ N\Big|_{\Gamma_{2},\Gamma_{3}} &= 0, \quad N\Big|_{\Gamma} = N_{0}, \quad \frac{\partial N}{\partial x}\Big|_{\Gamma_{4}} = 0. \end{aligned}$$

Стенка Г1: { $x \in [0, L_x], y = L_y$ }, Г2: { $x \in [0, \zeta L_x] \cup \cup [L_x, \zeta L_x], y = 0$ }, Г: { $x \in [\zeta L_x, \zeta L_x], y = 0$ }, Г3: ($y \in [0, L_y], x = L_x$ }, Г4: { $y \in [0, L_y], x = 0$ }, где $L_x, L_y -$ ширина, высота расчетной области, $\zeta, \zeta -$ доли длины стороны, выделяемые под отверстие для входа газа.

Здесь
$$\psi$$
 – функция тока; ω – вихрь; $\upsilon_{lx} = \frac{\partial \psi}{\partial y}$ –

проекция скорости на ось x; $v_{1y} = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}$ – проекция скорости на ось y; $\theta = T/T_0$ – безразмерная температура; T_0 – начальная температура; N – ко-



Рис. 4. Линии тока пузырьков газа.

личество пузырьков; Ar = $\left(1 - \frac{\rho_{g}}{\rho_{l}}\right) \frac{gd_{b}^{3}}{v^{3}}$ – критерий Архимеда; ρ_{l} , ρ_{g} – плотность жидкости и газа;

Рг — критерий Прандтля; $\varepsilon_v = \frac{V'_0}{V_0}$ — отношение объема одного пузырька в момент впуска к объему осреднения; v — вязкость; $k = \rho_g g d_b / P_0$ — постоянная для пузырьков; d_b — характерный размер пузырьков; υ_{b0} — скорость всплытия совокупности пузырьков; P_0 — нормальное давление; Fo = $\frac{a\tau}{L_v^2}$ — критерий Фурье; Bi — критерий Био.

Рассмотренные уравнения позволяют проанализировать влияние основных составляющих тепло- и массообмена на режим работы барботажного процесса. При моделировании реализовано два подхода: с использованием метода конечных разностей и метода конечных элементов. В первом случае использовалась вычислительная система PHOENICS, разработанная на кафедре ТМПУ МЭИ [28, 29] (вычислительная программа ФЭУ-2 из системы САПФИР [30, 31]).

Результаты представлены на рис. 4-6.

Во втором для моделирования гидродинамики использовался модуль FLUENT пакета ANSYS v17.0, где строилась сетка со сгущением в ANSYS ICEM CFD в области отверстия для подачи газа [32–34]. Результаты моделирования представлены на рис. 7–10.



Рис. 5. Функция тока при барботаже.

В небольшом объеме жидкости наблюдается взаимовлияние пузырьков газа и жидкости, которое проявляется в искажении траектории пузырьков из-за сноса их жидкостью, совершающей вращательное движение в замкнутой полости — функции тока на рис. 5, 8. В асимметричном потоке пузырьков наблюдается асимметрия траекторий жидкости.

Возникающее естественное (гравитационное) перемешивание определяется действием на реакционную зону и ее отдельные объемы подъемных архимедовых сил и зависит от разности плотностей, возникающих в отдельных участках реакционного пространства. Расчеты проведены при слабой неизотермичности среды, чтобы выделить действие газовой фазы на перемешивание наиболее полно.

Причина перемешивания — наличие поперечного градиента газосодержания. При изотермической химической реакции появление градиента вызвано движением жидкого реагента навстречу пузырькам газа. При барботаже — наличием шага между отверстиями для подачи газа.

При неизотермическом реагировании неоднородности газосодержания могут быть вызваны кроме упомянутых механизмов еще и разницей скоростей реакции за счет разной температуры. Газосодержание при барботаже продуктов реакции пропорционально газовыделению и, следовательно, скорости восстановления реагента на частицах дисперсного восстановителя.

Чем выше скорость движения, тем выше при прочих равных условиях интенсивность переме-



Рис. 6. Изотермы жидкости.

щения теплоносителя, а следователь и лучше теплообмен. Изменением плотности за счет нагрева можно пренебречь по сравнению с изменением плотности за счет ввода пузырьков (рис. 6, 9). Приближенные решения гидродинамической задачи барботирования обнаруживают качественное совпадение с результатами численного моделирования, что подтверждает правильность исходных положений о действии газофазных компонентов на жидкую фазу.

МАССООБМЕН В ОКОЛОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

При протекании на поверхности реакции с выделением пузырьков формируются зоны, где пузырьки поднимаются вверх, а жидкость поступает к поверхности реагирования (рис. 11). Предельным условием протекания гетерогенной реакции является образование газовой пленки, прекращающей контакт жидкого и твердого реагента (рис. 11)

Используя, как и ранее, гидродинамическую аналогию кипения и выделения пузырьков при реакции, будем полагать, что от газофазного слоя должны были бы периодически отрываться пузырьки, уходящие в толщу жидкости.



Рис. 7. Зависимость N/N_0 (N_0 – число газовых пузырьков на входе).

Среднее расстояние между пузырьками при этом примем как в экспериментах [1] по кипению:

$$l = 2\pi l_{\sigma} = 2\pi \left(\frac{3\sigma}{g\left(\rho_{1} - \rho_{g}\right)}\right)^{1/2} = 3.4\pi l_{\sigma}, \qquad (38)$$

что соответствует наиболее опасной длине волны при неустойчивости по Тейлору.

Будем следовать рассуждениям, рассмотренным в [1]. Рассматривается устойчивость газового слоя, возникшего на горизонтальной, обращенной вверх, протяженной поверхности реагирования. От этого слоя (газовой пленки) отделяются столбы пузырьков газа, равновероятно размещенные в пучностях волн на границе раздела фаз, неустойчивость которой описывается механизмом Тейлора.

Тогда длина волн лежит в пределах, определяемых формулами для критической длины волны и длины волны максимального роста, т.е.

$$2\pi \le \lambda l_{\sigma}^{-1} < 2\pi\sqrt{3}. \tag{39}$$

Согласно наблюдаемой картине выделения пузырьков можно принять диаметр газовых столбов $d_{\rm b} \approx \lambda/2$, тогда при расстоянии между столбами, равном λ , доля газа или газосодержание в сечении газожидкостной смеси в одной такой ячей-ке $\phi_{\rm g} = \pi/6$.

Для критической скорости пара принимается условие неустойчивости Гельмгольца:



Рис. 8. Зависимость функции тока жидкости.

$$\frac{\sigma k}{\left(\rho_{1}+\rho_{g}\right)}=\frac{2\pi\sigma}{\lambda_{\upsilon}\left(\rho_{1}+\rho_{g}\right)}\geq\frac{\rho_{l}\rho_{g}}{\left(\rho_{1}+\rho_{g}\right)^{2}}\left(\upsilon_{g}-\upsilon_{l}\right)^{2}, \quad (40)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число; υ_{g} — скорость истечения газовой фазы от реагирующей поверхности; υ_{l} — скорость подвода жидкости к поверхности реакции; λ_{υ} — характерная длина неустойчивости Гельмгольца для волн в вертикальном направлении.

Из условия сохранения массы следует, что

$$\rho_{g}\upsilon_{g}\phi_{g} = -\rho_{l}\upsilon_{l}(1-\phi_{g}). \tag{41}$$

После подстановки уравнения сохранения вещества в условие устойчивости получим

$$\frac{2\pi\rho_{\rm l}\sigma}{\lambda_{\rm v}\rho_{\rm g}\left(\rho_{\rm l}+\rho_{\rm g}\right)} > \left(\upsilon_{\rm g}\right)^2. \tag{42}$$

Полагаем $\lambda_{\upsilon} \approx \pi d_{\rm b} \approx (\pi/2) \lambda$.

Тогда максимальная скорость газа с поверхности реакции для условий устойчивости:

$$\upsilon_{g} = \left(\frac{2\pi\rho_{I}\sigma}{\lambda_{\upsilon}\rho_{g}\left(\rho_{I}+\rho_{g}\right)}\right)^{1/2} = 2\left(\frac{\rho_{I}\sigma}{\lambda\rho_{g}\left(\rho_{I}+\rho_{g}\right)}\right)^{1/2}.$$
 (43)

Из условий существования пленки газа над реагирующей поверхностью можно записать

$$\lambda = 2\pi l_{\sigma} = 2\pi \left(\frac{\sigma}{g(\rho_1 - \rho_g)}\right)^{1/2}.$$
 (44)



Рис. 9. Изотермы жидкости.

С учетом экранирования поверхности пузырьками газа (доля поверхности, занятой пузырьками, 0.13) окончательно получим

$$v_{g} = 0.13 \left(\frac{\sigma g \left(\rho_{1} - \rho_{g} \right)}{\left(\rho_{g} \right)^{2}} \right)^{1/2} \left(\frac{2}{\pi} \frac{\rho_{1}}{\rho_{1} + \rho_{g}} \right)^{1/2}.$$
 (45)

Откуда для критерия Рейнольдса, имеем

Re* =
$$v_g \frac{\rho_g d_p}{\rho_l v_l} = 0.103 \left(\frac{\sigma g (\rho_l - \rho_g)}{(\rho_g)^2} \right)^{1/4} \frac{\rho_g d_p}{\rho_l v_l}.$$
 (46)

Преобразуем это выражение к виду

$$\operatorname{Re}^{*} = \upsilon_{g} \frac{\rho_{g} d_{p}}{\rho_{l} \nu_{l}} = 0.103 \left(\frac{g d_{p}^{3}}{\nu_{l}} \frac{(\rho_{l} - \rho_{g})}{\rho_{g}} \right)^{1/4} \times \frac{\rho_{g}}{\rho_{l}} \left(\frac{\sigma d_{p}}{\rho_{g} \nu_{l}^{3}} \right)^{1/4}.$$
(47)

В качестве критериального уравнения массообмена можно принять выражение из [4]:

$$Sh_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Re^{0.5} Sc^{0.5} = 1.13 Re^{0.5} Sc^{0.5},$$
 (48)

где в выражение для критерия Рейнольдса имеет следующий вид:



Рис. 10. Профиль скорости жидкости на высоте: $I - y = L_y/4$, $2 - y = L_y/2$.

$$\operatorname{Re} = \operatorname{Re}^{*} = 0.103 \operatorname{Ar}^{1/4} \frac{\rho_{g}}{\rho_{1}} \left(\frac{\sigma d_{p}}{\rho_{g} v_{1}^{3}} \right)^{1/4}$$

Проверка адекватности полученных соотношений. В работах по химическому кипению получены критериальные соотношения для околокритических условий массообмена [2, 37]:

$$\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Sc}^{1/3}} = \frac{\mathrm{Nu}}{\mathrm{Pr}^{1/3}} = 0.1114 \left(\frac{\rho_1}{\rho_g}\right) \mathrm{Re}_c^{*1/2} \,\psi_1^{-0.6}, \qquad (49)$$

где
$$\operatorname{Re}_{c}^{*} = 3.8 \times 10^{-7} \operatorname{Ar}^{0.7}$$
; $\operatorname{Ar} = \frac{g d_{p}^{3}}{v_{1}} \frac{\rho_{1} - \rho_{g}}{\rho_{g}} - \kappa p u$ -

терий Архимеда.

По форме эти соотношения совпадают, а по содержанию имеются некоторые отличия.

Сопоставление результатов расчета, например, коэффициента массообмена в системе (Mg + + H₂SO₄, H₂) проводилось по критериальному уравнению (48) для значений величин: ($\rho_g = 0.09 \text{ кг/m}^3$; $\rho_l = 1830 \text{ кг/m}^3$; $D_l = 7.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{c}$; $\sigma = 55.8 \times 10^{-3} \text{ H/m}$; $v_l = 27 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{c}$). Значения скорости газовой фазы в различных реагирующих системах, для которых имелся экспериментальный материал, показывают превышение теоретических значений, что характерно, когда критический режим при таких условиях не достигается.

Результаты проверки адекватности приведены в табл. 1.

Таким образом, сопоставление скоростей, полученных теоретически и из экспериментальных данных, дают соотношения в пользу положения о



Рис. 11. Схема предельного пленочного режима для химической реакции.

невозможности формирования пленочного режима при химическом реагировании. Однако оценка предельных параметров процесса по полученным соотношениям возможна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены процессы формирования газовых пузырьков при протекании гетерогенных реакций на основе модели, учитывающей гидродинамику микроподслоя реагента. Форма соотношений идентична зависимостям, полученным ранее без учета гидродинамических особенностей, что говорит в пользу подхода рассмотрения процессов реагирования с образованием микроподслоя. Показаны механизмы воздействия газовой фазы на гидродинамическую структуру реакционной зоны, когда пузырьки за счет градиента газосодержания формируют теплогидравлическую обстановку, интенсифицирующую целевые процессы. Особенностью протекания гетерогенных реакций с выделением пузырьков газа, таких как растворение и восстановление, является самоинтенсификация целевых химических и процессов тепло- и массообмена, вызванных гидродинамикой взаимодействия газовой и жидкой фазы, обеспечивающей интенсивное перемешивание. Достаточно очевидная аналогия с процессами барботажа и кипения заканчивается в области формирования критических режимов, поскольку образование пленки газа над поверхностью реагента приводит к исчезновению контакта между реагирующими компонентами. Показано, что экспериментальные значения максимальных значений скорости и коэффициентов массообмена имеют меньшие значения по сравнению с критическими.

Полученные зависимости для скорости роста пузырьков по модели, учитывающей движение жидкости в микроподслое, имеют структуру, совпадающую с модельными представлениями для реагирующего микроподслоя, для которого обнаружено удовлетворительное совпадение с экспериментом. Рассмотрение взаимодействия пузырьков газа с жидкостью на основе упрощенных моделей дает качественную картину движения жидкости в виде гидродинамических структур, приводящих к конвективному перемешиванию объемов жидко-

Система	$Zn + 2HCl$, H_2	$Mg + NaCl + 2H_2O, H_2$	H ₂ O, воздух	$Mg + H_2SO_4, H_2$
Параметр	υ _g , м/с	υ _g , м/с	υ _g , м/с	$\beta_l imes 10^4$ м/с
Эксперимент	0.1	0.002	0.1	3.0
Теория	1.4	1.6	0.47	3.5
Источник	[35]	[36]	[1]	[2], [37]

Таблица 1. Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов

сти и, следовательно, к интенсификации целевых процессов гетерогенного реагирования. Невозможность достижения критических режимов выделения пузырьков показана при анализе зависимостей для максимальной скорости и коэффициентов массообмена для различных реагирующих систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24094 и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FSWF-2020-0019.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ar	критерий Архимеда
Bi	критерий Био
a	температуропроводность, м ² /с
с	константа в уравнении движения микрослоя
c_4	константа
$c_{\rm b}, c_{\rm R}$	константы в выражении для радиуса пузырька
c_D	комплекс, м ² /с
c_{δ}	константа
Δc	разность концентраций жидкого реагента в объеме и на поверхности контакта с твердым
<i>c</i> ₀	концентрация жидкого реагента в объеме, кг/м ³
C _s	концентрация реагента на твердой поверх- ности, кг/м ³
$D_{\rm g}$	коэффициент диффузии газа в жидком реа- генте, м ² /c
D_1	коэффициент диффузии жидкого реагента, м²/с
d_{b}	характерный размер пузырьков, м
d_p	характерный размер частицы, м
Fo	критерий Фурье
f	константа
$G_{ m g}$	расход газа, кг/с
g	ускорение свободного падения, м/с ²
Ja _D	критерий Якоба для диффузионных процес- сов
k	волновое число, м ⁻¹
L_x, L_y	ширина, высота расчетной области, м
l	среднее расстояние между пузырьками, м
lσ	линейный масштаб капиллярно-гравитаци- онного взаимодействия (число Лапласа или капиллярная постоянная), м

N	количество пузырьков
Nu	критерий Нуссельта
n	показатель степени
Р	давление, Па
P_0	нормальное давление, Па
Pr _D	критерий Прандтля
Pr _{Dl}	критерий Прандтля для жидкости
R	текущий радиус пузыря, м
Rag	критерий Релея
$\operatorname{Re}_{c}^{*}$	критическое значение критерия Рейнольдса
r	текущий радиус, м
r _e	радиус пятна пузырька текущий, м
S	площадь поперечного сечения, м ²
Sc	критерий Шмидта
Sh_1	критерий Шервуда
Т	температура, К
T_0	начальная температура, К
V_0	объем осреднения, м ³
V_0'	начальный объем пузырька, м ³
V_{δ}	объем газа в пузырьке из прореагировавшего
	микрослоя, м ³
x	горизонтальная координата, м
<i>y</i>	вертикальная координата, м
β_{g}	коэффициент, учитывающий изменение
~	плотности жидкости из-за наличия газа
Ig	вого реагента
δ_{bo}	толщина пограничного слоя, м
δ	остаточная толщина микрослоя в точке <i>г</i> в
	момент τ, м
δ_0	начальная толщина микрослоя, м
ζ, ς	доли длины стороны, выделяемые под
٤	отверстие для входа газа
S n	доля объема пузырька
ч а	осъразмерная координата
ϵ_v	момент впуска к объему осреднения
θ	безразмерная температура
θ_1	безразмерная температурная функция
θ_w	безразмерная температура стенки
λ	длина волны, образующейся в результате
	движения пузырьков в жидкости, м
λ_{υ}	характерная длина неустойчивости Гельм-
	гольца для волн в вертикальном направле- нии м
V_1	KUHEMATUHECKAR DERVOETL WHERVOETH M^{2}/c
.1	кипематическая вязкость жидкости, М /С

МЕШАЛКИН и др.

ρ_g, ρ_l	плотности газа и жидкости, кг/м ³
σ	коэффициент поверхностного натяжения, Н/м
τ	время, с
$ au_{ m g}$	время образования начальной толщины микрослоя, с
υ	скорость жидкости, вызванная движением стенки, м/с
v_{lx}	проекция скорости на ось x, м/с
v_{ly}	проекция скорости на ось у, м/с
υ_{b0}	скорость всплытия совокупности пузырь- ков, м/с
υ_b	скорость движения межфазной поверхно- сти, приравненная к скорости стенки v _w , м/с
υ_g	скорость истечения газовой фазы от реаги- рующей поверхности, м/с
υ_{g0}	скорость всплытия совокупности пузырей, м/с
$\upsilon_{l\delta}$	скорость жидкости в микрослое, м/с
υ_l	скорость подвода жидкости к поверхности реакции, м/с
υ_{l0}	начальная скорость жидкости, м/с
v_{lymax}	максимальное значение скорости жидко- сти, м/с
υ_{max}	максимальная скорость, м/с
$\upsilon_{\rm w}$	скорость движения стенки (условная), м/с
v_x, v_y	проекция скорости жидкости на оси <i>x</i> и <i>y</i> , м/с
ϕ_{g}	объемное газосодержание двухфазного слоя
ϕ_{g0}	начальное газосодержание
ψ	функция тока
ω	завихренность (вихрь)

ИНДЕКСЫ

- 0 начальный
- 4 немой индекс
- b пузырек
- с критический
- *D* диффузия
- относящийся к пятну прореагировавшего микрослоя
- g газ
- 1 жидкий
- m средний
- тах максимальный
- р частица
- R радиус пузырька

- s поверхность
- w стенка
- х горизонтальная компонента
- у вертикальная компонента
- δ микрослой реагента
- σ поверхностное натяжение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е.* Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах. Новосибирск: Наука, 1984.
- 2. Сурин В.А., Назаров Ю.Н. Массо- и теплообмен, гидрогазодинамика металлургической ванны. М.: Металлургия, 1993.
- 3. *Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д.* Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977.
- 4. Meshalkin V.P., Panchenko S.V., Dli M.I., Bobkov V.I., Chernovalova M.V. Mechanism of the intensification of a heterogeneous reduction reaction with the liberation of gas bubbles // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. Р. 304. [Мешалкин В.П., Панченко С.В., Дли М.И., Бобков В.И., Черновалова М.В. Механизм интенсификации гетерогенной реакции восстановления с выделением пузырьков газа // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 2. С. 192.]
- Keil F.J. Process intensification // Rev. Chem. Eng. 2018. V. 34. № 2. P. 135.
- Zhenga Z., Chena Y., Zhana X., Gaoa M., Wang Z. Mass transfer intensification in a novel airlift reactor assembly with helical sieve plates // Chem. Eng. J. 2018. V. 342. P. 61.
- Zhang X., Guo K., Qi W., Zhang T., Liu C. Gas Holdup, Bubble Behaviour, and Mass Transfer Characteristics in a Two-Stage Internal Loop Airlift Reactor with Different Screens // Can. J. Chem. Eng. 2017. V. 95. P. 1202.
- 8. *Utikar R.P., Ranade V.V.* Intensifying Multiphase Reactions and Reactors: Strategies and Examples // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. № 5. P. 3607.
- Powell J.B. Application of multiphase reaction engineering and process intensification to the challenges of sustainable future energy and // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 157. P. 15.
- 10. Шалимов А.Г., Готин В.Н., Тулин Н.А. Интенсификация процессов специальной электрометаллургии. М.: Металлургия, 1988.
- 11. Пахомов М.А., Терехов В.И. Моделирование влияния пузырьков на структуру течения и теплоперенос в турбулентном полидисперсном восходящем двухфазном потоке за внезапным расширением трубы // Теплофиз. выс. темп. 2018. Т. 56. № 1. С. 50.
- 12. Elizarov D.V., Shavaleev R.R., Elizarov V.I. Mathematical modeling and control of the mass-transfer process in apparatuses with continuous phase contact // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 3. Р. 316–325. [Елизаров Д.В., Шавалеев Р.Р., Елизаров В.И. Математическое моделирование и управление процессом массопереноса в аппаратах с непрерывным

440

контактом фаз // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 3. С. 260.]

- Губайдуллин Д.А., Снигерев Б.А. Численное моделирование турбулентного восходящего потока газожидкостной пузырьковой смеси в вертикальной трубе. Сравнение с экспериментом // Теплофиз. выс. темп. 2018. Т. 56. № 1. С. 61.
- Räsänen M., Eerikäinen T., Ojamo H. Characterization and hydrodynamics of a novel helix airlift reactor // Chem. Eng. Process. 2016. V. 108. P. 44.
- Panchenko S.V., Dli M.I., Panchenko D.S., Chernovalova M.V. Thermophysical processes in a reaction zone of electrothermal ore-smelting reactor // Non-ferrous Met. 2018. V. 44. P. 37.
- Panchenko S.V., Dli M.I., Bobkov V.I., Panchenko D.S. Problems of analysis of thermophysical processes in a reaction zone of electrothermal reactor // Non-ferrous Met. 2017. V. 42. P. 36.
- 17. Pancnehko S.V., Dli M.I., Borisov V.V., Panchenko D.S. Analysis of thermophysical processes in near-electrode zone of electrothermal reactor // Non-ferrous Met. 2016. № 2. P. 57.
- Meshalkin V.P., Panchenko S.V., Dli M.I., Panchenko D.S. Analysis of the Thermophysical Processes and Operating Modes of Electrothermic Reactor Using a Computer Model // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52.
 № 2. Р. 166. [Мешалкин В.П., Панченко С.В., Дли М.И., Панченко Д.С. Анализ теплофизических процессов и режимов работы электротермического реактора с использованием компьютерной модели // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 2. C. 141.]
- 19. *Panchenko S.V., Shirokikh T.V.* Thermal hydraulics of moving dispersive layer of process units // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 2. Р. 217. [*Панчен-ко С.В., Широких Т.В.* Теплогидравлика движуще-гося дисперсного слоя технологических агрегатов // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 2. С. 223.]
- Meshalkin V.P., Menshikov V.V., Panchenko S.V., Panchenko D.S., Kazak A.S. Computer-aided simulation of heat- and mass-transfer processes in an ore-reduction electrothermal reactor // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 5. Р. 606. [Мешалкин В.П., Панченко С.В., Панченко Д.С., Меньшиков В.В., Казак А.С. Компьютерное моделирование тепломассообменных процессов в рудовосстановительном электротермическом реакторе // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 5. С. 510.]
- 21. *Panchenko S.V., Shirokikh T.V.* Thermophysical processes in the burden zone of submerged arc furnaces // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 1. Р. 77. [*Панченко С.В., Широких Т.В.* Теплофизические процессы в шихтовой зоне электротермических рудовосстановительных реакторов // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 1. С. 83.]
- Cooper M.G., Lloyd A.J.P. The microlayer in nucleate pool boiling // Int. J. Heat Mass Transfer. 1969. V. 12. № 8. P. 895.

- 23. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1971.
- Panchenko S.V., Panchenko D.S., Glebova N.B. Hydrodynamics of the bubble bed of a heterogeneous reduction reactor // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39.
 № 1. Р. 53. [Панченко С.В., Панченко Д.С., Глебова Н.Б. Гидродинамика барботажного слоя гетерогенного восстановительного реактора // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 1. С. 56.]
- 25. Gache H.E., Edinger C., Kompel H., Hofmaun H. A fluid-dynamically based model of bubble column reactors // Chem. Eng. Technol. 1990. V. 13. № 5. P. 341.
- 26. Сборщиков Г.С. Механика двухфазных систем газжидкость// Металлургическая теплотехника. Оборудование, измерения, контроль и автоматизация в металлургическом производстве. М.: ВИНИТИ, 1986. Т. 7. С. 3.
- Мастрюков Б.С., Сборщиков Г.С. Теплофизика металлургических процессов. М.: Металлургия, 1993.
- Сергиевский Э.Д., Хомченко Н.В., Овчинников Е.В. Расчет локальных параметров течения и теплообмена в каналах. М.: МЭИ, 2001.
- Сергиевский Э.Д., Хомченко Н.В., Яковлев И.В. Расчет нестационарных параметров одиночного ребра численными методами. М.: МЭИ, 2001.
- Жубрин С.В., Хрупов А.В., Яшкин М.И. Программа численного расчета одномерных систем тепломассообмена. М.: МЭИ, 1988.
- Жубрин С.В., Павицкий Н.И., Смагин В.В., Хрупов А.В. Вычислительное моделирование конвективного переноса в теплотехнологических установках. М.: МЭИ, 1986.
- Щербаков М. А. Определение коэффициентов теплоотдачи при моделировании задач в ANSYS CFX // Авиац.-косм. техн. технол. 2011. № 7. С. 165.
- 33. *Kaushik V.B.* Investigation on heat transfer rate in concentric tube heat exchanger using pentagonal shape inserts in ANSYS FLUENT 14.5 with varying mass flow rate for parallel flow // Int. J. Sci. Eng. Res. 2017. V. 8. № 5. P. 1092.
- 34. Ахмедзянов Д.А., Кишалов А.Е. Верификация расчета процесса теплообмена в программном комплексе ANSYS CFX // Вестн. Уфимск. гос. авиац. техн. унив. 2009. Т. 13. № 2. С. 226.
- 35. Ханаев В.М. Тепломассообмен при гетерогенной реакции с фазовым превращением жидкость-газ // Актуальные вопросы теплофизики и физической гидродинамики. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1985. С. 261.
- 36. Новиков С.П., Савина О.И. Теплообмен при химическом реагировании твердого тела с жидкостью в условиях выделения газообразных продуктов реакции // Теплопередача и прикладная гидродинамика. Киев, 1984. С. 66.
- 37. Аксельруд Г. А., Гумницкий Я. М., Маллик С. Исследование химического кипения в области пузырькового режима // Инж.-физ. журн. 1987. Т. 53. № 2. С. 205.

УДК 536.42

ОБРАЗОВАНИЕ ПЫЛЕВЫХ ЧАСТИЦ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МНОГОФАЗНЫХ РЕАКТОРАХ¹

© 2021 г. В. П. Мешалкин^{*a*}, С. В. Панченко^{*b*}, М. И. Дли^{*b*}, Е. И. Лобанева^{*c*, *}

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^bНациональный исследовательский университет "МЭИ" в г. Смоленске, Смоленск, Россия ^cНациональный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия

**e-mail: lobaneva94@mail.ru* Поступила в редакцию 24.01.2021 г. После доработки 22.03.2021 г. Принята к публикации 23.03.2021 г.

Рассмотрены вопросы образования пылевых частиц в высокотемпературных технологических реакторах. Акцент сделан на процессы, протекающие в электротермических рудовосстановительных печах фосфорного производства, когда пыль служит источником шлама, загрязняющего продукт. Предложена модель формирования пыли на основе гидродинамического взаимодействия пузырьков газа с жидкостью при их выходе на границе раздела фаз, когда разрушение пузырьков приводит к появлению капель, уносимых потоком газа. Рассмотрение положений устойчивости для максимальных возмущений в цилиндрических струях жидкости дает возможность оценить размеры капель, над поверхностью жидкости и получить качественные и количественные оценки для капель, уносимых потоком газа. Аналитические зависимости для пылеобразования в фосфорной печи позволяют связать содержание пыли с режимными параметрами, характеризующими работу печей – температурой в зоне реакции, свойствами расплава, управляющими параметрами – напряжением на электродах и дозировкой кокса. Расчеты, проведенные на основе полученных соотношений, обнаруживают удовлетворительную корреляцию с экспериментальными данными по образованию пыли в фосфорных, мартеновских печах, а также барботажных тепломассообменных установках. Представлена модель теплофизических процессов в электротермическом восстановительном реакторе в приближении сосредоточенно-распределенных параметров, учитывающая взаимодействие зон различного фазового состава, позволяющая проводить анализ режимов работы реактора от основных управляющих параметров – напряжения на электродах и доли кокса-восстановителя. Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации режимов работы оборудования в пределах допустимых выбросов пыли.

Ключевые слова: технологический реактор, гетерогенная реакция, гидродинамика струй жидкости, формирования капель, разрыв пузырьков, гидродинамика системы газ—жидкость, гидродинамика каплеобразования, модель формирования пыли

DOI: 10.31857/S0040357121040102

введение

Процессы химической электротермии, такие как получение карбида кремния, фосфора и т.д., являющиеся реакциями восстановления и ряд реакций растворения протекают с выделением продуктов в газовой фазе. В электротермических рудовосстановительных реакторах по производству фосфора пыль является загрязнителем продукта – фосфора, в мартеновских печах, в производстве карбида кальция образование пыли нежелательно с точки зрения экологии, в испарительных, барботажных, контактных теплообменных устройствах унос влаги — это потери чистого теплоносителя.

Одной из основных причин образования пыли при работе промышленных гетерогенных реакторов (фосфорных, мартеновских, карбидных и других печей) является унос капель расплава барботирующими газами и их отвердевание наряду с химическими реакциями в газовой фазе с образованием твердых частиц и процессами испарения и конденсации возгонов. Число сторонников гидродинамического подхода [1–3] с гипотетическим взглядом на проблему превышает количество последователей испарительного механизма [4–6] и предлагающих учитывать оба механизма [7–9]. Понятно, что при наличии теории, адек-

¹ Специальный выпуск: "К юбилею Академика РАН Валерия Павловича Мешалкина".

ватно описывающей экспериментальные исследования, можно говорить о долевом участии каждой составляющей. Основной аргумент в пользу гидромеханики — это отсутствие пыли над зеркалом расплавленного металла, где нет потоков газа, и, совсем уж очевидно, брызгообразование и каплеунос в барботажных теплообменниках, где нет возгонов.

Печные газы рудовосстановительной фосфорной печи содержат до 200 г/м³ твердых пылевых частиц. Этот нежелательный компонент – источник образования шлама в конденсаторах фосфора и снижает качество продукта. Наиболее вероятным механизмом образования пыли является формирование капель расплава при выходе газа из реакционной зоны печи. В пользу этого механизма говорят результаты анализа химического состава пыли, который характерен для расплава в зоне плавления, когда процесс восстановления еще не протекал. Высокое содержание К₂О (до 20%) в пробах печной пыли можно отнести за счет процессов возгонки и последующей коагуляции на пылевых частицах [6]. Кроме того, режим работы печи, т.е. ее мощность существенным образом влияет на запыленность Z [6]. Эмпирически получена одна из абсурдных зависимостей, где с очевидностью следует зависимость электросопротивления от мощности через температуру, что недопустимо в уравнениях регрессии:

$$Z = 125\varphi q_v^{1/6} \rho_{el}^{1/2} - 62.5, \tag{1}$$

где ρ_{el} — удельное электрическое сопротивление расплава; ϕ — постоянная, характеризующая геометрическое подобие проводников; q_v — объемная мощность печи.

Химический состав шихты также влияет на запыленность посредством изменения удельного электрического сопротивления и коэффициента поверхностного натяжения расплава, который аддитивно зависит от содержания и свойств отдельных компонент [6].

Механизм образования пыли можно трактовать исходя из того, что пузыри газа в результате своего разрыва образуют мельчайшие капли. Поэтому при увеличении расхода газа резко усиливается пылеобразование.

В экспериментах [1] было установлено, что процесс разрыва пузырей составляет неотъемлемую часть механизма пылеобразования, и образованию пыли всегда предшествовало появление брызг металла. В тех случаях, когда брызг не наблюдалось, отсутствовало и образование дыма.

Согласно современным представлениям, транспортирующий унос жидкости обуславливается "струйным" и "оболочечным" механизмом образования капель при выходе газов из жидкой фазы [10]. По данным [1], основная масса брызг образуется за счет разрыва небольшой части тонкой поверхностной пленки, выступающей над расплавом. В момент ее разрыва мельчайшие брызги устремляются вверх, а окружающая пузырь жидкость стремится заполнить возникшую пустоту, одновременно вызывая на поверхности расплава кольцевую волну. Происходит так называемое схлопывание поверхностного пузырька. Смыкаясь, он создает кумулятивную струю (струю Рэлея) — выбрасывает вверх столбик воды, от подножья которого распространяется волна. Выброс расплава также сопровождается образованием брызг, крупные капельки возвращаются обратно в ванну, мелкие капельки удаляются в газовую фазу.

По [1] 60% всей образующейся пыли представляют собой мелкие капли разорвавшейся при всплывании пузыря газа пленки расплава. На долю паров и оксидов приходится около 27% от массы пыли [1].

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЫЛИ И РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Рассмотрим образование капель над поверхностью жидкости полагая, что газ несет энергию, сконцентрированную в пузырьках за счет подъемных сил жидкости. Эта энергия трансформируется в энергию поверхностного натяжения капель, образуемых при разрыве пленки жидкости [11].

Баланс энергии в этом случае можно записать как

$$\frac{G_{\rm g}}{\rho_{\rm g}}\Delta\rho gl = \frac{dn}{d\tau}\pi d_{\rm k}^2\sigma,\tag{2}$$

где $\frac{dn}{d\tau}$ – скорость образования капель; *l* – характерный размер системы; *G*_g – массовый расход газа; $\rho_{\rm g}$ – плотность газа; $\rho_{\rm l}$ – плотность жидкости; $d_{\rm k}$ – диаметр капли; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкой фазы; *g* – ускорение свободного падения; $\Delta \rho = \rho_{\rm l} - \rho_{\rm g}$.

Преобразуем это выражение:

$$\frac{G_{\rm g}}{\rho_{\rm g}}\Delta\rho gl = \frac{dn}{d\tau}\frac{\pi d_{\rm k}^{3}\rho_{\rm l}6}{6d_{\rm k}\rho_{\rm l}}\sigma = G_{\rm lk}\frac{6\sigma l}{d_{\rm k}\rho_{\rm l}l}$$

Получим

$$g_{t_0} = \frac{G_{lk}}{G_g} \sim \frac{\rho_1}{6\rho_g} \frac{d_k}{l} \frac{\Delta \rho g l^2}{\sigma} \sim \frac{\rho_1}{6\rho_g} \frac{d_k}{l} \operatorname{Bo}_l, \qquad (3)$$

где g_{t_0} — масса капель в единице массы газа над жидкостью; G_{lk} — масса образованных в единицу

Таблица 1. Зависимость уноса капель расплава при продувке

$(\rho_1/\rho_g) \times 10^{-3} ({\rm kg/m^3})/({\rm kg/m^3})$	0.83	1.0	1.25	1.67	2.5	5.0
g_{t0}	36	37	38	42	50	80

Таблица 2. Функция распределения частиц пыли по размерам на колошнике фосфорной печи

<i>g</i> (<i>d</i>)	5	15	35	57	77	87	92	95	97	98	99	100
<i>d</i> , мкм	0.5	1	3	5	8	12	20	30	50	100	150	200

времени капель жидкости; $Bo_l = \frac{\Delta \rho g l^2}{\sigma}$ – критерий Бонда по параметру *l*.

Оценки по (3) дают значение доли уноса порядка 10, что практически совпадает с экспериментальными значениями $g_{t_0} \approx 4$ для системы воздух-вода.

Экспериментальные результаты по уносу жидкой фазы в металлургических системах при продувке расплава газом приведены в табл. 1, где просматривается линейная зависимость уноса у поверхности от отношения плотности жидкости к плотности газа [12]. Эта же пропорция характерна для соотношения (3).

При диспергировании капли распределены по размерам. Наиболее характерной является зависимость, экспериментально найденная в виде распределения Розина-Раммлера. Интегральная функция распределения частиц пыли по размерам для фосфорных печей имеет значения [6], представленные в табл. 2.

Доля капель с диаметрами, меньше характерного, может быть выражена интегрированием функции плотности распределения в соответствующих пределах. Кроме того, в этом случае справедливо упрощенное соотношение после разложения в ряд при малых d_t :

$$g_{t} = g_{t_{o}} \left[1 - \exp\left(-\frac{d_{t}}{d_{dis}}\right)^{n} \right] \approx g_{t_{o}} \left(\frac{d_{t}}{d_{dis}}\right)^{n},$$
 (4)

где *d*_t и *d*_{dis} – диаметр витания и средний диаметр капель после диспергирования.

Показатель степени n = 2/s, где s – дисперсия логарифмически нормального распределения ($s \sim 1$).

Диаметр витания определяется из баланса сил сопротивления и веса тел:

$$\Delta \rho g \left(\frac{\pi d_t^3}{6} \right) = \left(\frac{\pi d_t^2}{4} \right) \xi \frac{\rho_g \upsilon_g^2}{2} \simeq 3\pi d_t \rho_g \upsilon_g \upsilon_g.$$
 (5)

Откуда для малых скоростей газов:

$$\frac{d_{\rm t}^2}{\delta^2} = 18 \left(\frac{\rho_{\rm g} v_{\rm g}^2 \delta}{\sigma}\right)^{0.5} \left(\frac{\sigma}{\Delta \rho g \delta^2}\right) \left(\frac{v_{\rm g} \rho_{\rm g}^{0.5}}{\sigma^{0.5} \delta^{0.5}}\right),$$

или

$$\frac{U_{\rm t}}{\delta} = \sqrt{18} {\rm We}^{0.25} {\rm Bo}^{-0.5} {\rm Lp}_{\delta}^{-0.25}.$$
 (6)

где We = $\frac{\rho_g v_g^2 \delta}{\sigma}$ – критерий Вебера; Bo = $\frac{\Delta \rho g \delta^2}{\sigma}$ – критерий Бонда; $Lp_{\delta} = \frac{\sigma\delta}{v_{\alpha}^2 \rho_{\alpha}} -$ эквивалентный критерий Лапласа.

Если считать, что в результате выхода пузырьков на поверхность образуются цилиндрические полые пленки, которые обтекаются ускоренными потоками газа из пузырьков, то случайные возмущения сил трения вызывают поперечные и продольные колебания пленок. Из-за развития этих колебаний осуществляется "струйный" механизм диспергирования. Проблемам распада струй и диспергированию посвящены множество работ [13-17]. Взаимосвязь между средним диаметром при генерации капель и характерным размером системы обратно пропорциональна критерию Вебера. Эту зависимость приближенно можно оценить из соотношения

$$\frac{\rho_{\rm g} v_{\rm g}^2}{2} \sim 4 \frac{\sigma}{d_{\rm dis}}, \quad \frac{d_{\rm dis}}{\delta} = 8 \chi W e_{\delta}^{-1}, \tag{7}$$

где δ – характерный размер системы; χ – коэффициент пропорциональности.

Для обтекания жидкой струи газами имеет место соотношение

$$d_{\rm dis}/\delta \sim W e_{\delta}^{-0.5}$$

Более обоснованно диаметр капли получают исходя из рассмотрения неустойчивости струи жидкости, испытывающей радиальные возмущения, считая, что, струя распадается на капли, объем каждой равен объему вращения синусоиды волны около оси, проходящей через ее минимум [16]:

$$d_{\rm dis} = \left(\frac{9\delta^2}{4}\lambda_0\right)^{1/3}.$$

Связь между критерием Вебера и волновым числом k_0 в этом случае:



Рис. 1. Зависимость комплекса g_1^1 от критерия Вебера: (а) – эксперимент [16–19] (фосфорные печи); (б) – эксперимент [22] (контактный теплообменник); (в) – эксперимент [20, 21] (мартеновские печи); (г) – теория.

We_{$$\delta$$} = 1.5 $k_0\delta = \frac{3\pi\delta}{\lambda_0}$

где $\lambda_0 = \frac{3\pi\delta}{We_{\delta}}$ – длина волны наиболее быстро рас-

тущего возмущения.

Тогда

$$\frac{d_{\rm dis}}{\delta} = \sqrt[3]{\frac{27\pi}{4}} W e_{i}^{-0.33}.$$
 (8)

Таким образом, в зависимости от режима генерации капель имеет место диапазон показателей степени для скорости газа.

Тогда принимая процесс дробления струй на основе строгих положений устойчивости, получим

$$g_{t} = c \frac{\rho_{l}}{\rho_{g}} \operatorname{Bo}_{l} \operatorname{We}_{\delta}^{0.83} \operatorname{Bo}_{\delta}^{-1} \operatorname{Lp}_{\delta}^{-0.5}.$$
 (9)

Безразмерная форма уравнения позволяет применять его для систем с различными свойствами.

Проверка адекватности модели образования пыли и каплеуноса. На рис. 1 приведено сопоставление экспериментальных данных [18–24, 31, 32] и рассчитанных значений для уноса пыли в фосфорных, мартеновских печах и уноса капель воды в контактных теплообменниках. Коэффициент с определяется подбором. За характерный размер в газожидкостных системах обычно полагают постоянную Лапласа:

$$l_{\sigma} = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta \rho g}},\tag{10}$$

где l_{σ} – постоянная Лапласа (капилярная).

Для более наглядного графического представления результатов соотношение (9) преобразовано к виду

$$g_t \frac{\rho_g}{\rho_1} L p_{\delta}^{0,5} = c W e^{0.83}.$$
 (11)

Коэффициент c = 100. Обозначим $g_t 1 = g_t \frac{\rho_g}{\rho_l} L p_{\delta}^{0.5}$,

тогда $g_t 1 = cWe^{0.83}$.

Нижняя серия точек для уноса пыли в мартеновских печах, средняя — для фосфорных, верхняя для барботажных теплообменников.

Таким образом обнаруживается удовлетворительное совпадение данных эксперимента с теоретической кривой в широком диапазоне изменения параметров в обобщенном представлении для разных агрегатов.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕАКТОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПЫЛИ

Рассмотрим задачу на примере фосфорной печи, модель которой, учитывающая полную взаимосвязь всех параметров, характеризующих режимы функционирования, проанализирована в [25].

Описание стационарных состояний фосфорной электротермической рудовосстановительной печи в приближении сосредоточенных параметров для реакционной зоны в соответствии с фазовым составом и механизмом физико-химических превращений базируется на представлении объекта в зональном виде, когда ванна реактора для восстановления фосфора условно подразделяется на следующие зоны: шихтовая, плавления, углеродистая, шлака, ферросплава.

Процессы тепло и массопереноса оказывают существенное влияние на качество продукта (температура газа на выходе из печи не должна быть ниже температуры конденсации фосфора, вынос твердых частиц газом должен быть минимальным для предотвращения образования шлама и т.п.) и на надежность работы реактора (температура свода, наличие слоя гарнисажа и т.п.). Учет энергетического взаимодействия различных зон реактора дает возможность отразить такую особенность, как саморегулирование.

Показатели экономичности, надежности работы элементов печи и показатели качества получаются из описания процессов во взаимосвязи для всех зон.

При описании используется стехиометрия реакции восстановления фосфора:

$$P_2O_5 + 5C \rightarrow 5CO + P_2. \tag{12}$$

Анализ стационарных состояний электротермического реактора для восстановления фосфо-

ра в приближении сосредоточенных параметров базируется на уравнениях сохранения массы и энергии.

Общий баланс массы, покомпонентные балансы массы — для пятиокиси фосфора, для кокса имеют следующий вид:

$$G_{\rm s} - G_{\rm g} = G_{\rm l},\tag{13}$$

$$G_{\rm f}C_{\rm f}^{\rm p2o5}/\rho_{\rm f} - \omega_{\rm R} = G_{\rm l}C_{\rm l}^{\rm p2o5}/\rho_{\rm l},$$
 (14)

$$G_{\rm c} - g_{\rm c}\omega_{\rm R} = 0. \tag{15}$$

Баланс энергии в печи:

$$G_{s}c_{ps}t'_{s} + \xi_{e}P_{el} = G_{l}c_{pl}t_{R} + G_{g}c_{pg}t'_{g} + \omega_{R}Q_{R} + (G_{s} - G_{c})Q_{L}.$$
(16)

Баланс энергии на границе фазового перехода:

$$\frac{2S_{\rm f}\lambda_{\rm t}(t_{\rm R}-t_{\rm L})/h_{\rm cz}-G_{\rm g}c_{\rm pg}t_{\rm g}+G_{\rm s}c_{\rm ps}t_{\rm s}''-(G_{\rm s}-G_{\rm c})Q_{\rm L}=0.$$
(17)

Электрическая мощность, потребляемая реактором:

$$P_{\rm el} = U_{\rm el}^2 / (\xi_{\rm el} h_{\rm cz}),$$
 (18)

где $\xi_{e1} = \rho_{el} / S_{f}$.

Скорость химической реакции восстановления в макропредставлении имеет вид

$$\omega_{\rm R} = k_0 S_{\rm c} \left(1 + M_{\rm k} \right)^m C_1^{\rm p2o5} \exp\left(-E/RT_{\rm R} \right), \qquad (19)$$

где $C_{\rm f}^{\rm p2o5}$ — содержание пятиокиси фосфора в руде; $C_{\rm l}^{\rm p2o5}$ — концентрация пятиокиси фосфора в расплаве; $G_{\rm s}$, $G_{\rm l}$, $G_{\rm g}$ — расход шихты, шлака, газа; $\rho_{\rm f}$ — плотность материала шихты; $\rho_{\rm l}$ — плотность жидкости-расплава; $c_{\rm ps}$, $c_{\rm pl}$, $c_{\rm pg}$ — теплоемкость шихты, шлака, газа; $t_{\rm L}$, $t_{\rm R}$ — температура плавления и расплава; $\omega_{\rm R}$, $Q_{\rm R}$ — скорость и тепловой эффект реакции восстановления; $P_{\rm el}$, $\xi_{\rm e}$ — мощность печи и ее доля используемая для реакционной зоны; $U_{\rm el}$ — напряжение на электродах; $Q_{\rm L}$ — теплота плавления; $t_{\rm s}'$ — температура шихты на входе в печь; $t_{\rm g}^*$ — температура печных газов в подсводовом пространстве. $S_{\rm f}$ — площадь поверхности фазового перехода; $S_{\rm c} = M_{\rm cz}(6(1 - \varepsilon_{\rm c})/d_{\rm c})/\rho_{\rm c}$ — площадь поверхности коксовых частиц; E — энергия активации; k_0 — предэкспоненциальный множитель. $t_{\rm s}''$ — температура шихты на входе в реакционную зону.

Баланс энергии в шихтовой зоне и условия на границе фазового перехода представлены в приближении распределенных параметров в одномерной постановке. Из системы уравнений, которая является существенно нелинейной, при линеаризации арениусовской зависимости можно получить основные соотношения для анализа показателей реактора от управляющих параметров дозировки кокса и напряжения на электродах.

Расход газа определяется условиями протекания реакции восстановления фосфора:

$$G_{g} = \gamma_{g} k_{0} \left[M_{cz} (1 - \varepsilon_{c}) 6 / (\rho_{c} d_{c}] C_{1}^{P_{2} O_{5}} \times \exp\left[-E / R T_{R}\right] (1 - M_{K})^{m}.$$
(20)

Удельный расход электроэнергии:

$$b_{\rm el} = \zeta_{\rm e} P_{\rm el} / G_{\rm g} = (G_{\rm s} / G_{\rm g} - 1) c_{\rm pl} t_{\rm R} + g_{\rm g} Q_{\rm R} + G_{\rm s} / G_{\rm g} (1 - g_{\rm c}) Q_{\rm L} + c_{\rm pg} t_{g}^{*} - (G_{\rm s} / G_{\rm g}) c_{\rm pg} t_{g}^{''},$$
(21)

где g_i — массовые доли компонентов шихты; $G_g = g_g G_s$ — расход газа, $G_f = g_f G_s$ — расход фосфорита, $G_{si} = g_{si} G_s$ — расход кварцита, $G_c = g_c G_s$ — расход кокса.

Анализ зависимости температуры в реакционной зоне от напряжения на электродах и дозировки кокса (рис. 2) позволяет сделать вывод о концентрации продукта реакции на выходе из реактора, об удельном расходе электроэнергии и других технологических параметрах. Очевидно, что режимом работы реактора можно управлять, воздействуя на дозировку кокса и напряжение на электродах.

Состояние восстановительной зоны определяет режим работы реактора в целом. Там выделяется основное количество тепла, там же происходит образование продуктов реакции при восстановлении исходных веществ.

Высота слоя кокса определяется скоростью его подачи в реактор и скоростью расходования в результате химической реакции. Скорость реакции в свою очередь определяется температурой реакционной зоны, площадью поверхности реакции, а также концентрацией исходного вещества. Скорость расходования кокса определяется температурой в реакционной зоне, зависящей от тепловой мощности, поэтому высота коксовой зоны уменьшается с увеличением мощности печи, определяемой напряжением на электродах (рис. 3). В случае, когда основной вклад в сопротивление реакционной зоны вносит слой кокса, электрическое сопротивление реактора определяется высотой слоя кокса.

С увеличением дозировки восстановителя толщина слоя $h_{\rm cz}$ увеличивается, следовательно, увеличивается сопротивление реакционной зоны, что приводит к уменьшению выделяемой мощности и, как следствие, к уменьшению температуры реакционной зоны. Температура газообразных продуктов реакции при этом тоже уменьшается.

Рассмотренная модель является оценочной. Для более сложных многомерных представлений процессов, в такого типа, агрегатах использова-



Рис. 2. Зависимость температуры реакционной зоны (К) от напряжения на электродах (В) и дозировки кокса (массовая доля).



Рис. 3. Зависимость высоты слоя восстановителя (м) от напряжения на электродах (В) и дозировки кокса (массовая доля).



Рис. 4. Зависимость затрат на производство фосфора от напряжения на электродах и дозировки кокса.

лась двумерная модель, реализованная методом конечных элементов [26–30]. На рис. 4 представлены изолинии затрат в зависимости от управляющих переменных. Из соотношения (20) и (9) можно получить значения запыленности и уровень затрат на очистку от шлама. К сожалению, затраты на очистку от шлама экстремума не имеют и довольствоваться можно лишь предельными значениями подобно тому, как изображены пределы изменения температуры на рис. 4.

Анализ полученных соотношений позволяет практически полностью описать тепловую работу печи. Удельный расход энергии зависит от управляющих параметров — напряжения на электродах и дозировки кокса — посредством влияния на промежуточные технологические показатели, такие как температура в реакционной зоне, высота коксовой зоны, расход газа, расход шихты. При повышении напряжения на электродах удельный расход энергии снижается, такое же воздействие оказывает снижение дозировки кокса.

Таким образом, есть альтернативные воздействия управлений – это повышение напряжения, приводящее к снижению удельного расхода энергии, росту производительности, повышению степени полезного использования сырья и возрастанию нежелательных показателей. таких как температура печных газов, запыленность и повышение дозировки кокса, позволяющее снизить температуру газов под сводом, запыленность, содержание пятиокиси фосфора в шлаке, при этом снижается производительность и возрастает удельный расход электроэнергии в печи. Все зависимости существенно нелинейны. Особое внимание следует обратить на связь напряжения и мощности, которая определяется высотой коксовой зоны и, следовательно, зависит от режима работы печи. Размер коксовой зоны характеризует сопротивление зоны реагирования и потому становится понятным весьма сложный механизм формирования электрического режима печи. Описание работы печи в стационарных условиях позволяет получить

аналитически полную взаимосвязь управляющих и технологических параметров. Из результатов анализа основных зависимостей опрелеляются области экономичных, надежных и ресурсосберегающих режимов функционирования печи. На основе комплексного описания процессов переноса в гетерогенных химически реагирующих системах на основе взаимодействия всех фаз разработана теория рудовосстановительных агрегатов, включающая весь спектр явлений, присущих аппаратам данного типа. Анализ зависимостей температуры в реакционной зоне от напряжения на электродах и дозировки кокса позволяет сделать вывод о концентрации фосфора на выходе из печи, о температуре газов в подсводовом пространстве, об удельном расходе электроэнергии и других технологических параметрах.

В принципе оптимальные условия могут быть найдены минимизацией функции удельного расхода с учетом ограничений по всем показателям, учитываемым, например, методом штрафных функций.

Особое внимание следует обратить на связь напряжения и мощности, которая определяется высотой коксовой зоны и, следовательно, зависит от режима работы печи. Размер коксовой зоны характеризует сопротивление зоны реагирования и потому становится понятным весьма сложный механизм формирования электрического режима печи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученное выражение для образования пыли обобщает зависимость уноса капель от критерия Вебера как режимного параметра для различных типов технологических реакторов. Из зависимости (9) следует, что режим химического реагирования существенным образом сказывается на транспорте жидкой фазы из зоны реакции за счет увеличения скорости газа. Состав жидкой фазы, определяя коэффициент поверхностного натяжения, влияет на долю транспортируемой жидкости [11]. Количество газовой фазы или газосодержание зависит от режима работы реакционной зоны, т.е. выделяемой мощности, температуры, и интенсифицирует процесс образования капель.

Пылевые частицы являются центрами конденсации для возгонов и потому химический состав пыли может меняться по ходу газового тракта.

Кроме того, геометрия слоя коксовых частиц в реакционной зоне формирует условия роста газовых пузырьков и, следовательно, определяет режим уноса капель расплава. Количество газовой фазы или газосодержание зависит от режима работы реакционной зоны, т.е. выделяемой мощности, температуры, и интенсифицирует процесс образования капель. Используя полученную зависимость, можно прогнозировать образование шлама в конденсаторах фосфорных печей и определять условия работы печи с максимальным качеством продукта.

Из рассмотренного выше ясно, что на появление шлама можно воздействовать режимными мероприятиями, и карты режимов должны включать изолинии зависимости потоков с тем, чтобы учесть снижение качества продукта при интенсивном образовании пыли.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24094 и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FSWF-2020-0019.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C_{\mathrm{f}}^{\mathrm{P_2O_5}}$	содержание пятиокиси фосфора в руде,
-	кг/м ³
$C_1^{P_2O_5}$	концентрация пятиокиси фосфора в рас-
	плаве, кг/м ³
Ε	энергия активации, Дж/моль
G_{c}	расход кокса, кг/с
G_{f}	расход фосфорита, кг/с
$G_{ m g}$	расход газа, кг/с
G_1	расход шлака, кг/с
$G_{\rm s}$	расход шихты, кг/с
$G_{ m si}$	расход кварцита, кг/с
$G_{ m lk}$	масса образованных в единицу времени
	капель жидкости, кг/с
$M_{\rm cz}$	масса коксовой зоны, кг
$M_{\rm k}$	модуль кислотности
$P_{\rm el}$	мощность печи, Вт
$Q_{ m L}$	теплота плавления, кДж/кг
$Q_{\rm R}$	тепловой эффект реакции восстановления,
	кДж/кг
R	газовая постоянная, Дж/(моль К)
$T_{\rm R}$	температура расплава, К
$S_{\rm c}$	поверхность кокосовых частиц, м ²
$S_{ m f}$	поверхность частиц шихты, м ²
Ζ	запыленность, кг/м ³
b _{el}	удельный расход электроэнергии, Вт/кг
c_{pg}	теплоемкость газа, кДж/(кг К)
$c_{\rm pl}$	теплоемкость шлака, кДж/(кг К)
$c_{\rm ps},$	теплоемкость шихты, кДж/(кг К)
dn	скорость образования капель, 1/с
$d\tau$	
$d_{\rm c}$	диаметр коксовых частиц, м

$d_{\rm dis}$	средний диаметр капель после дисперги-	
d	рования, м лиаметр витания м	0
d	лиаметр капли м	I
u_{κ}		F
8	ускорение своюодного падения, м/с-	с
8 _i	массовые доли компонентов шихты	с
g_{t0}	масса капель в единице массы газа	d
$g_{\rm t}$	уносимая масса капель в единице массы газа	e f
h _{cz}	высота слоя восстановителя, м	g
k_0	предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹	i
l_{σ}	постоянная Лапласа (капилярная)	k
l	характерный размер системы, м	1
$q_{ m v}$	объемная мощность печи, Вт/м ³	p
S	дисперсия логарифмически нормального	g
	распределения	S
<i>t</i> .*	температура печных газов в подсводовом	S
rg	пространстве, К	t
$t_{\rm L}$	температура плавления, К	t
$t_{\rm R}$	температура расплава, К	V
$t_{\rm s}^{"}$	температура шихты на входе в реакцион-	δ
5	Ную зону, к	C
$t'_{\rm s}$	температура шихты на входе в печь, к	
$\gamma_{\rm g}$	стехиометрический коэффициент	
ν	кинематическая вязкость, м ² /с	
δ	характерный размер системы, м	
ξe	доля мощности используемая в реакцион- ной зоне	
λ_0	длина волны наиболее быстро растущего	
	возмущения, м	
ρ_{el}	удельное электрическое сопротивление	
2	расплава, Ом м	
ρ _f		
ρ_{g}	плотность газа, кг/м ³	
ρ_1	плотность жидкости, кг/м ³	
σ	коэффициент поверхностного натяжения жидкой фазы, Н/м	
φ	постоянная, характеризующая геометри-	
	ческое подобие проводников	
χ	коэффициент пропорциональности	
ω_R	скорость реакции восстановления, кг/с	
$U_{\rm el}$	напряжение на электродах, В	
Во	критерий Бонда	
Bo_l	критерий Бонда по параметру <i>l</i>	
Lp_{δ}	эквивалентный критерий Лапласа	
We	критерий Вебера	

начальный
плавление
реакция
кокс
коксовая зона
диспергирование
электрический
фосфор

МЕШАЛКИН и др.

g	газ
i	номер
k	капля
1	жидкость
р	постоянное давление
g	газ
S	шихта
si	кварцит
t	витание
t ₀	начальный момент времени
v	объем

- б характерный размер
- о поверхностное натяжение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guézennec A. G., Huber J. Ch., Patisson F. et al. Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles // Powder Technol. 2005. V. 157. P. 2.
- Nedar L. Dust formation in BOF converter // Steel Res. 1996. № 8. P. 320.
- Gritzan A., Neuschütz D. Rates and mechanisms of dust generation in oxygen steelmaking // Steel Res. 2001. № 9. P. 324.
- Доронин И.Е. Экспериментальное исследование испарения компонентов сталеплавильной пыли // Металлург. 2014. № 10. С. 37.
- 5. *Zhang X., Guo K., Qi W., Zhang T., Liu C.,* Gas holdup, bubble behaviour, and mass transfer characteristics in a two-stage internal loop airlift reactor with different screens // Can. J. Chem. Eng. 2017. V. 95. № 6. P. 1202.
- 6. *Ершов В.А., Пименов С.Д.* Электротермия фосфора. СПб.: Химия, 1996.
- 7. Meshalkin V.P., Panchenko S.V., Dli M.I., Bobkov V.I., Chernovalova M.V. Mechanism of the Intensification of a Heterogeneous Reduction Reaction with the Liberation of Gas Bubbles // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V.54. № 2. Р. 304. [Мешалкин В.П., Панченко С.В., Дли М.И., Панченко Д.С. Механизм интенсификации гетерогенной реакции восстановления с выделением пузырьков газа // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 2. С. 192.]
- 8. *Свяжин А.Г.* Механизм образования пыли при производстве стали // Сталь. 1999. № 12. С. 78.

450

ИНДЕКСЫ

- Баптизманский В.И. Физико-химические основы кислородно-конвертерного процесса / Под. ред. Баптизманский В.И., Охотский В.Б. Донецк: Вища школа, 1981.
- 10. Кутателадзе С.С., Стырикович М.А. Гидродинамика газожидкостных систем. М.: Энергия, 1967.
- 11. Mengxu Zhang, Jianli Li, Qiang Zeng, Qiqiang Mou. et al. An Experimental Study on the Reduction Behavior of Dust Generated from Electric Arc Furnace // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 17. P. 3604.
- Сурин В.А., Назаров Ю.Н. Массо- и теплообмен, гидрогазодинамика металлургической ванны. М.: Металлургия, 1993.
- 13. Meshalkin V.P., Panchenko S.V., Bobkov V.I., Dli M.I. Analysis of the Thermophysical and Chemical-Technological Properties of Mining and Processing Waste Materials // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. Р. 157. [Мешалкин В.П., Панченко С.В., Бобков В.И., Дли М.И. Анализ теплофизических и химико-технологических свойств отходов горно-обогатительных комбинатов // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 1. С. 30.]
- Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
- Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987.
- Дитякин Ю.Ф., Клячко Л.А., Новиков Б.В., Ягодкин В.И. Распыливание жидкостей. М.: Машиностроение, 1977.
- 17. Зайцев А.И., Бытев Д.О. Ударные процессы в дисперсно-пленочных системах. М.: Химия, 1994.
- Ермаков В.Ф., Харламова И.Н., Вильк Ю.Н. О процессе пылеобразования при электровозгонке фосфора из фосфатно-кремнистых пород бассейна Каратау // Исследования в области электротермии. Л.: Ленниигипрохим, 1972. С. 49.
- Белов В.Н., Ермаков В.Ф., Ершов В.А. Характеристика пылеуноса при электротермической переработке фосфоритов // Фосфатное сырье и его термическая подготовка для электровозгонки желтого фосфора. Л.: Ленниигипрохим, 1982. С. 60.
- 20. Альперович И.Г. О прогнозе выхода шлама в производстве фосфора (методические аспекты) // Совершенствование процессов и аппаратов производств карбида кальция, фосфора и фосфорных солей. Л.: Ленниигипрохим, 1988. С. 23.

- 21. Белов В.Н., Бескин М.Д., Жихова А.Н. и др. Испытания агломерата на промышленной фосфорной печи // Фосфорная промышленность. М.: Ниитэхим, 1978. № 2. С. 42.
- Меркер Э.Э. Газодинамическая защита зоны продувки в сталеплавильных агрегатах. М.: Металлургия, 1994.
- 23. *Марков Б.Л.* Продувка мартеновской ванны. М.: Металлургия, 1987.
- 24. *Таубман Е.И., Горнев В.А., Мельцер В.Л. и др.* Контактные теплообменники. М.: Химия, 1987.
- 25. Pancnehko S.V., Dli M.I., Borisov V.V., Panchenko D.S. Analysis of thermalphysic processes in near-electrode zone of electrothermal reactor // Non-ferrous Met. 2016. № 2. P. 57.
- Utikar R.P., Ranade V.V. Intensifying multiphase reactions and reactors: Strategies and examples // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. № 5. P. 3607.
- Панченко С.В., Панченко Д.С. Моделирование теплового состояния рудотермической фосфорной печи // Проблемы рудной электротермии. СПб.: СПбТИ, 1996. С. 12.
- Бурляева Е.В., Разливинская С.В., Трегубов А.В. Разработка и применение обобщенной функциональной модели одностадийного химического производства // Прикл. инф. 2016. Т. 11. № 1(61). С. 64.
- 29. Meshalkin V.P., Panchenko S.V., Dli M.I., Panchenko D.S. Analysis of the Thermophysical Processes and Operating Modes of Electrothermic Reactor Using a Computer Model // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 2. Р. 166. [Мешалкин В.П., Панченко С.В., Дли М.И., Панченко Д.С. Анализ теплофизических процессов и режимов работы электротермического реактора с использованием компьютерной модели // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 2. С. 141.]
- 30. Страхов А.Ф., Страхов О.А. Особенности применения информационных технологий на стадиях жизненного цикла сложных технических систем // Прикл. инф. 2017. Т. 12. № 3(69). С. 80.
- Стырикович М.А., Петухов В.И., Колокольцев В.А. Влияние плотности газовой фазы на величину капельного уноса // Теплоэнергетика. 1964. № 11. С. 78.
- 32. *Розен А.М., Голуб С.И., Давыдов И.Ф.* Об уносе влаги на малых расстояниях от зеркала испарения // Теор. осн. хим. технол. 1972. Т. 6. № 3. С. 57.

УДК 574:549.291

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПОДСИСТЕМАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА¹

© 2021 г. Е. В. Евстафьева^{*a*, *}, А. М. Богданова^{*a*}, И. А. Евстафьева^{*a*}, А. С. Макарова^{*b*, **}, В. П. Мешалкин^{*b*}, Н. В. Барановская^{*c*}

^аКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия ^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^cНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия *e-mail: e.evstafeva@mail.ru

***e-mail: annmakarova@mail.ru* Поступила в редакцию 18.03.2021 г. После доработки 22.03.2021 г. Принята к публикации 23.03.2021 г.

Выполнен системный анализ содержания ртути в различных подсистемах окружающей среды Крымского полуострова, который включал: 1) оценку наличия естественных геохимических и антропогенных источников поступления ртути в подсистемы окружающей среды Крыма; 2) оценку нагрузки на территорию полуострова ртутьсодержащими отходами по официальным данным Министерства экологии Республики Крым в виде Форм 2-ТП (отходы); 3) анализ и обобщение литературных и собственных мониторинговых данных о содержании ртути в компонентах окружающей среды; 4) проведение мониторинговых исследований на территории городов полуострова, используя в качестве объектов-индикаторов накопления ртути листья тополя черного Populus nigra L. Анализ нагрузки по ртути, обусловленной ртутьсодержащими бытовыми отходами, в городах и административным районам показал ее возрастание на 25% с 2017 г. до 2018 г. Наибольшая нагрузка отмечена в городах Симферополе, Керчи и Севастополе, в Симферопольском и Сакском административных районах. На этих же территориях, согласно литературным данным, за прошлые годы отмечены значительные превышения содержания ртути в таких компонентах как морская вода и вода соденых озер, донные отложения, почва, а на промышленных северных территориях – в осадках. В то же время валовое содержание ртути в почвах вблизи полигонов твердых бытовых отходов и условно фоновых площадок на сельскохозяйственных, заповедных, селитебных территориях в 2018 г. не превышало предельно допустимых концентраций, а собственные данные содержания ртути в почве и растениях на селитебных, урбанизированных, заповедных и сельскохозяйственных территориях свидетельствуют об относительно благополучной ситуации в настоящее время, однако отмечены статистически значимые различия и более высокое содержание ртути на южнобережных территориях, что может быть обусловлено их природными особенностями. Необходимость учета мобильности распространения ртути в подсистемах окружающей среды Республики Крым обусловливает потребность в дальнейших системных исследованиях, в том числе по определению ртути в биосубстратах населения Крымского полуострова, являющегося важной интегральной характеристикой ее присутствия в биосфере.

Ключевые слова: ртуть, твердые бытовые отходы, биоиндикатор, экосистема, Республика Крым **DOI:** 10.31857/S0040357121040059

введение

К числу приоритетных загрязнителей окружающей среды (**OC**) относят тяжелые металлы, среди которых наиболее опасной и токсичной является ртуть [1-3]. Поступая в атмосферу, она может переноситься на большие расстояния, в связи с чем ртуть рассматривают как глобальный загрязнитель [2, 4]. Выпадая с осадками, она аккумулируется в почве и биоте, оказывая негативное

влияние даже в малых дозах, не превышающих условные допустимые величины. В связи с этим изучение распределения ртути и ее эффектов в компонентах экосистем актуально практически для любых территорий. Такие исследования предполагают выявление как локальных источников ртутного загрязнения естественного и искусственного происхождения, так и определение его доли в результате трансграничного переноса из источников, расположенных на других территориях.

На первый взгляд Крымский полуостров в отношении ртутного загрязнения представляется

¹ Специальный выпуск: "К юбилею Академика РАН Валерия Павловича Мешалкина".

благополучным по причине отсутствия локальных источников в виде промышленных предприятий. Однако, остается вероятность значимого загрязнения в результате сжигания угля и образования твердых коммунальных отходов (ТКО) [5] и трансграничного переноса [1, 2]. Помимо этого, для ясного понимания ситуации в отношении присутствия ртути в ОС на Крымском полуострове необходимо располагать сведениями о естественных источниках ртутного загрязнения. Наконец, специфической особенностью Республики Крым является высокое качественное и количественное природных (биогеохимических) разнообразие условий и антропогенной нагрузки на ограниченной в географическом отношении территории полуострова, что даже при сравнительно невысокой нагрузке ртутью может обусловливать синергизм негативных эффектов воздействия на экосистемы и здоровье населения. Из этого следует необходимость комплексного изучения распределения этого металла в различных компонентах среды с учетом влияющих на этот процесс факторов. Для формирования ясного представления о степени риска здоровью населения и экосистем полуострова в отношении этого приоритетного загрязнителя ОС необходимо обобщение и оценка имеющейся в открытом доступе информации.

В связи с этим целью настоящего исследования явился анализ ситуации в отношении ртутного загрязнения на территории Крымского полуострова по официальным, литературным и собственным мониторинговым данным. Для этого были поставлены следующие задачи:

 а) оценить наличие естественных геохимических и антропогенных источников поступления ртути в компоненты ОС Крымского полуострова;

б) проанализировать и обобщить имеющиеся литературные и собственные мониторинговые данные о содержании ртути в компонентах OC;

в) по официальным данным оценить нагрузку ртутью производимыми на территории полуострова ртутьсодержащими отходами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для общей характеристики нагрузки ртутью с ртутьсодержащими ТКО были проанализированы данные официальной отчетности Министерства экологии и природных ресурсов Республики Крым. К ним принадлежали следующие Формы 2-ТП (отходы) за 2018 г.:

 Сведения об образовании, использовании, обезвреживании, транспортировании и размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП, систематизированные по федеральным округам и субъектам Российской Федерации;

2) Сведения об образовании, использовании, обезвреживании, транспортировании и размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП, систематизированные по субъектам РФ и классам опасности отходов для ОС;

3) Сведения об образовании, использовании, обезвреживании, транспортировании и размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП, систематизированные по видам экономической деятельности и по классам опасности для ОС;

4) Сведения об образовании, использовании, обезвреживании, транспортировании, размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП, систематизированные по видам отходов и классам опасности отходов для ОС, а также данные Межрегионального управления Роспотребнадзора по Республике Крым и г. Севастополю об отходах всех классов.

Данные были систематизированы и обобщены по административным районам Крымского полуострова. В соответствии с долей определенного вида ртутьсодержащих отходов в общем их объеме и количеством ртути, содержащейся в данном виде изделия в соответствии со сведениями паспорта изготовителя на данное изделие, рассчитывалась доля ртути в этих отходах, учитывая, что основная масса представлена ртутными и люминесцентными лампами и термометрами. Она составила 0.02% от общей массы ртутьсодержащих отходов. Следует отметить, что общий перечень ртутьсодержащих отходов также включал импульсные ртутьсодержащие реле, гальванические элементы, содержащие ртуть и ее соединения, бой стеклянных ртутных ламп и термометров с остатками ртути, ртуть, утратившую потребительские свойства в качестве рабочей жидкости, детали лабораторных приборов, содержащие ртуть.

Для анализа представленной в научной литературе информации о естественных и антропогенных источниках содержания ртути в компонентах-индикаторах загрязнения ОС (почве, воде, биосубстратах жителей полуострова, животных, высших и низших растениях, гидробионтах) на территории Крымского полуострова был выполнен поиск в общедоступных электронных базах Medline, Pubmed, Scopus, КиберЛенинка, GoogleAcadету, eLIBRARY.RU преимущественно за последние 20 лет. Проанализировано 67 источников литературы, из них данные 17 источников приведены в настоящей работе.

Для более полной характеристики присутствия ртути в компонентах ОС были выполнены собственные и совместные с Министерством экологии и природных ресурсов Республики Крым мониторинговые исследования содержания ртути в почве, осадках, растительных объектах по общепринятым методикам и рекомендациям [1, 5]. Для определения валового содержания ртути в почвенных образцах в 2019 г. были отобраны пробы на 7 условно фоновых мониторинговых площадках, расположенных в разных районах Крымского полуострова: в предгорной зоне на территории Зуйского поселкового совета поблизости населенного пункта с. Баланово на границе леса и пашни, в предгорном районе г. Чатыр-Даг (северный склон, дачный массив Мраморное), на территории Крымского природного заповедника (кордон Алабач), северного Крыма в районе с. Портовое поблизости к заповеднику "Лебяжьи острова", Карадагской станции фонового экологического мониторинга, на урбанизированных территориях (г. Алушта, г. Симферополь). Почвенные образцы отбирали цилиндрическим пробоотборником из нержавеющей стали с глубины 0-15 см методом "квадратного конверта" со стороной 1-2 м, при этом каждая проба была составлена из девяти точечных проб. Их отбор, хранение и транспортировка осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84, МУ 2.1.7.730-99. Предварительная подготовка почвы для проведения анализа проводилась в соответствии с ГОСТ 29269-91. Проанализирована 21 проба почв (3 повторности измерений).

В дополнение к опубликованным ранее результатам исследования в целях изучения загрязнения атмосферного воздуха ртутью на селитебных и урбанизированных территориях разных географических регионов полуострова произвели отбор 146 проб листьев тополя *Populus nigra* L. в конце вегетативного периода в августе-сентябре в г. Симферополе (*n* = 64) в 2016–2017 гг. и в городах Ялте (n = 14), Керчи (n = 22), Армянске (n = 5), Севастополе (n = 38) в 2018 г. по регулярной сетке с шагом 0.5-2.0 км. Также были отобраны единичные пробы листьев в г. Феодосии (n = 3). Листья отбирали в первичной сырой массе около 50-100 грамм (20-30 штук с одного дерева) с максимально возможного количества ветвей, растущих в разных направлениях на примерно одновозрастных деревьях на высоте 1.5-2.0 м от поверхности земли, и помещали в бумажные пакеты. Отбор и подготовка к анализу проб листвы включали высушивание при комнатной температуре, измельчение и перемешивание для достижения наибольшей однородности материала.

Содержание ртути в листьях тополя определяли атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути с зеемановской коррекцией неселективного поглощения PA-915M, пиролитической приставки ПИРО-915+ и пакета программ RA915P в Международном инновационном научно-образовательном центре "Урановая геология" Томского политехнического университета (аналитик Е.Е. Ляпина). Ошибка определения ртути не превышала 10% (не менее 2 повторностей измерения), при этом нижний предел обнаружения составил 0.005 мкг/г. Для контроля измерений ртути использовали стандартный образец "Лист березы" (ГСО 8923-2007).

Статистическая обработка полученных данных проведена в программе StatSoft STATISTICA и Jamovi (Version 1.2). Учитывая, что характер распределения содержания ртути в образцах согласно критериям Колмогорова—Смирнова и Лиллифорс отличался от нормального, при сравнительном анализе данных использовали непараметрический критерий Манна—Уитни, критерий Краскела—Уоллиса, оценке взаимосвязей — корреляционный анализ по Спирмену. Статистически значимыми считали различия при p < 0.05. Для описания полученных данных использовали значения медианы (Me), 25 и 75 перцентили (p25, p75), а также минимальные (min) и максимальные (max) значения концентраций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нагрузка ртутью территории Крымского полуострова с твердыми бытовыми отходами. Общая доля отходов l класса опасности, образовавшихся на конец 2017 г., по данным Министерства экологии и природных ресурсов составила по Республике Крым и г. Севастополю 26.804 т и 4.862 т соответственно, что в общей сложности составило 31.723 т. Основную массу отходов l класса опасности составляли ртутьсодержащие отходы, главным образом ртутные и другие лампы (27.144 т) и ртутные термометры (0.765 т).

Анализ данных по объемам ртутьсодержащих отходов, производимых большими и малыми предприятиями Республики Крым в 2018 г., сгруппированных по городам и административным районам, показал, что общий их объем по сравнению с 2017 г. увеличился и составил для всего Крымского полуострова без данных по г. Севастополю 41.37561 т, т.е. на 10 т больше, что составляет приблизительно 25%. При этом имело место следующее их распределение по территории Крымского полуострова (табл. 1).

Доля ртути в этой общей массе отходов составила приблизительно 0.008 т. Исходя из приведенных данных максимальное количество ртутьсодержащих отходов имело место в г. Симферополе, Симферопольском р-не и г. Керчи, а с учетом сводных данных за 2017 г. – и в г. Севастополе. В целом, их количество в 5 и более раз выше в городах по сравнению с сельской местностью. Промышленные территории северного Крыма (г. Армянск и г. Красноперекопск), где располагаются наиболее крупные промышленные предприятия (например, завод "Титановые инвестиции – Крымский титан"), не проявили себя как существенные источники ртутного загрязнения из ТКО.

Для оценки почвенного загрязнения ртутью вблизи полигонов ТКО также были использованы данные Министерства экологии и природных ресурсов Республики Крым за 2018 г. по определению содержания ртути в почвах, прилегающих к полигонам ТКО. Анализ последних показал отсутствие каких бы то ни было превышений содержания ртути в поверхностном слое почв, расположенных поблизости к месту расположения отходов в 2018 г. (табл. 2).

Все приведенные значения были существенно ниже предельно допустимой концентрации (ПДК), равной 2.1 мг/кг согласно ГН 2.1.7.2041-06, однако прогрессивный рост нагрузки ртутью с ТКО

Место нахождения предприятий	Количество предприятий, шт.	Общая масса отходов 1-го класса опасности, т	Количество ртути, т
г. Симферополь и Симферопольский р-н	59	34. 90166	0.00685
г. Керчь	14	2.05897	0.00041
г. Евпатория	9	0.6868	0.00014
г. Ялта	13	0.5828	0.00012
г. Алушта	4	0.5152	0.0001
г. Феодосия	7	0.63366	0.00013
г. Судак	4	0.6861	0.00014
г. Джанкой	5	0.5457	0.0001
г. Бахчисарай и Бахчисарайский р-н	6	0.076	1.5E-05
Сакский р-н	6	0.13422	0.00003
г. Красноперекопск	4	0.0827	0.00002
Ленинский р-н	5	0.122	0.00002
Белогорский р-н	1	0.0298	6E-06
Кировский р-н	4	0.0398	8E-06
Нижнегорский р-н	2	0.0059	1E-06
Октябрьский р-н	1	0.0328	6E-06
Первомайский р-н	1	0.0156	3E-06
Раздольненский р-н	1	0.0085	2E-06
Красногвардейский р-н	2	0.1886	0.00004
Советский р-н	1	0.0252	5E-06
Черноморский р-н	1	0.0036	7E-07
Всего		41.3756	0.00801

Таблица 1. Общая масса ртутьсодержащих отходов и доля в них ртути в городах и административных районах Республики Крым в 2018 г.

(за один только год на 25%) без учета поступления ртути из других антропогенных источников ртутного загрязнения указывает на необходимость более детального анализа этого пути поступления ртути в OC.

К антропогенным источникам ртутного загрязнения в Крыму, кроме отходов и сжигания угля, можно отнести карьеры по добыче известняка, гранита, щебня, песка, железной руды и других полезных ископаемых [6], а также деятельность промышленных предприятий, аграрнопромышленных и коммунально-бытовых объектов [7]. В связи с этим, выделяют следующие техногенно загрязненные зоны полуострова, где могут присутствовать повышенные концентрации ртути [8]: Центральная возвышенная расчлененная равнина и Тарханкутское плато в центральной части полуострова, Армянско-Красноперекопский промышленный узел в северном регионе, города Симферополь, Керчь, Саки. По имеющимся литературным данным содержание ртути в техногенных аномалиях на территории Крымского полуострова в непосредственной близости к источнику загрязнения в отдельных случаях значительно превышает фоновые, приближаясь по значениям к природно аномальным концентрациям ртути [7].

Нами ранее были отмечены существенные превышения ртути, определяемые по ее содержанию во влажных осадках и рассчитанные по методикам Конвенции LRTAP [1, 9]. Они характеризуют усредненное атмосферное загрязнение в течение года, на территории промышленного северного Крыма, в то время как в других регионах Крыма (Центральном, Западном, Восточном, Южном) в 2009 г. такие превышения не были выявлены.

Учитывая наличие последних, истинное положение с присутствием ртути в ОС на сегодняшний день невозможно без характеристики естественных источников ртутного загрязнения, а также прямого определения ее содержания в различных компонентах экосистем.

Естественные геохимические и антропогенные источники поступления ртути на территории Крымского полуострова. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что в качестве потенциально наиболее загрязненных ртутью территорий в результате образования ртутьсодержащих отходов на Крымском полуострове могут рассматриваться главным образом территории городов. Однако, нагрузка ртутью может быть весьма существенной и из других источников, как антропогенных, так и естественных. В связи с этим помимо оценки производимых на полуострове ртутьсодержащих отходов

Таблица 2. Валовое содержание ртути в почве поблизости к объекту размещения отходов, мг/кг

Место нахождения площадки	Северная часть	Западная часть	Южная часть	Восточная часть	Фон
г. Джанкой	0.037	0.018	0.018	0.023	0.017
г. Евпатория	< 0.019	0.018	0.021	0.016	0.012
г. Саки	0.018	0.02	0.015	0.019	0.018
пгт. Мирный	0.021	0.017	0.024	0.042	0.017
г. Бахчисарай	0.014	0.023	0.018	0.02	0.012
пгт. Кировское	0.031	0.03	0.024	0.025	0.031
пгт. Октябрьское	0.033	0.022	0.022	0.029	0.015
пгт. Красногвардейское	0.019	0.015	0.017	0.016	0.016
Бахчисарайский район, с. Табачное	0.024	0.024	0.031	0.025	0.017
Бахчисарайский район, с. Вилино	0.038	0.036	0.055	0.052	0.016
г. Керчь	0.03	0.107	0.029	0.035	0.111
пгт. Раздольное	0.033	0.018	0.013	0.018	0.012
пгт. Ленино	0.029	0.031	0.032	0.027	0.028
г. Щелкино	0.033	0.026	0.027	0.02	0.028
пгт. Багерово	0.023	0.026	0.037	0.028	0.028
пгт. Нижнегорский	0.033	0.036	0.03	0.026	0.031
пгт. Советский	0.024	0.033	0.03	0.027	0.024
г. Белогорск	0.03	0.05	0.033	0.027	0.033
г. Симферополь	0.021	0.029	0.021	0.048	0.018
пгт. Черноморское	0.373	0.046	0.061	0.086	0.028

был выполнен анализ литературных данных, рассматривающих наличие на территории Крымского полуострова естественных геохимических и антропогенных источников поступления ртути в ОС. По данным А.И. Радченко [7] общая масса этого металла в биосфере Крыма оценивается в 10×10^{-9} т, из них 0.2×10^{-9} т находится в коренных породах, 0.34×10^{-9} т – в почвах, а наибольшая доля -1.12×10^{-9} и 8.5×10^{-9} т – приходится на гидросферу и атмосферу соответственно. При этом, учитывая особенности геологического строения, местонахождение природных источников ртути, ландшафтно-геохимические условия, а также антропогенную нагрузку, выделяют следующие области: 1) Горный Крым, где характерно наличие природных источников ртути, особенно в Предгорном Крыму в виде глубинных разломов ортогональной системы с ртутными рудопроявлениями и зонами геодинамической активности и антропогенных источников (карьеры по разработке стройматериалов, промышленные предприятия, автодороги, аграрно-промышленные и коммунально-бытовые объекты); 2) Равнинный Крым, в котором основным источником поступления ртути в биосферу является грязевой вулканизм, а также деятельность промышленных предприятий в основном северного Присивашья (Армянско-Красноперекопский промузел) и орошение полей водами Северо-Крымского канала до прекращения его деятельности в 2014 г.; 3) Керченский полуостров, где характерно как наличие природных источников поступления ртути (грязевые вулканы), так и техногенных в виде промышленных предприятий г. Керчи.

Таким образом, по данным этого автора, с позиций представленности естественных и техногенных источников ртути на полуострове отдельно следует рассматривать Горный Крым, Равнинный Крым и Керченский полуостров. Для Горного Крыма характерны ртутные рудопроявления в местах глубинных разломов ортогональной системы (флишевой толще и изверженных породах верхнего триаса и средней юры) и Предгорной и Южнобережной металлогенических зонах геодинамической активности [6, 7]. Так, в Предгорной зоне расположены Лозовское, Альминское и Мало-Салгирское ртутные рудопроявления, в Южнобережной зоне – Веселовское, Приветненское и Перевальненское рудопроявления. В Равнинном Крыму, на Керченском полуострове и в прибрежных зонах как естественный источник поступления ртути в биосферу выделяют деятельность грязевых вулканов [10].

Несмотря на то, что естественные источники ртути в соответствии с требованиями отечественных гигиенических нормативов не представляют угрозы для жизнеобитания, отдельные участки влияния некоторых из них в ряде случаев рассматриваются как локальные геопатогенные зоны. Например, согласно классификации геохимических ландшафтов Крыма, разработанной Л.Н. Новиковой, Ю.А. Новиковым [8], в таких ландшафтных зонах как прибрежная лиманноморская зона низменной солонцово-солончаковой равнины, сухие степи слаборасчлененной равнины, лесостепные и аквальные озерно-(лиманно-) морские зоны присутствие ртути можно считать относительно низким. Однако этот металл можно считать элементом накопления в почвах среднегорных горнолесных ландшафтов, избыточным — для низкогорных широколиственно-лесных зон.

В то же время в прибрежных зонах могут отмечаться более высокие фоновые уровни ртути, что связано с местонахождением морской впадины Черного моря в Средиземноморском альпийском ртутном поясе, а также в сероводородном зарождении вод этого бассейна. Так, наиболее высокое содержание ртути в поверхностных водах было ранее отмечено у прибрежной линии Керченского пролива и в южном регионе [11]. По данным авторов [11], в целом, подверженными загрязнению ртутью считаются Каркинитский залив, Феодосийский залив, акватории г. Севастополя, г. Ялты, а также районы расположения метановых сипов, углеводородных залежей и газовых гидратов.

Таким образом, приведенные выше литературные данные свидетельствуют о том, территория Крымского полуострова и прилегающих акваторий Черноморского бассейна может представлять значительный интерес с точки зрения присутствия естественных геохимических источников ртутного загрязнения.

Ртуть в компонентах окружающей среды на территориях различного типа Крымского полуострова. Более определенная оценка ситуации с ртутным загрязнением биосферы возможна при прямом определении ее присутствия в компонентах ОС. Результаты поиска данных о содержании ртути в различных средах на территории Республики Крым позволили выявить некоторые закономерности ее распределения, однако, в целом, следует отметить их фрагментарный характер, не позволяющий составить интегрированную картину распределения ртути в средах на территории полуострова. Обобщение литературных данных по содержанию ртути в различных компонентах ОС представлены в табл. 3.

Как следует из приведенных данных, в ряде случаев выявляется достаточно высокое содержание ртути, превышающие существующие нормативы для почвы (2.1 мг/кг) (МУ 2.1.7.730-99, ГН 2.1.7.2041-06) и водной толщи (5 × 10⁻⁴ мг/л) (ГН 2.1.5.1315-03), а также ПДК ртути в сухой массе растительного сырья (0.02 мг/кг) и в мясе морских млекопитающих (0.3–1.0 мг/кг) (СанПиН 2.3.2.560-96). В целом они отмечены на тех территориях, которые выше рассматривались как критичные в отношении загрязнения ртутью.

Данные собственных мониторинговых исследований в отношении различных компонентов ОС свидетельствовали об относительно благополучной ситуации с ртутным загрязнением в местах отбора почвенных проб. В почвах исследуемых площадок выявлены того же порядка величины содержания ртути, что и по данным Министерства экологии и природных ресурсов в почвах поблизости полигонов ТКО, что намного ниже допустимой величины ПДК 2.1 мг/кг почвы (табл. 4).

Для более объективной оценки атмосферного загрязнения ртутью было выполнено ее определение в растительных объектах, являющихся своеобразными накопительными планшетами, а именно эпифитных лишайниках как высокочувствительных индикаторах многолетней эмиссии тяжелых металлов. Так, по результатам выполненных в 2015-2018 гг. собственных исследований [23] в парковых зонах г. Симферополь (n = 9), содержание ртути нахолилось в прелелах 0.038–1.16 мг/кг. в то время как на селитебных площадках города (n = 3) оно составило 0.062-0.080 мг/кг. В целом, на территории исследуемых городов средние значения содержания ртути составили 0.720 ± ± 0.022 мг/кг (n = 34), при этом в г. Судак отмечены более высокие концентрации (p < 0.05) по сравнению с городами Симферополь и Керчь. Сравнительный анализ выявил более низкие значения ртути (0.006 < *p* < 0.020) в лишайниках, произрастающих на территории городских и природных экосистем в разных регионах полуострова, по сравнению с условно-фоновыми и заповедными участками южного побережья. В свою очередь, отмечено более высокое содержание ртути (p < 0.01) в эпифитных лишайниках, произрастающих в южном регионе по сравнению с центральным, восточным и юго-западным регионами. Также отмечены более высокие (p = 0.003) концентрации ртути в лишайниках, произрастающих на высоте 500-1500 м над уровнем моря в предгорном и горном Крыму по сравнению с более низко расположенными площадками отбора.

В целом сопоставление полученных результатов и данных фоновых содержаний ртути в эпифитных лишайниках некоторых других регионов Российской Федерации [25, 26] и стран [27, 28] позволяют заключить, что наблюдаемые для Крымского полуострова значения являются относительно низкими.

Как было отмечено выше, имея основания полагать, что на урбанизированных и промышленных территориях содержание ртути может быть более высоким, было выполнено ее определение в листьях тополя в пгт. Перевальном, городах Симферополе, Севастополе, Керчи, Ялте, Феодосии, Армянске. Последний находится вблизи наиболее крупных промышленных объектов Крыма – завода "Титановые инвестиции – Крымский титан" и содового завода. Распределение медианных значений содержания ртути в сухой массе листьев тополя для разных городов составили 0.018 мг/кг в городах Керчи и Армянске, 0.021 мг/кг в городах Севастополе и Ялте, 0.026 мг/кг в г. Симферополе, при этом минимальное содержание (0.007 мк/кг) сопоставимо с кларком ртути в наземных растениях (0.012 мг/кг), а максимальное

Компонент	Территория	Концентрация ртути	Литературный источник	
	Республика Крым	0.00000155 мг/м ³	[12]	
Атмосфера	г. Симферополь	0.00000299 мг/м ³	[12]	
	Коренные породы почв	0.012—10.0 мг/кг		
	Экологически чистые участки	0.008-3.0 мг/кг	[7]	
Почвы	г. Керчь, промышленная площадка	28.0 мг/кг		
	г. Симферополь, селитебные участки	0.3–4.5 мг/кг	Собственные	
	с. Перекоп, селитебные участки	0.03-0.5 мг/кг	данные	
	Булганакское грязевулканическое поле, воды сопок	0.01 мг/л	[13]	
	Прибрежные зоны Северо-западного и Сева- стопольского регионов	0.000003—0.0006794 мг/л	[14]	
Волная толша	Северо-восточная часть Черного моря	0.00003—0.00034 мг/л	[15]	
	Шельф северо-западной части Черного моря	0.00003—0.002676 мг/л	[10]	
	Соленые озера: оз. Киятское;	0.000363 мг/л	[16]	
	Морская вода возле оз. Кызыл-Яр	0.000369 мг/л	[17]	
	Западная часть Азовского моря	0.0001—0.00014 мг/л	[18]	
	Восточный бассейн Сакского озера,	0.037 мг/кг	[19]	
	побережье Каламитского залива	0.033 мг/кг		
	Прибрежные зоны Севастопольского региона	0.03—1.88 мг/кг	[20]	
Донные отложе-	Шельф северо-западной части Черного моря	0.012-0.083 мг/кг	[10]	
ния	оз. Сасык-Сиваш	0.38 мг/кг		
	оз. Кызыл-Яр	0.5 мг/кг	[16, 17]	
	оз. Мойнаки	0.4 мг/кг		
	Западная часть Азовского моря	10.9—62 мг/кг	[18]	
D	Бухты Севастопольского региона, южного и восточного побережья Крыма (ульва)	0.0007-0.0023 мг/кг	[21]	
водоросли	Балаклавская бухта, Севастопольский регион (донные диатомовые водоросли)	0.051—1.5 мг/кг	[22]	
Морская биота	Бухты Севастопольского региона, южного и восточного побережья Крыма (фазеолина, мидия, донный ихтиоцен, рыбы, дельфины)		[21]	
Лишайники	Г. Армянск	0.085 мг/кг		
	Симферопольский район	0.064—0.079 мг/кг		
	Г. Севастополь	0.060 ± 0.019 мг/кг		
	С. Высокое Бахчисарайского района	0.064 ± 0.021 мг/кг		
	Гор. округ Ялта	0.082 ± 0.306 Mg/kg	[23]	
	Г. Судак	0.106 ± 0.006 мг/кг		
	Г Феолосия	$0.077 \pm 0.038 \text{ Mp/kp}$		
	ГКерць	0.071 ± 0.01 MT/VF		
	מרקיאו ו	0.0/1 - 0.01 MI/KI	1	

Таблица 3. Содержание ртути в различных компонентах окружающей среды Республики Крым

Компонент	Территория	Концентрация ртути	Литературный источник		
	Г. Армянск	0.0129—0.0245 мг/кг			
Высшие расте-	Г. Симферополь и Симферопольский район	0.0072—0.0681 мг/кг	Собственные		
ния. Листья	Гор. округ Севастополь	0.0101—0.0317 мг/кг			
тополя Populus	Г. Керчь	0.0106—0.0319 мг/кг	данные		
nigra f. Pyramidalis	Г. Ялта	0.0136—0.0393 мг/кг			
	Гор. округ Феодосия	0.020—0.0205 мг/кг			
	Warnen - Crustoner -	0.134 мг/кг			
	жители. Г. Симферополь	0.15—1.16 мг/кг			
	Центрального региона	0.136 мг/кг			
	Северного региона	0.091 мг/кг	Собственные		
Человек (волосы)	Северо-западного региона	0.095 мг/кг			
	Западного региона	0.098 мг/кг	Jannise, [24]		
	Юго-западного региона	0.081 мг/кг			
	Восточного региона	0.078 мг/кг			
	Южного региона	0.172 мг/кг			

Таблица 3. Окончание

Таблица 4. Валовое содержание ртути в почвах мониторинговых площадок в 2019 г., расположенных в разных географических регионах Крымского полуострова

	Координаты	Содержание		
месторасположение и характеристики площадки	площадки	ртути, мг/кг		
с. Мраморное, Симферопольский район (центральный регион), селитебная	44°48′50.4″ N	0.001		
зона, садовый участок	34°14′51.5″ E	0.001		
с. Баланово, Белогорский район (центральный регион), селитебная зона,	45°00′12.8″ N	0.027		
садовый участок	34°19′45.3″ E	0.027		
Крымский природный заповедник (южный регион), кордон Алабач, запад-	44°36′46.5″ N	0.04		
ный склон г. Роман-Кош	34°14′36.6″ E	0.04		
г. Симферополь (центральный регион), Железнодорожный р-н, селитебная	44°57′43.6″ N	0.042		
зона	34°05′22.5″ E	0.042		
с. Портовое, Раздольненский район (северо-западный регион), государствен-	45°51′16.0″ N	0.042		
ный природный заповедник "Лебяжьи острова"	33°29′34.6″ E	0.042		
Карадагская научная станция им. Т.И. Вяземского, г. Феодосия (юго-восточный	44°56′12.7″ N	0.061		
регион), пгт. Курортное, станция фонового экологического мониторинга	35°13′15.1″ E	0.001		
	44°4′49.5″ N	0.135		
т. Алушта (южный регион), парковая зона	34°23′53.7″ E	0.155		

содержание составило 0.068 мг/кг в селитебной зоне г. Симферополя. Сравнительный анализ показал, что в содержание ртути в листьях тополя, произрастающих на территории г. Севастополя и Керчи значимо ниже (p < 0.001), чем в г. Симферополе (рис. 1).

Интересно отметить, что анализ зависимости концентрации ртути от высоты над уровнем моря точки отбора листьев тополя показал слабую, но значимую положительную связь (r = 0.39; p < 0.01), как и в случае с содержанием ртути в эпифитных

лишайниках. Однако более высокие уровни ртути в листьях тополя отмечены в центральном регионе (г. Симферополь, населенные пункты Симферопольского района), в то время как в лишайниках они выявлены на территориях южного региона. Это можно объяснить тем, что листья являются сезонным планшетом для индикации ртутного загрязнения атмосферы, в отличие от многолетних лишайников. В целом, полученные данные о содержании ртути в листьях тополя, отобранных на городских территориях Крымского полуострова, со-



Рис. 1. Содержание ртути в листьях тополя на урбанизированных территориях разных географических регионов Крымского полуострова: 1 - северный, 2 центральный, 3 - юго-западный, 4 - восточный, 5 южный, 6 - юго-восточный; * – значимые различия (p < 0.001) по сравнению с центральным регионом, критерий Краскела–Уоллиса.

поставимы со средними региональными значениями в других городах Российской Федерации [29, 30].

Полученные результаты позволили заключить, что содержание ртути в растительных субстратах (листья тополя, эпифитные лишайники) на территории г. Симферополя и в других исследуемых регионах Крымского полуострова в сравнении с данными, полученными на других территориях Российской Федерации, является относительно низким. В то же время имеет место территориальная неоднородность в ее распределении с превышением содержания ртути в конкретных локусах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ имеющихся данных, на основании которых можно судить о потенциальном риске и фактическом содержании ртути в компонентах ОС, свидетельствует о том, что территория Крымского полуострова может представлять интерес в отношении ртутного загрязнения и негативного латентного влияния на экосистемы и здоровье населения. Потенциальный риск выражается в наличии естественных геохимических и антропогенных источников ртутного загрязнения в виде карьеров по добыче известняка, гранита, щебня, песка, железной руды и других полезных ископаемых, а также деятельности промышленных предприятий, аграрно-промышленных и коммунально-бытовых объектов. Оценка нагрузки ртутью с ртутьсодержащими бытовыми отходами, представляющими на сегодняшний день проблему для Крымского полуострова, по городам и административным районам показал ее возрастание на 25% с 2017 до 2018 гг. Наибольшая нагрузка отмечена в городах Симферополе, Керчи и Севастополе, в сельской местности – Симферопольском и Сакском районах. На этих же территориях по литературным данным за прошлые годы отмечены значительные превышения содержания ртути в таких компонентах среды

как морская вода и вода соленых озер, донные отложения, почва. В то же время ее валовое содержание в почвах вблизи полигонов тверлых бытовых отходов и условно фоновых площадок на территориях разного типа (сельскохозяйственных, заповедных, селитебных) в 2018 г. не превышало ПДК, а собственные данные определения ртути во влажных осадках и растительных объектах на территориях различного типа (селитебных, урбанизированных, заповедных, сельскохозяйственных) в северном, центральном, юго-западном, восточном, южном и юго-восточном географических регионах Республики Крым свидетельствуют об относительно благополучной ситуации на сегодняшний день, однако отмечены статистически значимые различия и более высокое содержание ртути на урбанизированных центральных и фоновых южнобережных территориях, что может быть обусловлено их природными особенностями, а также атмосферным переносом ртути с сопредельных территорий.

Имеющаяся информация в совокупности с изложенными в статье результатами собственных исследований позволяет, с одной стороны, констатировать относительно благополучную ситуацию в отношении ртутного загрязнения, а с другой стороны, учитывая мобильность ртути, особенно в условиях жаркого климата, экстенсивный рост техногенной нагрузки, а также наличие существенных естественных источников, указывает на необходимость дальнейших системных исследований данной проблемы. Важное место в них, на наш взгляд, должно занять определение ртути в организме человека, являющееся важной интегральной характеристикой ее присутствия в ОС, поскольку характеризует суммарное поступление из всех сред в организм человека. Это позволит более объективно оценить степень риска как для здоровья людей, так и экологическим системам Крымского полуострова, имеющего важное социальное и курортно-рекреационное значение.

Анализ ртути выполнен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24212). Сбор проб выполнен в рамках поддержанного федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования "Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского" гранта № ВГ 06/2020, АААА-А20-120012090158-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Spranger T., Lorenz U., Gregor H.D.* Manual on methodologies and criteria for modeling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. Berlin: Fed. Environ. Agency (Umweltbundesamt), UBA-Texte, 2004.
- Slootweg J., Maximilian P., Hettelingh J. Progress in the modelling of critical thresholds and dynamic modelling, including impacts on vegetation in Europe. CCE Status Report. The Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment, 2010.

- 3. Минаматская конвенция о ртути. ЮНЕП, ООН, 2013.
- 4. *Pirrone N., Keating T.* Hemispheric Transport of Air Pollution 2010: Part B-Mercury. N.Y.: United Nations Publication, 2010.
- Романов А.В., Игнатьева Ю.С., Морозова И.А., Сперанская О.А., Цитцер О.Ю. Ртутное загрязнение в России: проблемы и рекомендации. ГУП МО: Коломенская типография, 2016.
- 6. Аксенов Е.М., Беляев Е.В., Садыков Р.К. Минерально-сырьевой потенциал твердых полезных ископаемых Крымского федерального округа // Разв. охр. недр. 2015. № 9. С. 38.
- 7. *Радченко А.И*. Распределение ртути в ландшафтногеохимических зонах Крыма // Минералог. журн. 1999. Т. 21. № 1. С. 79.
- Новикова Л.Н., Новиков Ю.А. Геохимическая классификация ландшафтов Крыма и их техногенное загрязнение // Уч. зап. Крым. фед. унив. им. В.И. Вернадского. Геогр. Геол. 2008. Т. 21. № 3. С. 231.
- 9. Евстафьева Е.В., Нараев Г.П., Сологуб Н.А., Карпенко С.А. Подходы к оценке риска от действия тяжелых металлов на наземные экосистемы на территории Республики Крым // Пробл. анал. риска. 2015. Т. 12. № 5. С. 6.
- Костова С.К., Поповичев В.Н., Егоров В.Н., Плотицына О.В., Артемов Ю.Г. Распределение ртути в воде и донных отложениях в местах локализации струйных метановых газовыделений со дна Черного моря // Морск. экол. журн. 2006. Т. 5. № 2. С. 47.
- Егоров В.Н., Гулин С.Б., Поповичев В.Н., Мирзоева Н.Ю., Терещенко Н.Н., Лазоренко Г.Е., Малахова Л.В., Плотицына О.В., Малахова Т.В., Проскурин В.Ю., Сидоров И.Г., Гулина Л.В., Стецюк А.П., Марченко Ю.Г. Биогеохимические механизмы формирования критических зон в Черном море в отношении загрязняющих веществ // Морск. экол. журн. 2013. Т. 12. № 4. С. 5.
- Фурсов В.З. Ртуть в атмосфере некоторых регионов // Тез. Сов. по геохимии ИМГРЭ. Ужгород, 1989.
- Корженевский В.В., Квитницкая А.А. Фитоиндикация суффозионных явлений на грязевулканических брекчиях в Крыму // Экосист., их оптим. охр. 2009. Т. 20. С. 32.
- 14. Плотицына О.В., Стецюк А.П., Поповичев В.Н. Распределение ртути в воде соленых озер северно-западной части Крыма, Черного моря и Севастопольских бухт // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2014. № 28. С. 225.
- 15. Севостьянова М.В., Павленко Л.Ф., Кораблина И.В. Современный уровень загрязнения акватории Черного моря нефтепродуктами и тяжелыми металлами // Морские биологические исследования: достижения и перспективы. 2016. С. 210.
- 16. *Mirzoyeva N., Gulina L., Gulin S., Plotitsina O., Stetsuk A., Arkhipova S., Korkishko N., Eremin O.* Radionuclides and mercury in the salt lakes of the Crimea // Chin. J. Oceanol. Limnol. 2015. V. 33. № 6. P. 1413.
- Стецюк А.П. Содержание ртути в донных осадках озер Крыма // Мат. I Международного экологического форума в Крыму. Севастополь: Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Севастополе, 2017. С. 100.
- Петренко О.А., Жугайло С.С., Авдеева Т.М., Себах Л.К., Шепелева С.М., Иванюта А.П. Результаты мониторинговых исследований водной среды Азовского моря // Мат. VI Международной конфе-

ренции Современные проблемы экологии Азово-Черноморского региона. Керчь: Изд-во ЮгНИРО, 2010. С. 27.

- Попов Ю.В., Гулов О.А., Васенко В.И. О строении и составе толщи илов Сакского озера (Крым) // Отечественная геология. 2015. № 3. С. 45.
- 20. *Petrov A., Nevrova E.* Database on Black Sea benthic diatoms (Bacillariophyta): its use for a comparative study of diversity pecularities under technogenic pollution impacts // Ocean Biodiversity Inf. 2007. V. 202. № 37. P. 153.
- Костова С.К. Ртуть в гидробионтах Черного моря // Материалы III Всероссийской конференции по водной токсикологии Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы. Т. 1. Борок, 2008. С. 41.
- 22. Petrov A., Nevrova E., Terletskaya A., Milyukin M., Demchenko V. Structure and taxonomic diversity of benthic diatoms assemblage in a polluted marine environment (Balaklava Bay, Black Sea) // Pol. Bot. J. 2010. V. 55. № 1. P. 183.
- 23. Богданова А.М., Евстафьева Е.В., Барановская Н.В., Ляпина Е.Е., Тымченко С.Л., Большунова Т.С. Территориальные особенности распределения ртути в эпифитных лишайниках Крымского полуострова // Вестн. Томск. гос. унив. Биол. 2020. № 50. С. 135.
- 24. Богданова А.М., Евстафьева Е.В. Ртуть в компонентах окружающей среды и ее влияние на сердечно-сосудистую систему жителей г. Симферополь // Мат. Второй Всероссийской научно-практической конференции Актуальные проблемы биоразнообразия и природопользования. Симферополь: АРИАЛ, 2019. С. 33.
- 25. *Mezhibor A.M., Bolshunova T.S., Rikhvanov L.P.* Geochemical features of sphagnum mosses and epiphytic lichens in oil and gas exploitation areas (the case of Western Siberia, Russia) // Environ. Earth Sci. 2016. V. 75. № 18. P. 1260.
- 26. Тарханов С.Н. Влияние аэротехногенного загрязнения на покрытие стволов деревьев эпифитными лишайниками в лесных насаждениях Северо-Двинского бассейна и Беломорско-Кулойского плато // Изв. высш. учебн. завед. Лесн. журн. 2016. Т. 1. № 349. С. 37.
- Bargagli R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: A review // Sci. Total Environ. 2016. № 572. P. 216.
- Klapstein S.J., Walker A.K., Saunders C.H., Cameron R.P., Murimboh J.D., O'Driscoll N.J. Spatial distribution of mercury and other potentially toxic elements using epiphytic lichens in Nova Scotia // Chemosphere. 2020. V. 241. P. 125064.
- Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Робертус Ю.В., Ляпина Е.Е., Турсуналиева Е.М., Барановская Н.В., Осипова Н.А. Ртуть в листьях тополя на урбанизированных территориях юга Сибири и Дальнего Востока // Экол. пром-сть. Росс. 2018. Т. 22. № 12. С. 56.
- 30. Зволинский В.П., Андрианов В.А., Ермакова Л.И., Булаткина Е.Г. Процесс загрязнения ртутью кроны деревьев и оценка ее сезонного накопления на условно чистой и урбанизированной территориях // Изв. Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. 2015. Т. З. № 39. С. 26.

УДК 632.151+630*587+004

НЕЧЕТКО-ЛОГИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ЗОНИРОВАНИЯ ЛЕСНЫХ МАССИВОВ В РЕГИОНАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ОСНОВЕ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НЕЧЕТКИХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ИНДЕКСОВ¹

© 2021 г. О. Б. Бутусов^{а, b, *}, В. П. Мешалкин^{а, c}, Р. Р. Кантюков^{а, d}, Я. П. Баранова^а

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^b Московский международный университет, Москва, Россия ^c Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ^d НИИ природных газов и газовых технологий — Газпром ВНИИГАЗ, Москва, Россия *e-mail: butusov-1@mail.ru Поступила в редакцию 23.03.2021 г. После доработки 24.03.2021 г. Принята к публикации 25.03.2021 г.

Предложена иерархическая система нечетких интегральных индексов, рассчитываемых с использованием естественных ярусов лесного массива. В каждом из отдельных ярусов вычисляется собственный интегральный индекс (ИИ), который далее используется для вычисления обобщенного интегрального индекса (ОИИ) верхнего уровня. Для вычисления нечетких ИИ нижнего уровня можно использовать взвешенные средние с экспертными оценками весовых коэффициентов. Для вычисления нечеткого ОИИ предложено использовать нечеткий метод главных компонент (МГК), обобщенный на использование нечетких показателей. Сущность предложенного алгоритма состоит в использовании симметричных треугольных нечетких чисел и в том, что МГК применяется только для центров нечетких треугольных чисел, а нечеткости при расчете главных компонент учитываются только в линейных комбинациях нечеткостей исходных показателей. Приведен пример использования предложенного нечетко-логического алгоритма и нечеткого метода главных компонент для экологического зонирования лесных массивов в регионе химических предприятий.

Ключевые слова: химические загрязнения, химические предприятия, зависимости доза—эффект, лесные массивы, интегральные индексы, теория нечетких множеств, нечетко-логические алгоритмы, нечеткие показатели, нечеткий метод главных компонент, иерархическая система интегральных индексов **DOI:** 10.31857/S0040357121040047

7

введение

Как показано в работах [1-3], оценки состояния лесных массивов, постоянно находящихся под воздействием химических загрязнений от выбросов химических предприятий можно осуществлять с помощью зависимостей доза-эффект. Сущность метода заключается в том, что первоначально определяются распределения концентраций химических загрязнений, выбрасываемых химическими предприятиями (ХП), по территории лесных массивов (ЛМ), а затем полученные распределения пересчитываются с помощью зависимостей доза-эффект в интегральные показатели экологического состояния ЛМ. Кроме постоянно действующих источников химического загрязнения, таких как заводские трубы ХП, необходимо учитывать экологические риски от возможных техногенных аварий на ХП, при

которых возникают лесные пожары, наносящие существенный ущерб ЛМ.

В работе [4] обосновано использование для моделирования зависимостей доза—эффект скалярных функций скалярного аргумента следующего вида:

$$I_E = f(I_D), \tag{1}$$

где $I_E = \sum_{i=1}^{m} a_i e_i$, $\sum_{i=1}^{m} a_i = 1$ – суммарный интегральный индекс нормализованных показателей эффекта; $I_D = \sum_{j=1}^{n} b_j d_j$, $\sum_{j=1}^{n} b_j = 1$ – суммарный интегральный индекс нормализованных показателей дозы; f(x) – скалярная функция зависимости доза–эффект; a_i , b_i – весовые коэффициенты;

$$e_i = \frac{E_i}{E_{i,\text{max}}}, \ d_j = \frac{D_j}{D_{j,\text{max}}}$$
 – нормализованные пока-

¹ Специальный выпуск: "К юбилею Академика РАН Валерия Павловича Мешалкина".

затели эффекта и дозы; E_i, D_j – ненормализованные показатели эффекта и дозы.

Функция "доза—эффект"-зависимости (ДЭЗ) может быть представлена таблично, графически и аналитически, а также с помощью искусственных нейронных сетей (ИНС).

НЕЧЕТКИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ИНДЕКСЫ И НЕЧЕТКИЕ "ДОЗА–ЭФФЕКТ" ЗАВИСИМОСТИ

В отличие от четкой теории ДЭЗ [1–4], в данной работе развиты методы многоатрибутного нечеткого оценивания, которая получила название нечеткой ДЭЗ. В работе [5] обосновано применение для расчета средневзвешенных значений треугольных нечетких чисел. Представим нечеткий *i*-й показатель эффекта и нечеткий *j*-й показатель дозы в виде треугольных нечетких чисел: $\tilde{e}_i = (e_i^{(1)}, e_i^{(0)}, e_i^{(2)}), \quad \tilde{d}_i = (d_i^{(1)}, d_i^{(0)}, d_i^{(2)}), \quad$ тогда интегральные индексы, как средневзвешенные значения можно вычислить по следующим формулам:

$$\tilde{I}_E = \left(\sum_{i=1}^m a_i e_i^{(1)}, \sum_{i=1}^m a_i e_i^{(0)}, \sum_{i=1}^m a_i e_i^{(2)}\right),$$
(2)

$$\tilde{I}_D = \left(\sum_{j=1}^n b_j d_j^{(1)}, \sum_{j=1}^n b_j d_j^{(0)}, \sum_{j=1}^n b_j d_j^{(2)}\right).$$
(3)

Принимая гипотезу об одинаковых весовых коэффициентах, формулы (2) и (3) можно упростить

$$\tilde{I}_E = \frac{1}{m} \left(\sum_{i=1}^m e_i^{(1)}, \sum_{i=1}^m e_i^{(0)}, \sum_{i=1}^m e_i^{(2)} \right), \tag{4}$$

$$\tilde{I}_D = \frac{1}{n} \left(\sum_{j=1}^n d_j^{(1)}, \sum_{j=1}^n d_j^{(0)}, \sum_{j=1}^n d_j^{(2)} \right).$$
(5)

В приближении симметричных треугольных нечетких чисел формулы (4) и (5) можно упростить

$$\tilde{I}_E = \left(\sum_{i=1}^m a_i e_i^{(1)}, \sum_{i=1}^m a_i e_i^{(2)}\right),$$
(6)

$$\tilde{I}_{D} = \left(\sum_{j=1}^{n} b_{j} d_{j}^{(1)}, \sum_{j=1}^{n} b_{j} d_{j}^{(2)}\right).$$
(7)

В приближении одинаковых весовых коэффициентов

$$\tilde{I}_E = \frac{1}{m} \left(\sum_{i=1}^m e_i^{(1)}, \sum_{i=1}^m e_i^{(2)} \right),$$
(8)

$$\tilde{I}_D = \frac{1}{n} \left(\sum_{j=1}^n d_j^{(1)}, \sum_{j=1}^n d_j^{(2)} \right).$$
(9)

Вместо (8) и (9) можно использовать симметричные треугольные нечеткие числа в виде центральной точки и размеров нечеткого числа

$$\tilde{I}_{E} = \left(\sum_{i=1}^{m} a_{i} e_{i}^{(0)}, \sum_{i=1}^{m} a_{i} \left| \Delta e_{i} \right| \right) = \left(I_{E}^{(0)}, \left| \Delta I_{E} \right| \right), \quad (10)$$

$$\tilde{I}_{D} = \left(\sum_{j=1}^{n} b_{j} d_{j}^{(0)}, \sum_{j=1}^{n} b_{j} \left| \Delta d_{j} \right| \right) = \left(I_{D}^{(0)}, \left| \Delta I_{D} \right| \right), \quad (11)$$

где $|\Delta e_i| = |e_i^{(2)} - e_i^{(0)}|, |\Delta d_j| = |d_j^{(2)} - d_j^{(0)}|.$

Из формул (10), (11) следует, что нечеткая ДЭЗ может быть представлена в следующем виде:

$$(I_E^{(0)}, |\Delta I_E|) = f(I_D^{(0)}, |\Delta I_D|).$$
 (12)

Формулы (10), (11) и (12) показывают, что размеры симметричных треугольных нечетких чисел можно оценить с помощью средних квадратических отклонений.

Рассмотрим оценку экологического состояния ЛМ (оценка эффекта) с помощью следующих трех важных показателей: общее проективное покрытие (ОПП), жизненное состояние древостоя (ЖСД), которое оценивается группами экспертов в баллах и видовое разнообразие травяно-кустарничкового яруса (ВР). Для оценки уровней химического загрязнения (оценка дозы) будем использовать концентрацию SO₂ и результат химтрансформации

 $SO_2 \rightarrow SO_4^{2--}$ [6]. При этом интегральный индекс эффекта и интегральный индекс дозы можно представить в следующем виде:

$$I_E = a_1 O\Pi\Pi + a_2 \mathcal{K}C\Pi + a_3 BP, \tag{13}$$

$$I_D = b_1 SO_2 + b_2 SO_4^{2-}.$$
 (14)

Для решения задачи определения нечеткой ДЭЗ измеряют показатели, входящие в уравнения (13) и (14). Показатель ОПП измеряется по шкале с помощью люксметра. Чем больше освещенность, тем меньше проективное покрытие на данном конкретном участке ЛМ. Измерения ОПП выполняются в различных точках исследуемого участка ЛМ, по результатам которых вычисляется среднее арифметическое $\overline{O\Pi\Pi}(\mathbf{x})$ и среднее квадратичное отклонение $\sigma_{O\Pi\Pi}(\mathbf{x})$, где \mathbf{x} – вектор координат участка.

Показатель ЖСД оцениваются разными экспертами. В результате вычисляются среднее арифметическое $\overline{ЖСД}(\mathbf{x})$ и среднее квадратичное отклонение $\sigma_{ЖСД}(\mathbf{x})$.

Показатель BP оценивается на нескольких экспериментальных площадках. Далее вычисляются среднее арифметическое $\overline{BP}(x)$ и среднее квадратичное отклонение $\sigma_{BP}(x)$.



Рис. 1. Блок-схема алгоритма оценки состояния лесных массивов и экологического зонирования ЛМ в промышленном регионе.

Укрупненная блок-схема алгоритма экологического зонирования ЛМ представлена на рис. 1.

Алгоритм начинается с выбора показателей, которые далее объединяются с помощью метода взвешенного среднего в интегральные индексы. Экологическое зонирование ЛМ выполняется с использованием найденной нечеткой ДЭЗ.

Поясним работу алгоритма на примере экологических показателей, использованных в уравнениях (13), (14). Вместо средневзвешенных рассмотрим средние арифметические. При этом формулы (13) и (14) примут следующий вид:

$$I_E = \frac{1}{3} (O\Pi\Pi + \mathcal{K}C\mathcal{I} + BP), \qquad (15)$$

$$I_D = \frac{1}{2} \left(SO_2 + SO_4^{2-} \right).$$
 (16)

Численные значения нормализованных показателей в разных точках выбранного участка ЛМ представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 были использованы для вычисления нечетких треугольных чисел отдельных показателей:

$$O\Pi\Pi = (e_{O\Pi\Pi}; |\Delta e_{O\Pi\Pi}|) = (0.22; 0.16),$$

$$\mathcal{K}C\Pi = (e_{\mathcal{K}C\Pi}; |\Delta e_{\mathcal{K}C\Pi}|) = (0.3; 0.13),$$

$$BP = (e_{BP}; |\Delta e_{BP}|) = (0.28; 0.23),$$

$$SO_2 = (d_{SO_2}; |\Delta d_{SO_2}|) = (0.57; 0.18),$$

$$SO_4 = (d_{SO_4}; |\Delta d_{SO_4}|) = (0.52; 0.21).$$

N⁰	ОПП	ЖСД	BP	SO ₂	SO_4^-	
1	0.43	0.26	0.54	0.34	0.58	
2	0.00	0.57	0.45	0.41	0.70	
3	0.33	0.73	0.40	0.66	0.47	
4	0.51	0.34	0.46	0.40	0.44	
5	0.26	0.21	0.29	0.64	0.34	
6	0.42	0.20	0.29	0.57	0.53	
7	0.18	0.25	0.50	0.54	0.20	
8	0.33	0.46	0.52	0.70	0.33	
9	0.18	0.27	0.21	0.93	0.29	
10	0.53	0.71	0.00	0.79	0.53	
11	0.39	0.23	0.00	0.18	0.80	
12	0.58	0.16	0.00	0.61	0.93	
13	0.29	0.41	0.10	0.25	0.15	
14	0.29	0.35	0.39	0.10	0.57	
15	0.36	0.39	0.14	0.26	0.37	
16	0.59	0.00	0.28	0.06	0.28	
17	0.00	0.27	0.37	0.27	0.52	
18	0.00	0.00	0.02	0.77	0.41	
19	0.55	0.34	0.13	0.40	0.51	
20	0.68	0.45	0.15	1.00	0.65	

Таблица 1. Нормализованные показатели "дозы" и "эффекта"

Нечеткие интегральные индексы можно рассчитать с помощью приведенных выше нечетких частных показателей по формулам (15) и (16):

$$\begin{split} I_E &= \left(I_E^{(0)}, |\Delta I_E| \right) = (0.27; 0.17), \\ I_D &= \left(I_D^{(0)}, |\Delta I_D| \right) = (0.54; 0.2). \end{split}$$

Нечеткие треугольные интегральные индексы можно представить с помощью треугольных функций принадлежности (см. рис. 2).



Рис. 2. Интегральные треугольные нечеткие функции принадлежности "дозы" и "эффекта".

График ДЭЗ представлен на рис. 3.

Как следует из рис. 3, ДЭЗ является линейной и проходит через начало координат. Эта функция преобразовывает интервал нечеткости "дозы" в интервал нечеткости "эффекта". В данном случае интервал нечеткости "дозы" [0.35; 075] преобразовывается в интервал нечеткости "эффекта" [0.1; 0.4].

Аналитическое представление ДЭЗ имеет следующий вид (линейная функция, проходящая через начало координат):

$$e = kd, \tag{17}$$

где d – величина "дозы", e – величина "эффекта", k – угловой коэффициент (в данном примере k = 0.57).

Табличное представление ДЭЗ получается с помощью формулы (17). Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы для расчета более сложных нечетких ДЭЗ.

ВЫЧИСЛЕНИЕ НЕЧЕТКИХ ДЭЗ С ПОМОЩЬЮ НЕЧЕТКОГО МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

Как отмечено выше, экологическая информация имеет нечеткий характер, что обусловлено наличием большого количества качественных показателей и лингвистических переменных, необходимых для ее описания. Для получения интегральных индексов первого уровня достаточно разделить экологические показатели на отдельные группы. При этом в качестве критерия разграничения экологических показателей ЛМ можно использовать естественные ярусы лесного массива, например, ярус древостоя, травяно-кустарничко-



Рис. 3. График функции "доза-эффект" зависимости.

вый ярус (ТКЯ), ярус подстилки, ярус почвы и пр. В каждом из отдельных ярусов вычисляют собственный интегральный индекс, который далее используют для вычисления обобщенного интегрального индекса (ОИИ) верхнего уровня. Для вычисления ИИ первого уровня можно использовать взвешенные средние с экспертными оценками весовых коэффициентов, или в простейшем случае средние арифметические. При этом необходимо учитывать нечеткий характер экологических данных.

Для вычисления нечеткого ОИИ предложено использовать нечеткий метод главных компонент (МГК) [7, 8], обобщенный на использование нечетких показателей. МГК позволяет построить иерархическую последовательность интегральных индексов (главных компонент) в виде линейных комбинаций исходных показателей [9]. Полученные в результате интегральные индексы могут быть использованы для выявления закономерностей в статистических данных. В [10] отмечается, что при использовании треугольных нечетких чисел (ТНЧ) арифметические операции усреднения также приводят к ТНЧ.

Рассмотрим применение нечеткого МГК для симметричных треугольных нечетких чисел (СТНЧ). В этом приближении каждое СТНЧ может быть представлено в виде совокупности центров и размеров полуширины СТНЧ: $e_i = (a_i; \Delta a_i)$, где $a_i, \Delta a_i$ — центр и полуширина *i*-го СТНЧ.

В работе [5] показано, что при расчете среднего взвешенного ТНЧ можно использовать следующую формулу:

$$\overline{A} = \left(\overline{A}^{(1)}; \overline{A}^{(m)}; \overline{A}^{(2)}\right) = \\ = \left(\sum_{i=1}^{n} w_{i} a_{i}^{(1)}; \sum_{i=1}^{n} w_{i} a_{i}^{(m)}; \sum_{i=1}^{n} w_{i} a_{i}^{(2)}\right),$$
(18)

где *w_i* – весовые коэффициенты.

Для СТНЧ формула (18) принимает вид

$$\overline{A} = \left(\overline{A}^{(1)}; \overline{A}^{(2)}\right) = \left(\sum_{i=1}^{n} w_i a_i^{(1)}; \sum_{i=1}^{n} w_i a_i^{(2)}\right).$$
(19)

Из (19) следует, что $\overline{A}^{(m)} = \frac{1}{2} (\overline{A}^{(1)} + \overline{A}^{(2)}), \Delta \overline{A} =$ = $\overline{A}^{(m)} - \overline{A}^{(1)} = \overline{A}^{(2)} - \overline{A}^{(m)},$ где $\Delta \overline{A} = \overline{A}^{(m)} - \overline{A}^{(1)} =$ = $\frac{1}{2} (\overline{A}^{(1)} + \overline{A}^{(2)}) - \overline{A}^{(1)} = \frac{1}{2} (\overline{A}^{(2)} - \overline{A}^{(1)}).$ Таким образом, формула (19) эквивалентна следующей формуле:

$$\overline{A} = \left(\overline{A}^{(m)}; \Delta \overline{A}\right) = \left(\sum_{i=1}^{n} w_i A_i^{(m)}; \sum_{i=1}^{n} w_i \Delta A_i\right).$$
(20)



Рис. 4. Укрупненная блок-схема алгоритма вычисления обобщенного интегрального индекса.

При этом для экологических показателей необходимо соблюдение следующих дополнительных условий $a_i^{(1)} = a_i^{(m)} - \Delta a_i \ge 0$; $a_i^{(2)} = a_i^{(m)} + \Delta a_i \le 1$.

Сущность предложенного алгоритма заключается в том, что МГК применяется только для центров СНТЧ, а нечеткости учитываются только в линейных комбинациях при расчете главных компонент. Укрупненная блок-схема алгоритма представлена на рис. 4.

МГК предназначен для преобразования интегральных индексов нижних уровней в единственную главную компоненту — обобщенный интегральный индекс (ОИИ). При этом коррелированные между собой компоненты преобразовываются с помощью линейных комбинаций в новые и некоррелированные переменные. На первом этапе построения главных компонент определяется линейная комбинация исходных переменных с максимальной дисперсией. На следующей итерации определяется новая линейная комбинация переменных ортогональная предыдущему вектору и т.д.

Технология построения главных компонент основана на диагонализации ковариационной или корреляционной квадратной матрицы размером *m* х *m*, где для задачи вычисления ОИИ *m* – число ИИ нижнего уровня. Ковариационная и корреляционная матрицы являются симметрическими матрицами и поэтому могут быть представлены в виде следующего разложения:

$$S = PP', \tag{21}$$

где Р' – транспонированная матрица.

Обозначим ковариационную матрицу буквой S:

$$S = \begin{pmatrix} s_1^2 & s_{12}^2 & \dots & s_{1m}^2 \\ s_{21}^2 & s_2^2 & \dots & s_{2m}^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_{m1}^2 & s_{m2}^2 & \dots & s_m^2 \end{pmatrix},$$
 (22)

где s_j^2 – дисперсия *j*-й компоненты, *m* – число компонент, s_{jk}^2 – коэффициенты ковариации компонент *j* и *k*, которые рассчитываются по формуле

$$s_{jk}^{2} = \frac{n \sum_{i=1}^{n} I_{jk} I_{ki} - \sum_{i=1}^{n} I_{ji} \sum_{i=1}^{n} I_{ik}}{n(n-1)},$$
 (23)

где *n* — количество строк исходных матриц ИИ нижнего уровня.

После нахождения ковариационной матрицы корреляционную матрицу можно рассчитать по формуле

$$R = D^{-1} \cdot S \cdot D^{-1}, \qquad (24)$$

где *D* – диагональная матрица стандартных отклонений следующего вида:

$$D = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & s_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & s_m \end{pmatrix}.$$
 (25)

Корреляционная матрица *R* также является симметричной и приводится к диагональному виду с помощью преобразования

$$K = URV', \tag{26}$$

где U и V – ортогональные матрицы, столбцы которых являются собственными векторами матрицы R; K – диагональная матрица упорядоченных по величине собственных значений матрицы R

$$K = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & k_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & k_m \end{pmatrix}.$$
 (27)

Так как столбцы матрицы U являются собственными векторами матрицы R, то для расчет главных компонент необходимо умножить строки транспонированной матрицы U на векторстолбец исходных переменных (в данном случае вектор-столбец интегральных индексов нижнего уровня)

$$z = U' \cdot I, \tag{28}$$

где $I = (I_1, I_2, ..., I_m)'$ – вектор-столбец исходных компонент.

В случае использования ковариационной матрицы переменные необходимо предварительно центрировать, а для корреляционной матрицы — нормализовать. При этом формулы для вычисления главных компонент имеют следующий вид:

$$z = U'(I - \overline{I}), \ z = U' \cdot D^{-1}(I - \overline{I}),$$
(29)

 $\overline{I} = (\overline{I}_1, \overline{I}_2, ..., \overline{I}_m)'$ – вектор-столбец средних значений исходных переменных, $\overline{I}_k = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n I_j$ – среднее значение *k*-го ИИ нижнего уровня, *U* – матрица, строки которой содержат коэффициен-

матрица, строки которои содержат коэффициенты главных компонент, *z* – вектор-столбец, элементы которого являются нормализованные и центрированные главные компоненты

$$z = \begin{pmatrix} u_{11} \frac{(I_1 - \overline{I}_1)}{s_1} + u_{21} \frac{(I_2 - \overline{I}_2)}{s_2} + \dots + u_{m1} \frac{(I_m - \overline{I}_m)}{s_m} \\ u_{12} \frac{(I_1 - \overline{I}_1)}{s_1} + u_{22} \frac{(I_2 - \overline{I}_2)}{s_2} + \dots + u_{m2} \frac{(I_m - \overline{I}_m)}{s_m} \\ \dots \\ u_{1m} \frac{(I_1 - \overline{I}_1)}{s_1} + u_{m2} \frac{(I_2 - \overline{I}_2)}{s_2} + \dots + u_{mm} \frac{(I_m - \overline{I}_m)}{s_m} \end{pmatrix}.$$
(30)

Н/п	e1	e2	e3	e4	e5	e6	e7	e8	I1	I2	I3
1	0.773	0.606	0.380	0.1	0.2	0.295	0.583	0.125	0.586	0.198	0.354
2	0.1	0.15	0.2	0.007	0.1	0.2	0.3	0.167	0.150	0.102	0.233
3	0.695	0.328	0.239	0.361	0.847	0.409	0.375	0.292	0.421	0.539	0.333
4	0.8	0.850	0.9	0.359	0.736	0.75	0.9	0.958	0.850	0.615	0.929
5	0.200	0.144	0.014	0	0.019	0.136	0.333	0.000	0.120	0.052	0.167
6	0.523	0.467	0.127	0.183	0.542	0.364	0.042	0.000	0.372	0.363	0.021
7	0.373	0.417	0.099	0.246	0.493	0.364	0.958	0.625	0.296	0.367	0.792
8	0.129	0.1	0.042	0.013	0.039	0.136	0.167	0.125	0.090	0.063	0.146
9	0.312	0.222	0.254	0.110	0.331	0.318	0.083	0.125	0.263	0.253	0.104
10	0.848	0.467	0.521	0.444	0.600	0.545	0.667	0.95	0.612	0.530	0.808
11	0.395	0.217	0.056	0.013	0.109	0.227	0.292	0.042	0.223	0.116	0.167
12	0.788	0.483	0.324	0.269	0.641	0.318	0.083	0.2	0.532	0.409	0.142

Таблица 2. Центры нормализованных нечетких экологических показателей

Таблица 3. Размеры полуширины нормализованных нечетких экологических показателей

Н/п	Δe1	Δe2	Δe3	Δe4	Δe5	Δe6	$\Delta e7$	$\Delta e 8$	Δ I1	ΔΙ2	ΔΙ3
1	0.030	0.128	0.038	0.023	0.020	0.004	0.058	0.019	0.065	0.016	0.039
2	0.015	0.068	0.082	0.002	0.006	0.098	0.142	0.007	0.055	0.036	0.075
3	0.266	0.144	0.067	0.152	0.372	0.123	0.007	0.126	0.159	0.216	0.066
4	0.273	0.378	0.252	0.103	0.326	0.107	0.256	0.206	0.301	0.179	0.231
5	0.081	0.000	0.001	0.000	0.008	0.034	0.141	0.000	0.027	0.014	0.070
6	0.195	0.158	0.028	0.043	0.200	0.082	0.016	0.000	0.127	0.109	0.008
7	0.025	0.069	0.013	0.108	0.010	0.122	0.326	0.219	0.036	0.080	0.273
8	0.049	0.049	0.004	0.002	0.010	0.027	0.002	0.041	0.034	0.013	0.022
9	0.049	0.019	0.060	0.026	0.033	0.095	0.013	0.029	0.043	0.051	0.021
10	0.241	0.009	0.069	0.073	0.172	0.128	0.296	0.240	0.106	0.124	0.268
11	0.182	0.071	0.002	0.001	0.031	0.098	0.049	0.020	0.085	0.043	0.034
12	0.020	0.132	0.029	0.098	0.195	0.127	0.008	0.054	0.060	0.140	0.031

Окончательный результат в виде СТНЧ вычисляется по следующим формулам:

$$z_m = U'(1,:) \cdot I_m, \quad \Delta z = U'(1,:) \cdot \Delta I. \tag{31}$$

Применение МГК является наиболее эффективным для вычисления ОИИ при использовании только одной первой главной компоненты. Тогда именно эту единственную компоненту лучше всего использовать в качестве ОИИ.

Рассмотрим пример использования предложенного алгоритма на конкретных результатах измерения показателей ЛМ. В табл. 2 и 3 представлены нормализованные на интервал [0, 1] результаты измерений экологических данных с помощью СТНЧ. Для удобства центры представлены отдельно в табл. 2, а размеры полуширины в табл. 3.

Таблица интегральных индексов нижнего уровня представлена в табл. 4 и 5.

Таблица 4. Центры интегральных индексов первого уровня

I1	I2	13
0.586	0.198	0.354
0.150	0.102	0.233
0.421	0.539	0.333
0.850	0.615	0.929
0.120	0.052	0.167
0.372	0.363	0.021
0.296	0.367	0.792
0.090	0.063	0.146
0.263	0.253	0.104
0.612	0.530	0.808
0.223	0.116	0.167
0.532	0.409	0.142
JF		
-------	-------	-------
I1	I2	13
0.057	0.078	0.138
0.027	0.023	0.087
0.072	0.099	0.036
0.128	0.157	0.136
0.022	0.019	0.077
0.077	0.065	0.010
0.104	0.109	0.195
0.019	0.013	0.054
0.052	0.017	0.016
0.100	0.047	0.228
0.039	0.020	0.009
0.178	0.113	0.013

Таблица 5. Нечеткости интегральных индексов первого уровня

Таблица 6. Ковариационная матрица центров интегральных индексов первого уровня

	I1	I2	13
I1	0.054	0.038	0.046
I2	0.038	0.039	0.039
I3	0.046	0.039	0.098

Таблица 7. Корреляционная матрица центров интегральных индексов первого уровня

	I1	I2	I3
I1	1.000	0.818	0.632
I2	0.818	1.000	0.633
13	0.632	0.633	1.000

Таблица 8. Матрица коэффициентов главных компонент

	G1	G2	G3
I1	0.512	-0.594	-0.621
I2	0.430	-0.448	0.784
I3	0.744	0.668	-0.026

Таблица 9. Центры и нечеткости ОИИ: Іт – центры; Іd – нечеткости

№/п	Im	Id
1	0.649	0.165
2	0.294	0.089
3	0.695	0.106
4	1.391	0.234
5	0.207	0.077
6	0.362	0.075
7	0.898	0.246
8	0.182	0.056
9	0.321	0.046
10	1.142	0.240
11	0.288	0.035
12	0.554	0.150

Ковариационная матрица, построенная по табл. 4, представлена в табл. 6, а корреляционная матрица в табл. 7. Матрица коэффициентов главных компонент представлена в табл. 8.

Процент вариабельности главных компонент D(%) равен 79.608, 16.076 и 4.315, из чего следует, что вариабельность первой главной компоненты на много больше вариабельности остальных двух главных компонент, что позволяет использовать G1 в качестве ОИИ. Результаты расчета ОИИ представлены в табл. 9.

Как следует из табл. 9, ОИИ достигает максимальных значений на площадях 4, 7 и 10, а минимальных значений на площадях 2, 5 и 8. При этом размеры нечеткостей характеризуют пределы точности полученных результатов. Важно отметить, что ОИИ количественно описывает суммарное антропогенное воздействие на ЛМ всей техногенной инфраструктуры ХП с учетом как химических загрязнений, так и других видов антропогенного воздействия, например рекреационную нагрузку или выпасы сельскохозяйственных животных. Также ОИИ учитывает влияние на ЛМ не антропогенных факторов, например, структуру и состав почвенных горизонтов или гидрологию поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований и расчетов вытекают следующие выводы:

 нечеткий характер экологических данных необходимо учитывать при проведении расчетов показателей воздействия химических загрязнений ХП на лесные массивы, а также при моделировании процессов распространения химических загрязнений по территории ЛМ в регионах химических предприятий;

 применение нечеткого метода главных компонент позволяет получать количественные характеристики воздействия ХП на ОС, а также выделять участки ЛМ с максимальными и минимальными потерями биологических показателей;

 разработанный алгоритм нечеткого метода главных компонент может быть использован в других инженерно-технических и научных областях, например, в материаловедении при проектировании свойств композитных материалов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

FO HOHOTKOFO TROUFO HI HOFO
то нечеткого треугольного
мерные весовые коэффици-

470	БУТУС	ОВ и др.
D	диагональная матрица стандарт- ных отклонений	ЖСД
<i>d</i> _i	нормализованный показатель дозы, безразмерный	BP
E_i, D_j	ненормализованные показатели эффекта и дозы, отн. ед.	SO ₂
e _i	безразмерный нормализованный показатель эффекта	SO_4^{2-}
f(x)	скалярная функция "доза— эффект"-зависимости	
$I = (I_1, I_2, \dots, I_m)'$ $\overline{I} = (\overline{I}_1, \overline{I}_2, \dots, \overline{I}_m)'$	вектор-столбец исходных компо- нент вектор-столбец средних значений исходных переменных	1. Ме скі чес
I _E	безразмерный суммарный инте- гральный индекс нормализован- ных показателей эффекта	вия № 2. <i>Ме</i> оп
I _D	безразмерный суммарный инте- гральный индекс нормализован- ных показателей дозы	гря хин ЭКС №
K	диагональная матрица упорядо- ченных по величине собственных значений матрицы <i>R</i>	3. Бул тн стн
m D'	число компонент	He
P R S	транспонированная матрица корреляционная матрица ковариационная матрица	4. <i>Бул</i> пле кол
s_j^2	дисперсия <i>j</i> -й нормализованной компоненты	5. <i>Boj</i>
s_{jk}^2	коэффициенты ковариации нор- мализованных компонент <i>ј</i> и <i>k</i>	6. <i>Ли</i> ван
U, V	ортогональные матрицы, столбцы которых являются собственными	фетес
w _i	векторами матрицы <i>R</i> безразмерные весовые коэффици- енты	7. Jol Spi 8 Via
ζ	вектор-столбец, элементы кото- рого являются нормализованные и центрированные главные компо- ненты (безразмерный)	9. Jen Vi
ОПП	общее проективное покрытие, %	10. <i>Bu</i> er.

ЖСД	жизненное состояние древостоя,
	баллы
BP	видовое разнообразие травяно-
	кустарничкового яруса
SO ₂	безразмерная нормализованная
	концентрация диоксида серы
SO_{4}^{2-}	безразмерная нормализованная
504	концентрация ионов SO_4^{2-} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б., Смотрич С.А., Сельский Б.Е. Информационная система для экологического зонирования воздушного бассейна в условиях городской застройки // Хим. пром-сть. 1997. № 4. С. 263.
- 2. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б., Сельский Б.Е. Метод определения интегрального индекса химических загрязнений окружающей среды от газовых выбросов химических и нефтехимических предприятий для экологического зонирования // Хим. пром-сть. 1998. № 1. С. 44.
- 3. Бутусов О.Б., Кантюков Р.А., Мешалкин В.П., Кантюков Р.Р. Компьютерное моделирование воздействия газопроводов на окружающую среду. СПб.: Недра, 2014.
- 4. *Бутусов О.Б., Леонтьев Л.И., Мешалкин В.П.* Комплексная оценка воздействия металлургического комбината на лесные массивы // Все матер. 2009. № 5. С. 38.
- 5. *Bojadziev G., Bojadziev M.* Fuzzy Logic for Business, Finance, and Management. Singapore: World Scientific, 2007.
- Литвин В.А. Многокритериальная автоматизированная региональная система моделирования эффективных атмосферных стратегий. М.: Гидрометеоиздат, 1988.
- 7. *Jolliffe I.T.* Principle Component Analysis. N.Y.: Springer-Verlag, 2002.
- 8. *Vidal R., Ma Y., Sastry S.S.* Generalized Principal Component Analysis. N.Y.: Springer-Verlag, 2016.
- 9. *Jensen R., Shen Q.* Computational Intelligence and Feature Selection: Rough and Fuzzy Approaches. N.Y.: Wiley, 2008.
- Buckley J.J. Simulating Fuzzy Systems. Berlin: Springer, 2005.

УДК 66.012.1

МЕТОДИКА РАСЧЕТА НОРМАТИВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОТКАЗНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ВОССТАНАВЛИВАЕМЫХ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ МОНИТОРИНГА ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СПРАВОЧНЫМ ДАННЫМ¹

© 2021 г. В. П. Мешалкин^{*a*}, В. И. Бобков^{*b*, *}, И. В. Якименко^{*b*}, О. А. Канищев^{*c*}, А. И. Шинкевич^{*d*}

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^bНациональный исследовательский университет "МЭИ" в г. Смоленске, Смоленск, Россия ^cСПО "Аналитприбор", Смоленск, Россия ^dКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия *e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г. После доработки 22.03.2021 г. Принята к публикации 23.03.2021 г.

Разработана методика расчета нормативных показателей безотказности элементов восстанавливаемых газоаналитических систем мониторинга химических загрязнений окружающей среды по экспериментально-справочным данным, отличающиеся одновременным использованием различных результатов обработки экспериментальной информации, полученных стандартным методом, интервальным методом и методом Каплана—Майера, что позволяет проводить испытания на надежность малых (экономически эффективных) выборок изделий, в условиях их возможного выбывания из-под наблюдений по причинам не связанных с отказом. Разработанная методика позволяет снизить стоимость проведения опытно-конструкторских работ, уменьшить степень неопределенности при разработке стратегии технического обслуживания и ремонта не только для рассматриваемых специализированных газоаналитических систем, но и решать задачи оптимального управления эксплуатационной надежностью широкого класса восстанавливаемых сложных химико-технических систем на этапе их проектирования.

Ключевые слова: восстановление, газоаналитическая система, интенсивность отказов, надежность, химико-технологическая система **DOI:** 10.31857/S0040357121040114

введение

Газоаналитические системы мониторинга (ГАСМ) опасных химических загрязнений окружающей среды (ОС) – это сложные контрольно-измерительные системы, состоящие из устройств пробоотбора и пробоподготовки, газоаналитических преобразователей и универсальных аналитических приборов, функционирование которых осуществляется с использованием специального программно-информационного обеспечения [1, 2].

ГАСМ предназначены для измерений одного или нескольких компонентов газовой смеси в технологических потоках химико-технологических систем (XTC), оценки эффективности процессов сжигания топлива, для экологического контроля и обеспечения требований высокой надежности и безопасности при эксплуатации XTC [3, 4].

Важнейшим организационным способом обеспечения надежности ХТС является изменение режимов эксплуатации на основе стратегии технического обслуживания и ремонта (ТОиР) [5, 6]. Оптимизация стратегии ТОиР практически осуществляется методами математического моделирования [7, 8]. Для верификации математической модели управления эксплуатационной надежностью требуются экспериментально обос-

¹ Специальный выпуск: "К юбилею Академика РАН Валерия Павловича Мешалкина".

нованные данные по безотказности элементов ГАСМ [9, 10].

МЕТОДЫ СИСТЕМНОГО ПОДХОДА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ О ПОКАЗАТЕЛЯХ НАДЕЖНОСТИ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С УЧЕТОМ ПОКАЗАТЕЛЯ ВЫЖИВАЕМОСТИ

Первичным материалом для определения количественных характеристик безотказной работы элементов ГАСМ являются результаты спланированных испытаний на надежность [11, 12]. На основании полученных экспериментальных данных можно построить эмпирическую функцию распределения отказов и проверить статистическую гипотезу о предполагаемом ее теоретическом распределении, используя критерии согласия, например, критерий Пирсона, Колмогорова–Смирнова и др.

В реальных условиях обоснование эмпирической функции распределения и вычисление на его основе вероятностных показателей безотказной работы трудновыполнимо по причине больших ресурсных затрат [13, 14]. Поэтому на практике более рациональным действием является применение методов статистического анализа экспериментальных данных, которые позволяют вычислить показатели безотказной работы на основе анализа выборок малого объема, методы анализа которых объединены под общим названием "Анализ выживаемости" [15, 16].

Особенность методов анализа выживаемости состоит в том, что они предназначены для анализа цензурированных первичных данных. Цензурированные данные дают возможность описывать поведение исследуемого объекта с учетом того, что наблюдение в точности до наступления отказа не всегда возможно [17].

Методы анализа выживаемости позволяют использовать все имеющиеся экспериментальные данные, как цензурированные, так и нецензурированные.

Основными экспериментальными характеристиками, которые вычисляются методами анализа выживаемости, являются функция выживаемости S(t) и функция интенсивности рисков h(t)[18–20]. Для статистической совокупности функция S(t) определяет вероятность изделия оставаться в исправном состоянии более времени t с момента начала наблюдения, а h(t) определяет моментный потенциал на единицу времени для возникновения отказа, который может произойти, при условии, что изделие будет работоспособным до времени t. Практический метод описания функции выживаемости, заключающийся в построении таблицы безотказной работы испытываемых изделий, состоит из трех этапов (метод таблиц времени безотказной работы):

Этап 1. Разбиение периода наблюдений на интервалы.

Этап 2. Определение средних значений (по интервалу наблюдений) интенсивности отказов

Этап 3. Определение средней (по периоду наблюдений) интенсивности отказов.

Рассмотрим сущность основных операций на каждом этапе метода. На этапе 1 период наблюдений *T* разбивается на равные по ширине интервалы Δt , по формуле Стерджесса. На этапе 2 определяется эмпирическая функция мгновенного риска \hat{h}_i \hat{H}_i , которая в этом методе служит оценкой средней интенсивность отказов $\overline{\lambda}_i$ на интервале времени Δt [18–20]:

$$\overline{\lambda_i} = d_i^0 \Big[0, 5 \Big(x_i^0 - x_{i+1}^0 \Big) \Delta t \Big]^{-1}, \qquad (1)$$

где x_i^0 , d_i^0 — количество исправных и отказавших изделий в начале *i*-го интервала. На этапе 3 вычисляется среднее (за период наблюдений *T*) значение интенсивности отказов как среднеарифметическое средних значений (по интервалам наблюдений) интенсивности отказов.

Второй метод — моментный метод (метод Каплана-Майера) состоящий из трех этапов.

Этап 1. Вычисление эмпирической вероятности $p(t_i)$ "пережить" этот момент.

Этап 2. Вычисляют эмпирическую оценку функции выживаемости $\hat{S}(t_i)$.

Этап 3. Вычисление средней интенсивности отказов.

Рассмотрим сущность основных операций на каждом этапе методики. На этапе 1 регистрируют моменты времени t_i , в которые произошел отказ хотя бы одного изделия из выборочной совокупности и вычисляют эмпирическую вероятность $p(t_i)$ "пережить" этот момент по формуле [18–20]:

$$p(t_i) = n(t_i)(v(t_i))^{-1},$$
 (2)

где $n(t_i)$, $v(t_i)$ nti — количество исправных и наблюдаемых изделий на момент времени t_i . На этапе 2 зная количество изделий $d(t_i)$, отказавших к моменту времени t_i , вычисляют эмпирическую оценку функции выживаемости по формуле [18–20]

$$\hat{S}(t_i) = \prod_{i=1}^{j} p(t_i) = \prod_{i=1}^{j} \left[1 - \frac{d(t_i)}{v(t_i)} \right].$$
(3)

На этапе 4 предполагая, что вероятность безотказной работы изделий распределена по экспоненциальному закону, вычисляют среднюю интенсивность отказов $\overline{\lambda}$ по формуле [18–20]

$$\overline{\lambda} = \left(\sum_{i=1}^{n} \left[\hat{S}(t_i)(t_i - t_{i-1}) \right] \right)^{-1}.$$
(4)

МЕТОДИКА ПРИМЕНЕНИЯ НОРМАТИВНЫХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОТКАЗНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Методика применения нормативных методов оценки показателей безотказности элементов ГАСМ состоит из четырех этапов.

Этап 1. Планирование испытаний.

Этап 2. Проведение испытаний и сбор экспериментальных данных по надежности.

Этап 3. Анализ экспериментальных данных, определение наработки изделий до отказа и цензурирования.

Рассмотрим сущность основных операций на каждом этапе методики. На этапе 1 проводят планирование испытаний по ГОСТ 27.410, либо устанавливают количество испытываемых изделий и продолжительность испытаний с учетом экономических ограничений. Результатом планирования является программа испытаний, в которой указываются методы, в т. ч. ускоренные методы испытаний, критерии отказа и прекращения испытаний. На этапе 2 регистрируется информация об отказах, наработки (TF_i) до отказа *i*-го изделия и наработка (τ_j) до цензурирования. На этапе 3 определяется интенсивность отказов составных блоков:

а) при количестве отказов r больше 5 вычисляют точечную оценку интенсивности отказов $\hat{\lambda}$ по формуле [21]:

$$\hat{\lambda} = rN\left[\left(\sum_{i=1}^{r} TF_i + \sum_{j=1}^{c} \tau_j\right)(N-1)\right]^{-1}.$$
(5)

При числе отказов меньшем 5, вычисляют оценку верхней доверительной границы интенсивности отказов ($\overline{\overline{\lambda}}$) по формуле [21]:

$$\overline{\overline{\lambda}} = 0.5 N^{-1} \lambda \chi_q^2 (2N), \qquad (6)$$

где $\chi_q^2(2N)$ — квантиль XИ квадрат распределения с числом степеней свободы 2N при доверительной вероятности *q*, а при отсутствии отказов вычисляют оценку верхней границы интенсивности отказов ($\overline{\lambda}$) по формуле [21]

$$\overline{\overline{\lambda}} = -\ln\left(1-q\right) \left(\sum_{j=1}^{c} \tau_{j}\right)^{-1}.$$
(7)

Разработка расчета нормативных показателей безотказности элементов восстанавливаемых газоаналитических систем мониторинга химических загрязнений окружающей среды по экспериментально-справочным данным.

Методика состоит из пяти этапов.

Этап 1. Общий анализ функционирования элементов ГАСМ как объектов исследования надежности.

Этап 2. Определение интенсивности отказов составных блоков элементов ГАСМ на основе справочной информации по надежности электрорадиоизделий (ЭРИ).

2.1 Выделение групп ЭРИ с единым набором коэффициентов математической модели надежности (ММН).

2.2 Составление карт режимов работы ЭРИ. Определение значений коэффициентов ММН.

2.3 Вычисление интенсивности отказов ЭРИ в соответствии с ММН.

2.4 Определение интенсивности отказов составных блоков элементов ГАСМ.

Этап 3. Получение и обработка экспериментальных данных по безотказности составных блоков элементов ГАСМ.

Этап 4. Определение нормативных показателей безотказности элементов ГАСМ по экспериментально-справочным данным.

4.1 Определение вероятности безотказной работы элементов ГАСМ.

4.2 Определение интенсивности отказов элементов ГАСМ путем аппроксимации

4.3 Определение коэффициента готовности ГАСМ с использованием различных методов обработки экспериментальных данных.

4.4 Определение достаточности экспериментальных данных путем оценки влияния методов обработки экспериментальных данных на результаты определения коэффициента готовности ГАСМ.

Рассмотрим сущность основных операций на каждом этапе методики. На этапе 1 результатом общего анализа функционирования элементов ГАСМ как объектов исследования надежности является их декомпозиция на составные блоки и составление структурной блок-схемы надежности, при этом выделяются блоки, состоящие из электрорадиоэлементов, и блоки, для которых необходимо провести экспериментальные исследования для определения интенсивности отказов. Составные блоки должны быть статистически независимыми и максимально большими, не содержащими структурного резервирования и са-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

Наименование испытываемого изделия	ЭХД	Клапан	Побудитель расхода	Излучатель
Количество испытываемых изделий	93 шт.	16 шт.	11 шт.	10 шт.
План испытаний по РД 50-690-89	NUZ	NUZ	NUZ	NUZ
Количество отказавших изделий	1	2	0	0
Количество изделий, выбывших из-под наблюдения	2	3	1	0

Таблица 1. Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по определению коэффициента готовности ГАСМ

ми должны быть представимы последовательной блок-схемой надежности.

На шаге 2.1, в зависимости от условий эксплуатации, ЭРИ в каждом блоке разделяются по группам (резисторы, конденсаторы и т.д.), для которой устанавливается единообразный набор коэффициентов принятой математической модели надежности (ММН) [17]:

$$\lambda = \sum_{k=1}^{l} \lambda_k \prod_{j=1}^{m_k} K_{kj}, \qquad (8)$$

где λ_k — исходная (базовая) интенсивность отказов *k*-го потока отказов для ЭРИ, *l* — количество независимых учитываемых потоков отказов составных частей ЭРИ, например, отказ корпуса (нарушение герметичности и т.д.), отказ кристалла (пробой и т.д.); K_{kj} — коэффициент, учитывающий влияние *j*-го фактора в *k*-м потоке отказов для ЭРИ; m_k — количество факторов, учитываемых в *k*-м потоке отказов.

На шаге 2.2 составляется карта режимов — таблица, в которой каждому ЭРИ, на основании анализа условий эксплуатации определяются коэффициенты K_{kj} ММН. На шаге 2.3 для ЭРИ вычисляется интенсивность отказов в соответствии с ММН по формуле (1). На шаге 2.4 вычисляется интенсивность отказов составных блоков как сумма интенсивностей отказов ЭРИ.

На этапе 3 проводят планирование и проведение испытаний с последующей обработкой экспериментальных данных по формулам (1), ..., (7).

На шаге 4.1 вычисляется вероятность безотказной работы элементов ГАСМ за определенный период времени с использованием теории надежности невосстанавливаемых технических систем на основании структурной блок-схемы надежности элементов и результатов определения интенсивности отказов составных блоков с использованием экспериментально-справочных данных [16]. На шаге 4.2 вероятность безотказной работы аппроксимируется экспоненциальной функцией, например, по методу наименьших квадратов или графически. На шаге 4.3 вычисляется комплексный показатель надежности ГАСМ — коэффициент готовности (F_a) с использованием компьютерной полумарковской модели процесса управления эксплуатационной надежностью ГАСМ и результатов определения интенсивности отказов, полученных с использованием различных методов обработки экспериментальных данных. На шаге 4.4 значения коэффициента готовности (F_a) , вычисленные с использованием различных методов обработки экспериментальных данных, сопоставляются между собой. Если разностью коэффициентов готовности можно пренебречь, делается вывод о достаточности экспериментальной информации по надежности соблоков, в противном ставляющих случае испытания на надежность проводятся с увеличенным количеством изделий.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА ПОЛУМАРКОВСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА УПРАВЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТЬЮ ГАСМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Для определения количественных характеристик безотказной работы элементов ГАСМ были проведены испытания на надежность составных частей ГАСМ: электрохимические датчики (ЭХД), инфракрасные излучатели, электромеханические клапаны и побудители расхода. Испытания были начаты в 2015 году и окончены в марте 2020 г. Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по определению коэффициента готовности ГАСМ приведены в табл. 1.

Пример результатов вычислений функции выживаемости \hat{S}_i и мгновенного риска \hat{h}_i по экспериментальным данным для ЭХД и клапанов приведены на рис. 1 и 2.

Результаты вычислительных экспериментов по определению коэффициента готовности ГАСМ, полученные с использованием компьютерной полумарковской модели процесса управления эксплуатационной надежностью ГАСМ и результатов определения интенсивности отказов, полученных с использованием различных методов



Рис. 1. Функции выживаемости \hat{S}_i и мгновенного риска \hat{h}_i для ЭХД.



Рис. 2. Функции выживаемости \hat{S}_i и мгновенного риска \hat{h}_i для клапанов.

Таблица 2. Результаты вычислительных экспериментов по определению коэффициента готовности ГАСМ

Параметр	Интенсивность отказов составных частей ГАСМ, 1/ч					
Параметр	АМД-01	АМД-02	Клапан	БУК	БУС	I a
РД 50-690-89	2.2×10^{-5}	2.2×10^{-5}	3.0×10^{-9}	4.9×10^{-7}	3.5×10^{-7}	0.9997
Интервальный метод	1.4×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.5×10^{-9}	4.9×10^{-7}	3.5×10^{-7}	0.99975
Метод Каплана–Майера	1.4×10^{-5}	1.4×10^{-5}	3.5×10^{-9}	4.9×10^{-7}	3.5×10^{-7}	0.99975

обработки экспериментальных данных приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика расчета нормативных показателей безотказности элементов ГАСМ,

позволяющая определять значения коэффициента готовности с использованием малых (экономически эффективных) выборок изделий, в условиях их возможного выбывания из-под наблюдений по причинам не связанных с отказом. Используя системный подход к анализу экспериментальных данных, обосновано, что продолжи-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

a

0

ù

тельность определительных испытаний на надежность и количество испытываемых составных частей могут быть приняты достаточными на основании оценки влияния экспериментальных данных по надежности на вычисленное значение коэффициента готовности ГАСМ. Приведены результаты практического применения разработанной методики для определения показателей безотказности составных частей и коэффициента готовности ГАСМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-24094 МК) и по государственному заданию (проект № FSWF-2020-0019).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- с количество изделий изъятых из испытаний по причинам, не связанных с отказом, шт.
- *d* количество отказавших изделий, шт.
- *F_a* коэффициент готовности
- h функция интенсивности рисков, ч⁻¹
- *К* коэффициент, учитывающий влияние различных факторов в ММН
- / количество независимых учитываемых потоков отказов в ММН
- *m* количество факторов, учитываемых в отдельном потоке отказов в ММН
- *n* количество интервалов наблюдения
- *N* количество испытываемых изделий, шт.
- *p* эмпирическая вероятность изделия "пережить" определенный момент времени
- *г* количество отказов, шт.
- S функция выживаемости
- t время, ч
- *TF* время наработки до отказа, ч
- количество наблюдаемых изделий на определенный момент, шт.
- *x* nti количество исправных изделий, шт.
- ∆t продолжительность интервала разбиения периода наблюдений, ч
- χ² *χ*² *κ*вантиль XИ квадрат распределения с числом степеней свободы 2*N* при доверительной вероятности *q*;
- λ интенсивность отказов, ч⁻¹
- τ наработка до цензурирования, ч

ИНДЕКСЫ

- *i* номер изделия отказавшего при испытаниях, номер интервала наблюдений
- *j* номер фактора в *k*-м потоке отказов, номер изделия изъятого из испытаний
- *k* номер потока отказов

- доверительная вероятность
- количество изделий в начале интервала наблюдения
- эмпирическая оценка физической величины
- $\overline{\lambda}$ среднее значение физической величины
- ⊼ оценка верхней границы значения физической величины

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Guuhn G., Fiehtner G., Mohr J., Kafarov V.V., Meshalkin V.P.* Eine Method zum Entwurf einer Speziellen Mehrproduktanlage. Leuna-Merseburg: Wissenschaftliche Zeitschrift TH, 1987. B. 29.
- 2. *Gruhn G., Kafarov V.V., Meshalkin V.P., Neumann W.* Zuverlaessigkeit von Chemieanlagen. Leipzig: VEB, Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1979.
- 3. *Yang D.-Y., Tsao C.-L.* Reliability and availability analysis of standby systems with working vacations and retrial of failed components // Reliab. Eng. Syst. Saf. 2019. V. 182. P. 46.
- 4. *Hashe V.T., Mamatlepa M.T.* Application of Reliability Engineering in a Chemical Plant to Improve Productivity // 10th International Conference on Engineering, Project, and Production Management. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Singapore: Springer, 2020. P. 547.
- Emelyanov A., Shil'nikova O., Emelyanova N. Modelling of developing information management system and supporting of its working ability // Prikl. Inf. 2015. V. 10. P. 93.
- 6. Берман А.Ф., Николайчук О.А., Юрин А.Ю., Павлов А.И. Принципы информационной технологии решения междисциплинарных задач обеспечения техногенной безопасности на основе самоорганизации // Инф. мат. технол. науке упр. 2019. Т. 2. № 14. С. 5.
- Берман А.Ф., Николайчук О.А., Павлов А.И., Юрин А.Ю. Обеспечение надежности и безопасности химических и нефтехимических производств методами искусственного интеллекта // Прикл. инф. 2016. Т. 11. № 5(65). С. 63.
- 8. Egorov A., Savitskaya T., Nikitin S. The information system of reliability analysis of equipment and chemicaltechnological systems using web technologies // Prikl. Inf. 2016. V. 11. № 4(64). P. 30.
- 9. Burlyaeva E., Razlivinskaya S., Tregubov A. Development and application of the generalized functional model of one-stage chemical manufacturing // Prikl. Inf. 2016. V. 11. № 1(61). P. 64.
- Vidhya Gnair, Manoharan M. Reliability analysis of a multistate system with common cause failures using Markov Regenerative Process // Reliab.: Theor. Appl. 2018. V. 13. № 3(50). P. 82.
- Берман А.Ф. Искусственная самоорганизация и эвристический подход для обоснования Свойств Надежности, Живучести и Безопасности СТС // Пробл. безоп. чрезв. ситуац. 2020. № 4. С. 5.
- 12. Bogomolov B.B., Zubarev A.M., Meshalkin V.P., Men'shikov V.V., Boldyrev V.S. Intelligent logical infor-

mation algorithm for choosing energy- and resourceefficient chemical technologies // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. Р. 709. [Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М., Мешалкин В.П., Меньшиков В.В. Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 5. С. 483.]

- 13. Berman A.F., Nikolaychuk O.A. Self-organizing technology for substantiating the properties of strength reliability of complex mechanical systems // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 919. № 5.
- 14. *Meshalkin V.P., Panina E.A., Bykov R.S.* Principles of developing an interactive system for the semantic processing of scientific and technical texts on chemical technology of reagents and ultrapure substances // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 4. Р. 422. [*Мешалкин В.П., Панина Е.А., Быков Р.С.* Принципы разработки интерактивной системы смысловой обработки научно-технических текстов по химической технологии реактивов и особо чистых веществ // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 4. С. 442.]
- 15. Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N., Emel'yanov I.I. Chemical process design taking into account joint chance con-

straints // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. Р. 145. [Лаптева Т.В., Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И. Проектирование химико-технологических систем при учете объединенных мягких ограничений // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 17.]

- Надежность технических систем. Справочник / Под общ. ред. Ушакова И.А. М.: Радио и связь, 1985.
- 17. Прытков С.Ф., Горбачева В.М., Борисов А.А. и др. Надежность ЭРИ. Справочник. М.: 22 ЦНИИИ МО РФ, 2006.
- 18. *Miller R.G.Jr.* Survival Analysis. N.Y.: Wiley-Interscience, 1998.
- 19. *Karim M.R., Islam M.A.* Reliability and Survival Analysis. Singapore: Springer, 2019.
- 20. Elsheikh A., Yacout S., Ouali M.S., Shaban Y. Failure time prediction using adaptive logical analysis of survival curves and multiple machining signals // J. Intell. Manuf. 2020. V. 3. № 2. P. 403.
- Методические указания. Надежность в технике. Методы оценки показателей надежности по экспериментальным данным. РД 50-690-89. М.: Издательство стандартов, 1990.

К ЮБИЛЕЮ ВАЛЕРИЯ ПАВЛОВИЧА МЕШАЛКИНА

DOI: 10.31857/S0040357121040138



31 августа 2021 г. исполняется 80 лет Валерию Павловичу Мешалкину — директору Международного института логистики ресурсосбережения и технологической инноватики — МИЛРТИ (НОЦ), заведующему кафедрой Логистики и экономической информатики РХТУ им. Д.И. Менделеева, гл. научному сотруднику Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова.

В.П. Мешалкин – академик РАН, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ и заслуженный работник высшей школы РФ, лауреат премий Правительства РФ в области науки и техники и Президента РФ в области образования, Почетный работник высшего профессионального образования РФ.

Он является ведущим ученым в области анализа и синтеза высоконадежных энергоресурсосберегающих ХТС; методов расчета и управления эксплуатацией малоотходных производств с оптимальными удельными расходами сырья, энергии, воды и конструкционных материалов; методов логистики ресурсосбережения и принципов управления "зелеными" цепями поставок предприятий нефтегазохимического комплекса (НГХК); методов компьютерной оценки воздействия на окружающую среду и управления рисками на предприятиях и в цепях поставок НГХК. В.П. Мешалкин – основатель нового научного направления: "Теоретические основы инжиниринга, обеспечения надежности и логистического управления энергоресурсоэффективностью химико-технологических систем (ХТС) производства высококачественной продукции".

В.П. Мешалкин с отличием окончил в 1964 г. Московский энергетический института (МЭИ) и с ноября 1964 г. по ноябрь 1968 г. работал инженером по автоматизированным системам сбора и переработки бортовой космической информации в Особом конструкторском бюро МЭИ.

В ноябре 1968 г. поступил в аспирантуру на кафедру кибернетики химико-технологических процессов МХТИ им. Д И. Менделеева, и с тех пор вся его жизнь тесно связана с Менделеевкой. В.П. Мешалкин прошел путь от аспиранта до директора Международного института логистики ресурсосбережения и технологической инноватики (МИЛР-ТИ) РХТУ, работая в разных должностях: ассистент, доцент, профессор, зав. кафедрой, директор.

Ученик академика РАН Кафарова Виктора Вячеславовича, В.П. Мешалкин начал активно развивать работы в области системного анализа химических производств, принципов и методов автоматизированного синтеза ресурсосберегающих ХТС.

Эти работы легли в основу новых научных направлений, таких как декомпозиционно-поисковые, эвристическо-эволюционные и термодинамические методы автоматизированного синтеза оптимальных технологических схем ресурсоэнергосберегающих неоднородных ХТС, теплообменных систем, систем ректификации и водопотребляющих подсистем XTC; способы повышения ресурсоэнергоэффективности ХТС и минимизации отходов в XTC; новые конструкции ресурсоэнергоэффективных струйно-вихревых тепло-массообменных и химических аппаратов; математические модели процессов кристаллизации металлических расплавов; физико-математический анализ текстуры и прогнозирования свойств композиционных материалов; компьютерное моделирование и текстурно-фрактальный анализ нестационарных потоков; анализ и оптимизация показателей надежности ХТС; принципы построения моделей представления неформализованных знаний и экспертных систем в химической технологии; принципы логистики ресурсоэнергосбережения в промышленности; методы интеллектуального ситуационного управления ресурсосберегающими ХТС и магистральными трубопроводами; экологоэкономическая оптимизация химических предприятий и корпоративных "зеленых" цепей поставок химической продукции; компьютерное моделирование экологических систем.

С конца 1990-х гг. совместно с академиком Саркисовым Павлом Джибраеловичем В.П. Мешалкин начал активно развивать новое научное направление — "Физико-химические и термодинамические принципы целенаправленного формирования и физико-математический анализ текстуры композиционных неорганических материалов".

Многие исследования В.П. Мешалкин осуществляет в тесном контакте с такими промышленными предприятиями, как ОАО "Башкирская нефтехимическая компания", ОХК "Щекиноазот", ОАО "ВНИИГаз", ПАО "Газпромнефть", ГУП "БашНИИНефтемаш" а также с учеными Университетов Англии, Испании, Италии, Германии, Венгрии и Китая.

В.П. Мешалкин и его ученики разработали малоотходные технологические схемы и программноматематическое обеспечение оптимального управления эксплуатацией и надежностью производств капролактама, ментола, карбамида, слабой азотной и серной кислот; аммиака и азотных удобрений; хлора и каустической соды; высокооктановых бензинов, минеральных масел и продуктов первичной нефтепереработки.

В.П. Мешалкин ведет активную научно-организационную работу. Он – Член Бюро Отделения химии и наук о материалах РАН; член Бюро Научного совета РАН по глобальным экологическим проблемам; член Правления и председатель секции "Компьютерная химическая технология" РХО им. Д.И. Менделеева; член Научно-технического совета Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзор) и председатель секции "Технологии переработки, утилизации и захоронения отходов"; с 2001 г. зам. председателя, председатель диссертационных советов по специальностям "Системный анализ, управление и обработка информации", "Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ", "Экономика и управление народным хозяйством", "Экология", "Пожарная и промышленная безопасность".

В.П. Мешалкин — зам. главного редактора журнала "Теоретические основы химической технологии"; приглашенный редактор журнала Energies, (издательство Molecular Diversity Preservation International, Switzerland); член редакционного совета журналов: "Все материалы. Энциклопедический справочник"; член редколлегии журналов "Химическая технология", "Известия вузов: Черная металлургия", "Химическая промышленность сегодня", "Нефтехимия", "Нефтегазохимия", "Прикладная информатика", "Математические методы в технике и технологиях", "Менеджмент в России и за рубежом".

Научный руководитель секций "Процессы и аппараты химических производств. Методы кибернетики в химической технологии" "Энергоресурсоэффективность, экологическая безопасность и управление рисками химических производств" XX и XXI Менделеевских съездов по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019).

Многие годы В.П. Мешалкин активно работал в системе государственной аттестации научных кадров высшей квалификации, являясь с 1985 г. членом, а затем зам. председателя экспертных советов Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки по химической технологии и неорганической химии.

В.П. Мешалкин не только крупный ученый, но и талантливый преподаватель. Им разработаны и читаются оригинальные курсы лекций: "Анализ и синтез ХТС", "Надежность и эффективность ХТС", "Гибридные экспертные системы в химической технологии", "Дискретная математика для химиков-технологов", "Теоретические основы логистики", "Управление цепями поставок", "Теория организации".

Коллектив ученых, руководимый В.П. Мешалкиным, получил признание в России и за ее пределами. Валерий Павлович руководил российскими группами 4-х Трансъевропейских проектов по программам "TEMPUS-TACIS" и "INCOCOPERNICUS", неоднократно выступал с докладами на международных научных конференциях в США, Канаде, Китае, ФРГ, Франции, Италии, Греции, Турции, Чехии и Венгрии. В 1998 г. прошел научную стажировку в Великобритании, работал в Университете Южного берега (Лондон), Ноттингемском университете и Эдинбургском университете (Шотландия) и с тех пор неоднократно выезжал в служебные командировки в университеты и компании Италии, Германии, Великобритании, США, Испании, Ирландии, Турции, Венгрии, Чехии и Китая.

В 2006 г. В.П. Мешалкин избран членом-корреспондентом РАН по специальности "Химические технологии", а в 2016 г. – академиком РАН по специальности "Химические технологии" по Отделению химии и наук о материалах РАН.

В.П. Мешалкин — автор более 1200 научных трудов, в том числе 87 книг (включая 4 личные монографии), 30 патентов и авторских свидетельств, 25 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ. Под его руководством подготовлено 14 докторов наук и более 100 кандидатов наук.

Валерий Павлович награжден Почетной грамотой Президента РФ, нагрудным знаком "Почетный работник высшего образования России", знаком "Почетный работник науки и техники Российской Федерации". В 2018 г. стал победителем первого Всероссийского конкурса "Золотые имена высшей школы".

В этот знаменательный день редколлегия и редакция журнала "Теоретические основы химической технологии" от всего сердца поздравляют Вас! Спасибо, что Вы рядом! Здоровья Вам, новых свершений во славу НАУКИ! УДК 561.42

РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ГЛУБОКОМ ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ХЛОРИД ХОЛИНА-СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА

© 2021 г. И.В.Зиновьева^а, А.Я. Федоров^а, Н.А. Милевский^а, Ю.А. Заходяева^{а, *}, А.А. Вошкин^а

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

**e-mail: yz@igic.ras.ru* Поступила в редакцию 23.03.2021 г. После доработки 24.03.2021 г. Принята к публикации 25.03.2021 г.

Предложен глубокий эвтектический растворитель (DES) хлорид холина-сульфосалициловая кислота для растворения оксидов Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Ni(III) и Mn(III). Проведено экспериментальное исследование влияния времени растворения, массового соотношения твердое : жидкость, температуры и мольного соотношения хлорида холина и сульфосалициловой кислоты на растворение оксидов металлов в предложенном DES. Установлен механизм растворения исследуемых оксидов металлов. Показано, что DES хлорид холина-сульфосалициловая кислота может быть потенциально использован для эффективного выщелачивания металлов из компонентов отработанных химических источников тока.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель (DES), оксиды металлов, растворение, хлорид холина, сульфосалициловая кислота

DOI: 10.31857/S0040357121040199

введение

Возрастающее количество металлсодержащих отходов, являющихся источником широкого круга стратегически важных и ценных элементов, побуждает научное сообщество уделять все больше внимания разработке экономически выгодных и ресурсосберегающих технологий. Экстракция является хорошо известным эффективным методом извлечения, разделения и очистки металлов [1-6]. Традиционно в гидрометаллургическом методе для извлечения металлов из твердого в качестве выщелачивающих агентов применяют водные растворы неорганических (соляная, серная, азотная и др.), органических (лимонная, янтарная, винная, молочная, яблочная, аскорбиновая) кислот, щелочей (например, гидроксид натрия) и солей (например, оксалаты, тартраты и др.). В настоящее время уделяют большое внимание применению в качестве выщелачивающих агентов неводных растворителей, таких как молекулярные органические растворители, ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители. Предварительные исследования показали, что глубокие эвтектические растворители позволяют эффективно извлекать металлы из природных руд (например, гетит), отработанных аккумуляторов (Li-ion, Ni-MH и др.), магнитов (NdFeB,

SmCo), флуоресцентных ламп и других металлсодержащих отходов [7-11]. Поскольку металлы в твердых компонентах вышеперечисленных источников содержатся чаще всего в форме оксидов, в работах [12-16] проведено исследование растворения различных оксидов металлов с использованием DES. Более высокой растворяющей способностью обладают DES, где одним из компонентов является карбоновая кислота, поскольку повышенная кислотность среды способствует разрыву связи Me-O. Ранее было показано, что DES хлорид холина-этиленгликоль проявляет слабые растворяющие свойства по отношению к оксидам кобальта, марганца, никеля, железа и др. Однако введение в DES хлорид холина-этиленгликоль 0.1 М раствора трифторметансульфокислоты увеличивает эффективность растворения ряда оксидов металлов более чем в 10 раз [12]. При этом растворимость оксидов металлов в DES зависит от значения энергии кристаллической решетки и чем она выше, тем меньше растворимость оксида металла. Также было установлено, что замещение гидроксильных групп на тиольные в структуре донора водородной связи приводит к улучшению физических свойств DES и увеличению их растворяющей способности. DES хлорид холина-*n*толуолсульфоновая кислота показал себя эффективным растворителем для оксидов металлов по сравнению с DES на основе мочевины, малоновой кислоты и в ряде случаев с соляной кислотой. В работе [17] показано, что DES на основе n-толуолсульфоновой кислоты способен количественно извлекать литий и кобальт из катода Li-ion батарейки при температуре 90°C за 15 мин. Однако стоит отметить, что количество работ по изучению выщелачивания оксидов металлов с использованием DES на основе органических кислот невелико.

Ранее нами был изучен DES хлорид холинасульфосалициловая кислота и опробован для извлечения металлов из их оксидов [18]. Настоящая работа является продолжением исследования растворения оксидов металлов с использованием предложенного DES. В качестве модельных объектов были выбраны оксиды Co(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Ni(III), Mn(III), которые имеют наибольшее экономическое значение и широко используются в компонентах химических источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид холина (Acros Organics, чистота 99%) и сульфосалициловая кислота квалификации "х. ч." были использованы без дополнительной очистки. Оксиды кобальта (II), меди (II), цинка(II), железа(III), никеля(III) и марганца(III) использовали со степенью чистоты >99%.

В качестве растворителя был использован DES на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты эвтектического состава в мольном соотношении 7 : 3. Взвешенные на аналитических весах AND HR-100AZ (Япония) реагенты помещали в стеклянные виалы объемом 10 мл. Для образования глубокого эвтектического растворителя виалы помещали в термостатированную глицериновую баню при температуре 90°C и перемешивали при 1250 об./мин в течение 120 мин на магнитной мешалке IKA C-MAG HS 4 (Германия).

Исследование растворения оксидов Cu(II), Co(II), Zn(II), Fe(III), Ni(III) и Mn(III) в DES проводили в стеклянных виалах при массовом соотношении твердой и жидкой фазы 1:25. Эксперименты проводили в термостатированных условиях при температуре 80°С и постоянном перемешивании 1250 об./мин. Время, при котором достигается максимальная растворимость оксидов металлов в DES, было определено и в большинстве экспериментов составляло 120 мин.

Концентрацию ионов металлов в DES после растворения оксидов определяли спектрофотометрическим методом с использованием 4-(2-пиридилазо)резорцина, образующего комплексы с металлами, которые поглощают в видимой области спектра на следующих длинах волн, нм: Zn (492), Ni (495), Cu (496), Mn (499), Co (510). Содержание Fe(III) в жидкой фазе после экстракции определяли методом спектрофотометрии в видимой области ($\lambda = 420$ нм) с использованием в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты относительно холостых растворов. Измерение оптической плотности проводили на приборе Экросхим ПЭ-5400УФ (Россия).

Для установления состава комплексов металлов после растворения были записаны спектры поглощения в области длин волн от 190 до 1000 нм на приборе Cary-60 Agilent Tech. (США) в кварцевых кюветах толщиной 1 мм.

Спектры ядерного магнитного резонанса для чистого и содержащих металлы DES были записаны в дейтерированном растворителе ($D_3C)_2SO$) на спектрометре Bruker Fourier 300 HD (Швейцария) с рабочей частотой 300 МГц при температуре 25°С.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Впервые проведено исследование растворения ряда оксидов металлов с использованием DES на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты.

На рис. 1 представлены результаты растворения оксидов металлов во времени в диапазоне от 5 до 300 мин. Постоянное значение содержания металлов в растворе устанавливается после 120 мин растворения для всех исследуемых оксидов. Из полученных результатов видно, что максимальная растворимость оксидов металлов в предложенном DES достигается достаточно быстро по сравнению с ранее изученными DES на основе левулиновой и щавелевой кислот, где время, за которое растворимость оксидов металлов достигает максимального значения, составляет более 10 ч [15].

Для установления состава извлеченных соединений металлов были получены электронные спектры поглощения глубокого эвтектического растворителя после растворения оксидов кобальта(II) и меди(II) в видимой области спектра (рис. 2). Видно, что в DES металлы существуют в виде тетрахлоридных комплексов. На основе полученных результатов процесс растворения, протекающий с участием DES хлорид холина—суль-



Рис. 1. Зависимость содержания металлов в DES хлорид холина—сульфосалициловая кислота (7 : 3) от времени проведения процесса: $T = 80^{\circ}$ С; соотношение твердое : жидкость = 1 : 25.

фосалициловая кислота можно описать следующим уравнением:

$$MeO_{(TB)} + 2H^{+}_{(x)} + 4Cl^{-}_{(x)} =$$
$$= \left[MeCl^{-}_{4}\right]^{2^{-}}_{(x)} + H_{2}O_{(x)} \quad (Me = Cu, Co).$$

Растворение оксидов железа(III) и цинка(II) протекает по схожему механизму ввиду возможного образования устойчивых анионных хлорокомплексов [FeCl₄]⁻ и [ZnCl₄]²⁻. Кроме того, электронные спектры поглощения в видимой области спектра подтверждают отсутствие сульфосалицилатных комплексов для железа(III), существующие при 540 нм. Тем не менее косвенным подтверждением соответствия механизма растворения вышеприведенному уравнению является спектр электронного поглощения, полученный для раствора железа(III), разбавленного этиловым спиртом и снятый относительно чистого DES с соответствующей концентрацией также в этиловом спирте. На рис. 3 помимо максимума поглощения на длине волны 306 нм, относящейся к сульфосалициловой кислоте, виден характерный максимум поглощения на длине волны 365 нм, который соответствует иону [FeCl₄]⁻.

Особый интерес представляет изучение механизма растворения Ni_2O_3 и Mn_2O_3 . На рис. 4 представлен электронный спектр поглощения DES после растворения оксида никеля(III) с максимумами поглощения на 657 и 708 нм, подтверждающий образованием анионного хлорокомплекса Ni(II). Таким образом, процесс растворения оксидов никеля и марганца сопровождается окислительно-восстановительной реакцией и его можно представить следующим уравнением:

$$\begin{split} \mathrm{Me}_{2}\mathrm{O}_{3(\mathrm{TB})} + 10\mathrm{Cl}_{(\mathrm{x})}^{-} + 6\mathrm{H}_{(\mathrm{x})}^{+} &= 2\left[\mathrm{MeCl}_{4}\right]_{(\mathrm{x})}^{2^{-}} + \\ &+ 3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{(\mathrm{x})} + \mathrm{Cl}_{2(\mathrm{r})}\left(\mathrm{Me} = \mathrm{Ni}, \mathrm{Mn}\right). \end{split}$$

На примере растворения оксида кобальта(II) показано, что введение дополнительного количества воды в DES до 40% не влияет на механизм растворения, что подтверждается электронными спектрами DES, записанными после растворения (рис. 5).

Для подтверждения существования в комплексе катиона холина была снята серия ¹Н ЯМРспектров для растворов кобальта(II), меди(II) и цинка(II). На рис. 6 видно, что сигнал метильных групп, связанных с атомом азота в ионе холина, на спектрах растворов металлов в DES имеет сдвиг, отличный от соответствующего на спектре чистого DES. Данный факт говорит о встраивании в координационную сферу холина хлорных анионных комплексов металлов.

На рис. 7 схематично представлен механизм растворения исследуемых оксидов металлов в предложенном DES.



Рис. 2. Электронные спектры поглощения DES хлорид холина–сульфосалициловая кислота после растворения: (a) – CuO, (6) – CoO.

Проведено исследование зависимости растворения оксидов металлов от температуры в диапазоне от 60 до 100°С. Результаты, представленные на рис. 8, показывают, что содержание металлов в системе с DES возрастает с увеличением температуры практически линейно. Максимальные значения для всех исследуемых металлов достигаются при 100°С. Таким образом, DES хлорид холина—сульфосалициловая кислота может быть использован для комплексного извлечения металлов из их оксидов.

Были проведены исследования влияния массового соотношения твердой и жидкой фазы на растворение оксидов металлов в DES. Исследуемые соотношения составляли 1 : 15, 1 : 25, 1 : 50, 1 : 100 и 1 : 150. Результаты исследования зависимости содержания металлов в DES представлены на рис. 9.

Варьирование массового соотношения оксида металла к DES позволило выявить наиболее оптимальные условия проведения процесса их растворения. Анализ полученных зависимостей показал, что рост содержания Co(II), Cu(II), Zn(II) и Fe(III) наблюдается во всем исследуемом диапазоне соотношений твердое : жидкость, достигая максимального значения при 1 : 200. Однако скорость роста концентрации с изменением соотношения твердое : жидкость минимальна в диапазоне 1 : 50–1 : 200. Таким образом, соотношение 1 : 50 является оптимальным с точки зрения эффективности и экономичности. Растворимость оксида марганца(III) и никеля(III) при раз-



Рис. 3. Электронный спектр поглощения DES после растворения Fe₂O₃.



Рис. 4. Электронный спектр поглощения DES хлорид холина-сульфосалициловая кислота после растворения Ni₂O₃.

ных соотношениях твердое : жидкость изменяется незначительно.

Известно, что концентрация ионов Cl⁻ является определяющим фактором в образовании преобладающих форм хлорокомплексов металлов в растворе. Нами было изучено влияние соотношения хлорида холина и сульфосалициловой кислоты на содержание металлов в системе с предложенным DES (рис. 10). Как и предполагалось, с возрастанием содержания хлорида холина в DES



Рис. 5. Электронные спектры DES хлорид холина—сульфосалициловая кислота после растворения CoO при различном содержании воды.



Рис. 6. ЯМР-спектры: 1 – исходный DES, 2 – раствор Zn²⁺, 3 – раствор Cu²⁺, 4 – раствор Co²⁺.



Рис. 7. Схематичное представление растворения оксида металла в системе с DES хлорид холина-сульфосалициловая кислота.



Рис. 8. Влияние температуры на растворение оксидов металлов в DES хлорид холина-сульфосалициловая кислота (7:3).



Рис. 9. Влияние соотношения твердое : жидкость на растворение оксидов металлов в DES хлорид холина—сульфосалициловая кислота (7 : 3): $T = 80^{\circ}$ C.



Рис. 10. Влияние соотношения хлорида холина и сульфосалициловой кислоты в DES на растворение оксидов металлов.

растворимость оксидов металлов увеличивается ввиду повышения количества ионов Cl⁻, благоприятствуя образованию хлоридных комплексов. Для всех исследуемых оксидов металлов растворяющая способность DES увеличивается в следующем ряду соотношений HBA : HBD: (3:7) < (1:1) < (7:3) < (4:1). В случае с оксидами железа(III), кобальта (II) и цинка (II) при использовании DES хлорид холина—сульфосалициловая кислота при мольном соотношении HBA : HBD,

равном 4 : 1, наблюдается количественное растворение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе для растворения оксидов металлов был предложен DES хлорид холина сульфосалициловая кислота. Установлен механизм растворения оксидов металлов в DES. Металлы переходят в раствор в виде анионных ком-

плексов $MeCl_4^{n-}$. Изучено влияние температуры, соотношения твердое : жидкость, времени проведения процесса и соотношения HBA : HBD на растворение оксидов металлов. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что предложенный DES позволяет эффективно растворять оксиды металлов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Meng F., Liu Q., Kim R., Wang J., Liu G., Ghahreman A. Selective recovery of valuable metals from industrial waste lithium-ion batteries using citric acid under reductive conditions: Leaching optimization and kinetic analysis // Hydrometallurgy. 2020. V. 191. P. 105160.
- 2. Федорова М.И., Левина А.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Межфазное распределение V(IV) в системе полиэтиленгликоль 1500-нитрат натрия-вода // Teop. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 4. С. 475. [Fedorova M.I., Levina A.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Interphase Distribution of V(IV) in the Polyethylene Glycol 1500-Sodium Nitrate-Water System // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 4. Р. 604.]
- 3. Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // Molecules. 2019. V. 24. № 22. P. 4078.
- 4. Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Вошкин А.А. Извлечение легких редкоземельных элементов из нитратных растворов с использованием полиэтиленгликоля-1500 // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2020. Т. 7. С. 1344. [Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500 // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 7. Р. 1344.]
- 5. Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Баранчиков А.Е., Кренев В.А., Вошкин А.А. Экстракционная переработка Fe,Ni-содержащих элементов Ni-MH аккумуляторов // Журн. неорг. хим. 2021. Т. 66. № 2. С. 274. [Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Baranchikov A.E., Krenev V.A., Voshkin A.A. Extraction Reprocessing of Fe,Ni-Containing Parts of Ni-MH Batteries // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 266.]
- 6. Федорова М.И., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Экстракция Fe(III), Zn(II) и Mn(II) в системе с "зеленым" растворителем для тиоциана-

та триоктилметиламмония // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 2. С. 202. [*Fedorova M.I., Zin-ov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Extraction of Fe(III), Zn(II), and Mn(II) using a system with a green solvent for trioctylmethylammonium thiocyanate // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. P. 313.]

- Riaño S., Petranikova M., Onghena B., Vander Hoogerstraete T., Banerjee D., Foreman M.R.StJ., Ekberg C., Binnemans K. Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: A new alternative for the recycling of used NdFeB magnets // RSC Adv. 2017. V. 7. P 32100.
- Ni S., Su J., Zhang H., Zeng Z., Zhi H., Sun X. A cleaner strategy for comprehensive recovery of waste SmCo magnets based on deep eutectic solvents // Chem. Eng. J. 2021. V. 412. Article number 128602.
- 9. Pateli I.M., Abbott A.P., Binnemans K., Rodriguez N. Recovery of yttrium and europium from spent fluorescent lamps using pure levulinic acid and the deep eutectic solvent levulinic acid—choline chloride // RSC Adv. 2020. V. 10. № 48. P. 28879.
- Tran M.K., Rodrigues M.T.F., Kato K., Babu G., Ajayan P.M. Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries // Nat. Energy. 2019. V. 4. P. 339.
- 11. Zürner P., Frisch G. Leaching and selective extraction of indium and tin from zinc flue dust using an oxalic acid based deep eutectic solvent // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. № 5. P. 5300.
- Pateli I.M., Thompson D., Alabdullah S., Abbott A.P., Jenkin G., Hartley J. The effect of pH and hydrogen bond donor on the dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents // Green Chem. 2019. V. 22. P. 5476.
- 13. Damilano G., Laitinen A., Willberg-Keyriläinen P., Lavonen T., Häkkinen R., Dehaen, W., Binnemans K., Kuutti, L. Effects of thiol substitution in deep-eutectic solvents (DESs) as solvents for metal oxides // RSC Adv. 2020. V. 10. № 39. P. 23484.
- Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., McKenzie K.J., Obi S.U. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. № 4. P. 1280.
- Richter J., Ruck M. Synthesis and Dissolution of Metal Oxides in Ionic liquids and Deep Eutectic Solvents // Molecules. 2019. V. 25. № 1. P. 78.
- Rodriguez N., Machiels L., Binnemans K. p-Toluenesulfonic Acid-based Deep-Eutectic Solvents for Solubilizing Metal Oxides // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. № 4. P. 3940.
- Roldan-Ruiz M.J., Ferrer M.L., Gutierrez M.C., del Monte F. Highly efficient p-toluenesulfonic acid-based deep-eutectic solvent for cathode recycling of Li-ion battery // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 5437.
- 18. Зиновьева И.В., Федоров А.Я., Милевский Н.А., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Глубокий эвтектический растворитель на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты: свойства и применение // Теор. осн. хим. технол. 2021. Т. 55. № 3. С. 299.

УДК 665.7.033.8

ИССЛЕДОВАНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ЖИДКОМ СВИНЦЕ

© 2021 г. М. М. Кошелев^а, В. В. Ульянов^{а, *}, С. Е. Харчук^{а, **}

^аАкционерное общество "Государственный научный центр Российской Федерации — Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского", Обнинск, Россия *e-mail: vulyanov@ippe.ru **e-mail: skharchuk@ippe.ru Поступила в редакцию 19.10.2020 г. После доработки 18.01.2021 г. Принята к публикации 19.01.2021 г.

Изучены закономерности пиролиза твердых органических отходов при их нагреве расплавом свинца. В качестве отходов исследованы отработавшие автомобильные шины, лигнин, древесные опилки и дробленый пластик. Выявлена оптимальная температура пиролиза, при которой достигается минимальное время пиролиза при максимальном выходе пиролизной жидкости для всего исследованного сырья. Показано, что характер зависимости длительности пиролиза различного сырья от температуры процесса принципиально не отличается от зависимости длительности пиролиза в газе и вакууме, однако пиролиз в объеме свинца протекает за значительно меньшее время. Также показано, что количественно наибольший выход пиролизной жидкости получается из отработавших автомобильных шин, а меньше всего пиролизной жидкости получается при термической деструкции лигнина и древесных опилок. В целом показано, что в диапазоне от 400 до 500°C влияние температуры на изменение фракционного состава углеводородсодержащих жидкостей незначительно. Гораздо большее влияние имеет состав исходного сырья.

Ключевые слова: твердые органические отходы, расплав свинца, пиролиз, фракционный состав, пиролизная жидкость, экспериментальные исследования продуктов пиролиза **DOI:** 10.31857/S004035712103009X

введение

Вопросы переработки отходов антропогенного происхождения с каждым годом приобретают все большую актуальность. В мире непрерывно образуется колоссальное количество промышленного и бытового мусора. Так, по разным оценкам в одной только России ежегодно скапливается до 1 млн тонн отработавших автомобильных шин [1], до 200 тыс. тонн лигнина [2], до 4 млн тонн пластмасс и полиэтилена [3].

Как видно, существенную часть отходов составляют твердые органические вещества, для переработки которых наиболее экологичным и эффективным признается метод пиролиза, т.е. термическая деструкция сырья без доступа кислорода. Исследования, проводимые в ГНЦ РФ – ФЭИ [4–8], убедительно продемонстрировали преимущества организации пиролиза одного из видов твердых органических отходов – отработавших автомобильных шин при их непосредственном смешении со свинцовым расплавом, применение которого освоено в ядерной энергетике для охла-

ждения реакторов на быстрых нейтронах. Удачное сочетание его физических, химических и термодинамических свойств позволяет проводить пиролиз жидких, газообразных, а также и твердых органических полимеров. Также было выявлено, что, в принципе, при непосредственном смешении со свинцовым расплавом может быть реализован пиролиз практически любых органических отходов [9], в том числе утилизация отработанных ионообменных смол. Также прямоконтактные технологии могут быть использованы в производстве водорода, опреснении воды и др.

Термодинамический расчет показал, что в условиях пиролиза трудно ожидать окисления свинца водяным паром с образованием твердой фазы. Проведенный анализ показывает, что примеси железа, цинка, меди, кадмия и мышьяка в области температур 400–800°С не образуют соединений со свинцом. Таким образом, выявлено отсутствие ограничений для использования свинца в качестве жидкометаллического теплоносителя при пиро-



Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения закономерностей выделения жидких продуктов пиролиза твердых органических отходов в расплаве свинца: 1 – реакционная емкость; 2 – кассета с перерабатываемым сырьем; 3 – устройство вертикального перемещения кассеты с встроенным термоэлектрическим преобразователем; 4 – кассета с перерабатываемым сырьем; 5 – конденсатор; 6 – конденсатоприемник; 7 – газовые часы; 8 – электрообогрев; 9 – сепаратор; 10 – манометр; 11 – газовый редуктор; 14 – баллон с газом.

лизе органических отходов с точки зрения термодинамики [5].

В результате процесса пиролиза будут образовываться три группы продуктов: газообразные, твердые и жидкие. Состав газообразных продуктов пиролиза таков, что эти продукты целесообразно направлять на обеспечение собственных нужд пиролизных аппаратов. Направления использования твердых органических продуктов пиролиза требуют отдельного детального исследования, так как они крайне разнообразны: сырье для сорбентов, красящий пигмент черных красок, твердое печное топливо и др. Наиболее привлекательными для дальнейшего использования выглядят жидкие продукты пиролиза [10-12], которые представляют собой смесь углеводородов, являясь фактически синтетическим аналогом нефти.

В связи с вышеизложенным авторы настоящего исследования изучили закономерности выделения жидких продуктов при пиролизе различных твердых органических отходов в расплавленном свинце. На текущем этапе проведены исследования с наиболее легкодоступными образцами отходов, которые, в свою очередь, моделируют состав большинства других органических отходов. Исследования проведены на следующих образцах: 1) отработавшие автомобильные шины; 2) лигнин (отход деревоперерабатывающих производств); 3) древесные опилки; 4) дробленый пластик (остаток от утилизации отработавших аккумуляторных батарей). Поскольку пиролизная жидкость является, как сказано выше, смесью углеводородов, в дальнейшем по аналогии с природной нефтью [13] и синтетическим топливом [14] был исследован фракционный состав полученных образцов пиролизной жидкости для определения ее ценности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поставленные лля исслелования залачи определили требования к использованному экспериментальному оборудованию. Так, габариты установки для изучения закономерностей выделения жидких продуктов пиролиза определены из того, что из 1 кг исходного сырья может быть выделено от 50 до 400 г жидких продуктов. Поэтому для выделения значимого количества пиролизной жилкости была выбрана реакционная емкость, позволяющая загрузить в качестве сырья не менее 5 кг твердых органических полимерных отходов. Кроме того, для вмещения вышеуказанных 5 кг сырья необходимо не менее 10 л свинца, а также свободное пространство для возможного колебания уровня свинца и беспрепятственного перемещения исходного сырья и конечных продуктов между верхней необогреваемой частью реакционной емкости и нижней частью с жидким свинцом.

В конечном итоге, реакционная емкость представляла собой герметично закрывающийся цилиндрический сосуд объемом 40 л. Выполнена реакционная емкость была из нержавеющей стали, коррозионно-стойкой по отношению к жидкому свинцу.

В остальном установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 1, содержит следующие узлы. Кассета (2), соединенная с устройством ее вертикального перемещения (3) внутри реакционной емкости (1). Кассета выполнена из сетки металлической нержавеющей с фиксированным дном и съемной крышкой. Внутри кассеты располагается исходное сырье или продукты пиролиза в зависимости от стадии эксперимента. Внутри устройства вертикального перемещения кассеты расположен термоэлектрический преобразователь (термопара), позволяющий фиксировать температуру непосредственно в объеме свинца.

На реакционную емкость наложена теплоизоляция, а нижняя ее часть оснащена электрическим нагревателем (8) с регулятором температуры. На выходе из реакционной емкости установлен высокотемпературный газовый фильтр (4) для отделения газообразных продуктов пиролиза от сажи и аэрозолей свинца, а после него располагался конденсатор (5) для охлаждения продуктов пиролиза до комнатной температуры. Жидкие продукты пиролиза собирались в конденсатоприемнике (6), а объем неконденсируемых газов фиксировался газовыми часами (7). Сброс вышеуказанных газов осуществлялся через гидрозатвор, который также позволял контролировать начало и окончание процесса пиролиза. Установка подключена к газовой системе (9-14) позволяющей проводить ее вакуумирование и заполнение газом.

Облик установки для исследования фракционного состава пиролизной жидкости, полученной на установки для изучения закономерностей выделения жидких продуктов пиролиза, был определен исходя из требований ГОСТ 2177-99 "Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава". Согласно вышеуказанному стандарту исследование проводится при перегонке 100 мл образца пиролизной жидкости с фиксированием температуры перегонки и объемов получаемого конденсата. Именно требование к фиксируемому объему исследуемой жидкости определило в конечном итоге габариты реакционной емкости установки для изучения закономерностей выделения жидких продуктов пиролиза.

Принципиальная схема установки для исследования фракционного состава пиролизной жидкости приведена на рис. 2. Исследуемая пиролизная жидкость объемом 100 мл помещалась в колбу для перегонки (1), которая, в свою очередь, помещалась в шахтную электрическую печь (4) с регулируемым обогревом (5). Колба для перегонки была оснащена термоэлектрическим преобразователем (1) и соединялась газовой линией с конденсатором (3), из которого конденсат попадал в мерный цилиндр (6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе экспериментов исследовалась зависимость времени пиролиза различных твердых органических отходов от температуры жидкого свинца. В качестве твердых органических отходов (далее по тексту сырья) выступали: 1) отработавшие автомобильные шины; 2) лигнин (отход деревоперерабатывающих производств); 3) древесные опилки; 4) дробленый пластик (остаток от переработки отработавших аккумуляторных батарей).

Методика экспериментов на первом этапе была следующей: 1) сырье загружали в верхнюю необогреваемую часть реакционной емкости в специальной загрузочной кассете; 2) реакционную емкость герметизировали; 3) продували реакционную емкость аргоном; 4) разогревали реакционную емкость до рабочей температуры; 5) погружали кассету с сырьем под уровень свинца; 6) по наличию пиролизных газов на выходе из установки контролировали начало и окончания процесса пиролиза; 7) по окончании процесса продували



Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования фракционного состава пиролизной жидкости: *1* – колба для перегонки; *2* – термометр; *3* – конденсатор; *4* – печь; *5* – устройство регулирования температуры печи; *6* – мерный цилиндр.

реакционную емкость и конденсатор аргоном; 8) охлаждали реакционную емкость; 9) сливали полученную жидкость из конденсатора в конденсатоприемник; 9) после 12 ч отстаивания, сопровождавшегося расслоением полученной жидкости на прозрачную и светло-кофейную части, фиксировали объем последней. Прозрачная часть жидкости была идентифицирована как пиролизная вода. Проверка осуществлена методом дистилляции: при нагревании до 100°С начинался процесс кипения. Светло-кофейная часть была идентифицирована как пиролизная жидкость, содержащая углеводороды. Исследование фракционного состава в дальнейшем проводилось применительно к образцам пиролизной жидкости, содержащей углеводороды. В ходе эксперимента конденсатор охлаждался водопроводной водой.

На рис. 3 приведена полученная зависимость длительности пиролиза различного сырья от температуры процесса. Заслуживает внимания тот факт, что для всех исследованных образцов сырья при температурах от 460 до 500°С достигается минимальное время пиролиза, которое в дальнейшем практически не уменьшается.

Характер приведенной зависимости принципиально не отличается от зависимости длительности пиролиза органического сырья в газе и вакууме [10, 15, 16], однако пиролиз в объеме свинца протекает за значительно меньшее время. Как было отмечено авторами настоящей работы ранее [4—8], такое различие объяснимо высокой тепло-



Рис. 3. Экспериментальная зависимость длительности пиролиза различного сырья от температуры процесса: *1* – дробленый пластик; *2* – автомобильные шины; *3* – древесные опилки; *4* – лигнин.



Рис. 4. Экспериментальная зависимость выхода жидкости от температуры пиролиза различного сырья: *1* – дробленый пластик; *2* – автомобильные шины; *3* – древесные опилки; *4* – лигнин.

проводностью жидких металлов по сравнению с газами.

Зависимость удельного выхода пиролизной жидкости из 100% сырья от вида сырья, приведенная на рис. 4, существенна. Наибольший выход пиролизной жидкости получается из отработавших автомобильных шин, а меньше всего пиролизной жидкости получается при термической деструкции лигнина и древесных опилок. Важно отметить, что при пиролизе отработавших автомобильных шин и дробленого пластика практически не образовывалась пиролизная вода, в то время как при пиролизе древесных опилок пиролизной воды образовывалось в 3–4 раза больше, чем пиролизной жидкости, содержащей углеводороды. При этом зависимость удельного выхода пиролизной жидкости от температуры весьма слаба (в диапазоне от 400 до 500°С) для любого исходного сырья.

Полученные результаты коррелируют с известными данными [17–19] по изучению пиролиза органического сырья в газе. В целом можно сделать вывод о том, что механизм пиролиза не меняется в зависимости от типа теплоносителя, но вид теплоносителя влияет на длительность процесса в зависимости от своей теплопроводности [20, 21].

		Доля полученной фракции от исходной жидкости, об. %					
Вид сырья	Температура пиролиза, °С	Темпера	фракции	Потери			
		≤200°C	200–300°C	300-350°C	≥350°C	при проведении анализа	
	400	19	39	14	24	4	
Автомобильные шины	450	22	37	15	22	4	
	500	23	33	18	20	6	
	400	47	25	17	5	6	
Лигнин	450	44	31	16	5	4	
	500	40	30	18	7	5	
	400	21	30	33	10	6	
Древесные опилки	450	24	32	28	10	5	
	500	27	32	29	8	4	
Дроблёный пластик	400	44	17	21	14	4	
	450	42	18	20	15	5	
	500	37	17	21	20	5	

Таблица 1. Фракционный состав полученной пиролизной жидкости

Отдельно следует остановиться на фракционном составе полученных образцов пиролизной жидкости. Как уже было сказано выше, получаемый после пиролиза твердых органических отходов конденсат отстаивался и разделялся на пиролизную воду и содержащую углеводороды пиролизную жидкость. Фракционный состав пиролизной жидкости, содержащей углеводороды, определяли на установке, изображенной на рис. 2, следующим образом.

Производился отбор 100 см³ анализируемой пиролизной жидкости, после чего она заливалась в колбу для перегонки. Колба с пиролизной жидкостью помещалась в печь и соединялась по газу с холодильником. Далее колбу разогревали до температуры 200°С и выдерживали при этой температуре до прекращения поступления конденсата в мерный цилиндр. Объем конденсата в мерном цилиндре измеряли. После измерения колбу нагревали до температуры 300°С, повторяя последовательность действий по измерению объема конденсата. В последующем колбу нагревали до температуры 350°С, вновь измеряя объем полученного конденсата. Объем оставшейся в колбе жидкости также измеряли. Анализ фракционного состава каждого образца пиролизной жидкости повторяли три раза, а за результат принимали среднее арифметическое.

Анализу фракционного состава подвергали пиролизную жидкость, полученную при пиролизе автомобильных шин, дробленого пластика, древесных опилок и лигнина в жидком свинце при температурах 400, 450 и 500°С. Полученные результаты сведены в табл. 1.

В связи с тем, что все исследованные образцы пиролизной жидкости представляют собой смесь углеводородов, приведенные в табл. 1 результаты сопоставлялись с требованиями ТУ 39-1623-93 "Нефть российская, поставляемая для экспорта". Согласно данным техническим условиям по своим физико-химическим свойствам нефть подразделяется на 4 типа согласно табл. 2.

Видно, что фракционный состав углеводородсодержащей жидкости, полученной при пиролизе лигнина и дробленого пластика соответствует первому, наиболее ценному, сорту нефти. При пиролизе древесных опилок получается жидкость, близкая по фракционному составу второму сорту нефти. Наименее ценной с точки зрения фракционного состава является пиролизная жидкость, полученная при переработке отработавших автомобильных шин.

Повышение температуры пиролиза отработавших автомобильных шин и древесных опилок приводит к незначительному увеличению доли низкокипящих фракций. В то же время для лигнина и дробленого пластика повышение температуры пиролиза наоборот приводит к незначительному уменьшению доли низкокипящих фракций. В целом же можно сделать вывод, что в диапазоне от 400 до 500°С влияние температуры на изменение фракционного состава углеводородсодержащих жидкостей незначительно. Гораздо большее влияние имеет состав исходного сырья, а наиболее ценная углеводородсодержащая жидкость получа-

КОШЕЛЕВ и др.

Наименование показателя	1-й тип	2-й тип	3-й тип	4-й тип		
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не более	850	870	890	895		
Выход фракций, об. %, не менее:						
при температуре до 200°С	25	21	21	19		
при температуре до 300°С	45	43	41	35		
при температуре до 350°С	55	53	50	48		
Содержание серы, %, не более	0.6	1.8	2.5	3.5		

Таблица 2. Типы российской нефти на основании ее физико-химических свойств

ется при жидкометаллическом пиролизе дробленого пластика и лигнина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены сравнительные исследования пиролиза отработавших автомобильных шин, древесных опилок, лигнина и дроблёного пластика в расплаве свинца в диапазоне температур от 350 до 550°С. Выявлено, что при температуре 460°С достигается минимальное время пиролиза при максимальном выходе пиролизной жидкости для всего исследованного сырья.

Фракционный анализ пиролизной жидкости показал, что наиболее ценные фракции с температурой кипения ниже 200°С получаются при переработке дробленого пластика и лигнина. Пиролизная жидкость, полученная из отработавших автомобильных шин, по большей части, состоит из фракций с температурой кипения ниже 300°С и практически не содержит пиролизной воды. Наименьшей ценностью обладает пиролизная жидкость, полученная из древесных опилок, так как она состоит в основном из пиролизной воды.

В дальнейшем целесообразно сосредоточиться на исследовании твердых продуктов пиролиза для выявления закономерностей их получения и физико-химических свойств.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований и Правительству Калужской области, при финансовой поддержке которых в рамках научного проекта № 19-48-400003 выполняются исследования в обоснование нетрадиционного применения свинецсодержащих теплоносителей.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- *Q* выход жидкости, мас. %
- *Т* температура, °С
- t время, мин

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ганин Е.В., Антимонов С.В., Абдрахманова А.М., Иванова Ю.С. Переработка отработанных резинотехнических изделий автопрома // Нефтегазов. дело. 2017. № 1. С. 121.
- Крипак П.А., Щербин С.А. Лигнин отход при производстве целлюлозы и ценное химическое сырье // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. Ангарск: Ангарский государственный технический университет, 2014. Т. 1. С. 145.
- 3. Абрамов В.В., Иконников Р.В. Технологические подходы к переработке отходов производства и потребления // АННИ XXI века. 2016. Т. 4. № 5-1(25-1). С. 276.
- Ulyanov V.V., Koshelev M.M., Kharchuk S.E., Gulevskii V.A., Timochkin A.V. Study of the pyrolysis of solid organic polymers by their heating with metal melt // Pet. Chem. 2018. V. 58. № 1. P. 68. https://doi.org/10.1134/S0965544118010140
- 5. Osipov A.A., Ul'yanov V.V., Gulevskii V.A., Mel'nikov V.P., Kharchuk S.E. Thermodynamics of Processes Passing at the Liquid-Metal Pyrolysis of Waste Car Tires // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 6. P. 1035. https://doi.org/10.1134/S0040579519050336
- Кошелев М.М., Асхадуллин Р.Ш., Ульянов В.В., Гулевский В.А., Харчук С.Е. Исследования процесса пиролиза отработавших автомобильных шин в расплаве металлов // Тез. докл. II научн. конф. Техногенные системы и экологический риск. 2018. С. 49.
- 7. Харчук С.Е., Ульянов В.В., Гулевский В.А., Кошелев М.М. Исследование влияния условий жидкометаллического пиролиза отработавших автомобильных шин на состав и форму получаемых продуктов // Вопр. ат. науки тех. Сер.: Яд.-реакт. константы. 2018. № 5. С. 160.
- Кошелев М.М., Асхадуллин Р.Ш., Ульянов В.В., Гулевский В.А., Харчук С.Е., Шелеметьев В.М. Перспективы переработки отработанных автомобильных шин в расплаве тяжёлых металлов // Тез. докл. I научн. конф. Техногенные системы и экологический риск. 2017. С. 198.
- 9. Ульянов В.В., Асхадуллин Р.Ш., Мельников В.П., Гулевский В.А., Кошелев М.М., Стороженко А.Н. Свинецсодержащие теплоносители в перспективных технологиях переработки твердого, жидкого и газообразного сырья // Вопр. ат. науки тех. Сер.: Яд.реакт. константы. 2019. № 1. С. 52.

- 10. Kuz'mina R.I., Romadenkina S.B., Mikhel' A.A., Ignat'ev S.V. Rubber waste processing by high-temperature pyrolysis // Solid Fuel Chem. 2016. № 4. P. 260. https://doi.org/10.3103/S036152191604008X
- 11. Соколовская Ю.Г., Фалюшин П.Л. Пиролиз отходов мебельного производства // Природопользование. 2011. № 20. С. 143.
- 12. Махмутов Р.А., Бураканов Д.З. Сравнение методов переработки изношенных автомобильных шин. жидкометаллический пиролиз // Сб. тр. Фунда-ментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации. 2019. С. 12.
- Плотникова И.Н. Фракционный состав нефти и методы его изучения: учебно-методическое пособие. Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2013.
- Khadzhiev S.N., Lyadov A.S., Krylova M.V., Krylova A.Yu. Fischer–Tropsch Synthesis in a Three-Phase System with Iron Catalyst Nanoparticles // Pet. Chem. 2011. V. 51. № 1. P. 24. https://doi.org/10.1134/S0965544111010075
- 15. Стец А.А., Чайкун А.М. Экологические и экономические аспекты переработки и использования изношенных автомобильных шин // Изв. МГТУ МАМИ. 2013. Т. 4. № 1(15). С. 34.
- 16. Yatsun A.V., Konovalov N.P., Efimenko I.S. Liquid products of the microwave pyrolysis of scrap tires // Solid

Fuel Chem. 2013. № 4. P. 252. https://doi.org/10.3103/S0361521913040137

- Забелкин С.А., Файзрахманова Г.М., Герке Л.Н., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Синтез химических продуктов с использованием древесной пиролизной жидкости // Вестн. МГУЛ – Лесн. вестн. 2012. № 7(90). С. 131.
- Илалова Г.Ф., Гиматдинова А.Р., Тунцев Д.В., Гизатова М.В., Илалова А.Ф. Влияние предварительной термической обработки на термокондуктивный пиролиз осины // Деревообраб. пром-сть. 2018. № 2. С. 68.
- 19. Халимов Е.В., Юрьев Ю.Л., Штеба Т.В., Гиндулин И.К. Пиролиз березовой древесины горельников // Вестн. технол. унив. 2017. Т. 20. № 3. С. 76.
- Гильфанов М.Ф., Башкиров В.Н., Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Халитов А.З., Земсков И.Г. Исследование термохимического метода переработки органических отходов агропромышленного комплекса, деревообрабатывающей и лесной промышленности // Вестн. Казан. технол. унив. 2012. Т. 15. № 18. С. 66.
- 21. Rofiqul Islam M., Parveen M., Haniu H., Islam Sarker M.R. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment // Int. J. Environ. Sci. Dev. 2010. V. 1. № 1. P. 89. https://doi.org/10.7763/IJESD.2010.V1.18

УДК 547.221:66.023:536.7:544.341

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО ФТОРА В КАЧЕСТВЕ ФТОРИРУЮЩЕГО АГЕНТА

© 2021 г. Д. С. Пашкевич^{*a*, *}, П. С. Камбур^{*b*}, В. В. Капустин^{*b*}, Н. А. Белов^{*b*}, Ю. И. Алексеев^{*c*}, Д. А. Мухортов^{*c*}, В. Б. Петров^{*d*}

^aСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия ^bТомский политехнический университет, Томск, Россия ^cOOO "Новые химические продукты", Санкт-Петербург, Россия ^dPHЦ "Прикладная химия", Санкт-Петербург, Россия *e-mail: pashkevich-ds@yandex.ru Поступила в редакцию 27.07.2020 г. После доработки 10.12.2020 г. Принята к публикации 18.12.2020 г.

Фторирование простых веществ, неорганических и органических соединений элементным фтором сопровождается высоким тепловыделением (порядка сотен килоджоулей на моль фтора), что определяет высокую вероятность их реализации в нестационарном тепловом режиме (режиме горения или теплового взрыва), когда температура продуктов процесса близка к адиабатической и значительную часть выделившегося тепла отводят от полученных веществ вне зоны реакции. Если целевые фториды присутствуют в термодинамически равновесной смеси веществ в системе элементов, содержащей фтор, при температуре, близкой к адиабатической, то фторирование в режиме горения успешно используют в промышленности. В противном случае целесообразно проводить фторирование в стационарном (близком к изотермическому) тепловом режиме, отводя тепло реакции от реагирующей смеси непосредственно в зоне реакции. В статье рассмотрена эффективность применения стационарного и нестационарного теплового режима при фторировании различных веществ элементным фтором.

Ключевые слова: фтор, фториды, стационарный тепловой режим, горение **DOI:** 10.31857/S0040357121030167

введение

Элементный фтор находит широкое применение в современной химической технологии в качестве фторирующего агента. Его используют для получения целого ряда коммерчески значимых фторсоединений, в том числе: гексафторид урана UF₆ для процесса изотопного обогащения природного урана; гексафторид серы SF₆, газовый диэлектрик для электротехнического оборудования; трифторид азота NF₃, тетрафторид углерода CF_4 , октафторпропан C_3F_8 , реагенты для травления кремния в промышленности полупроводников; гексафторид вольфрама WF₆, газообразный носитель вольфрама для формирования пленок вольфрама; тетрафторид серы SF₄, фторирующий агент; гексафториды селена SeF_6 , теллура TeF_6 , иридия IrF_6 , трифторид бора BF_3 , тетрафторид германия GeF₄ и др. для промышленности изотопов; пентафторид фосфора PF₅ и полифторид углерода $(CF_x)_n$, которые используют при производстве компонентов литиевых источников тока: фториды хлора, йода и брома, которые используют для очистки поверхностей от отложений соединений урана; 5-фторурацил $C_4H_3FN_2O_2$, противоопухолевый препарат; поверхностно модифицированные фтором полимерные изделия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Процессы фторирования практически всех простых вешеств и соединений элементным фтором термодинамически не запрешены, в отличие. например, от наиболее распространенного фторирующего агента фторида водорода, с помощью которого нельзя получить, в том числе из оксидов и фторидов урана, гексафторид урана или заместить водород на фтор в углеводородах. Поэтому фтор, как наиболее электроотрицательный элемент, является универсальным фторирующим агентом. Однако фторирование элементным фтором сопровождается тепловыделением порядка сотен килоджоулей на моль фтора, и процессы с его участием часто протекают в нестационарном тепловом режиме (режиме горения), когда температура в зоне реакции близка к адиабатической и составляет величину порядка 10³ К.



Рис. 1. Зависимость состава веществ в системе элементов H–F и степень диссоциации фторида водорода η в термодинамически равновесной смеси в зависимости от температуры: $1 - C_M(HF)$, $2 - C_M(F)$, $3 - C_M(H)$, $4 - C_M(H_2)$, $5 - \eta(HF)$.

Если в термодинамически равновесной смеси веществ для заданной системы элементов, включающей фтор, при температуре, близкой к адиабатической для исследуемой реакции фторирования, целевые фториды присутствуют в технологически приемлемой концентрации, то режим горения исходных веществ во фторе с успехом применяют для производства фторсоединений. В этом случае поток продуктов процесса охлаждают в основном вне зоны реакции, и скорость охлаждения не имеет принципиального значения.

Режим горения также эффективен, если в зоне реакции при достаточно высокой температуре часть целевого фторида подвергается диссоциации с образованием радикала фтора и фторида низшей валентности или радикала фторида

$$\mathbf{R}(\mathbf{F}) \leftrightarrow \mathbf{R}(\mathbf{F} - \mathbf{y})^{(\mathbf{y})} + \mathbf{y}\mathbf{F},\tag{1}$$

которые рекомбинируют при охлаждении продуктов процесса горения с образованием целевого фторида.

Обычно фториды являются веществами достаточно термостабильными. Например, согласно расчетам, проведенным с использованием программного комплекса "ACTPA.4" [1, 2] (рис. 1), термическая диссоциация фторида водорода становится заметной лишь при температуре выше 2500 K, а при 4000 K HF диссоциирован на 40%, что хорошо согласуется с результатами, приведенными в [3].

Поэтому в режиме горения получают целый ряд промышленных фторсоединений – UF_6 , SF_6 , CF_4 , WF_6 , SF_4 и др. [4, 5].

Режим горения характеризуется высокой удельной производительностью реакционного объема, так как в зоне реакции достигается температура порядка 2000-3000 К и характерные времена преврашения веществ при, например, гомогенном горении ($t \propto u^{-1} \delta$, где u – скорость нормального распространения фронта пламени, б – толщина ламинарного пламени) могут составлять величину порядка 10⁻³-10⁻⁵ с [6]. При диффузионном газофазном и гетерогенном горении скорость реакции расходования фтора определяется скоростью его диффузии ко фторируемому веществу, например, для неподвижного слоя частиц конденсированной фазы (слоевое сжигание) с характерным размером порядка 100-1000 мкм характерное время диффузии ($t \propto l^2 D^{-1}$, где l – характерный размер переноса, D – коэффициент диффузии) может составлять 10⁻²-10⁻³ с [7].

Для реакционной системы твердое вещество – фтор слоевое сжигание является наиболее удобным и высокопроизводительным методом фторирования. Однако, если синтезированный фторид может выступать в качестве фторирующего агента по отношению ко фторируемому веществу, то вне зоны фторирования возможно восстановление полученного фторида, и тогда целесообразно применять факельный вид горения, когда оба реагента – и фтор, и фторируемый порошок – подают в зону реакции одновременно в соотношении, близком к стехиометрическому, по аналогии со слоевым и факельным сжиганием углерода в кислороде [8].

Если же при температуре, близкой к адиабатической, целевые вещества в термодинамически равновесной смеси отсутствуют, то фторирование целесообразно проводить в стационарном тепловом режиме, когда скорость теплоотвода из зоны реакции равна скорости тепловыделения и температура существенно ниже адиабатической получение фторуглеродов из простых веществ [9, 10], трифторида азота [11], 5-фторурацила [12], поверхностная модификация полимерных изделий газообразным фтором [13], развивающийся в последнее время метод фторирования органических соединений раствором фтора в перфторированной жидкости [14—16].

В стационарном тепловом режиме температура в зоне реакции (и, следовательно, скорость фторирования) существенно ниже, чем в режиме горения. Так, в [17] показано, что при недеструктивном водородзаместительном фторировании CF_3CFH_2 при температуре 373–423 К в режиме, близком к изотермическому, характерное время реакции составляет десятки и сотни секунд, что на 3–4 порядка выше, чем в режиме горения. Поэтому удельная производительность реактора, работающего в стационарном тепловом режиме, существенно ниже, чем работающего в режиме горения.

Для обеспечения высокого значения теплового потока из зоны реакции в реакторе, работающем в стационарном тепловом режиме, обычно для систем с твердой и жидкой фазой используют интенсивное перемешивание так, чтобы обеспечить значения коэффициента теплоотдачи на уровне $10^2 - 10^3$ Вт м⁻² K⁻¹ [9, 10, 31]. Если же фторируемое вещество является газообразным, то возможно проводить процесс в стационарном тепловом режиме в газожидкостном реакторе с интенсивным перемешиванием, где в качестве жидкой фазы используют перфторированные вещества, достаточно инертные по отношению ко фтору [15].

Возможен также вариант реализации синтеза фторидов в режиме горения во фторе, когда в термодинамически равновесной смеси целевые вещества отсутствуют. Так, предложен метод водородзаместительного фторирования фторэтанов элементным фтором в режиме горения, где, например, из 1,1,1,2- $C_2F_4H_2$ получают C_2F_5H и C_2F_6 , хотя в термодинамически равновесной смеси в системе элементов C-H-3F эти вещества отсутствуют [18, 19]. Этого удается достичь, достаточно интенсивно охлаждая поток продуктов и обеспечивая предварительное смешение фтора и СF₃CFH₂, экспериментально выбирая концентрацию фтора (находящегося в недостатке) в реагирующей смеси таким образом, чтобы температура во фронте пламени была относительно низка и С-С связь практически не подвергалась фторированию.

Целью данной работы является термодинамический анализ фторирования элементным фтором веществ, находящихся в различном фазовом состоянии, на основании которого можно сделать вывод об эффективности использования стационарного и нестационарного теплового режима фторирования при промышленном освоении процесса получения фторидов.

ФТОРИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ В НЕСТАЦИОНАРНОМ ТЕПЛОВОМ РЕЖИМЕ

Гексафторид урана. Промышленную технологию получения элементного фтора электролизом фторидов калия разрабатывали для реализации процесса получения UF₆ [20]. Гексафторид урана является единственным известным термодинамически стабильным летучим соединением урана, которое применяют в технологиях изотопного обогащения природного урана газодиффузионным и газоцентрифужным методами. Получить UF₆ из других соединений урана возможно только с применением фтора, поэтому это вещество является критическим для технологий изотопного обогащения урана.

В настоящее время UF₆ получают фторированием порошкообразных октаоксида триурана ($T_{\rm m} = 1423$ K) или тетрафторида урана ($T_{\rm m} = 1309$ K):

$$U_{3}O_{8s} + 9F_{2g} \rightarrow 3UF_{6g} + 4O_{2g} - 2871.1$$
кДж, (2)

$$UF_{4s} + F_{2g} \rightarrow UF_{6g} - 228.1$$
 кДж. (3)

Тепловые эффекты процессов (2) и (3) весьма высоки и адиабатическая температура их продуктов без учета диссоциации может достигать величин более 4000 и порядка 1800 К соответственно.

В табл. 1 приведены составы термодинамически равновесных смесей в системах элементов U–F–O для различной температуры, рассчитанные с использованием программного комплекса "ACTPA.4".

Из результатов расчета следует, что если на 1 атом урана приходится 6 или более атомов фтора, то при температуре порядка 1000 К UF₆ является практически единственным урансодержащим веществом. При температуре порядка 2000 К в термодинамически равновесной смеси основным урансодержащим веществом является UF₅ и имеет место практически эквимольное количество атомарного фтора. Можно предположить, что при охлаждении термодинамически равновесной смеси иравновесной смеси иравновесной смеси и имеет исто практически эквимольное количество атомарного фтора. Можно предположить, что при охлаждении термодинамически равновесной смеси ниже 1000 К UF₅ и F рекомбинируют с образованием UF₆.

Если же количество атомов фтора, приходящихся на 1 атом урана, менее 6, то в термодинамически равновесной смеси присутствуют UF₄, UF₅, UO₂F, UOF₂, UO₂F₂, UOF₃, UOF₄ при практически полном отсутствии свободного фтора, как молекулярного, так и атомарного.

Поэтому синтез UF₆ по схемам (2) и (3) целесообразно проводить в режиме горения. Из результатов термодинамического расчета следует, что при слоевом сжигании октаоксида триурана или тетрафторида урана во фторе возможно восстановление UF₆, например, с образованием UF₅, за пределами фторной зоны, т.е. UF₆ может выступать в качестве фторирующего агента по отношению к низшим оксидам, фторидам и оксифторидам урана, что может привести к наличию в продуктах процесса низших фторидов урана. Поэтому процесс горения U₃O₈ или UF₄ во фторе осуществляют в факельном режиме, подавая твердые соединения урана и фтор в верхнюю часть вертикального реактора типа "туннельная горелка" в соотношении, близком к стехиометрическому, когда в зоне реакции температура близка к адиабатической, а охлаждение потока продуктов осуществляют вне зоны реакции [21, 22].

В реакторе типа "туннельная горелка" скорость переработки фтора при производстве UF_6 из U_3O_8 в режиме горения составляет величину порядка 500 мг с⁻¹ л⁻¹.

Тетрафторид углерода. Известно, что при взаимодействии углерода и фтора при различной температуре могут быть получены различные фторуглероды [12]:

$$C_{\rm s} + 0.5F_{2g} \rightarrow (CF_x)_n,$$

rge $x \approx 1, T \approx 700-800$ K, (4)

Соотношение атомов	тк	$C_{ m M}$, мол. %										
	1, К	UF ₆	UF ₅	UF ₄	F ₂	F	O ₂	UO ₂ F	UOF ₂	UO_2F_2	UOF ₃	UOF ₄
	1000	99.7%	0.2%	_	_	0.1%	-	_		_	_	_
U-6F	1500	46.7%	27.1%	_	0.9%	25.3%	-	_	_	_	—	—
	2000	0.6%	49.8%	_	0.1%	49.5%	-	_	_	_	—	—
	1000	_	_	100.0%	_	_	_	_	_	_	_	_
U-4F	1500	—	_	100.0%	_	_	_	_	_	_	_	—
	2000	_	0.2%	99.8%	_	_	-	_	_	_	—	—
	1000	49.8%	0.1%	_	_	0.1%	49.9%	_	_	_	_	_
U-6F-2O	1500	22.4%	18.6%	_	0.4%	17.7%	40.9%	_	_	_	—	—
	2000	0.3%	33.1%	_	0.1%	33.1%	33.4%	_	_	_	—	—
U-5F-20	1000	0.1%	49.8%	_	_	_	50.0%	_	_	_	_	0.1%
	1500	0.1%	49.9%	_	_	_	50.0%	_	_	_	—	—
	2000	_	48.4%	0.7%	_	1.3%	49.2%	_	_	_	0.3%	0.1%
U-4F-20	1000	_	49.6%	_	_	_	49.8%	_	_	0.2%	_	0.4%
	1500	_	32.0%	0.4%	-	_	41.6%	0.1%	—	7.5%	16.8%	1.6%
	2000	_	28.0%	4.6%	_	0.1%	43.0%	0.5%	0.3%	2.9%	20.0%	0.6%

Таблица 1. Термодинамически равновесный состав веществ в системах элементов U–F и U–F–O для различной температуры при атмосферном давлении

$$C_{s} + a_{1}F_{2g} \rightarrow b_{1}CF_{4g} + b_{2}C_{2}F_{6g} + b_{3}C_{3}F_{8g} + ...,$$

$$T \approx 800 - 900 \text{ K},$$
(5)

$$C_s + 2F_{2g} \rightarrow CF_{4g} - 933$$
 кДж, $T > 1000$ К. (6)

Адиабатическая температура продуктов процесса (6) без учета диссоциации существенно превышает 4000 К, при которой степень диссоциации молекулярных структур должна быть значительной.

В табл. 2 приведены термодинамически равновесные составы веществ в системе элементов С–F в зависимости от температуры. При T < 2000 К практически единственным фторуглеродом является CF₄. Вещества с количеством атомов углерода более одного, а также полифторид углерода (CF_x)_n отсутствуют. При температуре выше 2500 К в термодинамически равновесной смеси присутствуют фторметильные радикалы, атомарный фтор и дифторацетилен.

Термическая диссоциация CF₄:

$$CF_4 \leftrightarrow CF_3 + F$$
 (7)

становится заметной лишь при температуре выше 2400 K, рис. 2. Поэтому получение CF_4 целесообразно проводить в режиме слоевого сжигания углерода во фторе.

Промышленный синтез CF₄ осуществляют в режиме фильтрационного горения, подавая фтор

в неподвижный слой порошкообразного углерода, по схеме (6) [4].

При эксплуатации промышленного реактора с неподвижным слоем порошка графита, в котором исключен контакт высокотемпературной зоны реакции с термостатированными поверхностями реактора, и погруженной в слой порошка термостатированной форсункой для подачи фтора, CF4 был получен в качестве единственного фторуглерода в процессе фильтрационного горения. Это свидетельствует о том, что температура в зоне фильтрационного горения не превышала величину порядка 2000-2500 К. Термостабилизация зоны реакции на указанном уровне была достигнута на основе теплового излучения высокотемпературного слоя углерода на охлаждаемую форсунку при варьировании расхода фтора. Таким образом, в этом случае в режиме слоевого сжигания синтезировали вещество, соответствующее термодинамическому равновесию.

В реакторе слоевого сжигания зона реакции обычно имеет существенно меньший размер, чем характерный размер реактора. Известно, что при окислении порошкообразного углерода кислородом в режиме горения ширина кислородной зоны обычно составляет единицы и десятки миллиметров и зависит в основном от размера зерен углерода [23]. Также известно, что коэффициент диффузии $D \propto M^{-0.5}$, где M — молекулярный вес [24]. Следовательно, коэффициент диффузии фтора в тетрафториде углерода будет примерно на 20%

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

Соотношение этомов	ТК	С _М , мол. %								
соотношение атомов	<i>I</i> , K	CF ₄	C_2F_2	CF ₃	CF ₂	CF	F	C _{tb}		
	1500	100.0%	_	_	-	_	_	_		
C 4E	2000	99.5%	_	0.1%	0.1%	_	0.3%	_		
C-4r	2500	82.4%	0.1%	1.6%	4.6%	_	11.3%	_		
	3000	8.9%	2.1%	2.3%	22.3%	1.1%	63.3%	_		
	1500	25.0%	_	_	_	_	_	75.0%		
СЕ	2000	24.8%	0.1%	0.1%	0.2%	—	—	74.8%		
C-r	2500	19.1%	4.5%	0.9%	6.7%	0.1%	1.5%	67.2%		
	3000	1.3%	19.4%	0.8%	20.5%	2.7%	14.8%	40.5%		

Таблица 2. Термодинамически равновесный состав веществ в системах элементов C—F для различной температуры при атмосферном давлении

ниже аналогичного показателя для диоксида углерода и кислорода.

В промышленном реакторе по синтезу CF_4 характерный размер зерен графита составлял величину порядка 5 мм, таким образом, толщина зоны конверсии фтора составляла около 30 мм. При характерном размере реактора 1 м удельная производительность зоны реакции по конверсии фтора составляет 150 мг с⁻¹ л⁻¹.

Гексафторид серы. Другой весьма распространенный в химической технологии процесс — получение гексафторида серы из простых веществ.

При взаимодействии серы и фтора в зависимости от условий взаимодействия могут быть получены различные фториды серы [5]:

$$S + a_1 F_2 \rightarrow b_1 S F_6 + b_2 S F_4 + + b_3 S_2 F_{10} + b_4 S F_2 + b_5 S_2 F_2,$$
(8)

наибольшее промышленное значение среди которых имеет SF₆, газовый диэлектрик в электротехническом оборудовании [25].

Тепловой эффект реакции:

$$S + 3F_2 \rightarrow SF_6 - 1496.4$$
 кДж, (9)

таков, что температура продуктов может существенно превышать 4000 К, поэтому при контакте серы и фтора высока вероятность реализации режима горения.

В табл. 3 приведены результаты расчета термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов S–F для различной температуры.

Согласно табл. 3, при соотношении элементов S-6F диссоциация SF₆ с образованием низших фторидов, в основном SF₄, и атомарного фтора не существенна при температуре ниже 1500 К. Если же соотношение атомов составляет S-4F, то основным фторидом серы в широком диапазоне температуры является SF₄. Поэтому целесообразно проводить синтез SF₆ из простых веществ в режиме факельного горения, подавая серу и фтор в

зону реакции в близком к стехиометрии соотношении.

Жидкая сера ($T_{\rm m} = 386$ K, $T_{\rm e} = 719$ K) характеризуется аномальной зависимостью вязкости от температуры – в интервале температуры 407–465 К вязкость возрастает почти в 5000 раз, достигая 93 Па с, при дальнейшем повышении температуры медленно снижается. Поэтому использование форсунки для подачи серы в зону ее контакта со фтором в дисперсно-капельном состоянии затруднено и на промышленном уровне процесс горения серы во фторе был реализован в горизонтальном реакторе диаметром 400 мм и длиной 3 м, заполненном жидкой серой так, что в верхней части оставался газовый сегмент, в который подавали под углом к поверхности расплава серы [26]. Взаимодействие серы и фтора протекало в режиме газофазного диффузионного горения при этом конфигурацию струи фтора (в основном угол ее наклона к поверхности расплава серы и диаметр сопла) экспериментально подбирали так, чтобы



Рис. 2. Зависимость состава веществ в системе элементов C-4F в термодинамически равновесной смеси в зависимости от температуры: $1 - CF_4$, 2 - F, $3 - CF_2$, $4 - CF_3$, $5 - C_2F_2$, 6 - CF.

Соотношение	ТК	$C_{ m M},$ мол. %							
атомов	<i>1</i> , K	SF ₆	SF ₅	SF ₄	SF ₃	SF ₂	F ₂	F	
	1000	100.0%	_	-	—	_	—	_	
S-6F	1500	88.7%	1.0%	3.1%	—	—	—	7.2%	
	2000	0.5%	1.3%	23.1%	5.2%	1.4%	0.2%	68.3%	
	1000	3.9%	_	90.5%	3.2%	2.3%	_	_	
S–4F	1500	4.8%	1.1%	84.6%	7.2%	1.9%	—	0.3%	
	2000	0.1%	0.8%	33.8%	17.3%	10.6%	_	37.3%	

Таблица 3. Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов S—F при различном количестве атомов и для различной температуры при атмосферном давлении

расходы фтора и испаряющейся серы примерно соответствовали соотношению S—6F. Основным продуктом процесса был SF₆ при избытке фтора не более 10%. Производительность газового сегмента реактора по фтору составляла величину порядка 10 мг с⁻¹ π^{-1} .

Трифторид хлора. Примером газофазного фторирования, реализуемого в режиме горения, является получение ClF_3 из простых веществ.

Известно, что при взаимодействии хлора и фтора в зависимости от условий могут быть получены различные фториды хлора [27]:

$$\operatorname{Cl}_{2g} + a_1 F_2 \to b_1 \operatorname{Cl} F_g + b_2 \operatorname{Cl} F_{3g} + b_3 \operatorname{Cl} F_{5g}.$$
(10)

Наиболее востребованным является трифторид хлора ClF_3 , который рассматривали в качестве окислителя в ракетной технике, а сейчас применяют для очистки трактов газовых центрифуг от отложений фторидов и оксифторидов урана [28, 29].

Тепловой эффект реакции получения ClF₃

$$Cl_{2g} + 3F_2 \rightarrow 2ClF_{3g} \tag{11}$$



Рис. 3. Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов Cl-3F в зависимости от температуры: $1 - \text{ClF}_3$, $2 - \text{F}_2$, 3 - F, 4 - ClF, 5 - Cl.

составляет —329.2 кДж и адиабатическая температура продуктов может составлять около 2300 К.

На рис. 3 представлен термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов Cl—3F при атмосферном давлении в зависимости от температуры. В равновесной смеси присутствуют ClF и ClF₃, а ClF₅ практически отсутствует, при температуре выше $600-700 \text{ K ClF}_3$ подвергается диссоциации с образованием молекулярного фтора и ClF.

Поэтому синтез ClF₃ осуществляют в режиме горения в реакторе типа "туннельная горелка", подавая в зону горения хлор и фтор по стехиометрии процесса (11). За зоной горения располагают зону термостабилизации, в которой поддерживают температуру стенки на уровне 473—573 K, обеспечивая протекание экзотермического процесса

$$\operatorname{ClF}_{g} + F_{2} \to \operatorname{ClF}_{3g}$$
 (12)

так, чтобы выход ClF₃ составлял 60-80% от теоретического. Производительность реактора по фтору составила около 1000 мг с⁻¹ л⁻¹.

Пентафторэтан. Реализовать процесс фторирования элементным фтором в режиме горения с технологически приемлемым выходом целевого продукта иногда оказывается возможным и в том случае, когда в термодинамически равновесной смеси целевое вещество отсутствует. Примером такой технологии является получение пентафторэтана [16, 17]:

$$CF_3CFH_{2g} + F_{2g} \rightarrow C_2F_5H_g + HF_g - 473$$
 кДж. (13)

Адиабатическая температура продуктов процесса (10) может составить около 2000 К. В табл. 4 приведены термодинамически равновесные составы веществ в системе элементов С—Н—F в зависимости от температуры при атмосферном давлении. Из полученных данных следует, что в интервале температуры 500–2000 К двухуглеродные молекулы в равновесной смеси отсутствуют, а основными ее компонентами являются HF и CF₄. Поэтому можно предположить, что при проведении процесса (13) в режиме горения основным фторуглеродом будет CF₄.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

Соотношение	ТК	$C_{ m M},$ мол. %							
атомов	<i>1</i> , K	HF	CF ₄	C _{tb}	F	CF ₂	CF ₃	C_2F_2	
	500	49.7%	25.1%	25.1%	-	_	-	_	
C-H-3F	1000	50.0%	25.0%	25.0%	_	_	_	—	
	2000	50.0%	24.6%	24.6%	0.1%	0.4%	0.1%	0.2%	
	500	49.8%	15.7%	34.5%	-	_	-	_	
C-H-2.25F	1000	50.0%	15.6%	34.4%	_	_	_	_	
	2000	50.0%	15.4%	34.1%	0.1%	0.3%	0.1%	0.1%	

Таблица 4. Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов C—H—F в зависимости от температуры при атмосферном давлении

В тоже время известно, что при газофазном фторировании CF_3CFH_2 в стационарном тепловом режиме при концентрации фтора в смеси на уровне единиц процентов при температуре 373—423 К удается добиться водородзаместительного фторирования и исключить фторирование углеродной связи [17]. Практического отсутствия фторирования углеродной связи удалось добиться и при взаимодействии CF_3CFH_2 и фтора в режиме горения с предварительным смешением компонентов, которое обеспечивает отсутствие локальных областей высокой концентрации фтора.

При концентрации фтора в предварительно приготовленной смеси 25-30 об. %, т.е. примерно в 3 раза ниже стехиометрической для процесса получения C_2F_5H , основным продуктом процесса гомогенного горения был C_2F_5H , концентрация которого в реакционной смеси составляла около 25%, концентрация $C_2F_6 - 2-3\%$, а концентрация фторметанов – менее 1%. Адиабатическая температура продуктов этого процесса составляла около 1200 К при начальной температуре 290 К.

Производительность реактора типа "туннельная горелка" по фтору составила 2000 мг с⁻¹ л⁻¹. За реактором был смонтирован высокоэффективный ($\alpha \sim 100$ Вт м⁻² K⁻¹) щелевой теплообменник, в котором скорость охлаждения продуктов реакции составляла величину порядка 300 К с⁻¹, чтобы сократить время пребывания фторэтанов при температуре порядка 1000 К и обеспечить отсутствие деструкции углеродной связи.

Таким образом, при реализации процессов фторирования простых веществ и соединений элементным фтором в режиме горения достигаются высокие скорости фторирования — порядка $10-10^3 \text{ MF}_{F_2} \text{ c}^{-1} \text{ л}^{-1}$, что связано с высокой температурой, которая развивается в зоне горения и которая близка к адиабатической температуре процесса.

ФТОРИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ В СТАЦИОНАРНОМ ТЕПЛОВОМ РЕЖИМЕ

Для того чтобы при протекании экзотермической химической реакции сформировать стационарный тепловой режим необходимо увеличивать значение теплового потока из зоны реакции [30], который в свою очередь определяется значением коэффициента теплоотдачи.

Высокие значения коэффициента теплоотдачи реализуются в реакционных системах, где одним из реагентов или растворителем является жидкая фаза. В жидкостных реакторах с мешалкой, работающей с частотой порядка 10^1 Гц, значение коэффициента теплоотдачи составляет величину порядка 10^3 Вт м⁻² K⁻¹ [31]. В реакционных системах газ-твердое и твердое-твердое повысить мощность теплового потока из зоны реакции можно, перемешивая порошок потоком газа или механическими устройствами. В этом случае значение коэффициента теплоотдачи составляет величину порядка 10^2 Вт м⁻² K⁻¹ [32, 33].

Синтез перфторалканов и фторида углерода из простых веществ. Выше было сказано, что при взаимодействии углерода и фтора в зависимости от температуры могут быть получены различные вещества (4)–(6). Чтобы получить смесь перфторалканов CF₄, C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} нужно поддерживать температуру в зоне реакции на уровне 800–900 К. При этом, согласно табл. 3, в термодинамически равновесной смеси перфторалканы с числом атомов углерода более 1 отсутствуют.

Обеспечить термостабилизацию зоны реакции фтора и графита можно, используя псевдоожиженный слой графита и недостаток фтора в зоне реакции. Так в [9] было показано, что в реакторе с псевдоожиженным слоем графита при $\alpha \sim 500$ Вт м⁻² K⁻¹ в стационарном тепловом режиме, реализация которого была зафиксирована с помощью измерения температуры, при температуре 800–900 К вышеперечисленные перфторалканы находились в сравнимых количествах в продуктах реакции, в отличие от режима фильтрационного горения углерода во фторе, единственным продуктом которого являлся CF₄. Удельная производительность реактора с псевдоожиженным слоем в этом случае составляла около 30 мг_F, c⁻¹ л⁻¹.

При температуре порядка 723–773 К основным продуктом взаимодействия углерода и фтора является полифторид углерода [9, 11]:

Cootuouauua atovat	ΤV	С _М , мол. %								
Соотношение атомов	1, К	F	F ₂	HF	N ₂	NF ₃				
	500	_	—	83.2%	_	16.7%				
N-5H-8F	1000	4.1%	17.9%	70.5%	6.7%	0.8%				
	2000	35.2%	0.1%	58.9%	5.9%	_				
	500	_	—	74.9%	_	25.1%				
N-3H-6F	1000	4.9%	25.0%	59.5%	9.1%	1.6%				
	2000	46.0%	0.1%	46.2%	7.7%	0.0%				

Таблица 5. Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов N–H–F для различной температуры при атмосферном давлении

 $C_s + 0.5F_{2g} \rightarrow (CF_x)_{ns} - 198$ кДж при x = 1, (14)

вещество в термодинамически равновесной смеси отсутствующее во всем диапазоне изменения температуры. В реакторе с псеводоожиженным слоем при фторировании в стационарном тепловом режиме при температуре 723–773 К скорость взаимодействия фтора с графитом и сибунитом при поучении (CF_x)_n составила около 20 мг с⁻¹ π^{-1} .

Трифторид азота. Фторированием элементным фтором полифторида аммония $NH_4F \cdot zHF$ в современной промышленности получают трифторид азота NF_3 [12].

В табл. 5 приведены результаты расчета термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов N–H–F. Из табл. 5 следует, что трифторид азота присутствует в термодинамически равновесной смеси при температуре ниже 1000 К.

Взаимодействие азота и фтора с получением NF_3 в литературе не описано, но, согласно [34], его можно получить фторированием аммиака фтором в режиме горения:

$$NH_{3g} + 3F_{2g} \rightarrow NF_{3g} + 3HF_g - 905.5$$
 кДж. (15)

Адиабатическая температура продуктов процесса (15) может достигать величины более 4000 К и, следовательно, основным продуктом взаимодействия аммиака и фтора в нестационарном тепловом режиме будут не NF₃, а азот и фтор (табл. 5). Чтобы провести процесс (15) при температуре порядка 500 К, когда содержание NF₃ в термодинамически равновесной смеси велико, необходимо разбавлять аммиак и фтор инертным газом, например, азотом так, чтобы их концентрации составляли 1 и 3% соответственно. Это приводит к очень высоким энергозатратам на стадии выделения NF₃ из реакционной смеси.

Провести синтез трифторида азота с использованием элементного фтора можно в стационарном тепловом режиме, используя жидкий носитель азота — полифторид аммония $NH_4F \cdot zHF$ [12]:

$$NH_4F \cdot (z+k)HF_f + NH_{3g} \rightarrow NH_4F \cdot zHF_g.$$
 (17)

В реакторе с высокооборотной мешалкой в циркуляционном контуре, где коэффициент теплоотдачи составлял около 2000 Вт м⁻² K⁻¹ при температуре около 413 К при непрерывной подаче фтора и аммиака в расплав NH₄F · *z*HF (16), (17) выход NF₃ на поданный аммиак составлял около 70%, а скорость синтеза в пересчете на фтор – около 3 мг_F, c⁻¹ π^{-1} [12].

Фторирование CF_3CFH_2 и CH_4 в газожидкостном реакторе. Для реакционной системы газ-газ при протекании в ней процесса фторирования элементным фтором обеспечить стационарный тепловой режим синтеза в промышленном масштабе представляется весьма затруднительным, так как для газофазных систем коэффициент теплоотдачи не высок – 10^0-10^1 Вт м⁻² K⁻¹. Поэтому обычно фторирование газообразных веществ фтором протекает в режиме горения.

Добиться высокой мощности теплового потока из зоны реакции можно, проводя фторирование газообразных соединений в среде перфторированной жидкости в реакторе с интенсивным перемешиванием. Например, реакцию (11) проводили в изотермическом режиме при температуре порядка 373 К в газожидкостном реакторе с высокоборотной мешалкой, где в качестве жидкой фазы использовали стабильные по отношению ко фтору перфтордекалин и перфтордиметилциклогексани в качестве основного продукта получали C_2F_5H , а выход фторметанов был более, чем на порядок ниже [14, 15].

Таким образом, было получено вещество, которое отсутствует в термодинамически равновесной смеси, табл. 3, но синтез которого, водородзаместительным фторированием термодинамически не запрещен.

Скорость превращения фтора в газожидкостном реакторе в этом процессе составляла около 5 $M\Gamma_{F_2}$ с⁻¹ л⁻¹.

При фторировании метана в режиме горения в широком диапазоне изменения концентраций метана и фтора в инертных газах и их мольного соотношения удалось получить в основном лишь термодинамически равновесные продукты (табл. 4) [25]:

$$CH_{4g} + F_{2g} \rightarrow CF_{4g} + HF_{g}.$$
 (18)

При реализации фторирования метана в газожидкостном реакторе в стационарном тепловом режиме при температуре порядка 373 К основными продуктами процесса были моно-, ди-, три- и тетрафторметан:

$$CH_4 + F_2 \rightarrow CH_3F + CH_2F_2 + CHF_3 + CF_4$$
, (19)

т.е. удалось получить фторметаны, отсутствующие в термодинамически равновесной смеси.

Скорость превращения фтора при фторировании метана в газожидкостном реакторе составляла величину порядка 0.5 мг_E, $c^{-1} \pi^{-1}$.

Фторирование полимеров в газожидкостном реакторе. Поверхностная модификация фтором полимерных изделий хорошо освоена в современной промышленности [13, 35]. Процесс проводят в стационарном тепловом режиме, но, так как он лимитируется твердофазной диффузией, удается лишь получить слой фторированного полимера толщиной 0.1–10 мкм на поверхности изделия. Попытки же фторирования порошков элементным фтором приводят к формированию режима горения, продуктами которого являются вещества, характерные для термодинамически равновесной смеси – в основном CF₄ и HF.

В последние годы развивается направление по фторированию порошков полимеров в среде перфторированной жидкости в стационарном тепловом режиме. При применении этого метода удалось получить фторпроизводные поли (2.6-диметилфениленоксида-1.3) [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тепловые эффекты процессов фторирования простых веществ и соединений элементным фтором сопровождаются высоким тепловыделением на уровне сотен килоджоулей на моль фтора и температура продуктов в адиабатическом режиме составляет тысячи кельвинов.

Если целевые продукты фторирования элементным фтором вещества присутствуют в термодинамически равновесной смеси в технологически приемлемой концентрации при температуре, близкой к адиабатической, то процесс их промышленного получения целесообразно проводить в нестационарном тепловом режиме (режиме горения), охлаждая полученные вещества в основном за зоной реакции. В режиме горения достигается очень высокая удельная производительность реакционного объема — в пересчете на фтор порядка $10^2 - 10^3 \text{ мг}_{F_o} \text{ c}^{-1} \text{ л}^{-1}$. Если в термодинамически равновесной смеси целевые фториды отсутствуют, то фторирование целесообразно проводить в стационарном тепловом (близком к изотермическому) режиме, отводя выделяющееся тепло в зоне реакции и создавая в реакторе коэффициент теплоотдачи на уровне 10^2-10^3 Вт м⁻² K⁻¹. В стационарном тепловом режиме производительность процессов фторирования относительно невелика – порядка 0.1-10 мг_{г.} с⁻¹ π^{-1} .

Работа выполнена в рамках проекта FSWW-2020-0020 при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

а	количество исходных веществ, моль
b	количество продуктов реакции, моль
$C_{\rm M}$	мольная концентрация, %
D	коэффициент диффузии, м $^2 c^{-1}$
l	характерный размер переноса, м
M	молекулярная масса, г моль ⁻¹
n	количество молекул фторида углерода, моль
R(F)	фторсодержащие соединение
Т	температура, К
t	время превращения веществ, с
и	нормальная скорость распространения пла-
	мени, см с ⁻¹
x	количество атомов фтора в молекуле фторида
	углерода
У	количество атомов фтора образовавшихся
	в процессе диссоциации фторсодержащего
	соединения
z, k	количество молекул фтористого водорода
	в составе полифторида аммония, моль
α	коэффициент теплоотдачи, Вт м ⁻² К ⁻¹
δ	толщина ламинарного пламени, см

ИНДЕКСЫ

кипение

e

- f жидкое. агрегатное состояние вещества
- g газообразное агрегатное состояние вещества
- і номер компонента
- т плавление

s твердое агрегатное состояние вещества

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Белов Г.В.* Моделирование равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных систем // Мат. модел. 2005. Т. 17. № 2. С. 81.
- 2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
- 3. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982.
- Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Петров В.Б., Алексеев Ю.И., Асович В.С., Барабанов В.Г. Синтез тетрафторметана фторированием графита элементным фтором // Журн. прикл. хим. 2004. Т. 77. № 1. С. 96.
- Пашкевич Д.С., Алексеев Ю.И. Технология получения тетрафторида серы в реакторе с падающим слоем при одновременном дозировании серы и фтора // Тез. докл. 1 Международный сибирский семинар "Современные неорганические фториды Intersibfluorine – 2003". Новосибирск, 2003. С. 10.
- 6. Снегирев А.Ю. Основы теории горения. М.: Политехнический университет, 2014.
- Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: АН СССР, 1958.
- Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование: справочник в 3 кн. М.: Теплотехник, 2003.
- 9. Pashkevich D.S., Shelopin G.G., Mukhortov D.A., Petrov V.B., Alekseev Yu. I., Asovich V.S. Synthesis of perfluoroalkanes by high-temperature reaction of graphite with fluorine in a fluidized bed // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. № 11. P. 1847.
- Пашкевич Д.С., Шелопин Г.Г. Алексеев Ю.И. Митькин В.Н. Влияние интенсификации процессов переноса на параметры синтеза полифторида углерода // Тез. докл. 2 Международный сибирский семинар "Современные неорганические фториды, Intersibfluorine – 2006". Томск, 2006. С. 362.
- 11. Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Алексеев Ю.И., Асович В.С., Камбур М.П., Лантратова О.Видр. Новые аспекты безотходной технологии получения трифторида азота высокой чистоты фторированием расплава кислого бифторида аммония фтором // Тез. докл. 2 Международный сибирский семинар "Современные неорганические фториды, Intersib-fluorine 2006". Томск, 2006. С. 222.
- Пашкевич Д.С., Барабанов В.Г., Максимов Б.Н. Разработка и внедрение промышленных технологий получения фторсоединений с применением элементного фтора // Памяти Б.В. Гидаспова. Научные чтения. СПб.: Теза, 2008. С. 169.
- Харитонов А.П., Логинов Б.А. Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию // Росс. хим. журн. 2008. С. 106.
- Камбур П.С., Пашкевич Д.С., Петров В.Б., Алексеев Ю.И., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю. Газожидкостное фторирование 1,1,1,2-тетрафторэтана и метана элементным фтором в среде перфторированной жидкости // Журн. прикл. хим. 2019. Т. 92. № 7. С. 888.
- 15. Камбур П.С., Пашкевич Д.С., Алексеев Ю.И., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю. Взаимодействие перфторированных жидкостей с фтором в газожидкостном реакторе // Журн. прикл. хим. 2019. Т. 92. № 5. С. 27.
- Blinov I., Mukhortov D., Yampolskii Y., Belov N., Alentiev A., Chirkov S., Bondarenko G., Kostina Y., Legkov S., Perepuchov A., Kambur M., Kambur P., Kapustin V., Vozniuk O., Kurapova E. Direct fluorination of poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide in perfluorinated liquid medium // J. Fluorine Chem. 2020. V. 234.
- 17. Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Подпалкина Е.А., Барабанов В.Г. Кинетика газофазного фторирова-

ния 1,1,1,2-тетрафторэтана элементным фтором // Журн. хим. фтора. 1999. № 6. С. 3.

- Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Алексеев Ю.И., Асович В.С., Рождественская О.В. Синтез фторуглеводородов этанового ряда с применением элементного фтора // Журн. прикл. хим. 2002. Т. 75. С. 1295.
- Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Алексеев Ю.И., Асович В.С., Рождественская О.В. Газофазное фторирование фторэтанов фтором // Журн. прикл. хим. 2001. Т. 74. № 7. С. 1120.
- 20. *Тураев Н.С., Жерин И.И*. Химия и технология урана М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005.
- Бутов В.Г., Солоненко В.А., Зятиков П.Н., Демиденко А.А., Галата А.А., Котов С.А., Рудников А.И., Пешкичев Ю.Е., Ледовских К.А. Опытно-промышленные испытания пламенного реактора с модернизированным вводом технологического фтора // Изв. высш. учебн. завед. Физ. 2012. Т. 55. № 9(3). С. 30.
- 22. Зятиков П.Н., Демиденко А.А., Бутов В Г., Солоненко В.А., Лазарчук В.В., Ледовских А.К. и др. Способ получения гексафторида урана и реактор для осуществления способа. Пат. 2456242 РФ. 2012.
- 23. Михеев В.П. Газовое топливо и его сжигание: учебное пособие. Л.: Недра, 1966.
- 24. Дытнерский Ю.И., Брыков. В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991.
- Максимов Б.Н., Барабанов В. Г., Серушкин И. Л. и др. Промышленные фторорганические продукты. Л.: Химия, 1990.
- Авдулов Г.И., Королев В.Л., Масличенко А.П. и др. Реактор получения гексафторида серы. А. с. 295070 СССР.
- Суховерхов В.Ф., Шишков В.Д., Аленчикова И.Ф. Химия галоидных соединений фтора. М.: Наука, 1968.
- Shrewsberry R., Williamson L. Chemistry of the chlorinetrifluoride – uranylfluoride reaction // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2535.
- 29. *Kinkead S.A., Asprey L.B., Eller P.G.* Low temperature synthesis of chlorine pentafluoride using dioxygen difluoride // J. Fluorine Chem. 1985. V. 29. № 4. P. 459.
- Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008.
- 31. Пашкевич Д.С., Камбур П.С. Мухортов Д.А. Изучение тепло- и массообмена в зависимости от газосодержания в газожидкостном аппарате с высокоскоростной мешалкой в циркуляционном контуре // Ж. прикл. хим. 2009. Т. 82. № 9. С. 1467.
- 32. Пашкевич Д.С., Алексеев Ю.И., Моисеенко А.А., Радченко С.М. Теплообмен динамических слоев порошков с теплонесущей поверхностью. Спиральновинтовой шнек и горизонтальный вращающийся цилиндр // Инж.-физ. журн. 1999. Т. 72. № 1. С. 3.
- Пашкевич Д.С., Краснокутский В.Н., Петров В.Б., Королев В.Л. Теплообмен динамических слоев порошков с теплонесущей поверхностью. Пылегазовый поток // Инж.-физ. журн. 1999. Т. 72. № 1. С. 9.
- 34. Пашкевич Д.С., Алексеев Ю.И., Асович В.С., Машков Ю.В., Мамаев В.В. Трифторид азота наиболее перспективный носитель фтора для процессов травления кремния в промышленности полупроводников // Тез. докл. 1 Международный сибирский семинар "Современные неорганические фториды Intersibfluorine 2003". Новосибирск, 2003. С. 159.
- Nazarov V.G. Structure and composition of the surface layer in polymers modified by elemental fluorine // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 95. № 4. P. 897.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

УДК 622.794.22

ДИНАМИКА ПРОЦЕССА ТЕПЛОМАССООБМЕНА ПРИ ИНЖЕКТИРОВАНИИ ДИСПЕРГИРОВАННОГО АДСОРБЕНТА В ПАРОГАЗОВЫЙ ПОТОК

© 2021 г. М. И. Шиляев^{а, *}, Е. М. Хромова^а

^аТомский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия *e-mail: shmi2005@mail.ru

> Поступила в редакцию 02.07.2020 г. После доработки 27.01.2021 г. Принята к публикации 27.01.2021 г.

Проведено физико-математическое моделирование процесса адсорбции газовых компонентов на адсорбент, инжектируемый в паровоздушный поток в цилиндрической трубе и трубе Вентури. Проведены расчетные оценки адсорбции CO_2 на алюмосиликат с масс-медианным размером частиц 50 мкм с использованием коэффициента фазового равновесия, найденного авторами в [1] методом сравнения расчетных и экспериментальных данных работы [2]. Проведен анализ процесса адсорбции в рассматриваемых условиях и сделаны практические выводы.

Ключевые слова: адсорбция, сухая газоочистка, диспергированный в газовый поток адсорбент, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0040357121030209

введение

В литературе, посвященной очистке промышленных и, в частности, дымовых газов от SO₂, CO₂, NO_x широко обсуждается вопрос об эффективности и экономичности применения адсорбентов как в сухом, так и в суспензионном виде на основе использования летучей золы (fly ash), являющейся продуктом сжигания угольного топлива, в комбинации с гашеной известью ($Ca(OH)_2$). В [3] представлена схема мокрой газоочистки дымовых газов скруббером в системе тепловой электростанции с помощью подачи в скруббер суспензированного адсорбента. Далее исследуются физико-химические свойства таких адсорбентов (их структура, размер частиц, химический состав и пр.), различные способы их применения. В [4] доказывается преимущество введения (инжектирования) сухого адсорбента в газовой поток как более экономичного в сравнении с мокрыми способами его использования в скрубберах. В этой работе проводятся исследования удельной поверхности и удельного объема адсорбента, устанавливается их линейная связь между собой, определяются в статических условиях в суспензионном состоянии адсорбента эффективности извлечения SO₂ из раствора в течение нескольких часов при различном весовом соотношении $Ca(OH)_2/fly$ ash. Так, например, при экспозиции 16 часов при весовом соотношении 70/30 достигнуто извлечение SO₂ 0.375 г на 1 г сорбента. Для этого сорбента удельная поверхность пор составила 42.4 м²/г сорбента. В работе [5] рассматривается проблема применения летучей золы в качестве сорбента для очистки загрязненных вод. Изучается извлечение Zn(II) на два сорбента из летучей золы flv ash (FAI) из водного раствора. Рассматриваются кинетические модели, термодинамика процесса, различные модели изотерм адсорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина) в аспекте применимости к изучаемым процессам. Показано, для исследуемых образцов сорбента по Zn(II) теплота сорбции изменяется от 0.86 до 3.35 кДж/моль, что представляет собой по сравнению с теплотой испарения-конденсации воды порядка 2500 кДж/кг незначительную величину, которой можно пренебречь в условиях парогазового потока.

В [2] обсуждается вопрос очистки дымовых газов тепловых электростанций, работающих на ископаемом топливе и вырабатывающих более 85% энергии для производственных и бытовых нужд населения планеты, от диоксида углерода CO₂, являющимся основным источником парниковых газов. Показано в результате анализа большого количества литературных данных, что использование различных адсорбентов на основе алюмосиликатов может быть весьма высокоэффективным по его извлечению из парогазового потока, выбрасываемого в атмосферу. Так, для

одного из образцов такого типа адсорбентов извлечение CO₂ в зависимости от температуры (80-0°С) достигается соответственно пределах 58.1-140.8 мг СО₂/г адсорбента. В работе приведены результаты экспериментального исследования различных образцов летучей золы на основе алюмосиликатов (fly ash based alumino-silicates) при продувке адсорбента, помещенного в трубку, 15% СО₂, сбалансированного азотом N2, при температурах от 30 до 75°С. Получена эффективность извлечения СО₂ от 10.8 до 34.82 мг СО₂/г адсорбента. При этом последняя величина получена при 3% водяных паров. Время продувки адсорбента в трубке составляла до 20 мин. Кроме этого, в этой работе сняты для различных образцов адсорбента изотермы N₂, одной из которых мы воспользуемся в настоящей работе.

В статье [6] рассматривается возможность извлечения CO_2 из высокотемпературных (400–750°С) газовых выбросов тепловых станций и промышленных предприятий с помощью сухих адсорбентов, вводимых в поток, что невозможно осуществить при мокрой газоочистке. При таких высоких температурах эффективность извлечения CO_2 достигнута порядка 12.5%. Рассмотрены вопросы регенерации сорбента. Развитие вопросов, затронутых в этой работе, в плоскости применения может быть перспективно осуществлено в направлении разработки технологий газоочистки при сжигании твердых бытовых отходов.

Работа [7] посвящена исследование извлечения NO_x дымовых газов на адсорбент из частиц летучей золы. Представлены функции распределения по размерам частиц золы. Показано, что извлечение NO_x на такой сорбент при продувке в трубке достигается более 20 мг на 1 г сорбента за время экспозиции порядка 4 мин.

В [8] экспериментально изучались в специальном реакторе тенденции извлечения SO₂, NO с водяным паром в смеси из дымовых газов на адсорбент, приготовленный из угольной летучей золы, оксида кальция и сульфата кальция, и влияние на эти тенденции их концентраций в смеси.

В [9, 10] формулируется идея сухой очистки дымовых газов от SO₂ с помощью прямого инжектирования диспергированного адсорбента в газовый поток и обсуждаются преимущества такого способа в сравнение с мокрыми методами. В [9] приводятся результаты экспериментального исследования извлечения SO₂ на адсорбент, представляющий собой смесь гашеной извести Ca(OH)₂ с летучей угольной золой в весовом соотношении 1/3. Опыты осуществлялись в специальном реакторе – адсорбере. Условия их проведения и приготовления адсорбента и имитатора дымовых газов приводятся в предшествующих работах авторов [11–15]. Дополнительные сведения, относящиеся к теме исследования, приводятся в работах [16–18].

В [9] построена математическая модель, состоящая из двух нестационарных дифференциальных балансовых уравнений для газовой и твердой фазы, экспериментально найдены соотношения для источниковых членов для условий проведения опытов, получено удовлетворительное согласование с экспериментальными данными. Проводится анализ влияния влажности потока и его температуры на эффективность извлечения SO₂ на данной адсорбент. Показано, что эффективность извлечения SO₂ обеспечивается достаточно высокой 90-80% за период времени реакции в адсорбере до 5-10 мин соответственно. Из экспериментальных и теоретических зависимостей видно, что с увеличением температуры и влажности процесс адсорбции ухудшается, в то время как из других экспериментальных работ наблюдается как совпадающая, так и противоположная тенденция [2]. Это обстоятельство указывает на необходимость более тщательного системного как экспериментального, так и теоретического изучения этого вопроса.

В [10] обсуждается циклическая технология извлечения CO_2 на адсорбент, приготовляемый на основе CaO. Сообщается, что даже при очень высоких температурах до 920°С извлечение CO_2 достигается равным 0.23 г (CO_2)/г (CaO) после 30 циклов прогонки газа через адсорбент.

Из анализа рассмотренных работ следует: 1) При определенных условиях взаимодействия кальцийсодержащих сухих адсорбентов с SO₂, СО₂ последние могут извлекаться из парогазовых потоков достаточно эффективно и обеспечивать очистку дымовых газов от этих компонентов до санитарных норм выбросов в атмосферу. 2) Однако заявленный способ введения диспергированного адсорбента непосредственно в очищаемой газовый поток с помощью инжектирования в динамике никаким образом не рассматривался и не изучался. Это не дает возможности оценить термодинамические и конструктивные параметры реализации такого способа с тем, чтобы иметь все необходимые обоснования для разработки технологии этого способа сухой адсорбционной газоочистки.

Настоящая работа посвящена рассмотрению этой проблемы с помощью математического моделирования процесса абсорбции газовых компонентов, извлекаемых на сухой диспергированный адсорбент, инжектируемый непосредственно в парогазовой поток.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ДОПУЩЕНИЯ

Сформулируем систему дифференциальных уравнений, описывающих тепломассообмен частиц адсорбента с парогазовым потоком в цилиндрической трубе или в диффузоре трубы Вентури (ТВ). Будем считать, что размер частиц δ_p в процессе их движения с потоком остается постоянным. При этом отвлечемся от полидисперсности

адсорбента и примем его монодисперсным с размерами частиц, равными масс-медианному размеру полидисперсного распределения. На входе в трубу или диффузор ТВ поток подаётся со следующим начальными параметрами: температурой парогазового потока – T_{00} , K; температурой частиц – *T*_{p0}, К; скоростью парогазового потока – U₀, м/с; расходной массовой концентрацией частиц – μ_0 , кг/кг; влагосодержанием – d_{w0} , кг (вод. пара)/кг (сух. части потока); газосодержанием целевого компонента (SO₂, CO₂) – d_{i0} , кг (SO₂, СО₂)/кг (сух. части потока). Запишем уравнения сохранения в общем виде в стационарной одномерной постановке, что является достаточно обоснованным для пневмотранспортных условий движения пылегазового потока в трубах [19].

Уравнение движения частицы адсорбента переменной массы за счёт поглощения ей целевого компонента в пренебрежении силы тяжести в сравнении с инерционными силами

$$V_p \frac{\mathrm{d}V_p}{\mathrm{d}x} = R_c - \frac{V_p^2}{m_p} \frac{\mathrm{d}m_p}{\mathrm{d}x},$$

$$V_p = V_{p0} \text{ при } x = 0,$$
(1)

где V_p — скорость движения частицы в направлении продольной (вдоль оси) координаты x; R_c — сила аэродинамического сопротивления частицы адсорбента, приходящаяся на единицу ее массы:

$$R_c = -\xi \frac{V_p - U}{\tau_p}, \quad \tau_p = \frac{\dot{\rho_p} \delta_p^2}{18\eta}, \quad (2)$$

где $\tilde{\xi}$ — относительный коэффициент аэродинамического сопротивления частицы адсорбента — $\tilde{\xi} = \xi/\xi_c$, $\xi_c = 24/\text{Re}_p$ — стоксовский коэффициент сопротивления частицы, примем

$$\xi = 1 + 0.197 \operatorname{Re}_{p}^{0.63} + 2.6 \times 10^{-4} \operatorname{Re}_{p}^{1.38},$$

$$\operatorname{Re}_{p} \le 10^{5},$$
(3)

Re_{*p*} – число Рейнольдса обтекания частицы:

$$\operatorname{Re}_{p} = \frac{|V_{p} - U|\delta_{p}\rho}{n},$$
(4)

р, η , U – плотность, динамическая вязкость, продольная скорость парогазового потока; $m_p = \frac{\pi \delta_p^3}{6} \dot{\rho_p} - \frac{\pi \delta_p^3}{6}$

текущая масса частицы, ρ'_p — текущая (с учетом сорбирования частицей целевого компонента и конденсации водяных паров) плотность частицы.

Плотность ρ парогазового потока является суммой парциальных плотностей его компонентов ρ_i – нереагирующего компонента, целевого и водяных паров:

$$\rho = \sum \rho_i. \tag{5}$$

Парциальные плотности ρ_i будем определять из уравнений состояний для идеальных газов:

$$\rho_i = \frac{P_i M_i}{RT},\tag{6}$$

где P_i и M_i – парциальные давления и молекулярные массы *i*-х компонентов; $R = 8.314 \times 10^3 \text{Дж}/(\text{кмоль K})$ – универсальная газовая постоянная, T – температура потока, K.

В соответствии с законом Дальтона

$$B = \sum P_i,\tag{7}$$

где *В* – барометрическое давление.

В свою очередь, изменение массы частицы адсорбента является суммой изменений ее массы за счет поглощения отдельных *i*-х компонентов, включая водяной пар:

$$\frac{\mathrm{d}m_p}{\mathrm{d}\tau} = \sum \frac{\mathrm{d}m_{pi}}{\mathrm{d}\tau} n_p. \tag{8}$$

Для каждого *i*-го компонента запишем уравнение неразрывности (сохранения массы) в полном виде:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}\left(\rho_i \vec{U}\right) = -\frac{\mathrm{d}m_{pi}}{\mathrm{d}\tau} n_p, \tag{9}$$

где τ – время, n_p – счетная концентрация частиц адсорбента в потоке при их движении.

В стационарной одномерной постановке уравнение (9) примет следующий вид:

$$\frac{\mathrm{d}(\rho_i U)}{\mathrm{d}x} = -V_p \frac{\mathrm{d}m_{pi}}{\mathrm{d}x} n_p,$$

$$= \rho_{i0}, \quad U = U_0 \quad \Pi \mathrm{pu} \quad x = 0;$$
(10)

$$n_p = \frac{M_p}{\frac{\pi \delta_p^3}{\epsilon} \rho'_m V_p S_x},$$
(11)

где $M_p = \mu_0 G_0 = \mu_0 \rho_0 S_0 U_0$ — массовый расход адсорбента, кг/с; G_0 — массовый расход парогазового потока на входе, кг/с; ρ_0 и S_0 — начальная плотность парогазового потока, кг/м³, и начальная площадь поперечного сечения канала (цилиндрической трубы, горловины TB); ρ'_m — плотность адсорбента с учетом пористости: $\rho'_m = \rho_m (1 - \varepsilon)$, ρ_m — истинная плотность адсорбента, ε — порозность адсорбента, S_x — площадь текущего сечения канала.

Для цилиндрического канала $S_x = S_0$, для диффузора ТВ

$$S_x = \frac{\pi D_x^2}{4}, \quad D_x = D_0 + 2x \text{tg} \frac{\alpha}{2},$$
 (12)

 ρ_i

- 2	
$P_{w,N_2}/P_{s,N_2}$	<i>g</i> , г(N ₂)/г(сорбента)
0.1	0.020
0.2	0.025
0.3	0.03
0.5	0.036
0.6	0.039
0.7	0.043
0.8	0.052
0.9	0.07

Таблица 1. Изотерма N₂ на FAS-AMP-30 [2]

где D_x — текущий диаметр диффузора TB, α — угол расширения диффузора ($\alpha = 6^{\circ} - 7^{\circ}$), D_0 – диметр горловины ТВ.

Скорость парогазового потока будем вычислять по скорости нейтрального компонента (например, сухого воздуха):

$$U = U_0 \frac{\rho_{g0}}{\rho_g} \left(\frac{D_0}{D_x}\right)^2, \qquad (13)$$

где ρ_{e0} — парциальная плотность нейтрального компонента на входе:

$$\rho_0 = \rho_{g0} + \sum \rho_{i0}. \tag{14}$$

Для нейтрального компонента уравнение неразрывности имеет вид в одномерной стационарной постановке:

$$\frac{\mathrm{d}(\rho_g U)}{\mathrm{d}x} = 0, \ \rho_g = \rho_{g0}, \ U = U_0$$
 при $x = 0.$ (15)

Уравнение массообмена частицы с *i*-м реагирующим компонентом запишем в виде

$$\frac{\mathrm{d}m_{pi}}{\mathrm{d}\tau} = -\beta_i \pi \delta_p^2 \left(\rho_{wi} - \rho_i \right), \tag{16}$$

или в стационарной одномерной постановке

$$V_{p} \frac{dm_{pi}}{dx} = -\beta_{i}\pi\delta_{p}^{2}(\rho_{wi} - \rho_{i}), \ m_{pi} = m_{p0},$$

$$V_{p} = V_{p0} \ \text{при } x = 0; \ m_{p0} = \frac{\pi\delta_{p0}^{3}}{6}\rho_{m}(1 - \epsilon), \quad (17)$$

$$\delta_{p} = \delta_{p0} = \text{const.}$$

В (17) β_i – коэффициент массоотдачи, м/с.

При этом парциальное давление у поверхности частицы ρ_{wi} определяется по температуре насыщения, равной температуре частицы Т_n:

$$\rho_{wi} = \frac{P_{wi}M_i}{RT_p},\tag{18}$$

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

где *P_{wi}* – парциальное давление у поверхности частицы, T_p – температура адсорбента. P_{wi} будем вычислять по экспериментальной изотерме Ленгмюра для адсорбата на конкретный адсорбент:

$$\frac{P_{wi}}{P_{vi}} = k \frac{bg_i}{1 + bg_i},\tag{19}$$

где k и b – константы, определяются по опытным данным аппроксимацией изотермы вида (19); g, – концентрация адсорбата в адсорбенте (опытные данные), кг/кг. В последующем для азота N₂ примем $P_{si} = 770$ мм рт. ст. = 104720 Па.

Для изучения структуры частиц адсорбента – удельной поверхности пор, их удельного объёма, приходящихся на 1 г адсорбента – определяют изотерму адсорбции N₂ как нейтрального (нереагирующего) компонента. Такие изотермы в выше цитируемых работах для ряда адсорбентов приведены. Непосредственно для SO₂ и CO₂ таких изотерм при изучении адсорбции этих компонентов в этих работах не представлено. Поэтому в дальнейшем будем исходить из линейной закономерности поведения изотермы адсорбции N₂ на конкретный адсорбент при невысоких концентрациях адсорбата, поименованный как FAS-AMP-30 летучая зола на основе алюмосиликатов (fly ash based alumino-silicates) со следующим процентным элементным содержанием: S₁O₂ - 62.27; $Al_2O_3 - 30.96$; $Fe_2O_3 - 1.25$; $T_1O_2 - 1.67$; CaO - 3.02; Na₂O - 0.12; K₂O - 0.41; LOI - 0.29. Эту изотерму представим в виде табличных данных (табл. 1 [2]).

Используя изотерму для N₂ оценим работоспособность модели и сделаем оценочные расчеты адсорбции СО2 на FAS-AMP-30 с использованием коэффициентов фазового равновесия, установленных в [1].

Для паров воды на границе раздела фаз будем использовать известную аппроксимацию [20]:

$$P_{w} = P_{\kappa p} \exp\left[A_{1} \ln\left(\frac{T_{p}}{T_{\kappa p}}\right) + A_{2}f_{2}\right], \qquad (20)$$

где

$$f_{1} = \left(\frac{T_{p}}{T_{kp}} - 1\right) \left[\frac{\left(\frac{T_{p}}{T_{kp}} + 1\right)^{2}}{5} + 0.5\right],$$

$$f_{2} = \frac{4\left(\frac{T_{p}}{T_{kp}} - 1\right)}{\frac{T_{p}}{T_{kp}}} + f_{1} - 5.3 \ln\left(\frac{T_{p}}{T_{kp}}\right),$$

$$= 374 \ 1^{\circ}C - P = 22120 \times 10^{5} \ \Pi c$$

$$t_{\rm kp} = 374.1^{\circ}\text{C}, \ P_{\rm kp} = 221.29 \times 10^{3} \ \Pi a_{\rm s}$$

 $A_{\rm i} = 7.5480, \ A_{\rm 2} = 2.7870.$

том 55 № 4 2021 Порозность частиц определим через экспериментальные данные для конкретного адсорбента:

$$\varepsilon = \frac{10^{-3} \upsilon_{\rm l} \rho_m}{1 + 10^{-3} \upsilon_{\rm l} \rho_m},\tag{21}$$

где v_1 — удельный объем пор в частицах адсорбента, см³/г.

B (2)

$$\rho'_p = \frac{6m_p}{\pi\delta_p^3},\tag{22}$$

где *m_p* – вычисляется из уравнений массообмена при условии (8).

В (16) β_i будем рассчитывать по тем же формулам для сферических частиц, полагая что процесс массообмена между частицей адсорбента и потоком в основном лимитируется эмпирической изотермой Ленгмюра при определении P_{wi} :

$$\beta_i = \mathrm{Nu}_i \frac{D_i}{\delta_p}, \ \mathrm{Nu}_i = 2 \left(1 + 0.276 \,\mathrm{Re}_p^{0.5} \,\mathrm{Sc}_i^{0.33} \right) K_c, \ (23)$$

$$K_c = \frac{P_{wi} + P_i}{2B}, \quad \mathrm{Sc}_i = \frac{\eta}{\rho D_i}, \tag{24}$$

где коэффициент диффузии определяется по формуле

$$D_{i} = D_{i0} \frac{B}{B_{0}} \left(\frac{T}{T_{0}}\right)^{1.75}, B_{0} = 0.1 \text{ M}\Pi\text{a}, \qquad (25)$$
$$T_{0} = 273 \text{ K } [21].$$

В (23) К_с – поправка на стефановский поток.

Для азота (N₂) $D_{i0} = 13.2 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; для паров воды (H₂O) $D_{i0} = 22.0 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ при диффузии этих компонентов в воздухе.

Уравнение теплообмена парогазового потока с частицами адсорбента (для определения температуры парогазового потока) запишем в виде

$$\rho U \frac{d[c(T-T_0)]}{dx} = \alpha_p \pi \delta_p^2 (T_p - T) n_p, \qquad (26)$$

где теплоемкость парогазового потока будем вычислять из соотношения

$$c = \frac{\sum c_i \rho_i}{\rho},\tag{27}$$

c_i — теплоемкость *i*-х газовых компонентов, кДж/(кг К).

Коэффициент теплоотдачи будем аналогично рассчитывать как и для сферических частиц по формуле Дрейка:

$$Nu_{p} = \frac{\alpha_{p}\delta_{p}}{\lambda} =$$

$$= 2 + 0.459 \operatorname{Re}_{p}^{0.55} \operatorname{Pr}^{0.33}, \quad \operatorname{Pr} = \frac{\eta c}{\lambda},$$
(28)

где λ — коэффициент теплопроводности парогазового потока, BT/(м K).

Приближенно для мелких частиц адсорбента можно принять

$$Nu_i = Nu_p = 2, (29)$$

а также $Sc_i = Pr \approx 1$. Коэффициенты η и λ будем вычислять как для воздуха.

Для определения температуры частиц адсорбента запишем уравнение их теплообмена с парогазовым потоком:

$$V_{p} \frac{\mathrm{d}(c_{m}m_{p}T_{p})}{\mathrm{d}x} = -\alpha_{p}\pi\delta_{p}^{2}(T_{p}-T) + \sum_{p} r_{i} \frac{\mathrm{d}m_{pi}}{\mathrm{d}x}V_{p}, \quad (30)$$
$$T_{p} = T_{p0} \quad \text{при} \quad x = 0,$$

где c_m — удельная теплоемкость частицы адсорбента с поглощенными его газовыми компонентами и парами воды, кДж/(кг K), r_i — удельные теплоты фазовых переходов — испарения—конденсации воды, адсорбции—десорбции газовых компонентов, кДж/кг. Для паров воды примем r_i = = 2500 кДж/кг, для адсорбента (без химических реакций) эта величина в сравнении с r_i для водяных паров имеет несравнимо малое значение (в большинстве случаев этой величиной пренебрегают).

Для алюмосиликата FAS-AMP-30 по справочным данным для расчетов примем $\rho_m = 3000 \text{ кг/м}^3$, $c_m = 785 \text{Дж/(кг K)}$. Для азота $N_2 c_i = 1.0 \text{ кДж/(кг K)}$ (как для воздуха).

Эффективность извлечения целевого газового компонента будем вычислять по формуле

$$\eta_i = 1 - \frac{(\rho_i U S_x)_i}{\rho_{i0} U_0 S_0},$$
(31)

где *l* — длина цилиндрической трубы или диффузора ТВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты будем проводить в условиях снятия изотермы N₂ на адсорбент FAS-AMP-30: $T_{p0} = 293$ K, $T_{00} = 328$ K, $\delta_p = 50$ мкм, $\rho_{i0}(N_2) = 0.15$ кг (N₂)/кг сух. возд., $\rho_{i0}(H_2O) = 0.03$ кг (H₂O)/кг сух. возд. Молекулярные массы компонентов: $M_{\text{возд.}} = 29$ кг/кмоль, $M_{\text{H}_2O} = 18$ кг/кмоль, $M_{\text{N}_2} = 28$ кг/кмоль, $\upsilon_1 = 0.2070041$ см³/г, $S_{yg} = 91.3743$ м²/г [2], для этих



Рис. 1. Результаты расчета адсорбции N_2 на адсорбент FAS-AMP-30 в круглой трубе (параметры расчета в тексте статьи), $\eta_{N_2} = 3.16\%$.

условий примем $\varepsilon = 0.383$ (почти как для плотной упаковки шаров).

При аппроксимации изотермы N_2 на адсорбент FAS-AMP-30, как покажут последующие расчеты, концентрация адсорбируемого N_2 в адсорбенте составляет менее 0.01 кг (N_2)/кг адс. Это обстоятельство позволяет изотерму (19) в области малых концентраций аппроксимировать линейной зависимостью в виде закона Генри:

$$P_{w,N_2} = P_{S,N_2} k g_{N_2}, (32)$$

где $k \approx 13.53$ в соответствие с табл. 1 довольно в широком диапазоне концентраций g_{wg} до 0.1 [1].

Расчеты проводились методом Рунге–Кутты с точностью 10⁻⁶.

На рис. 1 представлены результаты расчета параметров частиц адсорбента и парогазового потока вдоль цилиндрической трубы длиной l = 1 м, диаметром D = 0.04 м при $\mu_0 = 0.5$ кг/кг парогазового потока при выше приведенных параметрах и $U_0 = 20$ м/с, $V_{p0} = 4$ м/с. Эффективность извлечения N₂ оказалась равной $\eta_{N_2} = 3.16\%$.

Аналогичный расчет проведен для адсорбции N_2 на капли диспергированной воды тех же раз-

меров в соответственных первому расчету условиях на основе данных по коэффициентам фазового равновесия N_2 на воду [21] с использованием модели авторов [22]. Получена эффективность $\eta = 6.4 \times 10^{-4}$ %, ничтожно малая величина, как и должно быть, иначе бы весь азот вымыло дождями из воздуха атмосферы.

Если сопоставить коэффициент фазового равновесия Генри для N_2 и H_2O с соответствующим коэффициентом для N_2 и FAS-AMP-30, то первый будет в 10⁴ раз большим второго.

На рис. 2 приведены результаты расчета параметров частиц адсорбента и парогазового потока вдоль диффузора ТВ длиной l = 0.4 м, диаметром горловины $D_0 = 0.02$ м, углом расширения $\alpha = 6^{\circ}$ при $\mu_0 = 2$ кг адс./кг парогазового потока, скорости в горловине ТВ $U_0 = 60$ м/с, $\delta = 50$ мкм, $V_{p0} =$ = 4 м/с, $T_{p0} = 293$ К, $T_{00} = 328$ К, $d_{w0} = 0.03$, $d_{w2} = 0.15$. На длине l = 0.4 м достигнута эффективность $\eta =$ = 12.2%. Как видно из рисунка, процесс адсорбции N₂ далеко не завершается на заданной длине диффузора l = 0.4 м.

На рис. 3 приведены результаты расчета адсорбции CO₂ в круглой трубе диаметром 0.04 м



Рис. 2. Результаты расчета адсорбции N_2 на адсорбент FAS-AMP-30 в трубе Вентури (параметры расчета в тексте статьи), $\eta = 12.2\%$.

при параметрах: $\mu_0 = 2 \text{ кг (адс.)/кг (парогазового}$ потока); $\delta_p = 50$ мкм; $V_{p0} = 4$ м/с; $U_0 = 20$ м/с; $T_{00} = 328$ K (55°C); $T_{p0} = 293$ K (20°C). Коэффициенты фазовых равновесий для СО₂ на данный адсорбент в зависимости от температуры были установлены в работе [1] и использованы в настоящем расчете. Так, коэффициент Генри (отнесенный к массовой концентрации) $m_{pc,CO_2} = 0.5 \times 10^6$ Па для температуры парогазовой смеси 55°С. Парциальные плотности компонентов парогазовой смеси задавались следующими (так же как и в работе [1]): $\rho_{CO_{2,0}} = 0.2445$ kg/m³, $\rho_{H_{2}O,0} = 0.02$ kg/m³, $\rho_{N_{2,0}} = 0.82$ kg/m³. Tak yto prothouts cmech ha byoде была равной $\rho_0 = 1.0845 \text{ кг/м}^3$. Из рис. 3 видно, что полное насыщение адсорбента при данных условиях достигается на длине трубы 2 м и соответствует концентрации 0.03 г (СО₂)/г (адс.). При этом эффективность извлечения СО₂ из потока парогазовой смеси обеспечивается предельной и равной $\eta_{CO_2} = 25\%$. При l = 0.4 м $\eta_{CO_2} = 20.6\%$, при l = 0.8 м $\eta_{CO_2} = 23.8\%$, при l = 1.5 м $\eta_{CO_2} = 24.9\%$.

Аналогичные расчеты при тех же параметрах проведены для модельной трубы Вентури (ТВ) с диаметром горловины $d_{\rm r} = 0.02$ м и углом расширения диффузора $\alpha = 6^\circ$, результаты представлены на рис. 4. Начальная скорость парогазового потока в горловине ТВ задавалась равной $U_0 = 60$ м/с, начальная скорость частицы адсорбента $V_{p0} = 4$ м/с. Как видно из рис. 4, полное насыщение адсорбента компонентом СО₂ достигается на длине 0.8 м и соответствует той же предельной концентрации СО2 в адсорбенте 0.03 кг (СО2)/кг (адс.) при эффективности извлечения СО2 из парогазовой смеси равной 27%. На длине диффузора l = 0.4 м $\eta_{CO_2} = 23\%$. Из результатов расчета следует, что полное завершение процесса адсорбции в ТВ при данных условиях происходит на длине $x/d_r = 40$ и



Рис. 3. Результаты расчета адсорбции CO₂ в круглой трубе: (а) – скорость частиц адсорбента; (б) – температура частиц адсорбента; (в) – температура парогазового потока; (г) – концентрация CO₂ в адсорбенте.

значительно превышает рекомендуемую в [21] $x/d_r = 10-15$.

Следует отметить, что в круглой трубе эффективность η_{CO_2} получена равной 25% при концентрации адсорбента на входе $\mu_0 = 2$, при меньших μ₀ эффективность будет пропорционально меньшей. Величина $\mu_0 = 2$ практически соответствует условиям взвешенного трубопроводного пневмотранспорта, требующим скоростей движения в трубе не менее 20 м/с с тем, чтобы не происходило завала адсорбента и его выпадения на дно трубопровода при горизонтальном его расположении. Процесс адсорбции можно осуществлять во взвешенном кипящем слое адсорбента более эффективно. Для расчета такого процесса надо в уравнение (1) добавить правую часть силу тяжести и учесть специфические закономерности динамики такого слоя, такие как эффекты влияния высокой концентрации частиц адсорбента на гидравлическое сопротивление и тепломассообмен в потоке. Это должно представлять собой предмет самостоятельного исследования.

Расчёты, проведенные при $Nu_i = Nu_p = 2$ во всех случаях дали практически те же результаты, что и с использованием формул (23) и (28).

Проведены расчеты адсорбирования N₂ в ТВ по параметрам рис. 2 при $T_{00} = 373$ К (100°С) и тех же остальных параметрах и том же коэффициенте фазового равновесия. Получена эффективность чуть меньшая — $\eta = 11.7\%$. Однако здесь не учтена за неимением экспериментальной информации зависимость коэффициента фазового равновесия от температуры, что должно быть предметом специальных исследований. Расчеты при повышенном влагосодержании $\rho_{id}(H_2O) = 0.13 \text{ кг/м}^3$ вместо 0.03 и всех остальных тех же параметрах рис. 2 дали эффективность извлечения N₂ на адсорбент $\eta = 15.1\%$. Обе тенденции противоположны экспериментальным данным [9]. Однако из работы [2] следует, что присутствие водяного пара в потоке повышает эффективность адсорбирования.



Рис. 4. Результаты расчета адсорбции СО₂ в трубе Вентури (обозначения параметров те же, что и на рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулирована физико-математическая модель процесса адсорбции газовых компонентов на сухой диспергированный адсорбент, инжектируемый непосредственно в очищаемой парогазовой поток. Результаты расчетов показали, что на алюмосиликатный адсорбент на основе летучей золы в смеси с гашеной известью может быть достигнута эффективность очистки дымовых газов от СО2 при его введении в поток в диспергированном состоянии до 30% при размере частиц адсорбента менее 50 мкм на пути движения такого потока в круглой трубе до 2 м. В трубе Вентури эффективность может быть достигнута более высокой и на меньших длинах диффузора. Математическая модель позволяет рассчитать оптимальные параметры процесса адсорбции как в круглой трубе, так и в ТВ и их габариты при максимально возможной эффективности извлечения целевого компонента из потока.

Определение коэффициентов фазового равновесия для конкретных пар адсорбент—адсорбат в зависимости от температуры может быть осуществлен экспериментально с использованием предложенной модели в рамках решения обратной задачи [23].

ОБОЗНАЧЕНИЯ

В	барометрическое давление, Па
c _i	теплоемкость <i>i</i> -х газовых компонентов, кДж/(кг К)
c _{<i>m</i>}	удельная теплоемкость частицы адсорбента с поглощенными его газовыми компонентами и парами воды, кДж/(кг К)
D_0	диаметр горловины ТВ, м
D_x	текущий диаметр диффузора ТВ, м
d_{i0}	газосодержание целевого компонента (SO ₂ , CO ₂), кг (SO ₂ , CO ₂)/кг (сух. части потока)

d_{w0}	влагосодержание, кг (вод. пара)/кг (сух. части потока)
G_0	массовый расход парогазового потока на входе, кг/с
g_i	концентрация адсорбата в адсорбенте, кг/кг
l	длина цилиндрической трубы или диффу- зора ТВ
M_i	молекулярные массы <i>i</i> -х компонентов, кг/кмоль
M_p	массовый расход адсорбента, кг/с
m_p	текущая масса частицы, кг
m_{pc,CO_2}	коэффициент фазового равновесия Генри CO ₂ , отнесенный к массовой концентрации в адсорбенте, Па
<i>n</i> _p	счетная концентрация частиц адсорбента в потоке при их движении
P_i	парциальные давления <i>i</i> -х компонентов, Па
P_{wi}	парциальное давление у поверхности частицы, Па
R_c	сила аэродинамического сопротивления частицы адсорбента, приходящаяся на еди-
	ницу ее массы, M/c^2
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль K)
<i>r_i</i>	удельные теплоты фазовых переходов — испарения—конденсации воды, адсорбции— десорбции газовых компонентов, кДж/кг
S_0	начальная площадь поперечного сечения канала (цилиндрической трубы, горловины TB), м ²
S_x	площадь текущего сечения канала, м ²
Т	текущая температура потока, К
T_{00}	начальная температура парогазового потока, К
T_p	текущая температура адсорбента, К
T_{p0}	начальная температура частиц, К
U	текущая продольная скорость парогазового потока, м/с
U_0	начальная скорость парогазового потока, м/с
V_p	скорость движения частицы в направлении продольной координаты, м/с
V_{p0}	начальная скорость частицы, м/с
α	угол расширения диффузора, град
β_i	коэффициент массоотдачи, м/с
δ_p	размер частиц, м
8	порозность адсорбента
η	динамическая вязкость парогазового

потока, Па с

λ	коэффициент теплопроводности парогазо- вого потока, Вт/(м К)
μ_0	расходная массовая концентрация частиц, кг/кг
ρ'_m	плотность адсорбента с учетом пористости, кг/м ³
ρ' _p	текущая (с учетом сорбирования частицей целевого компонента и конденсации водя- ных паров) плотность частицы. кг/м ³
0	$\frac{1}{1000} = \frac{1}{1000} = 1$
٢	
$ ho_0$	начальная плотность парогазового потока, кг/м ³
$ ho_{g0}$	парциальная плотность нейтрального ком- понента на входе, кг/м ³
ρ_m	истинная плотность адсорбента, кг/м ³
ρ_{wi}	парциальное давление <i>i</i> -го компонента у поверхности частицы, кг/м ³
ĩ	относительный коэффициент аэродинами- ческого сопротивления частицы адсорбента
τ	время, с
υ_1	удельный объем пор в частицах адсорбента, см ³ /г
Re _n	число Рейнольдса обтекания частицы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шиляев М.И., Хромова Е.М. Моделирование процесса адсорбции СО₂ из дымовых газов ТЭС в насадочной колонне // Материалы XVIII Международной научной конференции "Качество внутреннего воздуха и окружающей среды". М., 2020. С. 13.
- Kumar V., Labhsetwar N., Meshram S., Rayalu S. Functionalized fly ash based alumino-silicates for capture of carbon dioxide // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 4854.
- Rashidi N.A., Yusup S. An overview on the potential of coal-based bottom ash as low-cost adsorbents // ACS Sustainable Chem. Eng. 2016. https://doi.org/10.1021/acsuschemeng.5b01437
- Lin R.-B., Shih S.-M., Liu C.-F. Structural properties and reactivities of Ca(OH)₂/Fly Ash Sorbents for flue gas desulfurization // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 1350.
- Adamczuk A., Kolodynska D. Utilization of fly ashes from the coal burding processes to produce effective low-cost sorbents // Energy Fuels. 2017. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02921
- Sanna A., Maroto-Valer M. CO₂ capture at high temperature using fly ash-derived sodium silicates // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b047-80
- Lu G.-Q., Do D.D. Adsorption properties of fly ash for NO_x removal from flue gases // Fuel Process. Technol. 1991. V. 27. P. 95.
- 8. *Tsuchial H., Ishizuka T., Nakamura H., Veno T., Hattori H.* Removal of sulfur dioxide from flue gas by the absor-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

bent prepared from coal ash: effects of nitrogen oxide and water vapor // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 851.

- Garea A., Viguri J.R., Irabien J.A. Desulfurization rate at low temperatures using calcium hydroxide and fly ash // Coal Sci. Technol. 1995. V. 24. P. 1863.
- Feng Y., Jiang J., Li K., Tian S., Liu Z., Shi J., Chen X., Fei Z., Lu Y. Cyclic performance of waste-derived SiO₂ stabilized, CaO-based sorbents for fast CO₂ capture // ACS Sustainable Chem. Eng. 2016. https://doi.org/10.1021/acsuschemeng.6b01903
- Garea A, Renedo M.J., Fernandez J., Ortiz M.I., Viguri J.R., Irabien J.A. Desulfurization yield of calcium hydroxide/fly-ash mixtures. Thermogravimetric determination // Thermochim. Acta. 1996. V. 286. № 1. P. 173.
- Irabien A., Cortabitarte F., Viguri J., Ortiz L. Kinetic model for desulfurization at low temperatures using calcium hydroxide // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45. P. 3427.
- 13. Ortiz A., Garea A., Irabien F. Cortabitarte. Flue gas desulfurization at low temperatures. Characterization of the structural changes in the solid sorbent // Powder Technol. 1993. V. 75. № 2. P. 167.
- Irabien A., Cortabitarte F., Ortiz M.I. Kinetics of flue gas desulfurization at low temperatures: nonideal surface adsorption model // Chem. Eng. Sci. 1992. V. 47. № 7. P. 1533.
- Muzio L.J., Offien G.R. Assessment of Dry Sorbent Emission Control Technologies Part I. Fundamental Processes // J. Air Pollut. Control Assoc. 1987. V. 37. № 5. P. 642.

- Klingspor J., Karlsson H., Bjerle I. A kinetic study of the dry SO₂-limestone reaction at low temperature // Chemical Engineering Communications. 1983. V. 22. № 1-2. P. 81.
- 17. *Peterson J.R., Rochelle G.T.* Aqueous reaction of fly ash and calcium hydroxide to produce calcium silicate absorbent for flue gas desulfurization // Environ. Sci. Technol. 1988. V. 22. № 11. P. 1299.
- Jorgensen C., Chang J.C.S., Brna T.G. Evaluation of sorbents and additives for dry SO₂ removal // Environ. Prog. 1987. V. 6. № 2. P. 26.
- Шваб В.А. Течение сжимаемой пылегазовой среды в трубах при некоторых тепловых и структурных режимах // Инж.-физ. журн. 1968. Т. 16. № 5. С. 826.
- Богословский В.Н., Поз М.Я. Теплофизика аппаратов утилизации тепла систем отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха. М.: Стройиздат, 1983.
- 21. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976.
- 22. Shilyaev M.I., Khromova E.M. Modeling of heat and mass transfer and absorption-condensation dust and gas cleaning in jet scrubbers // Mass Transfer – Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling. 2013. P. 163.
- Шиляев М.И., Хромова Е.М., Богомолов А.Р., Широкова С.Н. Адаптация модели абсорбционной очистки газов в форсуночных скрубберах на хемосорбционные процессы // Изв. высш. учебн. завед. Строит. 2015. № 3. С. 52.

УДК 532.546:536.421

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИНЖЕКЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ГАЗОГИДРАТНЫЙ ПЛАСТ

© 2021 г. М. К. Хасанов^{а, *}, М. В. Столповский^b

^аСтерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак, Россия ^bУфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

> *e-mail: hasanovmk@mail.ru Поступила в редакцию 19.10.2020 г. После доработки 08.02.2021 г. Принята к публикации 08.02.2021 г.

Представлена математическая модель инжекции "теплого" углекислого газа в пористый пласт, изначально насыщенный метаном и его гидратом с отрицательной (ниже температуры плавления льда) температурой. Рассматривается схема с формированием в пласте трех областей: ближней, содержащей углекислый газ и его газогидрат, промежуточной области, содержащей метан и лед и дальней, насышенной метаном и его гидратом. На основе представленной системы уравнений. включающей в себя уравнения неразрывности, притока тепла и закон Дарси, исследовано влияние исходного давления и проницаемости пласта на режимы образования гидрата углекислого газа. На основе полученных автомодельных решений установлено, что образование гидрата CO_2 в зависимости от исходного давления системы или проницаемости пласта может происходить в качественно различных режимах. Режим, соответствующий разложению гидрата CH₄ на лед и метан и образованию гидрата СО₂ изо льда и углекислого газа, характерен для низких значений исходного давления. Для низких значений проницаемости пласта образование гидрата CO₂ происходит в режиме с формированием дополнительной (четвертой) области насыщенной метаном и водой из воды и углекислого газа. Кроме того, возможен режим, когда гидрат метана разлагается на воду и газ и образование гидрата углекислого газа происходит из СО₂ и воды с формированием трех областей. Для высоких значений проницаемости и начального давления пласта образование гидрата углекислого газа происходит в режиме замещения, что соответствует непосредственному переходу гидрата метана в гидрат диоксида углерода.

Ключевые слова: газовый гидрат, метан, углекислый газ, фазовый переход, проницаемость, начальное давление

DOI: 10.31857/S0040357121030088

введение

В настоящее время уменьшение выбросов углекислого газа в атмосферу в рамках противодействия глобальному потеплению является одной из приоритетных задач экологии. Одним из методов решения данной проблемы рассматриваются так называемые технологии улавливания и захоронения углекислого газа в подземных резервуарах [1-3], например, в природных скоплениях газогидратов. При этом наряду с секвестрацией углекислого газа его закачка в такие газогидратные месторождения позволяет добывать из них природный газ. Такая возможность обусловлена тем, что гидрат углекислого газа термодинамически более стабилен, чем гидрат метана [4].

Некоторые особенности образования газогидратов углекислого газа экспериментально исследованы, например, в работах [5–7]. Исследования, посвященные подземному захоронению углекислого газа в газогидратном состоянии, рассмотрены, в частности, в работах [8-15]. В них представлены результаты экспериментального исследования процессов образования газогидрата углекислого газа в поровом пространстве пород при положительных и отрицательных температурах. Также в некоторых из этих работ с использованием, в основном, геотермических данных построены серии карт, характеризующих параметры криолитозоны и сопровождающих ее зон стабильности гидратов углекислого газа. Также показано, что захоронение углекислого газа в газогидратном состоянии в мерзлотных разрезах возможно, причем закачку газа целесообразно производить в коллекторы, расположенные глубже соответствующей зоны стабильности. В этом случае экраном для углекислого газа будут служить глинистые слои, зона стабильности гидратов углекислого газа, и, наконец, слой мерзлых



Рис. 1. Схема расположения зон в пласте.

пород. Следует отметить, что в этих и других аналогичных экспериментальных работах исследования проводились в образцах малых размеров. где основным механизмом, лимитирующим скорость образования газогидрата СО2, является кинетика процесса. Поэтому в этих исследованиях процесс восстановления метана из газогидрата вследствие малых размеров образцов лимитируется кинетикой процесса замещения. Однако в случае реальных протяженных природных пластов интенсивность восстановления метана в большей мере определяется тепломассопереносом в пористом пласте, а не кинетикой процесса замещения. Это обстоятельство не позволяет сопоставить результаты математического моделирования процессов замещения газогидратов в протяженных природных пластах с имеющимися на сегодняшний день экспериментальными данными. Поэтому на данный момент обоснованность результатов математического моделирования указанных процессов следует, прежде всего, из корректности физической и математической постановок задач, а также применения общепринятых методов и фундаментальных уравнений механики многофазных сред.

Результаты математического моделирования подземного захоронения углекислого газа в газогидратном состоянии, представлены, в частности, в работах [16, 17]. В них получены приближенные аналитические решения линеаризованных уравнений пьезопроводности и температуропроводности, для упрощенной постановки задачи о закачке углекислого газа в пористый пласт, частично насыщенный водой, сопровождающейся фронтальным образованием газогидрата углекислого газа. Результаты численного исследования процессов тепломассопереноса, возникающих при подземном захоронении углекислого газа в газогидратном состоянии при положительных (выше температуры плавления льда) температурах, представлены в работах [18, 19].

В настоящей работе теоретически исследуется процесс инжекции углекислого газа в пористый пласт, изначально насыщенный метаном и его гидратом при отрицательной (ниже температуры плавления льда) температуре. Новизна представленной работы заключается в исследовании особенностей протекания процесса разложения га-

зогидрата СН₄ на лед и газ и последующего образования газогидрата СО2 из углекислого газа и льда. В этом случае математическая модель должна учитывать, что в пласте образуются две границы фазовых переходов, в которых участвует лед. Эти границы фазовых переходов разделяют пласт на три характерные области, а промежуточная область содержит метан и лед. Следует отметить, что такая постановка задачи, в отличие от работ [18, 19] позволяет распространить результаты исследования на случай разработки газогидратных месторождений, расположенных в районах распространения многолетней мерзлоты. При этом представленная в работе модель позволяет исследовать возможность плавления льда вследствие закачки "теплого" диоксида углерода и выделения скрытой теплоты образования газогидрата углекислого газа.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим полубесконечный пористый пласт (занимающий полупространство x > 0), насыщенный в начальный момент времени метаном и его гидратом с исходной гидратонасыщенностью v. Через границу x = 0 (левую границу пласта) начинает закачиваться углекислый газ. Начальные давление p_0 и температура T_0 пласта соответствуют условиям стабильного существования газогидрата метана, а исходная температура системы лежит ниже температуры плавления льда. Давление p_e и температура Т_е инжектируемого углекислого газа соответствует условиям существования гидрата CO_2 ; при этом температура T_e лежит выше температуры плавления льда и выше равновесной температуры разложения газогидрата метана, соответствующей начальному давлению пласта.

При инжекции углекислого газа в пласте образуются три характерные области и две подвижные границы фазовых переходов, разделяющие эти области (рис. 1).

Уравнение сохранения массы с учетом принятых допущений, можно представить в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_i \phi S_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_i \phi S_i \upsilon_i) = -\phi G_i \rho_{\rm hi} \frac{\partial S_{\rm hi}}{\partial t}.$$
 (1)

Здесь ϕ – пористость; *t* – время; ρ_i , υ_i , S_i , – соответственно истинная плотность, скорость, насыщенность пор *i*-й фазы; $\rho_{\rm hi}$ и $S_{\rm hi}$ – соответственно плотность и насыщенность пор гидратом. Здесь и далее нижние индексы *i* = с, тотносятся соответственно к параметрам углекислого газа и метана. Газогидраты диоксида углерода и метана являются двухкомпонентными системами с массовыми концентрациями углекислого газа и метана соответственно G_c и G_m .

Закон сохранения энергии для каждой из областей представим в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho CT) + \rho_i C_i \phi S_i \upsilon_i \frac{\partial T}{\partial x} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \phi \rho_{\rm hi} L_{\rm hi} \frac{\partial S_{\rm hi}}{\partial t},$$
(2)

где T – температура; C_i и $L_{\rm hi}$ – соответственно удельная массовая теплоемкость и удельная теплота образования газогидратов углекислого газа (i = c) и метана (i = m); ρC и λ – удельная объемная теплоемкость и коэффициент теплопроводности системы. Так как основной вклад в значения ρC и λ вносят соответствующие параметры скелета пористой среды, то будем считать их постоянными величинами.

В качестве закона фильтрации примем закон Дарси:

$$\phi S_i \upsilon_i = -\frac{k_i}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x},\tag{3}$$

где k_i и μ_i – соответственно проницаемость и динамическая вязкость углекислого газа (i = c) и метана (i = m).

Зависимость коэффициента фазовой проницаемости для газа k_i от газонасыщенности S_i и абсолютной проницаемости k_0 представим в виде [21]

$$k_i = k_0 S_i^3$$
 (*i* = c, m).

Уравнение состояния для газовой фазы представим в виде

$$\rho_i = p/R_{\rm gi}T,$$

где R_{gi} — газовая постоянная.

Условия баланса массы углекислого газа и метана на границе образование газогидрата CO₂ из углекислого газа и льда, разделяющей между собой первую (ближнюю) и вторую (промежуточную) области имеют следующий вид:

$$\begin{split} \phi \rho_{\rm c} S_{\rm c} \left(\upsilon_{\rm c} - x_{\rm (n)}^{\bullet} \right) &= \phi \rho_{\rm hc} S_{\rm hc} G_{\rm c} x_{\rm (n)}^{\bullet}, \\ \phi \rho_{\rm m} S_{\rm m} \left(\upsilon_{\rm m} - x_{\rm (n)}^{\bullet} \right) &= 0, \end{split}$$

где $x_{(n)}$ — скорость движения ближней границы фазовых переходов. Здесь и далее нижний индекс n относится к параметрам на границе между первой и второй областями. Применив к данной системе закон Дарси (3), условия баланса массы и тепла на границе между первой и второй областями можно представить следующим образом:

$$-\frac{k_{\rm c}}{\mu_{\rm c}}\frac{\partial p_{\rm (l)}}{\partial x} = \phi \left(\frac{\rho_{\rm hc}}{\rho_{\rm c}}S_{\rm hc}G_{\rm c} + S_{\rm c}\right) \mathbf{x}_{\rm (n)},$$
$$-\frac{k_{\rm m(2)}}{\mu_{\rm m}}\frac{\partial p_{\rm (2)}}{\partial x} = \phi S_{\rm m(2)} \mathbf{x}_{\rm (n)},$$
(4)

$$\begin{split} \phi S_{\rm hc} \rho_{\rm hc} (1 - G_{\rm c}) \, x_{\rm (n)} &= \phi S_{\rm ice(2)} \rho_{\rm ice} \, x_{\rm (n)}, \\ \lambda \frac{\partial T_{\rm (1)}}{\partial x} - \lambda \frac{\partial T_{\rm (2)}}{\partial x} &= \phi \rho_{\rm hc} L_{\rm hc} S_{\rm hc} \, x_{\rm (n)}^{\bullet}. \end{split}$$

Здесь $p_{(j)}$ и $T_{(j)}$ – давление и температура в первой (j = 1) и второй (j = 2) областях, ρ_{ice} и S_{ice} – плотность и насыщенность льда. Температура и давление на этой границе полагаются непрерывными.

Аналогично условия баланса массы и энергии на границе между второй и третьей (дальней) областями, на которой происходит разложение гидрата метана на газ и лед имеют вид

$$\frac{k_{m(2)}}{\mu_{m}} \frac{\partial p_{(2)}}{\partial x} - \frac{k_{m(3)}}{\mu_{m}} \frac{\partial p_{(3)}}{\partial x} =$$

$$= \phi \left(\frac{\rho_{hm}}{\rho_{m(d)}} v G_{m} + S_{m(3)} - S_{m(2)} \right) \overset{\bullet}{x_{(d)}},$$

$$\overset{\bullet}{\phi} S_{ice(2)} \rho_{ice} x_{(d)} = \phi v \rho_{hm} (1 - G_{m}) x_{(d)},$$

$$\lambda \frac{\partial T_{(3)}}{\partial x} - \lambda \frac{\partial T_{(2)}}{\partial x} = \phi \rho_{hm} L_{hm} v x_{(d)}.$$
(5)

Здесь $\rho_{m(j)}$, $S_{m(j)}$, $p_{(j)}$ и $T_{(j)}$ – плотность, насыщенность, давление и температура метана во второй

(j = 2) и третьей областях (j = 3), $x_{(d)}$ – скорость движения дальней границы фазовых переходов. Температура и давление на этой границе полагаются непрерывными и связанными условиями фазового равновесия [20]:

$$T_{\rm (d)} = T_{s0} + T_* \ln \left(p_{\rm (d)} / p_{s0} \right)$$

Здесь T_{s0} — равновесная температура, соответствующая давлению p_{s0} ; T_* — эмпирический параметр, зависящий от газа-гидратообразователя.

Из системы (5) для величины льдонасыщенности во второй области имеем

$$S_{\rm ice(2)} = \nu \rho_{\rm hm} (1 - G_{\rm m}) / \rho_{\rm ice}$$

Аналогично, из (4) для величины гидратонасыщенности первой области имеем

$$S_{\rm hc} = \rho_{\rm hm} (1 - G_{\rm m}) \nu / \rho_{\rm hc} (1 - G_{\rm c}).$$

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

Применив к (1) и (2) закон Дарси (3) с учетом того, что перепады температуры ΔT достаточно малы ($\Delta T \ll T_0$), уравнения пьезопроводности и температуропроводности можно представить в виде

$$\frac{\partial p_{(j)}^{2}}{\partial t} = \aleph_{(j)}^{(p)} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial p_{(j)}^{2}}{\partial x} \right),$$

$$\frac{\partial T_{(j)}}{\partial t} = \aleph^{(T)} \operatorname{Pe}_{(j)} \frac{\partial p_{(j)}^{2}}{\partial x} \frac{\partial T_{(j)}}{\partial x} + \aleph^{(T)} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T_{(j)}}{\partial x} \right),$$
(6)

где $\mathbf{x}_{(1)}^{(p)} = \frac{k_{c} p_{(1)}}{\mu_{c} \phi (1 - S_{hc})}, \quad \mathbf{x}_{(2)}^{(p)} = \frac{k_{m(2)} p_{(2)}}{\mu_{m} \phi S_{m(2)}}, \quad \mathbf{x}_{(3)}^{(p)} =$

$$= \frac{k_{m(3)}p_{(3)}}{\mu_{m}\phi(1-\nu)}, Pe(1) = \frac{\rho_{c}C_{c}}{2\lambda}\frac{k_{c}}{\mu_{c}p_{(1)}}, Pe_{(2)} = \frac{\rho_{m(2)}C_{m}}{2\lambda} \times \frac{k_{m(2)}}{\mu_{m}p_{(2)}}, Pe_{(3)} = \frac{\rho_{m(3)}C_{m}}{2\lambda}\frac{k_{m(3)}}{\mu_{m}p_{(3)}}, \aleph^{(T)} = \frac{\lambda}{\rho c}, k_{c} = k_{0}S_{c}^{3}, k_{m(j)} = k_{0}S_{m(j)}^{3}.$$

Здесь и далее нижние индексы в скобках j = 1, 2, 3 относятся соответственно к параметрам первой, второй и третьей областей.

Начальные условия и условия на левой границе пласта имеют следующий вид:

$$t = 0: S_{hm} = v, \quad T = T_0, \quad p = p_0 \quad (x \ge 0),$$

$$x = 0: \quad T = T_w, \quad p = p_w \quad (t > 0).$$

АВТОМОДЕЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ

Введем автомодельную переменную: $\xi = x/\sqrt{\mathbf{x}^{(T)}t}$. В этом случае уравнения пьезопроводности и температуропроводности (6) через автомодельную переменную можно представить в виде

$$-\xi \frac{dp_{(j)}^{2}}{d\xi} = 2 \frac{\aleph_{(j)}^{(p)}}{\aleph^{(T)}} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dp_{(j)}^{2}}{d\xi} \right),$$

$$-\xi \frac{dT_{(j)}}{d\xi} = 2 \operatorname{Pe}_{(j)} \frac{dp_{(j)}^{2}}{d\xi} \frac{dT_{(j)}}{d\xi} + 2 \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dT_{(j)}}{d\xi} \right).$$
(7)

Интегрирование уравнений (7) позволяет получить аналитические решения для распределения температуры и давления в каждой из областей:

$$p_{(1)}^{2} = p_{(n)}^{2} + \frac{\left(p_{e}^{2} - p_{(n)}^{2}\right)J_{p_{(1)}}\left(\xi,\xi_{(n)}\right)}{J_{p_{(1)}}\left(0,\xi_{(n)}\right)},$$

$$T_{(1)} = T_{(n)} + \frac{\left(T_{e} - T_{(n)}\right)J_{T_{(1)}}\left(\xi,\xi_{(n)}\right)}{J_{T_{(1)}}\left(0,\xi_{(n)}\right)},$$
(8)

$$p_{(2)}^{2} = p_{(d)}^{2} + \frac{\left(p_{(n)}^{2} - p_{(d)}^{2}\right)J_{p_{(2)}}\left(\xi,\xi_{(d)}\right)}{J_{p_{(2)}}\left(\xi_{(n)},\xi_{(d)}\right)},$$

$$T_{(2)} = T_{(d)} + \frac{\left(T_{(n)} - T_{d}\right)J_{T_{(2)}}\left(\xi,\xi_{(d)}\right)}{J_{T_{(2)}}\left(\xi_{(n)},\xi_{(d)}\right)},$$
(9)

$$p_{(3)}^{2} = p_{0}^{2} + \frac{\left(p_{(d)}^{2} - p_{0}^{2}\right)J_{p_{(3)}}(\xi,\infty)}{J_{p_{(3)}}(\xi_{(d)},\infty)},$$

$$T_{(3)} = T_{0} + \frac{\left(T_{(d)} - T_{0}\right)J_{T_{(3)}}(\xi,\infty)}{J_{T_{(3)}}(\xi_{(d)},\infty)}.$$
(10)

Здесь
$$J_{p_{(i)}}(a,b) = \int_{a}^{b} \exp\left(-\frac{\xi^{2}}{4\eta_{(i)}}\right) d\xi, \quad J_{T_{(i)}}(a,b) =$$

= $\int_{a}^{b} \exp\left(-\frac{\xi^{2}}{4} - \operatorname{Pe}_{(i)}p_{(i)}^{2}\right) d\xi, \quad \eta_{(i)} = \aleph_{(i)}^{(p)} / \aleph^{(T)} \quad (i = 1, 2, 3).$

На основе условий (3) и (4) с учетом полученных решений (8), (9) и (10) получим уравнения для определения координат границ фазовых переходов $\xi_{(n)}, \xi_{(d)}$, а также значений параметров $p_{(n)}, T_{(n)}, p_{(d)}$ и $T_{(d)}$ на них:

$$\frac{\left(p_e^2 - p_{(n)}^2\right) \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right)}{J_{p_{(1)}}\left(0,\xi_{(n)}\right)} = A_{(1)}p_{(n)}\xi_{(n)},$$
 (11)

$$\frac{\left(p_{(n)}^2 - p_{(d)}^2\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^2}{4\eta_{(2)}}\right)}{J_{p_{(2)}}\left(\xi_{(n)}, \xi_{(d)}\right)} = A_{(2)}p_{(n)}\xi_{(n)}, \qquad (12)$$

$$k_{m(3)} \frac{\left(p_{(d)}^2 - p_0^2\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(d)}^2}{4\eta_{(2)}}\right)}{J_{p_{(3)}}(\xi_{(d)},\infty)} - k_{m(2)} \times$$
(13)

$$\times \frac{\left(p_{(n)}^2 - p_{(d)}^2\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(d)}^2}{4\eta_{(2)}}\right)}{J_{p_{(2)}}(\xi_{(n)},\xi_{(d)})} = A_{(3)}p_{(d)}\xi_{(d)},$$

$$\frac{\left(T_{(n)} - T_{e}\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^{2}}{4} - \operatorname{Pe}_{(1)}p_{(n)}^{2}\right)}{J_{T_{(1)}}\left(0,\xi_{(n)}\right)} - \frac{\left(T_{0} - T_{(n)}\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^{2}}{4} - \operatorname{Pe}_{(2)}p_{(n)}^{2}\right)}{J_{T_{(2)}}\left(\xi_{(n)},\xi_{(d)}\right)} = B_{(1)}\xi_{(n)},$$
(14)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

(15)

$$T_{(d)} = T_{s0} + T_* \ln(p_{(d)}/p_{s0}), \qquad (16)$$

где
$$B_{(1)} = \frac{\phi \rho_{hc} L_{hc} S_{hc}}{2 \rho C}, \quad B_{(2)} = \frac{\phi \rho_{hm} L_{hm} v}{2 \rho C}, \quad A_{(1)} =$$

$$= \frac{\phi \mu_c \mathbf{X}^{(T)}}{k_c} \left(\frac{\rho_{\rm hc} G_c S_{\rm hc}}{\rho_{\rm 0c}} + 1 - S_{\rm hc} \right), \quad A_{(2)} = \frac{\phi \mu_{\rm m} \mathbf{X}^{(T)}}{k_{\rm m(2)}} \quad \times$$

$$\times (1 - \nu \rho_{\rm hm} (1 - G_{\rm m}) / \rho_{\rm ice}), \ A_{(3)} = \phi \mu_{\rm m} \aleph^{(T)} \nu \left(\frac{\rho_{\rm hm} G_{\rm m}}{\rho_{\rm 0m}} + \frac{\rho_{\rm m} G_{\rm m}}{\rho_{\rm 0m}} \right)$$

 $+\frac{\rho_{\rm hm}(1-G_{\rm m})}{\rho_{\rm ice}}-1\Big).$

Решение системы уравнений (11)-(16) осуществляется итерационным методом. Вначале задается начальное приближение искомых величин на первой (ближней) границе фазовых переходов, на основе которых, путем решения квадратного уравнения (13) определяется значение $p_{(d)}$ и, соответственно, из (16) — значение $T_{(d)}$. Решая методом половинного деления уравнение (15), определяем величину $\xi_{(d)}$. Далее, выразив из уравнения (12) величину $p_{(n)}$ и подставив ее в уравнение (11), получаем трансцендентное уравнение с одной неизвестной $\xi_{(n)}$, решая которое определяем новое приближенное значение координаты первой границы $\xi_{(n)}$, а затем новое приближенное значение температуры $T_{(n)}$ из (14). В результате циклического повторения описанной итерационной процедуры получаем последовательность приближенных значений, которая сходится к искомым значениям граничных параметров.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены зависимости координат и температур ближней и дальней границ фазовых переходов от исходного давления пласта *p*⁰ при инжекции углекислого газа под давлением $p_e = 3.2$ МПа и температурой $T_e = 276$ К. Для остальных параметров, характеризующих систему, приняты следующие значения $\phi = 0.1, \nu = 0.8$, $T_0 = 270 \text{ K}, k_0 = 10^{-15} \text{ m}^2, G_c = 0.28, G_m = 0.13, \lambda = 0.13$ = 2 BT/(M K), ρC = 2.5 × 10⁶ Дж/(K κΓ), ρ_{hc} = = 1100 κг/м³, $\rho_{\rm hm}$ = 900 κг/м³, $\rho_{\rm ice}$ = 900 κг/м³, $C_{\rm c}$ = 800 Дж/(К кг), $C_{\rm m}$ = 1560 Дж/(К кг), $R_{\rm gc}$ = = 189 Дж/(К кг), $R_{\rm gm}$ = 520 Дж/(К кг), $\mu_{\rm c}$ = 1.4 × × 10⁻⁵ Па с, $\mu_{\rm m} = 10^{-5}$ Па с, $L_{\rm hc} = 1.5 \times 10^5$ Дж/кг, $L_{\rm hm} = 1.6 \times 10^5$ Дж/кг, $T_* = 10$ K, $p_{s0} = 2.6$ МПа, $T_{s0} = 273$ К. Из рис. 2 следует, что с увеличением величины p₀ скорости движения обеих границ фазовых переходов уменьшаются, а температура на них, наоборот, увеличивается. Это объясняется тем, что скорость ближней границы фазовых переходов, на которой происходит образование гидрата СО₂, определяется интенсивностью подвода к ней углекислого газа зависящей, в свою очередь, от величины перепада давления в системе. Следовательно, с увеличением p_0 перепад давления в системе уменьшается, что приводит к уменьшению как интенсивности образования гидрата СО₂, так и скорости ближней границы фазового перехода. Данное обстоятельство приводит также и к уменьшению выделения скрытой теплоты при образовании гидрата СО₂, что означает уменьшение потока тепла к дальней границе фазового перехода, на которой происходит разложение гидрата СН₄ на метан и лед. Вследствие этого, при увеличении исходного давления пласта, скорость дальней границы фазового перехода, на которой происходит разложение гидрата метана на газ и лед, также уменьшается.

Как было отмечено ранее, с увеличением исходного давления пласта уменьшается интенсивность образования гидрата углекислого газа, что приводит к уменьшению значения координат как ближней, так и дальней границ фазового перехода. Вследствие этого возрастает влияние на них более теплой левой границы, через которую закачивается углекислый газ. Этим объясняется, представленный на рис. 2 результат, что с ростом p_0 температура на ближней границе фазового перехода увеличивается. Кроме того, температура дальней границы фазового перехода равна равновесной температуре разложения гидрата метана, зависящей от давления. Поэтому с увеличением исходного давления температура дальней границы фазового перехода также возрастает.

Из рис. 2 также следует, что при низких значениях исходного давления значения температуры как ближней, так и дальней границ фазовых переходов лежат в области отрицательных (по шкале Цельсия) температур. Это значит, что образование гидрата углекислого газа происходит согласно представленной в задаче модели. В этом случае в пласте имеются три области. В первой (ближней) области поры насыщены углекислым газом и его газогидратом, вторая (промежуточная) область насыщена метаном и льдом, а поры третьей (дальней) области насыщены метаном и его газогидратом. Соответственно образуются две подвижные границы фазовых переходов. На первой (ближней) границе фазовых переходов (разделяющей первую и вторую области) происходит образо-



Рис. 2. Зависимость координат и температур ближней (*1*) и дальней (*2*) границ фазовых переходов от начального давления.

вание газогидрата CO₂ из углекислого газа и льда. На второй (дальней) границе фазовых переходов (разделяющей вторую и третью) области) происходит разложение газогидрата CH₄ на лед и газ.

Увеличение исходного давления приводит к уменьшению значения координаты ближней границы фазового перехода и более существенному влиянию на ее температуру левой, более теплой, левой границы пласта, через которую закачивается углекислый газ. Поэтому с увеличением p_0 , как следует из рис. 2, температура на ближней границе может быть выше, а температура на дальней ниже температуры плавления льда. Это означает, что в пласте будет формироваться четвертая область, насыщенная метаном и водой и, соответственно, третья граница фазовых переходов, на которой происходит плавление льда. В этом случае в первой (ближней) области поры будут насыщены углекислым газом и его газогидратом, вторая область насыщена метаном и водой, поры третьей области насыщены метаном и льдом, а четвертая (дальняя) область насыщена метаном и его газогидратом. На первой (ближней) границе фазовых переходов (разделяющей первую и вторую области) происходит образование газогидрата СО₂ из углекислого газа и воды. На второй границе фазовых переходов (разделяющей вторую и третью области) происходит плавление льда. На третьей границе фазовых переходов (разделяющей третью и четвертую области) происходит разложение газогидрата СН₄ на лед и метан.

Увеличение исходного давления пласта приводит к тому, что температура и на дальней границе фазовых переходов может становиться выше температуры плавления льда. В этом случае образование гидрата углекислого газа происходит с формированием трех областей и двух границ фазовых переходов. В первой области поры насыщены углекислым газом и его газогидратом, а поры дальней – метаном и его газогидратом. Промежуточная область, в отличие от постановки задачи, содержит не метан и лед, а метан и воду. При этом на ближней границе фазовых переходов (разделяющей первую и вторую области) происходит образование газогидрата СО2 из углекислого газа и воды, а на дальней границе фазовых переходов – разложение газогидрата CH₄ на газ и воду.

Из рис. 2 также следует, что с увеличением начального давления пласта координата дальней границы фазового перехода уменьшается значительно быстрее, чем ближней. Вследствие этого при достаточно высоких значениях p_0 , может происходить слияние границ фазового перехода в плоский фронт (область бесконечно малой толщины). Это означает, что образование гидрата СО₂ происходит в режиме непосредственного замещения метана в газогидрате углекислым газом. В этом случае в пласте существуют две области и единственная граница фазового перехода. Поры ближней области содержат углекислый газ и его газогидрат, а поры дальней — метан и его газогидрат.

Таким образом, из анализа рис. 2 следует, что в зависимости от исходного давления системы возможны четыре режима образования гидрата CO_2 . Первый режим, реализующийся при очень малых значениях p_0 , характеризуется образованием гидрата CO_2 согласно предложенной в работе постановке. В этом случае в пласте формируются три области, а промежуточная область содержит лед и метан (рис. 1). При увеличении исходного давления в пласте происходит формирование дополнительной четвертой области, содержащей метан и воду, а также дополнительной границы фазового перехода, на которой происходит процесс таяния льда. В этом случае образование гидрата углекислого газа происходит из СО2 и воды. При дальнейшем увеличении величины p_0 в пласте формируются три области и две границы фазовых переходов. При этом ближняя область содержит СО₂ и его гидрат, а дальняя – CH₄ и его гидрат. Промежуточная область содержит метан и воду. В отличие от постановки рассматриваемой задачи в этом случае разложение гидрата метана происходит не на лед и газ, а на воду и газ. Для высоких значений p_0 образование гидрата CO₂ происходит путем непосредственного замещения метана в газогидрате углекислым газом без формирования промежуточной области.

Зависимость координат и температур ближней и дальней границ фазовых переходов от исходного давления пласта p_0 при инжекции углекислого газа под давлением $p_e = 3.3$ МПа представлена также на рис. 3. Из рис. 3 можно выделить аналогичные рис. 2 закономерности в поведении границ фазовых переходов и температур на них, а также режимов образования гидрата углекислого газа. Однако на рис. 3 имеются отличия по сравнению с рис. 2, где нагнетание СО₂ рассматривается под давлением $p_e = 3.2$ МПа. Во-первых, на рис. 3 по сравнению с рис. 2 переход температуры на ближней границе через точку плавления льда (273 К) происходит при более высоких значениях начального давления. Это объясняется тем, что ее положение лимитируется интенсивностью поступления CO_2 к ней. При этом с увеличением p_e и соответственно увеличением координаты ближней границы влияние левой, более теплой границы пласта, на ее температуру будет уменьшаться. Поэтому с увеличением давления инжекции переход температуры ближней границы фазового перехода через точку 273 К будет реализовываться при более высоких значениях p_0 . Во-вторых, на рис. 3 в отличие от рис. 2, слияние границ происходит при более низких значениях начального давления. Данное обстоятельство можно объяснить следующим образом. При увеличении давления инжекции p_e возрастают, как было отмечено ранее, интенсивность образования гидрата СО₂ и, следовательно, поток тепла к дальней границе фазового перехода, связанный с выделением скрытой теплоты при образовании гидрата. С другой стороны, увеличение давления инжекции увеличивает температуру дальней границы фазового перехода, которая совпадает с зависящей от давления равновесной температурой разложения гидрата метана. Эти два конкурирующих между собой фактора приводят к тому, что температура на ней мало зависит от величины p_e . Вследствие этого, размеры промежуточной области в основном будут уменьшаться за счет движения ближ-



Рис. 3. Зависимость координат и температур ближней (*1*) и дальней (*2*) границ фазовых переходов от начального давления.

ней границы фазового перехода в сторону дальней. Таким образом, с увеличением p_e режим с замещением реализуется при более низких значениях начального давления.

Анализ рис. 2 и 3 позволяет сделать вывод, что в зависимости от исходного давления системы, а также давления инжекции углекислого газа, образование гидрата CO_2 может происходить в различных режимах: 1) разложение гидрата CH_4 на метан и лед и образование гидрата CO_2 изо льда и углекислого газа; 2) разложение гидрата CH_4 на метан и лед, таяние льда и образование гидрата CO_2 из талой воды и углекислого газа; 3) разложением гидрата CH_4 на метан и воду и образование



Рис. 4. Зависимость предельных значений давления инжекции от начального давления.

гидрата CO_2 воды и углекислого газа; 4) непосредственное замещение метана на углекислый газ в газогидрате. Вычислительные эксперименты показали, что для каждого значения начального давления системы существуют некие предельные значения давления инжекции, разделяющие различные режимы протекания процесса. Полученные зависимости этих предельных значений давления инжекции от начального давления p_0 представлены на рис. 4.

На рис. 4 кривая 1 отделяет решения с диссоциацией газогидрата метана и замещением метана в газогидрате на углекислый газ; кривая 2 отделяет решения с образованием газогидрата СО2 изо льда и с образованием газогидрата СО₂ из талой воды (т.е. с плавлением и без плавления льда, образовавшегося в результате разложения газогидрата CH₄ на лед и газ); кривая 3 отделяет решения с диссоциацией газогидрата CH₄ на воду и газ и с диссоциацией газогидрата CH₄ на лед и газ. Данные кривые разделяют плоскости параметров "давление инжекции – начальное давление" на четыре области. Область I соответствует существованию решений с образованием газогидрата СО₂ из углекислого газа и льда (т.е. режиму, представленному на рис. 1). В области II расположены решения с плавлением льда (образовавшегося при разложении гидрата метана) и образованием газогидрата CO₂ из углекислого газа и талой воды. Область III соответствует режиму протекания процесса с диссоциацией газогидрата метана на газ и воду и образованием газогидрата диоксида

углерода из углекислого газа и воды. В области IV расположены решения с замещением метана в газогидрате на углекислый газ. Из рис. 4, а также рис. 2, 3 следует, что режим I реализуется в случае одновременно малых значений p_0 и высоких значениях давления инжекции. Режим II. как следует из рис. 3, характерен одновременно для средних значений исходного давления и низких значений давления инжекции СО2. Это объясняется тем, что при низких значениях pe и средних значениях *p*₀ температура ближней границы фазового перехола булет в основном опрелеляться температурой более теплой левой границы. Разложение гидрата метана на газ и воду (режим III) происходит при одновременно высоких значениях начального давления пласта и средних значениях давления инжекции. Это объясняется тем, что с увеличением p_0 при средних значениях p_e уменьшается интенсивность образования гидрата СО₂ и как следствие – протяженность промежуточной области. В этом случае на температуру границ фазовых переходов существенное влияние оказывает более теплая левая граница пласта. В результате этого температура дальней границы фазового перехода может становиться выше температуры плавления льда, что и соответствует режиму разложения гидрата метана на газ и воду. Режим с замещением гидрата метана углекислым газом характерен для высоких значений как p_0 , так и p_e . Это объясняется тем, что, с одной стороны, с ростом величины p_e координата ближней границы фазового перехода увеличивается, а координата дальней границы фазовых переходов - практически не изменяется. С другой стороны, увеличение р₀ приводит также к уменьшению координаты дальней границы фазового перехода. Эти два фактора приводят к тому, что протяженность промежуточной области уменьшается как с увеличением как p_0 , так и p_e . Поэтому при одновременно высоких значениях исходного давления и давления инжекции возможен режим, когда протяженная область вырождается в единственный фронт фазового перехода, разделяющей области насыщенные углекислым газом и его гидратом, а также метаном и его гидратом.

На рис. 5 представлена зависимость координат и температур ближней и дальней границ фазовых переходов от абсолютной проницаемости пласта k_0 при инжекции углекислого газа под давлением $p_e = 2.6$ МПа и температурой $T_e = 276$ К. Значения остальных параметров соответствуют рис. 2. Исходное давление пласта полагалось равным $p_0 = 2.4$ МПа. Как следует из рис. 5, с увеличением проницаемости пласта температура ближней и дальней границ фазовых переходов уменьшается, а их скорости, наоборот, увеличиваются. Это объясняется тем, что скорость движения ближней границы фазового перехода лимитируется интен-

При этом влияние теплой левой границы пласта, через которую закачивается СО₂, уменьшается, что и приводит к уменьшению температуры ближней границы фазового перехода с ростом k_0 .

сивностью поступления углекислого газа к ней и

увеличивается с ростом проницаемости пласта.

Как было отмечено выше, увеличение проницаемости пласта приводит увеличению интенсивности образования гидрата СО₂ и, как следствие, росту выделения при этом скрытой теплоты. Поэтому увеличивается и поток тепла к дальней границе фазового перехода. Таким образом, с ростом *k*₀ увеличивается и скорость дальней границы фазового перехода. В этой связи, с увеличением ее координаты, значения давления и, следовательно, равновесной температуры на ней также будут уменьшаться. Вследствие этого с ростом проницаемости температура на дальней границе фазового перехода также уменьшается, т. к. она совпадает с равновесной температурой.

Из рис. 5 также следует, что при увеличении проницаемости пласта, температура на ближней и дальней границах фазового перехода опускается ниже температуры плавления льда. Это означает, что образование гидрата CO₂ происходит согласно представленной в работе схеме (рис. 1).

При низких значениях проницаемости, как было отмечено выше, скорость ближней границы фазового перехода уменьшается. Поэтому становится более существенным влияние левой границы пласта на температуру ближней границы фазового перехода, которая может подниматься выше температуры плавления льда. В этом случае в пласте будет формироваться четвертая область, насыщенная метаном и водой и, соответственно, третья граница фазовых переходов, на которой происходит плавление льда.

Кроме того, как следует из рис. 5, с увеличением величины k_0 протяженность промежуточной области уменьшается. Следовательно, при достаточно высоких значениях проницаемости пласта возможен случай, когда протяженная область фазовых переходов вырождается во фронтальную поверхность в этом случае, образование гидрата СО2 происходит в режиме замещения метана в газогидрате без образования области, насыщенной метаном и льдом. При этом в пласте существует единственная граница фазового перехода, разделяющая между собой области насыщенные углекислым газом и его гидратом (ближняя область) и метаном и его гидратом (дальняя область).

Зависимости координат и температур ближней и дальней границ фазовых переходов от проницаемости пласта k_0 для случая нагнетания углекислого газа с температурой $T_e = 275$ К представлены на рис. 6. Следует отметить, что на рис. 6 по сравнению с рис. 5, где процесс инжекции рассматри-



Рис. 5. Зависимость координат и температур ближней (1) и дальней (2) границ фазовых переходов от абсолютной проницаемости пласта.

*k*₀, м²

вается при более низкой температуре углекислого газа ($T_e = 274$ K), имеются существенные отличия. Так, с увеличением температуры инжекции СО₂ переход через точку плавления льда (273 К) и слияние границ происходит при больших значениях проницаемости. Данное обстоятельство объясняется тем, что с увеличением Т_е влияние левой границы пласта на температуру ближней границы фазового перехода будет распространяться на большие расстояния вглубь пласта. Следовательно, для уменьшения такого влияния, ближняя граница фазового перехода должна располагаться как можно дальше от левой границы пласта. Это соответствует случаю более высоких значений проницаемости, так как положение ближней гра-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ 2021 том 55 $N_{0}4$

 $\xi_{(n,d)}$

1.5

1.0



Рис. 6. Зависимость координат и температур ближней (*1*) и дальней (*2*) границ фазовых переходов от абсолютной проницаемости пласта.

ницы определяется интенсивностью подвода углекислого газа к ней. Кроме того, как следует из рис. 6, при более высоких значениях температуры инжекции и очень низких значениях проницаемости пласта, температура как на ближней, так и дальней границах фазового перехода, становится выше температуры плавления льда. Данное обстоятельство объясняется тем, что при малых значениях k_0 более теплая левая граница пласта оказывает существенное влияние на температуру как ближней, так и дальней границ фазовых переходов, в результате чего температура на них становится выше 273 К. В этом случае разложение гидрата метана происходит не на газ и лед, а на газ и воду. Образование гидрата CO₂ происходит с



Рис. 7. Зависимость предельных значений давления инжекции от проницаемости.

формированием трех областей, а промежуточная область содержит метан и воду.

Таким образом, из анализа рис. 5 и 6 можно сделать вывод, что в зависимости от абсолютной проницаемости пласта также возможны четыре качественно различных режима протекания процесса. Вычислительные эксперименты показали, что для каждого значения проницаемости пласта существуют некие предельные значения давления и температуры инжекции, разделяющие различные режимы протекания процесса. Полученные зависимости этих предельных значений давления и температуры инжекции от величины k_0 представлены соответственно на рис. 7 и 8. На рис. 7 и 8 линии 1-3 и области I–IV, на которые они разделяют плоскости параметров "давление инжекции-проницаемость пласта" и "температура инжекции-проницаемость пласта" имеют смысл, аналогичный рис. 4.

Из рис. 7 следует что режим I, характеризующийся разложением гидрата метана на газ и лед и образованием гидрата CO_2 изо льда и углекислого газа характерен для высоких значений проницаемости и малых значений давления инжекции. Это объясняется тем, что в этом случае влияние более теплой левой границы пласта на температуру ближней границы фазового перехода несущественно. При этом температура на дальней границе фазового перехода, равная равновесной температуре разложения гидрата CH_4 и поэтому зависящая от давления, также лежит ниже точки плавления льда, что объясняется невысокими значениями давления инжекции. Режим II с формированием допол-



Рис. 8. Зависимость предельных значений температуры инжекции от проницаемости.

нительной (четвертой) области, содержащей метан и талую воду, характерен для низких значений проницаемости и давления инжекции. В этом случае более теплая левая граница пласта оказывает уже более заметное влияние на температуру ближней границы фазового перехода, которая поднимается выше точки плавления льда. Низкие значения проницаемости и высокие значения давлений инжекции приводят к разложению гидрата метана уже не на газ и лед, а на газ и воду (режим III). В этом случае, образование гидрата CO_2 происходит из углекислого газа и воды. Режим IV, соответствующий непосредственному замещению метана в газогидрате углекислым газом, характерен для высоких значений как проницаемости, так и давления инжекции.

Зависимости предельных значений температуры инжекции от проницаемости для давления инжекции $p_{e} = 3 \text{ M}\Pi a$ представлены на рис. 8. Из рис. 8 следует, что при низких значениях температуры инжекции реализуется режим с непосредственным замещением метана в газогидрате углекислым газом. C увеличение температуры инжекции образование гидрата углекислого газа происходит согласно режимам I, II и III изо льда или воды, выделившихся при разложении гидрата метана. Это объясняется тем, что увеличение температуры инжекции способствует разложению гидрата метана гидрата метана на лед и газ и образованию гидрата СО₂ из углекислого газа и воды (режим I). Дальнейший рост температуры инжекции приводит к тому, что температура на ближней границе фазового перехода поднимается выше точки плавления льда. Этот случай соответствует образованию дополнительной (четвертой области) области, насыщенной метаном и водой. В этом случае образование гидрата углекислого газа происходит из CO_2 и талой воды (режим II). При более высоких значениях температуры инжекции температура дальней границы фазового перехода, также поднимается выше точки плавления льда, что соответствует реализации режима III. В этом случае разложение гидрата CH_4 происходит на метан и воду, а образование гидрата CO_2 происходит из углекислого газа и воды.

527

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована математическая модель инжекции "теплого" углекислого газа в пористый пласт, изначально насыщенный метаном и его гидратом с отрицательной (ниже температуры плавления льда) температурой. Установлено, что образование гидрата углекислого газа может происходить в четырех режимах. Первый режим, при котором происходит разложение гидрата метана на газ и лед и образование гидрата СО₂ изо льда и углекислого газа, реализуется как при одновременно малых значениях исходного давления и высоких значениях давления инжекции, так и высоких значений проницаемости и малых значений давления инжекции. Второй режим, заключающийся в образовании еше одной дополнительной области. насыщенной водой и метаном и образовании СО2 из воды и углекислого газа, характерен одновременно для средних значений исходного давления и низких значений давления инжекции. Кроме того, этот режим реализуется также при низких значениях проницаемости и давления инжекции. Режим с разложением гидрата метана на газ и воду происходит как при одновременно высоких значениях начального давления пласта и средних значениях давления инжекции, так и в случае низких значениях проницаемости и высоких значения давления инжекции. Режим с замещением метана в газогидрате на углекислый газ характерен для высоких значений как исходного давления системы, так и давления инжекции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-20001).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

С	удельная массовая теплоемкость, Дж/(К кг)
G	относительное массовое содержание газа в
	газогидрате
k	коэффициент проницаемости, м ²
L	удельная теплота фазового перехода, Дж/кг
р	давление, Па
R	газовая постоянная, Дж/(К кг)

ХАСАНОВ, СТОЛПОВСКИЙ

- S насыщенность
- Т температура, К
- Т* эмпирический параметр, К
- t время, с
- х координата, м
- λ коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)
- μ коэффициент динамической вязкости, Па с
- *v* исходная гидратонасыщенность
- ξ безразмерная автомодельная переменная
- ρ плотность, кг/м³
- υ скорость, м/с
- ф коэффициент пористости пласта

ИНДЕКСЫ

- 0 начальное состояние
- с углекислый газ
- d границе между второй и третьей областями
- g газовая фаза
- h газогидрат
- ісе лед
- ј номер области
- т метан
- n границе между первой и второй областями
- w левая граница пласта

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lackne K.S.* Climate change: a guide to CO₂ sequestration // Science. 2003. V. 300. P. 1677.
- Kang Q., Lichtner P.C., Viswanathan H.S. et al. Pore scale modeling of reactive transport involved in geologic CO₂ sequestration // Transport in Porous Media. 2010. V. 82. P. 197.
- Benson S.M., Cole D.R. CO₂ sequestration in deep sedimentary formations // Elements. 2008. V. 4. № 5. P. 325.
- Kvamme B., Tanaka H. Thermodynamic stability of hydrates for ethane, ethylene and carbon dioxide // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 18. P. 7114.
- 5. Донцов В.Е., Чернов А.А., Донцов Е.В. Ударные волны и образование гидрата углекислого газа при повышенном начальном давлении в газожидкостной среде // Теплофиз. аэромех. 2007. Т. 14. № 1. С. 23.
- 6. Донцов В.Е., Чернов А.А. Процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в газожид-костной смеси // Докл. Акад. наук. 2009. Т. 425. № 6. С. 764.
- 7. Chernov A.A., Pil'nik A.A., Elistratov D.S., Mezentsev I.V., Meleshkin A.V., Bartashevich M.V., Vlasenko M.G. New

hydrate formation methods in a liquid-gas medium // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 40809.

- 8. *Jadhawar P., Mohammadi A.H., Yang J., Tohidi B.* Subsurface carbon dioxide storage through clathrate hydrate formation // Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. Springer, 2006. P. 111.
- 9. *Komai T., Sakamoto Y., Kawamura T. et al.* Formation kinetics of CO₂ gas hydrates in sandy sediment and change of permeability during crystal growth carbon capture and storage system using gas hydrates // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver. 2008. № 5342.
- Дучков А.Д., Соколова Л.С., Аюнов Д.Е., Пермяков М.Е. Оценка возможности захоронения углекислого газа в криолитозоне Западной Сибири // Криосфера Земли. 2009. Т. 13. № 4. С. 62.
- 11. Wright J.F., Cote M.M., Dallimore S.R. Overview of regional opportunities for geological sequestration of CO₂ as gas hydrate in Canada // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver. 2008. № 5719.
- 12. *Chuvilin E.M., Petrakova S.Y., Gureva O.M., Istomin V.A.* Formation of carbon dioxide gas hydrates in freezing sediments and decomposition kinetics of the hydrates formed // Phys. and Chem. of Ice. Cambridge, Roy. Soc. Chemistry, 2007. P. 147.
- 13. *Чувилин Е.М., Гурьева О.М.* Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. 13. № 3. С. 70.
- 15. *Chuvilin E.M., Guryeva O.M.* Carbon dioxide gas hydrates accumulation in freezing and frozen sediments // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver. 2008. № 5469.
- 16. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Попов В.В., Аргунова К.К. Оценка возможности подземного хранения гидратов природного газа в зоне многолетней мерзлоты // Криосфера Земли. 2015. Т. 19. № 4. С. 64.
- 17. Bondarev E.A., Rozhin I.I., Popov V.V., Argunova K.K. Underground storage of natural gas in hydrate state: primary injection stage // J. Eng. Thermophys. 2018. V. 27. № 2. P. 221.
- 18. Хасанов М.К., Столповский М.В., Гималтдинов И.К. Моделирование образования газогидрата при инжекции углекислого газа в природный пласт // Прикл. мех. тех. физ. 2018. Т.59. №.3. С. 94.
- 19. Хасанов М.К. Режимы гидратообразования при инжекции углекислого газа в пористую среду, насыщенную метаном и водой // Инж.-физ. журн. 2018. Т. 91. № 4. С. 922.
- 20. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.
- 21. Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1982.

528

УДК 665.777.43

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА В ТРУБЧАТЫХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧАХ

© 2021 г. Ю. В. Шариков^{а, *}, Ф. Ю. Шариков^а, К. А. Крылов^а

^аСанкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия *e-mail: vvshar@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2020 г. После доработки 17.12.2020 г. Принята к публикации 22.01.2021 г.

Представлены методика и результаты исследования температурной стабильности сырого и модифицированного товарного нефтяного кокса. Метод TG/DSC был использован для экспериментального исследования процесса прокаливания нефтяного кокса и последующего описания характеристик улучшенного кокса в результате протекания реакции окисления. Было обнаружено, что товарный кокс все еще содержит в своем составе остаточные летучие вещества в заметных количествах. Высокотемпературная стабильность такого товарного, используемого для производства электродов, кокса (например, в печах производства кремния) или в карботермических процессах, может быть улучшена путем дополнительного обжига кокса при определенных условиях в трубчатой печи или электрокальцинаторе. Представлено моделирование реакции прокаливания кокса с использованием результатов термического анализа и аппарата формальной кинетики. Предложен подход для определения критического размера частицы данного кокса с учетом пространственной неоднородности за счет теплопроводности, при котором обеспечивается равномерное прокаливание по объему частицы для обеспечения однородного протекания процесса обжига по всему объему материала в печи, что делает возможным использовать квазигомогенную модель. С использованием кинетической модели реакции и информации о максимально допустимом размере частиц кокса проведено моделирование работы трубчатой вращающейся печи для определения оптимальных условий ее функционирования при получении кокса с заданными характеристиками – определен оптимальный температурный профиль материала по длине печи и скорость движения материала в трубчатой вращающейся печи. Количество золы в исследованном коксе было оценено как близкое к нулю, что делает его особенно ценным для металлургического производства.

Ключевые слова: нефтяной кокс, анализ кокса, метод TG/DSC, устойчивость кокса к окислению, кинетическое моделирование, моделирование трубчатых печей, критический размер, оптимизация **DOI:** 10.31857/S0040357121030192

введение

Прокаливание различных углеродсодержащих материалов в инертной среде обычно проводят для улучшения их свойств и подготовки к дальнейшему использованию - получению углеродных или графитовых электродов, восстановлению оксидов металлов или кремния в карботермических процессах и др. Некоторые вредные примеси (например, сера) также могут быть частично удалены при прокаливании в определенных условиях. В результате получается пористый материал с более высоким содержанием углерода, значительно меньшим содержанием летучих веществ и примесей, более активный в твердофазных реакциях, а также с лучшими электрофизическими характеристиками [1, 2]. Дальнейшая термическая обработка позволяет получить менее пористый материал с высокой проводимостью, который устойчив к окислительным реакциям. Прокаливание кокса обычно проводят в специальных печах различного типа. Для этого процесса используют три вида печей — трубчатые вращающиеся печи, электрические кальцинаторы и ретортные печи. Вращающиеся печи более распространены в промышленности, также они имеют более высокую производительность, однако качество продукта после электрокальцинаторов, как правило, лучше [2–4]. В любом случае исходные характеристики сырья и особенности его прокаливания являются ключевыми параметрами для выбора оптимальных условий функционирования промышленного аппарата.

Антрацит долгое время был основным природным источником кокса для металлургии и производства различных электродов. В настоящее вре-

мя нефтяной кокс успешно конкурирует с угольным коксом, так как обладает рядом принципиальных преимуществ (прежде всего, очень малой зольностью). Несмотря на это, он заметно дороже, так как технология его производства сложна, а качество сырья очень важно для получения конечного нефтяного кокса. В России не хватает высококачественного нефтяного кокса, а угольный кокс до сих пор широко используется для различных целей, в том числе для формирования электродов. Нефтяной кокс должен быть правильно подготовлен и, при необходимости, дополнительно модифицирован, если мы хотим получить продукт заданного качества. Данная работа посвяшена метолике определения характеристик товарного нефтяного кокса и дальнейшей модификации его свойств для карбо-металлургического применения и производства электродов. Было установлено, что определенный товарный нефтяной кокс не может быть использован непосредственно для формирования электродов из-за заметного количества остаточных летучих веществ. Исследования с применением методики TG/DSC является наилучшим способом проведения экспресс-анализа и позволяет охарактеризовать устойчивость к окислению и содержание летучих веществ в углях и коксах [5, 6, 7]. Эта же методика может быть применена и для непосредственного изучения кинетики промышленного процесса с разработкой соответствующей математической модели этого технологического процесса [8]. Очевидно, что это универсальный и мощный инструмент, позволяющий получить всю необходимую информации о скорости реакций для большинства исследуемых химических процессов, поскольку они обычно сопровождаются изменением массы твердой фазы с сопутствующим выделением или потреблением тепловой энергии [7-12]. Кривая TG или DSC обычно представляет собой не специфический, а обобщенный отклик на протекание сложного процесса. Кроме того, эти кривые очень информативны, так как содержат большое количество экспериментальных данных и позволяют выбрать характерные точки для проведения дополнительного анализа продукта в выбранных точках. Моделирование с применением формально-кинетического подхода позволяет представить сложный физико-химический процесс в виде системы дифференциальных уравнений и перейти к разработке математической модели промышленного аппарата [8–10, 13, 14].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Метод TG/DSC и кинетическое моделирование были применены для исследования реакции прокаливания и разработки математической модели вращающейся печи для определения оптимального режима прокаливания. Конечный продукт дополнительно характеризовался стабильностью к окислительным процессам.

Реагенты. Исходный нефтяной кокс был получен на Волгоградском нефтеперерабатывающем заводе (Волгоград, Россия).

Термический анализ. Кинетические измерения проводили с использованием термоанализатора Labsys evo (SETARAM Instrumentation). Применяли линейный режим нагрева со скоростью нагрева $\beta = 10.0^{\circ}$ С мин⁻¹. Для исследования процесса прокаливания применяли проточную атмосферу азота (расход 20 мл мин⁻¹). Для исследования окислительной стабильности коксов применяли статическую воздушную атмосферу.

Сбор и первичная обработка данных. Для проведения эксперимента, сбора данных и первичной обработки использовался программный пакет Calisto (v 1.086, AKTS AG). Для подготовки данных для кинетического анализа использовался программный пакет "Эксперимент" (v 4.31, CISP Ltd).

Кинетический анализ экспериментальных данных и моделирование. Программный пакет ReactOp Cascade (v 3.20, CISP Ltd) использовался для кинетического анализа данных, синтеза математической модели трубчатой печи и поиска оптимальных условий процесса прокаливания.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Вращающиеся печи широко используются в промышленности для таких процессов, как производство кокса, производство цементного клинкера, производство глинозема и др. [2–4]. Основные уравнения, касающиеся поведения твердого материала и газовой фазы внутри печи, были подробно изучены и обсуждены во многих работах, например [2– 4, 10]. Тем не менее необходимо обозначить основные уравнения, для того чтобы объяснить возможность применения модели идеального вытеснения для описания движения как твердой, так и газовой фаз при прокаливании нефтяного кокса.

Движение твердого материала во вращающейся печи. Особенности транспортировки твердого порошкообразного материала внутри вращающейся печи влияют на все важные физико-химические процессы внутри барабана. Движение пересыпающегося слоя обычно принимается как для исходного сырья, так и для готового продукта. В результате вращения барабана вокруг своей оси под действием силы тяжести возникают два силовых момента. Эти моменты принимают участие в формировании этого пересыпающегося слоя. Следовательно, можно предположить модель перемешивания в радиальном направлении. Согласно модели движения, предложенной Н.Г. Срибнером [3], перемещение частиц вдоль оси барабана происходит только в пересыпающемся слое и зависит от свойств твердой фазы и конструктивных особенностей печи. Анализ полученных зависимостей позволил получить соотношение для расчета скорости движения материала во вращающейся печи в следующем виде:

$$W_{\rm M} = W_{\rm M}(D, n, a). \tag{1}$$

Ввиду относительно малого размера частиц твердой фазы и небольшой скорости движения сыпучего материала — для описания его движения в трубчатой вращающейся печи может быть использована модель идеального вытеснения в продольном направлении и модель идеального перемешивания в поперечном сечении аппарата.

Горение газа и движение газовой фазы во вращающейся печи. Сжигание топлива, движущегося в турбулентном режиме внутри печи, обычно описывается сложной системой уравнений. Эта система включает уравнения протекания и непрерывности для потока вязкого сжимаемого газа, уравнения энергии и диффузии для компонентов горючей смеси и продуктов реакции с нелинейными источниками тепла и массы.

Интенсивность этих источников является функцией уравнений химической кинетики горения газа. Как правило, следует учитывать изменение молекулярной массы реагентов, разницу между теплоемкостью исходных продуктов и продуктов сгорания, тепловые потери, обусловленные выбросом пламени, а также явления диссоциации и ионизации. Эффекты от диффузии тепла, давления и теплопроводности также должны быть рассмотрены, если это возможно.

Расчеты, связанные с горением газа в турбулентном режиме, как правило, осложняются традиционными гидродинамическими трудностями, связанными с незамкнутой системой уравнений для среднего турбулентного движения Рейнольдса. Для замыкания системы уравнений следует использовать некоторые феноменологические модели среднего течения и уравнения, связывающие коэффициенты эффективности переноса (турбулентности) со средними значениями переменных и их производными. Таким образом, для аналитического представления процесса горения газа в турбулентном потоке необходимо ввести некоторые эмпирические коэффициенты и функции [3, 10].

Существенное упрощение математической постановки задачи абсолютно необходимо. Полная система уравнений Навье—Стокса относительно пограничного слоя должна быть заменена. Также можно пренебречь изменением давления в поле течения свободной струи. Теплопередача между газовой фазой, твердым материалом и барабаном печи обеспечивается за счет излучения в соответствии с уравнением Стефана—Больцмана. Теплопередача переходит в конвективную теплопередачу по закону Ньютона в случае течения газа после снижения температуры газовой фазы [10]. Основным параметром горящей газовой струи принимается длина пламени. Этот параметр непосредственно влияет на эффективность всего происходящего внутри вращающейся печи технологического процесса. Процедура оценки длины пламени горящего газа обсуждается в ряде статей (см., например, [15, 16]).

Пылеулавливание и возвращение пыли — основное уравнение. В самом начале прокаливания измельченного кокса в результате испарения воды и летучих веществ шихта претерпевает ряд изменений. Сначала сыпучий материал даже может потерять свою первоначальную подвижность, но после этого у него в новом гранулированном состоянии начинает проявляться подвижность несколько другого рода. Поскольку мы имеем дело с уже предварительно нагретым нефтяным коксом — эта стадия может иметь меньшее значение, но ею не следует полностью пренебрегать.

В результате удаления мелких частиц в процессе движения твердого материала, состав коксовой шихты меняется. Коксовая пыль, перешедшая во взвешенное состояние, практически полностью сгорает, благодаря чему можно снизить потребление природного газа. Эмпирическая формула для расчета массовой концентрации µ (кг/кг) пыли, сжигаемой в потоке газа внутри вращающейся печи, выглядит следующим образом [15, 16]:

$$\mu = 2 \times 10^{11} \left(W_g^2 \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_M}} \right)^m \frac{D^{3/2}}{(dr_f^3)} \frac{n^{2/3}}{\psi}.$$
 (2)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Детали кинетического исследования. Нефтяные коксы обычно получают из высокоароматических вторичных газойлей каталитического крекинга или остатков газойля и тяжелых остатков пиролиза в полупериодическом режиме в специальных больших реакторах. После этого "зеленый" нефтяной кокс прокаливают при высокой температуре (свыше 1000°С) в трубчатых печах, электрокальцинаторах или ретортных печах. Электрические кальцинаторы и ретортные печи встречаются реже, но качество кокса, полученного в результате обработки в аппаратах данного типа, обычно выше. Можно сделать вывод, что правильный режим прокаливания является ключевым параметром, отвечающим за конечные характеристики кокса. Поиск оптимального температурного режима и скорости движения для конкретного "зеленого" или предварительно прокаленного кокса, а также обеспечение равномерного прокаливания материалов с различными гранулометрическими характеристиками в промышленной вращающейся печи является непростой задачей. Наша задача состояла в том, чтобы изучить товарный нефтяной кокс (который уже прошел процедуру прокалки) и предло-



Рис. 1. Прокалка в инертной атмосфере. Скорость потери массы (DTG, мин⁻¹ × 10⁵) как функция температуры $T(^{\circ}C)$ для товарного нефтяного кокса. Линейный нагрев, $\beta = 10^{\circ}C$ мин⁻¹, поток азота N₂ (20 мл мин⁻¹).

жить методику тестирования и улучшения его специфических характеристик, если это будет необходимо.

Сначала образец товарного кокса был испытан на устойчивость к окислению на воздухе в сопоставимых условиях, с применением методики TG/DTG/DSC. Были найдены температурные интервалы окисления и проведена оценка количества золы. Доказано, что количество золы в пределах погрешности определения близко к нулю (0 \pm 0.25%). На рис. 1 показана экспериментальная кривая скорости изменения массы (TG) во времени, а на рис. 2 приведены кривые изменения массы (TG) и скорости изменения массы (DTG) в зависимости от температуры в процессе прокаливания в термоанализаторе.

Было установлено, что при нагревании до 1100°С общая потеря массы составляла около 15%, что является довольно значительной величиной для уже прокаленного нефтяного кокса. Можно сделать вывод, что данный товарный нефтяной кокс может быть улучшен путем дополнительного прокаливания.

Дополнительное прокаливание до потери веса 10% делает этот кокс более активным в химических реакциях (например, для использования в пирометаллургических процессах) за счет улучшения его пористой структуры, а более глубокое прокаливание делает кокс стойким к окислению по сравнению с исходным коксом. Следовательно, основные свойства товарного кокса могут быть существенно улучшены в зависимости от его конкретного применения.

Следующая задача заключается в нахождении оптимального технологического режима трубчатой вращающейся печи для проведения дополнительного прокаливания кокса. Оптимальный технологический режим применительно к конкретной трубчатой печи подразумевает выбор гранулометрических характеристик сыпучего материала, температурного профиля в материале по длине печи и скорости его движения, через которую задается время пребывания кокса в горячей зоне данной печи. Для решения этой задачи,



Рис. 2. Окисление на воздухе. Изменение массы (1) и скорости потери массы (2) в зависимости от $T(^{\circ}C)$ для исходного нефтяного кокса. Начальная масса: 3.09 мг статический режим в атмосфере воздуха. Линейный нагрев, $\beta = 10^{\circ}C \text{ min}^{-1}$, аппарат: Labsys Evo.



Рис. 3. Результаты кинетического анализа реакции дополнительного прокаливания товарного нефтяного кокса в инертной атмосфере. Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) потери веса (TG) (а) и скорость потери веса (DTG) (б). Трехступенчатая формальная модель *N*-го порядка.

прежде всего, необходима кинетическая модель реакций, протекающих при прокаливании кокса.

Для решения этой задачи на основании экспериментальных данных по кинетике процесса прокаливания был использован программный пакет ReactOp Cascade v 3.20 для разработки структуры кинетической модели и решения обратной кинетической задачи по массивам экспериментальных данных. Для кинетического моделирования реакции прокаливания была применена формальная трехстадийная модель *N*-го порядка. Исходный кокс при прокаливании образует два вида коксового газа (Gas₁ и Gas₂), а остаточная твердая фаза в результате превращается в модифицированный кокс ('COKE").

Эта модель выглядит следующим образом:

$$C_{raw} \rightarrow Gas_1,$$

 $C_{raw} \rightarrow Gas_2,$
 $C_{raw} \rightarrow COKE$

где

С_{гаw} – исходный товарный ("сырой") кокс, подлежащий модификации;

 $Gas_1 - газ$ коксования (1), в основном содержащий водород (H₂); Gas₂ – газ коксования (2), содержащий метан и другие легкие углеводороды.

СОКЕ – модифицированный кокс с улучшенными характеристиками.

Процедура решения обратной кинетической задачи заключалась в определении кинетических параметров по экспериментальным данным в результате минимизации суммы квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными (т.е. сформированными за счет решения по выбранной кинетической модели) данными. Эта величина является комплексной функцией набора всех кинетических параметров, поэтому задача его определения состоит в нахождении минимального значения функции многих переменных [13, 14]. В результате решения задачи нахождения минимума функции рассогласования была получена хорошая корреляция между экспериментальными и расчетными кинетическими кривыми (см. рис. 3).

Поиск оптимального температурного профиля внутри трубчатой вращающейся печи. Разность температур между пламенем горения топлива и твердым материалом является движущей силой теплопередачи в трубчатой печи. В зоне прокаливания температура должна быть строго определенной. Любой чрезмерный перегрев может вызвать ненужное скопление и агрегацию мелких частиц в сыпучем материале. Анализ результатов

ШАРИКОВ и др.

Параметр	10% потери массы	15% потери массы
Температурный интервал, К	1000-1150	1100-1250
Скорость перемещения кокса, м мин ⁻¹	0.52	0.30
Массовые доли продукции на выходе:		
Кокс	0.90	0.851
Газ1	0.003	0.028
Газ2	0.097	0.121

Таблица 1. Основные технологические параметры прокаливания нефтяного кокса

моделирования показал, что поведение температурных профилей для газовой фазы и твердого материала в процессе прокаливания кокса соответствует этим основным ограничениям, описанным в литературе.

Математическая модель процесса прокаливания позволяет определить оптимальный температурный профиль путем решения соответствующей оптимизационной задачи. В качестве критерия оптимизации процесса прокаливания может быть выбрана потеря массы исходного товарного нефтяного кокса ("сырого кокса") на выходе из вращающейся печи. Это значение было определено в ходе термоаналитического исследования. Потеря массы на выходе должна составлять 10%, если нужен активный материал для проведения карботермических процессов, или 15%, если необходим материал для изготовления электродов. Задание температурного профиля по длине печи осуществляется следующим образом:

$$u = T(l). \tag{3}$$

Критерий оптимизации выражается через потерю массы твердой шихты вдоль печи. Таким образом, управляющей переменной является управляющая функция T(l). Как правило, эта задача сводится к вариационному исчислению. Если представить искомый оптимальный температурный профиль в виде кусочно-линейной аппроксимации управляющей функции по длине печи, то можно перейти от вариационной задачи к задаче поиска экстремума функции нескольких переменных в допустимой области изменения температур:

$$T_{i\min} \le T_i \le T_{i\max}.$$
 (4)

Управляющие переменные (т.е. температура в определенных точках и координаты этих точек) должны быть найдены из заданной области управления. Для каждого шага ограничения температурного профиля устанавливаются отдельно. Это типичная задача поиска экстремума с ограничениями, заданными в виде неравенств. Для решения такого рода задач может быть использован метод нелинейного программирования. Решение таких задач реализовано в программном пакете ReactOp. Температурный профиль твердой фазы — это управляющая переменная, которую нужно найти путем решения оптимизационной задачи. В модель трубчатой печи была введена кинетическая модель реакций прокаливания и установлены оптимальные условия протекания процесса прокаливания нефтяного кокса. Последовательно применялись две модели вращающихся печей:

1) <u>Стандартная модель реактора идеального</u> <u>вытеснения</u> (без теплообмена и с температурным режимом T given) — для оценки длины печи, скорости движения материала, толщины слоя и диапазона режимов нагрева.

2) <u>Модифицированная модель реактора идеального вытеснения</u> с теплообменом для определения точного температурного режима материала при заданной скорости его движения, потери массы исходного кокса на выходе и выхода улучшенного кокса.

Задача поиска оптимального температурного профиля T(l) была успешно решена. Найденный оптимальный температурный профиль T(l) был введен в математическую модель процесса в печи и далее были определены расходы природного газа и воздуха на поддержание этого режима. Данная методика позволила найти необходимые значения управляющих переменных для промышленной вращающейся печи с заданными характеристиками (длина 20 м, диаметр 1 м, эффективный диаметр твердой шихты 0.2 м, линейная скорость движения шихты 0.20–0.50 м мин⁻¹). Результаты решения оптимизационной задачи приведены в табл. 1 и на рис. 4.

На рис. 5 приведены результаты моделирования при найденном оптимальном температурном профиле.

Для достижения конечной потери массы шихты на 15% от исходного значения расчетное значение линейной скорости движения сыпучего материала в печи должно составлять 0.30 м мин⁻¹.

Обоснование возможности применения квазигомогенной модели процесса обжига в трубчатой вращающейся печи. Возможность использования квазигомогенной модели может быть обоснована только



Рис. 4. Оптимальный температурный профиль твердой фазы для процесса начального прокаливания кокса позволяет достичь конечной потери массы шихты на 15% от исходного значения. Длина печи – 20 м; расчетное значение линейной скорости заряда – 0.30 м мин⁻¹.

при доказательстве равномерного протекания процесса во всем объеме каждой гранулы петкокса.

Для этого необходимо создать математическую модель процесса в грануле с учетом теплового потока из окружающей среды внутрь частицы кокса с учетом кинетики химической реакции и теплового эффекта реакции, а также теплопроводности кокса.

Математическая модель такого этого процесса может быть описана следующей системой дифференциальных уравнений в частных производных [13, 14]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho_M c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\Gamma}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \pm \sum_{i,J}^{I,M} w_{r,i,j} Q_j, \tag{5}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{\Gamma}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \pm \sum_{i,J}^{I,M} w_{r,i,j}.$$
 (6)

Со следующими начальными условиями:

$$c_i(0,r) = c(r) \quad T(0,r) = T(r);$$
 (7)

и с граничными условиями 1, 2 или 3-го рода, либо в обобщенном виде с учетом лучистого теплообмена, теплового потока и условиями теплообмена по закону Ньютона — в зависимости от условий тепломассообмена между частицами кокса и окружающей средой [13, 14].

Для решения этой системы уравнений при различных значениях размера частицы и при обжиге с известной кинетикой превращений был использован программный пакет ThermEx, разработанный в РНЦ "Прикладная химия" и ЗАО CISP Ltd. Пакет позволяет задавать форму реакционной зоны, гра-



Рис. 5. Конверсионные профили компонентов вдоль печи: *1* – общая потеря массы при прокаливании; *2* – потеря массы по реакции 1; *3* – потеря массы по реакпии 2.

ничные и начальные условия тепломассообмена в реакторе, физико-химические свойства реакционной системы, кинетику и тепловой эффект химической реакции. Кинетические уравнения выбираются и задаются из банка данных формально-кинетических реакций, система также позволяет вводить в модели дополнительные стадии для модификации формальных моделей при необходимости [17, 18].

Расчеты проводили при последовательном уменьшении радиуса частиц от 0.100 до 0.0125 м. Было найдено, что при радиусе частицы 0.0125 м наблюдается очень незначительная неравномерность по конверсии внутри частицы в начальный момент времени. В дальнейшем процесс внутри частицы протекает уже достаточно равномерно, и реакция заканчивается практически одновременно по всему объему частицы. На рис. 6 и 7 приведены результаты моделирования в программном пакете ThermEx.

Из приведенных результатов следует, что при полученных данных о кинетике процесса обжига кокса при заданных условиях и при размере частиц радиусом не более 0.0125 м, процесс протекает равномерно во всем объеме гранулы, поэтому можно использовать квазигомогенную модель для моделирования процесса обжига в печи. В недавней работе [19], посвященной исследованию процесса обжига кокса с использованием метода TG/DSC, было показано, что гранулометрические характеристики кокса оказывают влияние на протекание процесса и качество получаемого кокса, но не было приведено объяснения полученному результату. Было высказано предложение проводить TG/DSC исследование для каждого образца кокса для точного определения оптимального температурного режима процесса обжига. Полученные в нашем исследовании результаты дают количественную методику оценки обнаруженно-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021



Рис. 6. Результаты моделирования процесса прокалки в частице кокса с учетом пространственной неоднородности при решении системы уравнений (14), (15). Оптимальный температурный профиль задан в виде граничных условий 1-го рода. (а) – изменение температуры на поверхности частиц (I) и средней температуры внутри частицы (2) в зависимости от времени пребывания (от длины печи); (б) – изменение средней конверсии по реакции 1 (I) и по реакции 2 (2).



Рис. 7. Радиальные профили изменения температур (а) и конверсий (б) в различные моменты текущего времени контакта t_i , $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5 < t_6 < t_7$ в ТВП при оптимальном режиме.

го явления и позволяют создать методику экспериментально-расчетного определения параметров оптимального управления процессом обжига для каждого конкретного сорта петкокса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в ходе исследования результаты свидетельствуют об эффективности применения методики термического анализа совместно с математическим моделированием к задаче определения характеристик нефтяных коксов и их дальнейшей модификации в трубчатых вращающихся печах. Для разработки математической модели промышленной печи с известным химическим превращением была изучена кинетика соответствующей химической реакции с использованием метода TG-DTG или TG-DSC. В ходе кинетического моделирования была эффективно использована формальная модель для описания сложного гетерогенного процесса в промышленном аппарате. Следует подчеркнуть, что численные значения найденных кинетических параметров являются функцией дисперсности твердой фазы и способа приготовления шихты.

Разработанная математическая модель прокаливания нефтяного кокса адекватно описывает хи-

v

мические превращения через потерю массы шихты в выбранной вращающейся трубчатой печи.

На основании полученных результатов можно предложить следующий алгоритм определения оптимальных условий обжига кокса:

1. Для конкретного сорта кокса проводятся кинетические исследования с использованием термоанализатора типа Labsys evo (SETARAM Instrumentation).

2. С помощью программного комплекса ReactOp проводится решение обратной кинетической задачи, и определяются кинетические параметры модели, характеризующие процесс обжига данного сорта кокса.

3. С помощью программного комплекса ReactOp определяется оптимальный температурный профиль для выбранного размера и производительности реактора. Определяется максимально горячая точка в реакторе.

4. С помощью программного комплекса ThermEx определяется критический размер частиц для данного сорта кокса. Найденный оптимальный температурный режим задается в виде граничного условия 1-го рода на поверхности частицы кокса.

5. Создается система регулирования для поддержания необходимой температуры в максимально горячей точке реактора.

Таким образом, определяются оптимальные условия для обжига каждого конкретного сорта кокса.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту № 075-00314-20-02. Кинетические измерения и моделирование проводили в Санкт-Петербургском горном университете с использованием оборудования и программного обеспечения, полученного при реализации Программы развития "Национальный исследовательский университет".

Авторы выражают благодарность руководству Горного университета за создание условий, поддержку и внимание к работе.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- а тангенс угла наклона барабанной печи
- c_p теплоемкость, кДж кг⁻¹ К⁻¹
- c_i концентрация *i*-го компонента, кмоль м⁻³
- *D* диаметр барабана печи, м
- D_i коэффициент диффузии *i*-го компонента, м² с⁻¹
- *d* средний диаметр частицы, м
- n число оборотов вращающейся печи, об мин⁻¹
- Q_j тепловой эффект *j*-й реакции, кДж моль⁻¹
- *r* радиус частицы, м

- *r*_f критерий многофракционной характеристики материала
- Т температура, К
- t время, с
 - кинематическая вязкость газов, м $^2 c^{-1}$
- $W_{\rm g}$ расход газа, м с⁻¹
- $W_{\rm M}$ линейная скорость движения материала, м мин⁻¹
- $w_{i,j}$ скорость превращения *i*-го компонента в *j*-й реакции, кмоль м⁻³ с⁻¹
- α_м угол наклона свободной поверхности материала к оси печи, град
- α_р угол наклона печи, град
- β скоростью нагрева, °С мин⁻¹
- β_c экспериментально определяемый угол, град
- Г фактор геометрической формы
- λ теплопроводность реакционной смеси, кДж м $^{-1}$ K с $^{-1}$
- μ массовая концентрация пыли, кг/кг
- v кинематическая вязкость газов, м² с⁻¹
- ρ_g плотность газов, кг/м³
- $\rho_{\rm M}$ плотность материала (кокса), кг/м³
- ψ степень заполнения печи твердым материалом

ИНДЕКСЫ

- *f* показатель многофракционности
- g газовая фаза
- і номер компонента
- *j* номер реакции
- М твердый материал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rohani A., Sharifi K., Golpasha R. Calcinations of Petroleum Coke // Proc. 3rd International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences. 2014. P. 3.
- 2. *Martins M.A., Oliveira L.S., Franca A.S.* Modeling and simulation of coke calcination in rotary kilns // Fuel 80. 2001. P. 1611.
- 3. Борисов И.Н. Пути повышения эффективности цепных завес во вращающихся печах // Цем. его примен. 2003. № 3. С. 17.
- Скрибнер Н.Г. Анализ движения сыпучих материалов во вращающихся барабанах // Хим. пром-сть. 1979. С. 232.
- 5. ASTM E1131. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.
- 6. ASTM D3172. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke.
- 7. *Sharikov F.Yu., Bazhin V.Yu.* The study and modeling of coals and cokes behaviour with applying thermal analysis

technique // Proceedings of XIX International Coal Preparation Congress. New Dehli, 2019. V. 1. P. 105.

- 8. *Sharikov F.Yu., Sharikov Yu.V., Titov O.V.* Application of heat-flow calorimetry for developing mathematical models of reactor processes // // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 2. P. 225.
- Laye P.G. Differential thermal analysis and differential scanning // Principles of Thermal Analysis and Calorimetry / Ed. Haines P.J. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. P. 55. https://doi.org/10.1039/9781847551764-00055
- Sharikov Y.V., Sharikov F.Y., Titov O.V. Optimization of process conditions in a tubular rotary kiln with applying TG/DSC technique and mathematical modeling // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 122. P. 1029.
- Navrotsky A. Progress and New Directions in High Temperature Calorimetry // Phys. Chem. Miner. 1997. V. 24. P. 222.
- Wilthan B. Uncertainty budget for high temperature heat flux DSCs // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 118. P. 603. https://doi.org/10.1007/s10973-014-3671-0
- 13. Шариков Ю.В., Белоглазов И.Н. Моделирование систем. Часть 1. СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный университет, 2011.

- Шариков Ю.В., Белоглазов И.Н. Моделирование систем. Часть 2. СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный университет, 2012.
- Ходоров Е.И., Екимов В.А., Лимонов Б.С. Исследование длительности пребывания материала на открытой поверхности слоя во вращающейся печи // Производство глинозема. Труды ВАМИ. Л.: ВА-МИ, 1974. № 88. С. 48.
- 16. *Borisov I.N.* Some features of the behavior of sludge on the drying circuit // Cem. Its Appl. 2002. № 5. P. 26.
- 17. *Kossoy A., Sheinman I.* Evaluating thermal explosion hazard by using kinetics-based simulation approach // Process Saf. Environ. Prot. 2004. V. 82. № 6. P. 421.
- Benin A., Kossoy A., Sheinman I., Grinberg P. Evaluating Thermal Explosion Hazard of Self-Reactive Substances by Using Kinetics-Based Simulation Approach // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2006. V. 15. № 4. P. 297.
- Ножко С.И., Веригин А.А., Демичев Д.Н., Гуляев А.В. Некоторые аспекты прокалки сырых нефтяных коксов для нужд алюминиевой промышленности // Сист. Методы Технол. 2017. № 4(36). С. 127. https://doi.org/10.18324/2077-5415-2017-4-127-133

УДК 574.6.663.1

ОБОБЩЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МНОЖЕСТВ ВХОДНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Ю. Л. Гордеева^{*a*,} *, А. Г. Бородкин^{*b*}, Е. Л. Гордеева^{*b*}

^а Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина, Москва, Россия ^b Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

> *e-mail: l.s.gordeev@yandex.ru Поступила в редакцию 21.10.2020 г. После доработки 07.12.2020 г. Принята к публикации 14.01.2021 г.

Приведены обобщенные соотношения для вычисления множеств входных показателей ферментативного процесса получения молочной кислоты, обеспечивающие реальные условия существования технологического процесса в непрерывных условиях. В основу положены расчетные соотношения, полученные по уравнениям математической модели, содержащей балансовые соотношения по биомассе, субстрату, продукту, побочному продукту с учетом использования основного субстрата и компонента, воспроизводящего основной субстрат в процессе синтеза. Сформированы два варианта оценки области существования технологического процесса. Область первого варианта представлена зависимостью S_0 от *D* при $M_0 = 0$; второго – M_0 от *D* при $S_0 = 0$. Приведены координаты "особых" точек для обоих вариантов, ограничивающие значения множеств для каждой особой точки. Получены множества показателей для каждой особой точки. Приведены численные примеры расчета показателей с использованием обобщенных соотношений при $Q_P = 6 \ r/(\pi \ q)$. Обобщенные формулы разработаны по предыдущим работам. Приведены также обобщенные формулы для вычисления состава, поступающего на ферментацию потока. Обобщенные формулы записаны для двух вариантов, представлены в трех частях, каждая из которых определяется значением $S_0(D)$ для первого варианта и $M_0(D)$ для второго. Для каждого из вариантов получены составы множеств в количестве шести единиц. Так же как и для особых точек получены обобщенные соотношения и формулы вычисления состава множеств для потока по обоим вариантам.

Ключевые слова: молочная кислота, множественность показателей, обобщенные соотношения **DOI:** 10.31857/S0040357121030064

введение

Входными показателями непрерывного стационарного процесса получения молочной кислоты [1, 2] являются: S_0 – концентрация основного субстрата (непосредственно потребляемого микроорганизмами), г/л; M_0 – концентрация компонента сырья, воспроизводящего основной субстрат в процессе синтеза, г/л; D – величина протока (D = v/V, где v – объемная скорость через ферментер, л/ч; V – объем ферментера, л), ч⁻¹.

Величиной, характеризующей качество работы ферментера, является продуктивность по целевому продукту (молочной кислоте) Q_P , г/(л ч), $(Q_P = DP,$ где P – концентрация продукта на выходе из аппарата, г/л).

В дальнейшем анализе использованы формулы (1)–(5), полученные по уравнениям математической модели [1, 2]:

$$A(D) = \left(1 - \frac{Q_P}{X_{\max}(\alpha D + \beta)}\right)^{n_1} \left(1 - \frac{Q_P}{P_{\max}D}\right)^{n_2}; \quad (1)$$

$$S' = S_0 + \frac{k_M M_0}{D + k_M};$$
 (2)

$$S_{1}' = \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_{P}}{(\alpha D + \beta)} + \frac{K_{i}}{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] + \sqrt{\left(\frac{K_{i}}{2}\right)^{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^{2} - K_{m} K_{i}};$$
(3)

$$S'_{2} = \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_{P}}{(\alpha D + \beta)} + \frac{K_{i}}{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] - \sqrt{\left(\frac{K_{i}}{2}\right)^{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^{2} - K_{m} K_{i}};$$
(4)

$$\left(\frac{K_i}{2}\right)^2 \left[A(D)\frac{\mu_{\max}}{D} - 1\right]^2 - K_m K_i = 0.$$
 (5)

Сформированы два варианта оценки областей реального осуществления технологического процесса. Для первого варианта область представлена зависимостью S_0 от D при $M_0 = 0$; для второго – M_0 от D при $S_0 = 0$. Ограничивающими показателями для обеих областей являются координаты точек, получивших название "особых" в [1, 2]. Особые точки для области первого варианта обозначим номерами 1, 2, 3, 4, 5; для второго – номерами 1', 2', 3', 4', 5'.

Положение особых точек для обоих вариантов, определяется величиной протока D, ч⁻¹.

В дальнейшем полагается, что константы в (1)–(5) известны для конкретного штамма микроорганизмов.

Границы формируемых областей для обоих вариантов определяются величиной протока для особых точек 1, 2, 5 и 1', 2', 5', обеспечивающих условия реального осуществления технологии. Особая точка 5 и 5' есть точка максимума Q_P , г/(л ч). Значение величины протока одинаково для точек 1 и 1', одинаково для точек 2 и 2', одинаково для точек 5 и 5'. Последовательность вычислений соответствующих значений D для особых точек 1, 2, 5 и 1', 2', 5' полагает первоначальное решение задачи оценки D_5 , доставляющей максимум Q_P по уравнению (5) при использовании (1). В результате получим пару значений:

$$D_5, \, \mathrm{u}^{-1}; \, \max Q_P, \, \Gamma/(\pi \, \mathrm{u}).$$
 (6)

Решается задача оценки D_1 и D_2 так же по уравнению (5) для условия $Q_P < \max Q_P$. Получаем значения ($D_2 > D_1$).

Таким образом, области обоих вариантов ограничены значениями *D*:

$$D_1 \le D \le D_2. \tag{7}$$

Для особых точек 1, 2, 5 и 1', 2', 5' вычисляются значения S_0 области первого варианта и M_0 – области второго варианта:

$$S_{0}(D_{1}) = S'_{1}(D_{1}), \quad S_{0}(D_{2}) = S'_{1}(D_{2}),$$

$$S_{0}(D_{5}) = S'_{1}(D_{5}),$$
(8)

$$M_{0}(D_{1}) = \frac{D_{1} + k_{M}}{k_{M}} S_{1}'(D_{1}); \quad M_{0}(D_{2}) =$$

$$= \frac{D_{2} + k_{M}}{k_{M}} S_{1}'(D_{2}); \quad M_{0}(D_{5}) = \frac{D_{5} + k_{M}}{k_{M}} S_{1}'(D_{5}).$$
(9)

В соотношениях (8) и (9) значения S'_1 вычисляются по (3).

Результаты формируют область первого варианта решением (3) и (4) для *D* по (7), где

$$S_0(D) = S'_1(D)$$
 и $S_0(D) = S'_2(D).$ (10)

Область второго варианта формируется следующими уравнениями:

$$M_{0}(D) = \frac{D + k_{M}}{k_{M}} S'_{1}(D) \quad \mathsf{M} \quad M_{0}(D) =$$

$$= \frac{D + k_{M}}{k_{M}} S'_{2}(D). \qquad (11)$$

Особые точки 3 и 3', 4 и 4' дают ограничения по S_0 , г/л для области первого варианта и по M_0 , г/л для области второго варианта.

Значение $D = D_3^1$ для точки 3 доставляет максимум $S_1'(D)$ по (3); значение $D = D_4^1$ для точки 4 доставляет минимум $S_2'(D)$ по (4).

Получили:
$$D_3^1$$
, $S_0(D_3^1) = S_1'(D_3^1)$; D_4^1 ,
 $S_0(D_4^1) = S_2'(D_4^1)$. (12)

 $S_0(D_3^1)$ и $S_0(D_4^1)$ есть максимальное и минимальное значение S_0 , соответственно, для принятого Q_P , г/(л ч).

Значение $D = D_3^2$ для точки 3' доставляет максимум M_0 в соотношении

$$M_{0} = \frac{D + k_{M}}{k_{M}} S_{1}'(D).$$
(13)

Значение $D = D_4^2$ для точки 4' доставляет минимум M_0 в соотношении

$$M_{0} = \frac{D + k_{M}}{k_{M}} S_{2}'(D).$$
(14)

Получили: D_3^2 , $M_0(D_3^2)$; D_4^2 , $M_0(D_4^2)$. (15)

 $M_0(D_3^2)$ и $M_0(D_4^2)$ есть максимальное и минимальное значение M_0 , соответственно, для принятого Q_{P_2} г/(л ч).

ОБОБЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ СОСТАВА ОСОБЫХ ТОЧЕК

Обобщенная формула для области первого варианта получена по публикации [2]:

$$M_0^i = \frac{D^* + k_M}{k_M} \left(S^* - S_0^i \right), \tag{16}$$

$$0 \le S_0^i \le S^*. \tag{17}$$
В зависимости от S_0^i вычисляются соответствующие значения M_0^i .

Обозначения для (16): особая точка 1: $S^* = S_0(D_1), D^* = D_1$; особая точка 2: $S^* = S_0(D_2),$ $D^* = D_2$; особая точка 3: $S^* = S_0(D_3^1), D^* = D_3^1$; особая точка 4: $S^* = S_0(D_4^1), D^* = D_4^1$; особая точка 5: $S^* = S_0(D^{\text{opt}}), D^* = D^{\text{opt}}.$

Задавая значение S_0^i по (17), вычисляют M_0^i по каждой из особых точек. Таким образом, для каждой особой точки формируется множество, состоящее из пар значений (S_0^i, M_0^i) . Состав множества имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{pmatrix} S_0^1 \\ M_0^1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} S_0^2 \\ M_0^2 \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} S_0^i \\ M_0^i \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} S_0^n \\ M_0^n \end{pmatrix} \right\}, \quad (18)$$

где $S_0^n = S^*$ для каждой особой точки.

Обобщенная формула для области второго варианта получена по [1]:

$$S_0^i = \frac{k_M}{D^{**} + k_M} \left(M^{**} - M_0^i \right); \tag{19}$$

$$0 \le M_0^i \le M^{**}. \tag{20}$$

В зависимости от M_0^i вычисляются соответствующие значения S_0^i .

Обозначения для (19): особая точка 1': $M^{**} = M_0(D_1)$, $D^{**} = D_1$; особая точка 2': $M^{**} = M_0(D_2)$, $D^{**} = D_2$; особая точка 3': $M^{**} = M_0(D_3^2)$, $D^{**} = D_3^2$; особая точка 4': $M^{**} = M_0(D_4^2)$, $D^{**} = D_4^2$; особая точка 5': $M^{**} = M_0(D^{\text{opt}})$, $D^{**} = D^{\text{opt}}$.

Задавая M_0^i по (20) вычисляются значения S_0^i по каждой особой точке. При задании M_0^i по (20) формируется множество, состоящее из пар значений (M_0^i, S_0^i) . Состав множества имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{pmatrix} \boldsymbol{M}_0^1 \\ \boldsymbol{S}_0^1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \boldsymbol{M}_0^2 \\ \boldsymbol{S}_0^2 \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} \boldsymbol{M}_0^i \\ \boldsymbol{S}_0^i \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} \boldsymbol{M}_0^n \\ \boldsymbol{S}_0^n \end{pmatrix} \right\}, \quad (21)$$

где $M_0^n = M^{**}$ для каждой особой точки.

В вышеприведенном анализе координаты особых точек для области первого варианта вычисляются при условии $M_0 = 0$; для области второго варианта – $S_0 = 0$.

В реальной технологии в потоке может содержаться как основной субстрат, так и компонент, воспроизводящий основной субстрат. В связи с этим состав в особых точках может быть иным, при том, что компоненты состава взаимосвязаны соотношением (2).

Численный пример для особой точки 1 (первый вариант). $S_0^n = S^* = 77.6$ г/л. Число значений S_0^i в соответствии с (17) принято равным пяти: $S_0^1 = 77.6$; $S_0^2 = 58.2$; $S_0^3 = 38.8$; $S_0^4 = 19.4$; $S_0^5 = 0.0$. Состав множества имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{pmatrix} 77.6\\0.0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 58.2\\73.8 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 38.8\\147.64 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 19.4\\221.46 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0.0\\295.8 \end{pmatrix} \right\}.$$
(22)

Численный пример для особой точки 2' (второй вариант). $M_0^n = M^{**} = 349.16$ г/л. Значений M_0^i в соответствии с (20) было принято равным пяти: $M_0^1 = 349.1$; $M_0^2 = 261.87$; $M_0^3 = 174.58$; $M_0^4 = 87.29$; $M_0^5 = 0.0$. Состав множества имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{pmatrix} 349.16\\ 0.0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 261.87\\ 8.84 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 174.58\\ 17.68 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 87.29\\ 26.512 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0.0\\ 35.35 \end{pmatrix} \right\}, D = 0.3107.(23)$$
(23)

Численный расчет выполнен с использованием значений констант (табл. 1) [1, 2] для продуктивности $Q_P = 6 \Gamma/(\pi \eta)$.

ОБОБЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ СОСТАВА ПОСТУПАЮЩЕГО ПОТОКА НА ФЕРМЕНТАЦИЮ

В общем случае состав поступающего потока на ферментацию (кроме отдельных добавок) определяется концентрацией двух компонентов основного субстрата и компонента, воспроизводящего основной субстрат в процессе ферментации.

Условия рассмотрены общие для двух вариантов областей реализации технологического процесса:

$$Q_P < \max Q_P. \tag{24}$$

Каждая из областей делится на три части, границы которых определяются координатами особых точек.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

<i>К_т</i> , г/л	<i>К_i</i> , г/л	μ_{max} , \mathbf{y}^{-1}	X _{max} , г/л	Р _{тах} , г/л	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂	<i>Ү_{X/S},</i> г/г	k_M , ч ⁻¹	α, Γ/Γ	β, ч ⁻¹	α _B , г/г	β_B, y^{-1}
1.2	164	0.48	30	98.0	0.5	0.5	0.4	0.035	2.2	0.02	1.1	0.01

Таблица 1. Численные значения констант

Оценка технологических показателей выполняется при задании S_0 , г/л для области первого варианта и M_0 , г/л для области второго варианта. В каждой из частей обеих областей сформированы множества для вычисления показателей процесса. Обозначение частей и множеств приведено ниже.

Первый вариант	Второй вариант			
Часть I: $S_0(D_1) \leq S_0 \leq S_0(D_3^1)$	$M_0(D_2) \le M_0 \le M_0(D_3^2)$ (2)	5)		
Часть II: $S_0(D_2) \le S_0 \le S_0(D_1)$	$M_0(D_1) \le M_0 \le M_0(D_2)$ (2)	:6)		
Часть III: $S_0\left(D_4^1\right) \leq S_0 \leq S_0\left(D_2\right)$	$M_0\left(D_4^2\right) \le M_0 \le M_0\left(D_1\right) \tag{2}$	27)		
Мн1 (по 25); Мн1* и Мн2* (по 26)	Мнl ₁ (по 25); Мнl [*] и Мн2 [*] (по 26)			
Мн1**, Мн2**, Мн3** (по 27)	Мнl ₁ ^{**} , Мн2 ₁ ^{**} , Мн3 ₁ ^{**} (по 27)			

Положение каждого из множеств определяется величиной протока D.

Формула для области первого варианта. Для каждого из множеств заданным является значение S_0 , г/л согласно (25)—(27). По формуле вычисляются значения M_0^i — элементы множества Мн, которые формируются по D^i :

$$M_{0}^{i} = \frac{D^{i} + k_{M}}{k_{M}} \Big[S' \Big(D^{i} \Big) - S_{0} \Big].$$
(28)

Обозначения к (28):

Мн1: S_0 по (25); $D_1^1 \le D^i \le D_2^1$, D_1^1 и D_2^1 по (3); $S_1' = S_0; S'(D^i) = S_1'(D^i)$ по (3).

Мн1*: S_0 по (26); $D_1 \le D^i \le D_2^2$, D_2^2 по (3); $S_1' = S_0$; $S'(D^i) = S_1'(D^i)$ по (3).

Мн2*: S_0 по (26); $D_1 \le D^i \le D_2^1$, D_2^1 по (4); $S_2' = S_0$; $S'(D^i) = S_2'(D^i)$ по (4).

Мн1**: S_0 по (27); $D_1 \le D^i \le D_2$, D_1 и D_2 по (5), (1); $S'(D^i) = S'_1(D^i)$ по (3). Мн2**: S_0 по (27); $D_1 \le D^i \le D_3^1$, D_1 по (5), (1); D_3^1 по (4), $S_2' = S_0$; $S'(D^i) = S_2'(D^i)$ по (4).

Мн3**: S_0 по (27); $D_3^2 \le D^i \le D_2$, D_2 по (5), (1); D_3^2 по (4), $S_2' = S_0$; $S'(D^i) = S_2'(D^i)$ по (4).

Пример числового расчета компонентов множеств M_0^i для Мн1 и Мн3**. В качестве исходных данных пользователь задает S_0 и D^i в соответствии с ограничениями для $Q_P = 6$ г/(л ч) < max $Q_P =$ = 8.1718 г/(л ч).

Мн1: S₀ = 91.93 г/л; $0.1 \le D^i \le 0.2304$, принято $D^1 = 0.14 \text{ ч}^{-1}$, $D^2 = 0.18 \text{ ч}^{-1}$, $D^3 = 0.22 \text{ ч}^{-1}$. Получили по (28): $M_0^1 = 256.24 \text{ г/л}$, $M_0^2 = 208.35 \text{ г/л}$, $M_0^3 = 51.49 \text{ г/л}$.

Мн3**: $S_0 = 30$ г/л; $0.30 \le D^i \le 0.3107$, принято $D^1 = 0.3025 \text{ ч}^{-1}, D^2 = 0.305 \text{ ч}^{-1}, D^3 = 0.3075 \text{ ч}^{-1}$. Получили по (28): $M_0^1 = 4.04$ г/л, $M_0^2 = 10.618$ г/л, $M_0^3 = 17.693$ г/л.

Формула для области второго варианта. Для каждого из множеств заданным является значение M_0 , г/л согласно (25)–(27). По формуле вы-

числяются значения S_0^i — элементы множества Мн, которые формируются по D^i :

$$S_0^i = S'(D^i) - \frac{k_M}{D^i + k_M} M_0.$$
 (29)

Обозначения к (29):

Мн1₁: M_0 по (25); $D_1^1 \le D^i \le D_1^2$, где D_1^1 и D_1^2 по решению $S_1'(D) - \frac{k_M}{D + k_M} M_0 = 0$; S'(D) по (3); $D_1^1 < D_1^2$; $S'(D^i) = S_1'(D^i)$ по (3).

МнІ₁^{*}: M₀ по (26); $D_2^1 \le D^i \le D_2$, D_1 , D_2 по (5), $D_1 < D_2$; D_2^1 по решению $S_1'(D) - \frac{k_M}{D + k_M} M_0 = 0$; $S_1'(D)$ по (3); $S'(D^i) = S_1'(D^i)$ по (3).

 $MH2_1^*: M_0 \text{ по (26)}; D_2^2 \le D^i \le D_2, D_1, D_2 \text{ по (5)}, \\ D_1 < D_2; D_2^2 \text{ по решению } S_2'(D) - \frac{k_M}{D + k_M} M_0 = 0; \\ S_2'(D) \text{ по (4)}; S'(D^i) = S_2'(D^i) \text{ по (4)}.$

 $\begin{aligned} \mathbf{M} \mathbf{H} \mathbf{I}_{1}^{**} &: \mathbf{M}_{0} \text{ no (27)}; \ D_{1} \leq D^{i} \leq D_{2}, \ D_{1}, \ D_{2} \text{ no (5)}, \\ D_{1} < D_{2}; \ S' \left(D^{i} \right) = S_{2}' \left(D^{i} \right) \text{ no (4)}. \end{aligned}$

 $MH2_1^{**}: M_0 \text{ по (27)}; D_1 \le D^i \le D_3^1; D_1, D_2 \text{ по (5)},$ $D_1 < D_2; D_3^1, D_3^2 \text{ по решению } S_2'(D) - \frac{k_M}{D + k_M} M_0 = 0;$ $D_3^1 < D_3^2; S'(D^i) = S_2'(D^i) \text{ по (4)}.$

$$\begin{split} \mathrm{M}_{\mathrm{H}} \mathbf{3}_{1}^{**} \colon \mathbf{M}_{0} & \text{по (27)}; \ D_{3}^{2} \leq D^{i} \leq D_{2}; \ D_{1}, \ D_{2} & \text{по (5)}, \\ D_{1} < D_{2}; \ D_{3}^{1}, \ D_{3}^{2} & \text{по решению } S_{2}^{'}(D) - \frac{k_{M}}{D + k_{M}} M_{0} = 0; \\ D_{3}^{2} < D_{3}^{1}; \ S^{'}(D^{i}) = S_{2}^{'}(D^{i}) & \text{по (4)}. \end{split}$$

Пример числового расчет компонент множеств S_0^i для MHl₁ и MHl₁^{*}. Пользователь задает M_0 и значения D^i для $Q_P = 6$ г/(л ч) < max $Q_P = 8.1718$ г/(л ч).

Мнl₁: $M_0 = 670$ г/л по неравенству (25): 349.16 $\leq M_0 \leq 773.1$; $D_1^1 = 0.13$ ч⁻¹, $D_1^2 = 0.241$ ч⁻¹ по решению уравнения $S_1'(D) - \frac{k_M}{D + k_M} M_0 = 0$. Формирование множества принято из трех элементов по D^i : $D^1 = 0.15$ ч⁻¹, $D^2 = 0.19$ ч⁻¹, $D^3 = 0.23$ ч⁻¹. Значения $S'(D^i)$: $S'(D^1) = 141.16$ г/л; $S(D^2) =$ = 119.37 г/л; $S'(D^3) = 92.24$ г/л. Компоненты множества: $S_0^1 = 14.4$ г/л, $S_0^2 = 15.15$ г/л, $S_0^3 = 3.75$ г/л.

Мн1^{*}₁: $M_0 = 321.2$ г/л по неравенству (26): 295.28 $\leq M_0 \leq 349.16$; $D_2^1 = 0.09865 \, \text{ч}^{-1}$, $D_2 = 0.3107 \, \text{ч}^{-1}$; D_2^1 по решению уравнения $S_1'(D) - \frac{k_M}{D+k_M} M_0 = 0$; D_2 по (5). Формирование множества принято из трех элементов по D^i : $D^1 = 0.11 \, \text{ч}^{-1}$, $D^2 = 0.12 \, \text{ч}^{-1}$, $D^3 = 0.13 \, \text{ч}^{-1}$. Значения $S'(D^i)$: $S'(D^1) = 122.03 \, \text{г/л}$; $S'(D^2) = 136.14 \, \text{г/л}$; $S'(D^3) = 142.13 \, \text{г/л}$. Компоненты множества: $S_0^1 = 44.55 \, \text{г/л}$, $S_0^2 = 63.63 \, \text{г/л}$, $S_0^3 = 74.0 \, \text{г/л}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены обобщенные соотношения, по которым пользователь имеет возможность оценить множества показателей для "особых" точек, обеспечивающие реальные ограничения в создании технологического процесса. Приведены также обобщенные соотношения, позволяющие производить расчет технологических показателей потока, поступающего на синтез молочной кислоты по заданному значению продуктивности, что дает возможность оценить влияние начальных значений S_0 и M_0 , обеспечивающих реальные условия синтеза.

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D величина протока, y^{-1} K_i константа ингибирования, г/л Km константа насыщения субстрата, г/л константа, определяющая количество воспро k_M изведенного субстрата, y^{-1} М концентрация сырья, дополнительно воспроизводящего субстрат, г/л Р концентрация продукта, г/л продуктивность, г/(л ч) Q_P S концентрация субстрата, г/л $Y_{X/S}$ стехиометрический коэффициент, г/г μ удельная скорость роста микроорганизмов, ч⁻¹ α, β константы

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
max	максимальное значение
opt	оптимальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gordeeva E.L., Ravichev L.V., Gordeeva Yu.L. Steady states of a fermentation process for lactic acid production at a given concentration of the main substrate // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 4. Р. 569. [Гордеева Е.Л., Равичев Л.В., Гордеева Ю.Л. Стаци-

онарные состояния ферментативного процесса получения молочной кислоты по заданной концентрации основного субстрата // Теор. осн. хим. технол. Т. 54. № 4. С. 440.]

2. Gordeeva Yu.L., Borodkin A.G., Gordeeva E.L., Rudakovskaya E.G. Mathematical modeling of continuous fermentation process in lactic acid production // Theor. Found.Chem. Eng. 2019. V. 53. № 4. Р. 501. [Гордеева Ю.Л., Бородкин А.Г., Гордеева Е.Л., Рудаковская Е.Г. Математическое моделирование процесса непрерывной ферментации при получении молочной кислоты // Теор. осн. хим. технол. 2019. T. 53. № 4. C. 402.] УДК 678.021

ОБОБЩЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА

© 2021 г. И. Д. Симонов-Емельянов^{*a*}, Н. В. Апексимов^{*a*}, *, С. И. Шалгунов^{*b*}

^аМИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия ^bAO "НПО Стеклопластик", Андреевка, Московская область, Россия

*e-mail: heknegative@mail.ru Поступила в редакцию 26.11.2020 г. После доработки 18.02.2021 г. Принята к публикации 23.03.2021 г.

Впервые предлагается модель и описание монолитной структуры армированных пластиков в одном направлении (1D-структура) в новых обобщенных и приведенных параметрах (Θ , Θ/B и Θ/S_f), которые позволяют рассматривать структурообразование, с одной стороны, с позиции армирующего волокна с учетом его размеров, упаковки, величины поверхности и содержания, а с другой, полимерной матрицы, представляя ее в виде трех функциональных составляющих: $\phi_n = \Theta + B + M$. Такой подход к созданию структуры армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ), включающий армирующую фазу волокнистого наполнителя и функциональные составляющие полимерной матрицы, более полно учитывает особенности формирования разных типов структур, позволяет провести их классификацию и представлять зависимости свойств в новых обобщенных параметрах, а также проектировать составы с комплексом заданных свойств. Проведена классификация АрПКМ по структурному принципу: неармированные, слабоармированные, среднеармированные, армированные, высокоармированные, предельно армированные и сверхвысокоармированные пластики. Установлены критические значения новых обобщенных и приведенных параметров переходов АрПКМ от одного типа структуры к другому согласно классификации и показано, что структурный переход сопровождается изменением технологических и эксплуатационных свойств армированных пластиков.

Ключевые слова: армированные пластики, структура, обобщенные параметры структуры, свойства **DOI:** 10.31857/S0040357121040151

введение

Для создания высокопрочных армированных в одном направлении полимерных композиционных материалов (1D-структура) в полимерные матрицы вводят волокнистые наполнители разной природы (стеклянные, углеродные, кварцевые, базальтовые, керамические, металлические, полимерные и др.) и структуры (нити, ленты, жгуты и др.) [1].

В зависимости от содержания волокон в армированных пластиках формируется 1D-структура разных типов. В работе [2] было предложено описать структурообразование с помощью геометрических обобщенных параметров – $a_{cp.f}$, $a_{cp.fl}$, $a_{cp.fl}/d$ и $a_{cp.fl}/d$, где $a_{cp.f}$ – среднестатистическое расстояние между волокнами, $a_{cp.fl}$ – среднестатистическое расстояние между волокнами в сечении по диагонали и d – диаметр волокна). Впервые была предложена модель и классификация армированных полимерных композиционных ма-

териалов (АрПКМ) по геометрическому обобщенному параметру $a_{cp,f}/d$: неармированные с $a_{cp,f}/d \ge 3.0$; слабоармированные с $3.0 \ge a_{cp,f}/d \ge 1.0$; среднеармированные с $1.0 \ge a_{cp,f}/d \ge 0.5$; армированные с $0.5 \ge a_{cp,f}/d \ge 0.25$; высокоармированные с $0.25 \ge a_{cp,f}/d \ge 0.125$; предельно армированные с $0.125 \ge a_{cp,f}/d \ge 0.0$; сверхвысокоармированные с $a_{cp,f}/d < 0.0$. Показано, что технология получения и свойства АрПКМ определяются типом и параметрами формирующихся 1D-структур.

Предложенная классификация АрПКМ по геометрическому обобщенному параметру $a_{\rm cp,f}/d$ учитывает характеристики волокнистого наполнителя, его диаметр, упаковку и содержание, однако второй компонент — полимерная матрица, которая формирует монолитный материал, не представлена в модели, что не позволяет в полной мере судить о построении полимерной матрицы и армированной структуры в целом с увеличением содержания армирующей фазы.



Рис. 1. Модель структуры АрПКМ (в сечении) в обобщенных параметрах.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами в работах [3, 4] для описания структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) впервые была предложена модель и ее описание в обобщенных параметрах, учитывающих построение структуры дисперсной фазы и дисперсионной среды (полимерной матрицы). В модели полимерная матрица была представлена в виде трех функциональных составляющих $\phi_p = \Theta + B + M$ (где Θ – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между дисперсными частицами; В – доля полимерной матрицы для заполнения объема между частицами с прослойками; М – доля полимерной матрицы в граничном (межфазном) слое) [3].

Разработанный подход к формированию и описанию структур ДНПКМ [3, 4] нами впервые предлагается использовать для создания новой модели армированных в одном направлении полимерных композиционных материалов, учитывающей как размеры, упаковку и содержание армирующего наполнителя, так и функциональное построение полимерной матрицы, а также для классификации АрПКМ по новым обобщенным параметрам структуры.

Монолитность структуры АрПКМ можно представить как $\phi_f + \phi_p = 1$, где ϕ_f и $\phi_p - доля$ армирующего наполнителя и полимерной матрицы соответственно.

Полимерную матрицу в АрПКМ представим, по аналогии с ДНПКМ, в виде трех функциональных составляющих как

$$\varphi_{\rm p} = \Theta + B + M,$$

где Θ — доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между волокнами; В — доля полимерной матрицы для заполнения объема между волокнами с прослойками; М — доля полимерной матрицы в граничных (межфазных) слоях с толщиной δ.

Составляющие полимерной матрицы Θ , В и М различаются по своей функциональной роли в построении структуры и по вкладу в комплекс технологических и эксплуатационных свойств АрПКМ.

Следует учитывать, что волокно в одном направлении непрерывно и его сечение по длине постоянно, что позволяет представить модель структуры АрПКМ в виде сечения, перпендикулярного ориентации волокна.

На рис. 1 приведена модель АрПКМ (сечение по осям перпендикулярно ориентации волокон), которая включает армирующую фазу — волокно и полимерную матрицу в виде трех функциональных составляющих (Θ + B + M).

Обобщенный параметр Θ связан с толщиной формирующихся прослоек полимерной матрицы между волокнами (геометрический обобщенный параметр $a_{\rm cp.f}/d$) и определяет подвижность армированной системы, ее технологические и эксплуатационные свойства.

Ниже приведена формула для расчета обобщенного параметра Θ в АрПКМ:

$$\Theta = (\varphi_{\rm m.f} - f^2 \varphi_{\rm f}) / \varphi_{\rm m.f} \,, \tag{1}$$

где $\varphi_{m.f}$ — максимальная доля волокна в АрПКМ; φ_f — содержание волокна в АрПКМ, $f^2 = (1 + 2\delta/d)$ — коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя δ к диаметру волокна d.

В отличие от дисперсного наполнителя, плотность максимальной упаковки ($\phi_{m.f}$) жестких волокон значительно выше и составляет при кубической упаковке — 0.785 об. д., а гексагональной — 0.905 об. д. В расчетах часто принимают среднее значение упаковки волокна, равное ~0.845 об. д.

Для реальных волокнистых наполнителей в работе [2] приведены значения $\phi_{m.f}$, полученные экспериментально.

Создание монолитного АрПКМ и заполнение объема между волокнами с полимерными прослойками осуществляется с помощью доли полимерной матрицы, которая описывается обобщенным параметром В и рассчитывается как

$$B = [(1 - \varphi_{m.f}) / \varphi_{m.f}] f^2 \varphi_f.$$
 (2)

При развитой поверхности волокна учитывается также доля граничного слоя и значение обобщенного параметра М, которое рассчитывается по формуле

$$M = \left(f^2 - 1\right)\varphi_{\rm f}.\tag{3}$$

Следует отметить, что для большинства волокнистых наполнителей с диаметром волокна более ~ 10 мкм доля граничного слоя в АрПКМ не пре-



Рис. 2. Зависимость обобщенных и приведенных параметров $a_{cp,f}/d$ (a), Θ (б), Θ/B (в) и $\Theta/S_f(r)$ структуры АрПКМ от содержания армирующего волокна φ_f диаметром 5 (*I*), 10 (*2*) и 20 (*3*) мкм при кубической упаковке ($\varphi_{m,f} = 0.785$ об. д.).

вышает ~5 об. % и ею в расчетах можно пренебречь.

Для описания построения полимерной матрицы (связующего) в АрПКМ представляет несомненный интерес ввести новый приведенный структурный параметр Θ/B , который учитывает соотношение ее различных составляющих при изменении содержания армирующего волокна.

В многочисленных работах по созданию армированных пластиков и анализу их структуры практически не используется параметр — поверхность волокнистого наполнителя в единице объема АрПКМ (параметр S_f), который указывает на протяженность реальной границы раздела фаз и отражает ее участие в построении структуры.

Для учета поверхности наполнителя и ее влияния на свойства АрПКМ нами предложено ввести новый параметр *S*_f для описания армированной структуры, который при условии постоянства сечения элементарного волокна можно рассчитать как

$$S_{\rm f} = \pi \varphi_{\rm f}^2 / d\varphi_{\rm m.f} \, (\pi \varphi_{\rm f} + 1). \tag{4}$$

Новый приведенный параметр Θ/S_f для описания структуры АрПКМ позволяет учитывать одновременно как полимерную составляющую, так и поверхность волокна, а также их соотношение.

На рис. 2 представлены зависимости обобщенных и новых приведенных параметров ($a_{cp.f}/d$, Θ , Θ/B и Θ/S_f) структуры АрПКМ от содержания волокон φ_f с диаметром 5 (1), 10 (2) и 20 (3) мкм при их кубической упаковке ($\varphi_{m.f} = 0.785$ об. д.).

Представленные на рис. 2 зависимости показывают, что структурные переходы в АрПКМ при изменении содержания волокна, ранее определенные по приведенному геометрическому пара-



Рис. 3. Зависимость обобщенных и приведенных параметров Θ (а), Θ/B (б) и Θ/S_f (в) структуры АрПКМ от $a_{cp,f}/d$.

метру *a*_{ср.f}/*d* [2], хорошо коррелируют с приведенными параметрами Θ/В и Θ/*S*_f.

Линейная зависимость обобщенного параметра Θ от ϕ_f для волокон различных диаметров позволяет определять составы армированных пластиков с разной структурой с учетом зависимости $\Theta = f(a_{cp.f}/d)$.

При переходе к новым обобщающим параметрам структуры АрПКМ, учитывая их классификацию по обобщенному геометрическому параметру $a_{\rm cp.f}/d$, необходимо установить корреляционные зависимости обобщенных и приведенных параметров (Θ , Θ /B и Θ / $S_{\rm f}$) от $a_{\rm cp.f}/d$, а также определить критические точки переходов одного типа структуры в другой.

На рис. 3 приведены зависимости между обобщенным (Θ) и приведенными параметрами (Θ/B и Θ/S_f) структуры АрПКМ для волокон диаметром 10 мкм от параметра $a_{cp.f}/d$.

Представленные зависимости между обобщенными (Θ) и приведенными параметрами (Θ /В и Θ / S_f) структуры АрПКМ для волокон диаметром 10 мкм от параметра $a_{cp.f}/d$ нелинейны. Перегибы на кривых отвечают структурным переходам в АрПКМ при увеличении содержания армирующего волокна.

Установлены критические точки перехода АрПКМ из одного типа структуры в другой по новым параметрам Θ , Θ/B и Θ/S_f , которые связаны с ранее предложенными значениями по геометрическому параметру $a_{cp.f}/d = 3.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.125$ и 0.0, по которым была проведена классификация АрПКМ [2].

Новый подход к описанию и классификации структуры АрПКМ представляется более полным, так как учитывает не только размеры, упаковку непрерывных волокон, а также функциональное построение полимерной матрицы и площадь поверхности волокон (границу раздела фаз).

В табл. 1 приведены в качестве примера составы и значения обобщенных и приведенных параметров структуры АрПКМ ($a_{cp.f}/d$, Θ , Θ/B и Θ/S_f), рассчитанные для стеклопластиков 1D-структуры со стекловолокном марки ВМП (диаметр волокна 10 мкм, $\phi_{m.f} = 0.785$ об. д.) и эпоксидного связующего, а также представлена их классификация по структурному принципу.

В дальнейшем при описании типов структур АрПКМ не будем рассматривать неармированные и слабоармированные типы структур с параметрами $a_{cp,f}/d \ge 3.0$; $1,0 \ge \Theta \ge 0.95$ об. д.; $\Theta/B \ge 70$; $\Theta/S_f \ge 1500$ и $3.0 \ge a_{cp,f}/d \ge 1.0$; $0.95 \ge \Theta \ge 0.75$ об. д.; $70 \ge \Theta/B \ge 15$, $1500 \ge \Theta/S_f \ge 75$, так как они не имеют практического значения.

На основании полученных данных можно представить классификацию армированных материалов 1D-структуры по типам структур и значению обобщенных и приведенных параметров ($a_{cp.f}/d$, Θ , Θ/B , Θ/S_f) при кубической упаковке волокон ($\phi_{m f} = 0.785$ об. д.), приведенную в табл. 2.

В зависимости от структурной организации разные типы структур АрПКМ характеризуются разными технологическими и эксплуатационными свойствами, так как структура и ее параметры определяют свойства материалов.

Следует отметить, что зависимости физикомеханических и других свойств АрПКМ, представленные от содержания армирующего волокна, не позволяют судить о структуре пластика и ее перестройке при увеличении его содержания.

Алгоритм проектирования составов АрПКМ с заданным типом структуры, а следовательно, и с требуемым уровнем технологических, физикомеханических и деформационных свойств заклю-

Содержание волокна	Обобщенные и приведенные параметры структуры АрПКМ								
ф _f , об. д.	Θ, об. д.	В, об. д.	М, об. д.	$a_{\rm cp.f}/d$	Θ/B	Θ/S_{f}			
		Неармиро	ванные пластин	ки					
0.03	0.96	0.01	0.0	3.2	76	3000			
Слабоармированные пластики									
0.04	0.95	0.01	0.0	3.0	70.0	1500			
0.05	0.94	0.01	0.0	2.5	44	1300			
0.10	0.87	0.03	0.0	2.0	29	350			
ľ		Среднеармир	рованные пласт	ики		1			
0.20	0.75	0.04	0.01	1.0	15.0	75			
0.25	0.68	0.07	0.01	0.77	10.00	52			
0,30	0.62	0.08	0.02	0.60	7.50	35			
ľ		Армирова	анные пластики	1		1			
0.35	0.55	0.08	0.02	0.5	5.0	25			
0.40	0.48	0.10	0.02	0.40	4.48	18			
0.45	0.4	0.12	0.03	0.32	3.46	13			
ľ		Высокоарми	рованные пласт	гики		1			
0.50	0.35	0.12	0.03	0.25	2.5	10			
0.55	0.28	0.14	0.03	0.19	1.98	12			
0.60	0.21	0.16	0.03	0.14	1.4	7			
I		Предельно арм	ированные пла	стики		1			
0.65	0.15	0.16	0.04	0.1	1.0	3.0			
0.70	0.09	0.17	0.04	0.08	0.91	1.6			
0.75	0.02	0.19	0.04	0.06	0.56	0.6			
0.785	0.0	0.18	0.04	0.0	0.0	0.0			
I	(Сверхвысокоар	мированные пл	астики		I			
0.80	0.0	0.16	0.04	0.00	0.0	0.00			

Таблица 1. Составы и классификация армированных пластиков 1D-структуры по обобщенным и приведенным параметрам

Значение ϕ_f и состав рассчитывают по известным формулам.

Таблица 2. Обобщенная классификация армированных пластиков 1D-структуры по обобщенным и приведенным параметрам

T	Обобщенные и приведенные параметры структуры АрПКМ								
I ип структуры	$a_{\rm cp.f}/d$	Θ, об. д.	$S_{\rm f}, {\rm m}^{-1} imes 10^3$	Θ/B	$\Theta/S_{ m f}$				
Среднеармированные (СрАр)	от 1.0 до 0.5	от 0.75 до 0.55	от 1.0 до 22	от 15 до 5	от 75 до 25				
Армированные (Ар)	от 0.5 до 0.25	от 0.55 до 0.35	от 22 до 35	от 5 до 2.5	от 25 до 10				
Высокоармированные (ВАр)	от 0.25 до 0.125	от 0.35 до 0.15	от 35 до 50	от 2.5 до 1.0	от 10 до 3				
Предельно армированные (ПрАр)	от 0.125 до 0.0	от 0.15 до 0.0	от 50 до 80	от 1.0 до 0.0	от 3 до 0.0				
Сверхвысокоармированные (СВАр)	$ \phi_{\rm f} > \phi_{\rm m.f}, $ $ a_{\rm cp.f}/d \le 0.0 $	$\begin{split} \phi_{f} &> \phi_{m.f}, \\ \Theta &\le 0.0 \end{split}$	$\phi_{\rm f} > \phi_{\rm m.f},$ $S_{\rm f}, \ge 80$	$\begin{split} \phi_{f} &> \phi_{m.f}, \\ \Theta/B &\leq 0.0 \end{split}$	$ \phi_{\rm f} > \phi_{\rm m.f}, $ $ \Theta/S_{\rm f} \le 0.0 $				



Рис. 4. Зависимость демпфирующего коэффициента АрПКМ от обобщенных и приведенных параметров $a_{cp,f}/d$ (a), Θ (б), Θ/B (в) и $\Theta/S_{f}(r)$ структуры АрПКМ.

чается в последовательном выполнении следующих операций:

— экспериментально находят значение параметра $\phi_{m,f}$ для волокнистого наполнителя с известным диаметром *d*;

— рассчитывают значение обобщенных и приведенных параметров структуры ($a_{cp.f}/d, \Theta, B, \Theta/B$ и Θ/S_f) при разном содержании волокна при условии, что $\phi_f \leq \phi_m$;

— по значениям обобщенных и приведенных параметров структуры ($a_{cp,f}/d$, Θ , Θ/B и Θ/S_f)

определяют тип структуры АрПКМ (СрАр, Ар, ВАр, ПрАр и СВАр);

– выбирают тип структуры АрПКМ и определяют содержание волокна ϕ_f в объемных единицах (об. д. или об. %), содержание полимерной матрицы (связующего) как $\phi_p = 1 - \phi_f$ и проектируют состав АрПКМ с заданным типом структуры;

 проводят пересчет содержания волокна и полимерной матрицы (связующего) с объемных (об. д. или об. %) в массовые единицы (мас. д. или мас. %).



Рис. 5. Зависимость модуля сдвига G_{xx} для однонаправленного стеклопластика от значений обобщенных параметров $a_{cp.f}/d$ (a), Θ (б), Θ/B (в) и Θ/S_f (г).

Для доказательства корректности предлагаемого подхода к описанию структуры и свойств АрПКМ и их классификации ниже приведены экспериментальные данные по основным свойствам армированных пластиков (1D-структура) в зависимости от содержания волокна, которые ранее были опубликованы в работах [2–5]. Результаты работ и зависимости были пересчитаны и перестроены в терминах обобщенных и приведенных параметров для того чтобы доказать, что разные типы структур АрПКМ, согласно предлагаемой классификации, обладают различными характеристиками и структура действительно определяет свойства материалов.

Используя данные работы [2] по демпфирующему коэффициенту K_d стеклопластика, можно показать, что переход от СлАр- к СрАр-структуре АрПКМ происходит при содержании волокна ~0.20 об. д. На рис. 4 представлены зависимости демпфирующего коэффициента $K_{\rm d}$ от значений обобщенных и приведенных параметров $a_{\rm cp.f}/d$, Θ , Θ/B и $\Theta/S_{\rm f}$.

На зависимости $K_d = f(\Theta)$ четко прослеживается переход структуры стеклопластиков от СлАр к СрАр при соответствующих значениях обобщенного и приведенных параметров, что хорошо коррелирует с данными табл. 1 и значениями параметров для классификации АрПКМ по типам структур.

Переход структуры из СрАр в АР и АР в ВАр можно проследить, используя данные работы [4] по зависимости модуля упругости E_{xy} перпендикулярно ориентации волокна и модуля сдвига G_{xx} для однонаправленного стеклопластика от содержания армирующего стекловолокна.

На рис. 5 представлены зависимости модуля сдвига G_{xx} для однонаправленного стеклопласти-



Рис. 6. Зависимость модуля упругости E_{xy} при нагружении поперек волокон однонаправленного стеклопластика от обобщенных и приведенных параметров $a_{cp,f}/d$ (а), Θ (б), Θ/B (в) и Θ/S_f (г) структуры АРПКМ.

ка от значений обобщенных и приведенных параметров $a_{\rm cp.f}/d, \Theta, \Theta/B$ и $\Theta/S_{\rm f}$.

На зависимостях модуля сдвига $G_{\rm xx}$ для однонаправленного стеклопластика, представленных на рис. 5, отражены характерные точки, которые отвечают за переход системы из СрАр в АР ($a_{\rm cp.f}/d \approx$ $\approx 0.5, \Theta \approx 0.55 \Theta/B \approx 5$ и $\Theta/S_{\rm f} \approx 25$).

На рис. 6 представлены зависимости модуля упругости E_{xy} для однонаправленного стеклопластика от значений обобщенных и приведенных параметров $a_{cp,f}/d$, Θ , Θ/B и Θ/S_{f} .

На зависимости модуля упругости при нагружении поперек волокон однонаправленного стеклопластика отражены характерные точки, которые отвечают за переход системы из AP в BAp $(a_{\rm cp.f}/d \approx 0.25, \Theta/B \approx 2.5 \text{ и } \Theta/S_{\rm f} \approx 10)$, что согласуется с данными, представленными в работе [2].

Зависимости модуля сдвига АрПКМ G_{xx} , как и в случае с модулем упругости E_{xy} , отражают переходы одного типа структуры в другой при соответствующих параметрах $a_{cp.f}/d$, Θ , Θ/B и Θ/S_{f} .

В области высоких содержаний волокна (более 50 об. %) в АрПКМ совместная работа полимерной матрицы и волокна в основном определяется соотношением их деформационных характеристик. В связи с этим структурный переход АрПКМ от ВАр к ПрАр можно проследить на зависимостях деформационных характеристик.



Puc. 7. Зависимость $\varepsilon_{xy,p}/\varepsilon_{xy,f}$ в АрПКМ от значений обобщенных параметров $a_{cp,f}/d$ (a), Θ (б), Θ/В (в) и Θ/S_f(r).

На рис. 7 приведены зависимости отношения деформации в полимерной матрице к деформации в волокне ($\varepsilon_{xy.p}/\varepsilon_{xy.f}$), вызванной растяжением вдоль оси *у* [2, 5], от значений обобщенных параметров $a_{cp.f}/d$ (а), Θ (б), Θ/B (в) и Θ/S_f (г).

Они имеют четкий перегиб в области значений параметров $a_{\rm cp.f}/d = 0.25$, $\Theta = 0.35$ об. д. и $\Theta/S_{\rm f} = 10$, отвечающим переходу системы из среднеармированной в высокоармированную.

На рис. 8 представлены зависимости отношения деформации полимерной матрицы [2, 5] к деформации армированного композита при разрыве ($\gamma_{xy.p}/\gamma_{xy.cm}$) от обобщенных и приведенных параметров $a_{cp.f}/d$ (а), Θ (б), Θ/B (в) и Θ/S_f (г).

На представленных зависимостях наблюдаются характерные точки, соответствующие значениям обобщенных и приведенных параметров $a_{\rm cp.f}/d \approx 0.1; \Theta \approx 0.15$ об. д.; $\Theta/B \approx 1$ и $\Theta/S_{\rm f} \approx 3$, которые отражают переход структуры АрПКМ от ВАр к ПрАр.

Следует отметить, что при переходе АрПКМ от высокоармированных к предельно армированным существенно ухудшается их переработка и возникают трудности по выбору полимерной матрицы с соответствующими деформационными характеристиками.

Наибольший интерес представляют АрПКМ с максимальной прочностью и модулем упругости.

На рис. 9 приведены зависимости разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) однонаправленного стеклопластика на основе эпоксидианового олигомера при использовании жгута марки ЖС-24/4 (кривая *I*) и первичной нити



Рис. 8. Зависимость отношения деформации при разрыве полимерной матрицы к деформации АрПКМ $\gamma_{xy.p}/\gamma_{xy.cm}$ от обобщенного и приведенных параметров $a_{cp.f}/d$ (a), Θ (б), Θ/B (в) и Θ/S_f (г).

(кривая 2) от обобщенных параметров $a_{cp,f}/d$ (a), Θ (б), Θ/B (в) и Θ/S_f (г).

Как видно из представленных данных, максимальная прочность соответствует структуре АрПКМ ПрАр при значениях обобщенных и приведенных параметров $a_{cp.f}/d \approx 0.1$; $\Theta \approx 0.15$ об. д.; $\Theta/B \approx 1.0$ и $\Theta/S_f \approx 3$.

Таким образом, используя алгоритм, можно проектировать структуру и состав АрПКМ с максимальной прочностью с использованием реальных волокнистых наполнителей.

Различия в типах и параметрах структуры АрПКМ обусловливают разные технологические и эксплуатационные свойства, что существенно влияет на выбор метода их переработки в изделия.

На основании анализа многочисленных работ [2–6], опыта в области переработки АрПКМ и, используя предложенную классификацию по структурному принципу и значениям обобщенного и приведенных параметров структуры, можно рекомендовать следующие методы формования изделий:

— метод контактного формования — для СрАр с $1.0 \ge a_{cp,f} \ge 0.5$; $0.75 \ge \Theta \ge 0.55$ об. д.; $15 \ge \Theta/B \ge 5$; $75 \ge \Theta/S_f \ge 25$;



Рис. 9. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_p однонаправленного эпоксидного стеклопластика от обобщенного и приведенных параметров $a_{cp.f}/d(a)$, $\Theta(6)$, $\Theta/B(b)$ и $\Theta/S_f(r)$: 1 – стеклопластик на основе жгута ЖС-24/4; 2 – стеклопластик на основе первичной нити.

— контактное формование с вакуумированием, пултрузия, намотка — для Ap с $0.5 \ge a_{cp.f} \ge 0.25$; $0.75 \ge \Theta \ge 0.35$ об. д.; $5 \ge \Theta/B \ge 2.5$; $25 \ge \Theta/S_f \ge 10$;

– формование в автоклавах, пултрузия, намотка – для ВАр с $0.25 \ge a_{cp,f} \ge 0.1$; $0.35 \ge \Theta \ge 0.15$ об. д.; $2.5 \ge \Theta/B \ge 1.0$; $10 \ge \Theta/S_f \ge 3$;

– прессование, намотка, формование в гидроклавах и пресс-камерах – для ПрАр с $0.1 \ge a_{cp,f} \ge 0.0$; $15 \ge \Theta \ge 0$ об. д.; $1.0 \ge \Theta/B \ge 0$; $3 \ge \Theta/S_f \ge 0$ и СВАр с $\phi_f \ge \phi_{m,f}$; $a_{cp,f} \le 0$; $\Theta \le 0$ об. д.; $\Theta/B \le 0$ и $\Theta/S_f \le 0$. На основании представленных экспериментальных данных, а также анализа многочисленных литературных источников, можно заключить, что переходы структуры АрПКМ из СрАр в АР, АР в ВАр и ВАр в ПрАр хорошо описываются в терминах новых обобщенных и приведенных параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новые обобщенные и приведенные параметры, модель структуры и классификация АрПКМ (1D-структура) по структурному принципу пол-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

ностью отражают процессы структурообразования и изменения свойств с увеличением содержания армирующего наполнителя, что подтверждается экспериментальными данными и технологией переработки армированных пластиков в изделия различными методами.

Полученные данные позволяют по предлагаемому алгоритму проектировать составы АрПКМ с заданной структурной организацией и требуемым уровнем технологических и эксплуатационных свойств, а также рекомендовать методы их переработки в изделия.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- *a*_{cp.f} среднестатистическое расстояние между волокнами, мкм
- *a*_{cp.fl} среднестатистическое расстояние между волокнами в сечении по диагонали, мкм
- *d* диаметр волокна, мкм
- *E*_{ху} модуль упругости перпендикулярно ориентации волокна для однонаправленного стеклопластика, ГПа
- f² коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя δ к диаметру волокна d
- *G*_{xx} модуль сдвига для однонаправленного стеклопластика, ГПа
- *K*_d демпфирующий коэффициент АрПКМ, %
- S_f поверхность волокнистого наполнителя в единице объема АрПКМ, м
- В доля полимерной матрицы для заполнения объема между волокнами с прослойками, об. д.
- ү_{ху.ст} показатель деформации АрПКМ, %
- γ_{xy.p} показатель деформации при разрыве полимерной матрицы в АрПКМ, %

- $\epsilon_{xy,f}$ показатель деформации в волокне растяжением вдоль оси, %
- ε_{ху.р} показатель деформации в полимерной матрице, вызванной растяжением вдоль оси *y*, %
- Θ доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между волокнами, об. д.
- M доля полимерной матрицы в граничных (межфазных) слоях с толщиной δ, об. д.
- σ_p разрушающее напряжение при растяжении однонаправленного эпоксидного стеклопластика, МПа
- ϕ_{f} содержание волокна в АрПКМ, об. д.
- $\phi_{m.f}$ максимальная доля волокна в АрПКМ, об. д.

φ_p содержание полимера в АрПКМ, об. д

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Головкин Г.С., Бунаков В.А.* Армированные пластики. М.: МАИ, 1997.
- 2. Симонов-Емельянов И.Д. Армированные пластики и их классификация по структурному принципу и перерабатываемости // Пласт. массы. 2016. № 5-6. С. 3.
- 3. *Симонов-Емельянов И.Д.* Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пласт. массы. 2015. № 9–10. С. 29.
- 4. *Симонов-Емельянов И.Д.* Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Констр. композ. матер. 2019. № 3. С. 37.
- 5. *Кортен Х.Т.* Разрушение армированных пластиков. М.: Химия, 1967.
- Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / Под ред. Берлина А.А. СПб.: Профессия, 2008.