

СОДЕРЖАНИЕ

Том 55, номер 6, 2021

Получение, свойства и применение наноразмерных порошков оксида магния. Обзор <i>И. В. Козерожец, Г. П. Панасюк, Л. А. Азарова, В. Н. Белан, Е. А. Семенов, И. Л. Ворошилов, М. Н. Данчевская</i>	663
Автоматизированное технологическое проектирование оптимальной системы теплообмена установки брагоректификации <i>И. И. Емельянов, Н. Н. Зиятдинов, Т. В. Лаптева, А. А. Рыжова, Р. В. Семин</i>	670
Сравнение сорбционной способности различных марок активированного угля по отношению к аргону, криптону и ксенону природного изотопного состава в статических условиях <i>Э. П. Магомедбеков, А. О. Меркушкин, А. В. Обручиков, Д. А. Сахаров</i>	690
Экстракция тиофена метиловым эфиром полиэтиленгликоля 350 <i>В. О. Соловьев, С. В. Соловьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин</i>	707
Анализ эффективности использования различных химических композиций для интенсификации процессов фитоэкстракции ртути и других тяжелых металлов на основе инструментов многовариантной визуализации <i>А. С. Макарова, В. П. Мешалкин, Е. А. Никулина, Marco Vocciantе, Я. П. Баранова</i>	715
Математическое моделирование биотехнологического процесса непрерывной ферментации получения молочной кислоты. Обзор <i>Е. Л. Гордеева, Л. В. Равичев, А. Г. Бородкин, Ю. Л. Гордеева</i>	723
Мембранная экстракция ионов Ag(I), Co(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой в условиях электродиализа с электроосаждением металлов <i>Т. Ж. Садырбаева</i>	736
Прогнозирование процесса электрохимического баромембранного разделения промышленных растворов на основе фрикционной теории <i>К. В. Шестаков, С. И. Лазарев, П. А. Хохлов, К. К. Полянский</i>	754
Исследование процессов сорбции РЗЭ сульфокатионитами из азотно-фосфорнокислых растворов в пульсационной колонне <i>Д. А. Елатонцев, А. П. Мухачев</i>	764
Решение обратной задачи для химических реакций, протекающих в реакторе идеального вытеснения <i>Н. И. Кольцов</i>	772
Тандемная масс-спектрометрия для анализа гинзенозидов в фитоадаптогенной композиции с противоопухолевыми свойствами <i>И. В. Казеев, О. А. Бочарова, В. Е. Шевченко, Р. В. Карпова, Е. В. Бочаров, О. П. Шейченко, В. Г. Кучеряну, М. А. Барышникова, В. Б. Матвеев</i>	780

УДК 546.46

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА МАГНИЯ. ОБЗОР

© 2021 г. И. В. Козерожец^а*, Г. П. Панасюк^а, Л. А. Азарова^а, В. Н. Белан^а, Е. А. Семенов^а, И. Л. Ворошилов^а, М. Н. Данчевская^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.06.2021 г.

После доработки 15.06.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Обзор посвящен описанию основных методов синтеза, свойств наночастиц MgO и областей их применения, таких как создание покрытий трансформаторной и других типов сталей, покрытий на стекло с целью управления энергией пропускаемого солнечного излучения, создание прозрачной и полупрозрачной однокомпонентной керамики, создание многокомпонентных керамических композиций, в медицине для создания антибактериальных агентов и др. Рассмотрены основные методы получения нанокерамики MgO: спекание при низких температурах под высоким давлением, высокотемпературное спекание, SPS-метод, получение расплава MgO в плазме в охлаждаемом тигле с последующей раскristализацией и образованием плотной керамики. Показано, что вариации условий синтеза наноразмерных порошков MgO позволяют получать прекурсоры, которые при спекании образуют керамику с плотностью, близкой к теоретической.

Ключевые слова: нанопленка, нанокерамика, оксид магния, MgO, магнезия, SPS-метод, горячее прессование, покрытия

DOI: 10.31857/S004035712106004X

ВВЕДЕНИЕ

Оксид магния (магнезия, MgO) является высокотемпературным оксидом (температура плавления оксида магния 2825°C). Более высокими температурами плавления обладают только вольфрам (3421°C) и карбид тантала (3880°C). Оксид магния существует в виде одной модификации — периклаз с кристаллической решеткой типа каменной соли. Высокая температура плавления лежит в основе широкого применения оксида магния в металлургии (шамотными кирпичами выкладывают внутренние стены печей) и строительстве (производство магнезиальных цементов) [1–7]. С развитием нанотехнологий для оксида магния, как и для других высокотемпературных соединений, наблюдается как увеличение спектра применений, так и увеличение КПД уже существующих применений [8–12]. Данный обзор направлен на обобщение и детализацию новых способов получения наноразмерного оксида магния, описание зависимости свойств синтезированных порошков от способа получения и выявление новых областей применения.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки оксида магния применяют в производстве плазменных дисплеев, для защиты функционального диэлектрика от ультрафиолетовой радиации в плазме электрического разряда [13–20]. Однако производство тонкой оптически прозрачной пленки оксида магния осуществляется дорогостоящей вакуумной технологией. Технологическое оборудование для производства такой пленки стоит около 20 миллионов долл. США, при этом в сутки производится около 250–300 плат, что говорит о низкой окупаемости данного метода. Качественная вакуумная тонкая пленка оксида магния (толщина 400–500 нм) формируется только на ровных, плоских поверхностях с одинаковым и равным доступом для испаряемых электронной пушкой молекул MgO [16, 17]. Использование для защиты от ионной бомбардировки и ультрафиолетовой радиации в плазме нанопленок MgO (с толщиной от 20 нм), полученных альтернативными методами [13–17], значительно выгоднее и дешевле, так как процесс синтеза нанопленок MgO осуществляется на воздухе и не требует дорогостоящего оборудования. При этом использование оптически прозрачных нанопле-

нок MgO повышает эффективность электросветового преобразования на 30–60%, т.е. энергопотребление плазменных дисплеев может снизиться на 50%. Стоит отметить, что нанопленки MgO могут формироваться на искривлённых поверхностях любых форм и размеров. Таким образом, простота и экономичность синтеза нанопленок MgO позволяет рекомендовать их для применения в качестве солнечных элементов, натриево-магниевого лампы, элементов плазматрона, лакокрасочных покрытий, противонагревных покрытий на окна и стены, защиты от ультрафиолета и др. [15–20].

Согласно последним результатам [15, 16] КПД кремниевых солнечных элементов достигает 40.7%, что, прежде всего, связано с узким диапазоном воспринимаемого спектра солнечного излучения (оранжево-красный свет). По расчетам [15, 16] использование при создании солнечных элементов нанопленок MgO позволит увеличить КПД солнечных элементов до 50%.

Нанопленки MgO устойчивы по отношению к агрессивной среде, что позволяет применять их для защиты электродов, внутренней поверхности плазматрона, в качестве покрытий космических аппаратов, что, несомненно, увеличит срок службы дорогостоящего оборудования.

Годовое производство лакокрасочных материалов составляет около 30 миллионов тонн в год, однако под воздействием солнечного излучения лакокрасочные покрытия мутнеют и теряют свои исходные свойства. Согласно результатам работ [11, 12] избежать этого можно путем добавления в исходную смесь небольших количеств наноразмерного MgO.

Использование нанопленок MgO в качестве покрытий на стекла позволит не только отражать солнечное излучение, но и преобразовывать ультрафиолетовые лучи в видимый свет, что позволит избежать чрезмерного перегрева помещений [17].

В работе [10] описана оригинальная идея борьбы с увеличением содержания парниковых газов в атмосфере и потеплением климата. Предлагается распылять наноразмерные частицы порошка MgO в атмосфере. Эти частицы будут отражать солнечную радиацию и преобразовывать ультрафиолетовые лучи в видимые, последующее взаимодействие MgO с молекулами воды и углекислым газом приводит к формированию гидроксида и карбоната магния, что позволяет вывести избыток углекислого газа из атмосферы.

В работе [21] синтезированы наноразмерные порошки MgO в диапазоне размеров частиц 10–20 нм с использованием метода осаждения гидроксида магния с последующим прогревом при 550°C в течение 4 ч. Авторы показали, что реакционная способность и скорость адсорбции по отношению к CO и CO₂ наноразмерного порошка

MgO более высока, чем порошка MgO с микронными размерами частиц, за счет более высокой удельной площади поверхности и большего количества координационно ненасыщенных краевых/угловых участков поверхности MgO, а также дефектных участков, которые более активны по отношению к адсорбатам (CO и CO₂).

В работе [22] рассмотрено получение наноразмерного порошка оксида магния в качестве изоляционного покрытия трансформаторной стали. Трансформаторная сталь – это сплав железа с кремнием, иногда легированный алюминием. Существенным недостатком сталей данного класса является их низкая коррозионная стойкость в условиях атмосферной влажности. Для повышения коррозионной стойкости необходима химико-термическая обработка сталей, формирующая покрытия, устойчивые к воздействию окружающей среды без ухудшения свойств стали. Сущность покрытий – создание на поверхности металла слоя оксидов, которые обладают большей коррозионной стойкостью по сравнению с металлом. Нанесение покрытий может осуществляться как из газовой фазы, так и из раствора. Перспективными являются оксидные покрытия на основе MgO. Для этой цели предложена экологически чистая плазменная технология, сущность которой заключается в растворении в азотной кислоте пылевых отходов, образующихся при электроплавке брусита в производстве огнеупорных материалов, с последующей очисткой раствора от примесей, выделении чистого кристаллогидрата нитрата магния и его термическом разложении диспергированием в плазменной дуге до оксида магния с последующим напылением на поверхность металла. Образующиеся при разложении нитрата магния нитрозные газы поступают на регенерацию азотной кислоты. Таким образом, цикл производства наноразмерного MgO является полностью замкнутым, экологически безопасным и обеспечивает производство наноразмерных частиц в широком диапазоне свойств.

В основу патента [23] положен способ получения электроизоляционного покрытия трансформаторной стали на основе MgO, сущность которого состоит в нанесении покрытия на трансформаторную сталь методом окунания или распыления с последующей термообработкой в азотоводородной атмосфере при 750–850°C. Для распыления/окунания используется суспензия следующего состава: тальк (Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂) или нефелин (Na₂Al₂Si₂O₈) – 15 мас. %, борная кислота (H₃BO₃) – 5 мас. %, ортофосфорная кислота (H₃PO₄) – 8 мас. %, вода – 72 мас. %.

В работе [24] рассмотрен золь-гель метод получения тонких пленок MgO, легированных ZnO на подложках из Al₂O₃. Тонкие пленки MgO, легированные ZnO, получали путем окунания подложек

из Al_2O_3 в полимерный золь, состоящий из смеси изопропилового спирта, дистиллированной воды, гексагидрата нитрата магния, гексагидрата нитрата цинка и ацетилацетона. Процесс погружения, извлечения и сушки повторяли 6 раз для получения подходящей толщины покрытия, а затем образцы спекали при 400 и 600°C в течение 6 ч со скоростью нагрева 3°C/мин. Наблюдалось увеличение термостабильности MgO с увеличением процента легирования ZnO . Увеличение процента легирования ZnO показало заметное уменьшение среднего размера частиц порошка MgO в результате замены некоторого количества Mg^{2+} на Zn^{2+} , который имеет такой же ионный радиус, как и Mg^{2+} . Уменьшение размера частиц MgO также было связано с уменьшением степени кристалличности MgO . Увеличение легирования ZnO также показало заметное снижение значений толщины покрытия.

Удельная площадь поверхности полученных порошков и размер частиц представлены в табл. 1.

В работе [25] представлена методика, позволяющая синтезировать наноразмерные защитные покрытия MgO толщиной 10–15 нм на стеклянных поверхностях. Сущность методики заключается в распылении водных или водно-спиртовых растворов нитрата магния с последующей термообработкой при температурах 500–560°C. Согласно представленным в работе [25] результатам средний размер кристаллов MgO в образцах равен 17 нм, следовательно, разложение кристаллов нитрата магния и кристаллизация MgO происходит на наноразмерном уровне без заметного роста частиц. Измерения спектров пропускания показали, что образцы стекла, покрытые MgO , обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне 450–700 нм.

Применение MgO в медицине, прежде всего, связано со способностью Mg активировать ферментативную деятельность организма, поэтому MgO используют в качестве компонента многих лекарств. Основными заболеваниями, при которых используются соединения магния, являются синдром дефицита внимания, стенокардия, аритмия сердца, астма, хроническая обструктивная болезнь легких, высокое артериальное давление, диабет, камни в почках.

В работе [26] оценивалась антибактериальная активность наночастиц MgO в отношении *Lactobacillus plantarum*. При увеличении концентрации до 1000 млн⁻¹ и времени воздействия частиц MgO на *Lactobacillus plantarum* до 24 ч наблюдается практически полное обеззараживание растворов. Наноразмерные частицы MgO для этих целей были получены следующим методом: смесь гексагидрата нитрата магния, карбоната натрия и этиленгликоля обрабатывалась ультразвуком с последующим прокаливанием при температуре 410°C в

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности и размера частиц тонких пленок MgO , легированных ZnO на подложках из Al_2O_3 , термически обработанных при 600°C в течение 6 ч [24]

Номер образца	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Размер частиц, нм
1	26.56	63.0
2	74.37	22.4
3	106.70	15.0
4	121.54	13.0

течение разного промежутка времени. Этим методом был синтезирован монофазный образец MgO , размеры кристаллов, рассчитанные по формуле Дебая–Шеррера, составили около 14 нм.

Высокая температура плавления, относительно низкая температура спекания, хорошие эксплуатационные характеристики изделий из MgO определили их широкое применение. При изготовлении керамических и огнеупорных изделий из MgO традиционными методами являются: метод прессования, литье под давлением горячих шликеров, гидростатическое прессование, литье из щелочных водных суспензий и др. Перед формованием будущего изделия порошок MgO необходимо предварительно отжечь при температурах 1000–1300°C для удаления молекул воды, углекислого газа и других возможных примесей из структуры MgO , затем тонко измельчить сухим способом в вибрационных мельницах. Температура спекания керамических изделий из MgO составляет 1700–1750°C, для снижения температуры спекания и достижения более высокой плотности часто используют различные добавки оксидов, которые с MgO образуют твердые растворы. Согласно работам наиболее эффективными для решения этих задач являются добавки TiO_2 и ZrO_2 . Так, введение в порошок MgO до 0.2 мас. % ZrO_2 позволяет достигнуть теоретической плотности уже при 1320°C с выдержкой в 1.5 ч. Казалось бы, высокая температура плавления (2825°C) и низкая температура спекания (1700–1750°C) керамических изделий, широкое распространение в природе соединений магния позволяют широко использовать изделия из MgO при самых высоких температурах, но трудность заключается в высокой гидратации и повышенной летучести MgO . Практически применимая температура для керамических изделий на основе MgO в атмосферных условиях – 2000–2200°C, в вакууме – 1700°C. За счет высокого коэффициента расширения, а следовательно, низкой термостойкости и небольшой теплопроводности при резком охлаждении керамические изделия из MgO выдерживают в 5–10 раз меньше теплосмен, чем такого же объема и формы керамика на основе Al_2O_3 и в 50–100 раз мень-

ше, чем подобная керамика из BeO . При увеличении рабочей температуры до 2000°C возможно испарение до 40 мас. % MgO .

Однако в настоящее время большое число исследователей [27–32] стали уделять внимание синтезу прозрачной поликристаллической керамики на основе MgO за счет ее уникальных свойств: механическая прочность, сопротивление тепловому удару, химическая стабильность и др. Область ее применения довольно широка: экраны, авиационные окна, твердотельные лазерные материалы, обтекатели для ракет, прозрачная керамическая броня и др. Прозрачную поликристаллическую керамику на основе MgO можно получать из наноразмерных порошков MgO как традиционными методами, например спеканием горячим прессованием [29–31], так и спеканием без давления или спеканием в вакууме [28, 32, 33], а также методом SPS [34–37] и др.

В работе [35] описан процесс синтеза прозрачной керамики при спекании без давления при 1600°C в течение 2 ч порошка MgO со средним размером частиц 60 нм, при этом средний размер зерна готовой керамики равен 35 мкм. Согласно работе [36] получение полупрозрачной керамики возможно при спекании без давления при 1400°C в течение 2 ч порошка MgO со средним размером 20 нм и средним размером зерна готовой керамики около 6 мкм. Таким образом, при уменьшении размера частиц порошка MgO наблюдается снижение температуры спекания, что имеет большое значение с экономической точки зрения. Однако ряд авторов нацелены на дальнейшее снижение температуры спекания за счет комплексного использования возможностей прессования и качества исходных порошков MgO . Так, в работе [30] описано получение полупрозрачной керамики MgO при 1100°C в течение 1 ч с использованием горячего прессования наноразмерного порошка MgO со средним размером 44 нм. Средний размер зерна готовой керамики при этом равен около 2 мкм.

В настоящее время большую популярность набирает искровое плазменное спекание (SPS) как передовой метод за счет высокой скорости уплотнения и короткого времени спекания [34–37]. Так, в работе [37] описано получение прозрачной керамики MgO по методу SPS при температуре 800°C и давлении 150 МПа в течение 5 мин из нанокристаллических порошков со средним размером частиц 52 нм. Стоит отметить, что такое давление является довольно высоким, что вызывает трудности в реализации его в производстве. Авторы работы [38] синтезировали прозрачную керамику MgO методом SPS при температуре 900°C и давлении 30 МПа в течение 5 мин из наноразмерных порошков MgO со средним размером частиц 30 нм с использованием спекающей добавки LiF

(до 1 мас. %). Таким образом, исследование возможных спекающих добавок для синтеза прозрачной керамики на основе MgO является актуальной задачей, так как позволяет понизить температуру и давление при спекании.

Применение наноразмерных порошков для снижения температуры спекания при производстве прозрачной керамики MgO является довольно интересной задачей, однако для наноразмерных порошков характерна высокая степень агломерации за счет высокой удельной площади поверхности и масштабирование процесса синтеза нанопорошков MgO может быть довольно затруднительно.

В работе [39] описан способ синтеза прозрачной керамики на основе MgO из самостоятельно синтезированных порошков, полученных по методу осаждения из ацетата магния и щавелевой кислоты с последующей сушкой при 100°C и прокаливанием при температурах до 500°C . Удельная площадь поверхности для синтезированных порошков колеблется в диапазоне $138\text{--}242\text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер частиц $16\text{--}23\text{ нм}$. Синтезированный наноразмерный порошок MgO без каких-либо специальных добавок подвергался искровому плазменному спеканию при низких температурах $700\text{--}900^\circ\text{C}$, со временем выдержки 5 мин и давлением 50 МПа. Во всем диапазоне температур была получена прозрачная керамика MgO , однако самый высокий коэффициент пропускания в 60% (800 нм) и максимальная теплопроводность в $48.4\text{ Вт}/(\text{м К})$ были достигнуты при термической обработке при 860°C . Максимальная твердость, трещиностойкость, прочность и модуль Юнга для керамики MgO могут достигать следующих значений: 8.25 ГПа, 2.01 МПа $\text{м}^{0.5}$, 206 МПа и 286 ГПа.

В работе [40] методом SPS из наноразмерного порошка MgO с размером частиц 25 нм, удельной площадью поверхность $60\text{ м}^2/\text{г}$ и чистотой 99.6 мас. % основного вещества при температуре 1600°C и давлении 40 МПа со скоростью нагрева $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ синтезирована плотная, с размером зерен порядка 10 мкм, прочная керамика с микротвердостью до 13 ГПа.

В работе [38] описана оригинальная методика изготовления полупрозрачной керамики MgO методом горячего прессования с последующим отжигом синтезированных образцов. В качестве исходного сырья использовался наноразмерный порошок MgO с 2–4 мас. % добавками LiF . При этом удельная площадь поверхности порошка MgO составила $75\text{ м}^2/\text{г}$, что указывает на достаточно высокую степень агломерации. Горячее прессование осуществлялось при 1100°C в инертной среде (Ar) или в вакууме при 24–45 МПа в течение 30–60 мин. Согласно данным работы [38] LiF играет важное значение в получении именно прозрачной

ной керамики, вероятно за счет увеличения диффузии, а следовательно, ее уплотнения. Для синтеза прозрачной керамики MgO необходимо полное удаление LiF после спекания.

В работе [34] исследовано влияние концентраций спекающей добавки LiF и условий синтеза методом SPS на оптическую прозрачность и микроструктуру керамики из MgO. Экспериментально показано, что добавка LiF способствует быстрому росту зерна керамики на основе MgO, также выявлена зависимость прозрачности керамики от скорости нагрева и температуры. Оптимальными характеристиками обладает керамика, синтезированная при 900°C в течение 5 мин со скоростью нагрева 100°C/мин и давлением 30 МПа из порошков с 1 мас. % LiF, средний коэффициент пропускания составлял 85%, а средний размер зерна – 0.7 мкм. Максимальная плотность составляла 99.2% от теоретической.

Работа [41] посвящена исследованию влияния хлорид-ионов на свойства высокопрозрачной керамики на основе MgO. В работе описана оригинальная методика, позволяющая избежать агломерации наноразмерных порошков MgO. В основе этой методики лежит получение основной соли карбоната магния путем осаждения из растворов хлорида магния и карбоната натрия. Последующее прокаливание при 900°C в течение 4 ч позволяет получить неагломерированные частицы MgO за счет их легирования хлорид-ионом. Спекание при 1600°C в течение 3 ч в кислородной атмосфере позволило получить высокопрозрачную керамику на основе MgO.

В работе [39] представлены результаты исследования влияния холодного изостатического прессования порошка MgO на свойства керамики. Высокодисперсный MgO с чистотой 99.7% был получен обжигом гидрокарбоната магния при 1200°C, затем его прессовали под давлением 0.3 и 2.0 ГПа и спекали при 1600°C в течение 1–4 ч. Показано, что при давлении 0.3 и 2.0 ГПа относительная плотность синтезированной керамики составляет 65 и 80%, а прочность на сжатие 10 и 55 МПа соответственно. Таким образом, прессование под более высоким давлением позволяет получить керамику со сравнительно однородной структурой и высокой плотностью за счет механически активированных частиц.

В работе [42] описан синтез высокопрозрачной керамики MgO методом плазменной дуговой плавки. Коммерческий порошок MgO (чистота 99.9 мас. %) дробили в шаровой мельнице в этаноле, затем сушили при 85°C в течение 4.5 ч с последующей формовкой путем двухосного прессования под давлением 80 МПа. Плавление осуществлялось в дуговой печи в среде аргона. Общее время пребывания образцов в жидкой фазе составило около 0.5 мин. Затем образцы охлаждались со

скоростью 20°C/с. Синтезированная керамика обладает плотностью 99.8 мас. %, практически не содержит пор, размер зерен при этом около 30 мкм, коэффициент светопропускания 75% в широком диапазоне волн 400–1100 нм, что позволяет рекомендовать данный продукт в качестве окон.

Работа [43] посвящена синтезу высокодисперсного MgO методом автоклавной сверхкритической сушки с последующей термообработкой при 500°C в вакууме. При этом были синтезированы порошки с удельной площадью поверхности до 500 м²/г и с размером кристаллитов около 45 Å, что является достаточно интересным результатом в области синтеза порошков MgO с заданными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор литературных данных по методам получения, свойствам и применению наноразмерных порошков MgO показывает, что к настоящему времени разработаны методы получения наноразмерных порошков MgO в широком диапазоне размеров частиц от 5 нм. Полученные порошки активно используются в различных областях современной техники и медицине. Однако почти во всех случаях в порошках фиксируется ассоциация частиц, отрицательно влияющая на качество получаемых конечных продуктов. Традиционная ультразвуковая обработка с применением ПАВ не всегда позволяет достичь необходимой степени диспергирования наноразмерных частиц. В связи с этим представляют большой интерес работы по получению неассоциированных наноразмерных порошков MgO. Использование неассоциированных частиц для последующего спекания позволяет снизить температуру спекания на воздухе при нормальном давлении до 1400°C с получением нанокерамики с плотностью, близкой к теоретической, что позволит значительно расширить область ее применения. Особый интерес представляют работы по получению антибактериального агента MgO с узкой кривой распределения по размерам частиц с максимумом размера частиц 15 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y.X., Li H.R., Liu S.Y. et al. Raman spectroscopic study of irregular network in the process of glass conversion to CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 563. Article number 120701. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120701>
2. Li H.C., Wang D.G., Hu C. et al. Microstructure, mechanical and biological properties of laser cladding de-

- rived CaO–SiO₂–MgO system ceramic coatings on titanium alloys // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 548. Article number 149296.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149296>
3. Wang X., Chen Y., Ding J. et al. Influence of ceramic phase content and its morphology on mechanical properties of MgO–C refractories under high temperature nitriding // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 8. P. 10603.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.172>
 4. Zhou M.K., Tang B., Xiong Z. et al. Effects of MgO doping on microwave dielectric properties of yttrium aluminum garnet ceramics // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 858. Article number 158139.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158139>
 5. Takahashi E., Takahashi T., Tatami J. Room-temperature densification of MgO bulk ceramics with dispersed nitride phosphor particles // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 4. P. 5013.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.077>
 6. Golosov O.A., Khvostov S.S., Glushkova N.V. et al. Corrosive and mechanical resistance of MgO ceramics under metallizing and mild chlorination of spent nuclear fuel in molten salts // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 3. P. 3306.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.171>
 7. Attia M.A.A., Ewais E.M.M. Hot Pressed Si₃N₄ Ceramics Using MgO–Al₂O₃ as Sintering Additive for Vehicle Engine Parts // *Refract. Ind. Ceram.* 2020. V. 61. № 4. P. 384.
<https://doi.org/10.1007/s11148-020-00490-4>
 8. Tang S.Y., Yang L., Liu X.W. et al. Direct ink writing additive manufacturing of porous alumina-based ceramic cores modified with nanosized MgO // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 15. P. 5758.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.058>
 9. Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N. et al. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXIV. Study of Hydrogenation of Furan and Its Derivatives in the Presence of MgO-Supported Nickel and Cobalt Nanoparticles // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 6. P. 931.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220060018>
 10. Halawy S.A., Mohamed M.A., El-Nahas S. A prolonged evaluation of air contamination level with CO₂ in a college student's laboratory using nanosized MgO // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2020 V. 17. № 3. P. 1551.
<https://doi.org/10.1007/s13762-019-02584-0>
 11. Abaszadeh M., Seifi M., Asadipour A. Nanosized MgO as a Heterogeneous Base Catalysts, Catalyses Multi-component Reaction of Cyclic Enaminoketones, Malononitrile, and Aromatic Aldehydes // *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* 2016. V. 46. № 4. P. 512.
<https://doi.org/10.1080/15533174.2014.988812>
 12. Todan L., Dascalescu T., Preda S. et al. Porous nanosized oxide powders in the MgO–TiO₂ binary system obtained by sol-gel method // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 10. P. 15693.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.092>
 13. Aneur I., Boudine B., Laidoudi M. et al. Influence of magnesium doping on microstructure, optical and photocatalytic activity of zinc oxide thin films synthesis by sol-gel route // *Appl. Phys. A.* 2021. V. 127. № 5. P. 331.
<https://doi.org/10.1007/s00339-021-04486-w>
 14. Yang C.C., Chen K.Y., Yeh W.S. et al. Ultraviolet Photo-detection Application in Magnesium Indium Oxide Thin Film Transistors via Co-Sputtering Deposition // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 15. P. 5128.
<https://doi.org/10.3390/app10155128>
 15. Idris M.S., Subramani S. Performance of 9.0 W light-emitting diode on various layers of magnesium oxide thin film thermal interface material // *Appl. Phys. A.* 2020. V. 126. № 8. P. 646.
<https://doi.org/10.1007/s00339-020-03820-y>
 16. Kang W.G., Choi B.J., Han J.H. Growth characteristics and film properties of plasma-enhanced and thermal atomic-layer-deposited magnesium oxide thin films prepared using bis (ethylcyclopentadienyl) magnesium precursor // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 8. P. 10115.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.001>
 17. Idris M.S., Shanmugan S., Devarajan M. et al. Heat transfer enhancement in light-emitting diode packaging employing different molar concentration of magnesium oxide thin films as a heat spreader // *Int. J. Energy Res.* 2020. V. 44. № 12. P. 9527.
<https://doi.org/10.1002/er.5175>
 18. Khaleel W.A., Sadeq S.A., Alani I.A.M. et al. Magnesium oxide (MgO) thin film as saturable absorber for passively mode locked erbium-doped fiber laser // *Opt. Laser Technol.* 2019. V. 115. P. 331.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.02.042>
 19. Amuthasurabi M., Chandradass J., Park S.J. et al. Fabrication of thin film transistor using magnesium zinc oxide (MgZnO) as a semiconductor layer by magnetron sputtering technique // *J. Ceram. Process. Res.* 2019. V. 20. № 1. P. 95.
 20. Ghani M., Ghoreishi S.M., Azamati M. Magnesium-aluminum-layered double hydroxide-graphene oxide composite mixed-matrix membrane for the thin-film microextraction of diclofenac in biological fluids // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1575. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.09.024>
 21. Khairallah F., Glisenti A. Synthesis, characterization and reactivity study of nanoscale magnesium oxide // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 274. № 1–2. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.04.039>
 22. Sokol V.A., Yaroshenko A.M., Bromberg A.V. Heat-treatment influence on the magnesium-oxide properties used for transformer steel // *Khim. Prom-st.* 1985. № 11. P. 646.
 23. Гончаров А.И., Гончарова А.К. Способ получения электроизоляционного покрытия трансформаторной стали. Патент 2463384 РФ // *Изобрет. Полезн. модели.* 2012. № 28.
 24. Labib S. Synthesis of Doped and non-Doped Nano MgO Ceramic Membranes // *Sultan Qaboos Univ. J. Sci.* 2013. V. 18. P. 25.
<https://doi.org/10.24200/squjs.vol18iss0pp25-32>
 25. Dukel'skiĭ K.V., Evstrop'ev S.K. Forming nanosize MgO coatings on a glass surface // *J. Opt. Technol.* 2010. V. 77. № 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1364/JOT.77.000045>
 26. Tang Z.X., Fang X.J., Zhang Z.L. et al. Nanosize MgO as antibacterial agent: preparation and characteristics //

- Braz. J. Chem. Eng. 2012. V. 29. № 4. P. 775.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000400009>
27. *Daniel C.H.* Durable 3–5 μm transmitting infrared window materials // *Infrared Phys. Technol.* 1998. V. 39. № 4. P. 185.
[https://doi.org/10.1016/S1350-4495\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4495(98)00006-1)
28. *Harris D.C.* Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance (SPIE Press Monograph. V. PM70). Bellingham, Wash.: SPIE—The International Society for Optical Engineering, 1999.
29. *Liu J.H., Fu Z.Y., Wang W.M. et al.* Ultra-high heating rate densification of nanocrystalline magnesia at high pressure and investigation on densification mechanisms // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. № 12. P. 3095.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.004>
30. *Itatani K., Yasuda R., Howell F.S. et al.* Effect of starting particle size on hot-pressing of magnesium oxide powder prepared by vapour-phase oxidation process // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. № 11. P. 2977.
<https://doi.org/10.1023/A:1018649222749>
31. *Itatani K., Tsujimoto T., Kishimoto A.* Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. № 4–5. P. 639.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.011>
32. *Ikegami T., Matsuda S.-I., Suzuki H.* Effect of halide dopants on fabrication of transparent polycrystalline MgO // *J. Am. Ceram. Soc.* 1974. V. 57. № 11. P. 507.
33. *Varela J.A., Whittemore O.J.* Structural rearrangement during the sintering of MgO // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. V. 66. № 1. P. 77.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09973.x>
34. *Jiang N., Xie R.J., Liu Q. et al.* Fabrication of sub-micrometer MgO transparent ceramics by spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 15. P. 4947.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.021>
35. *Misawa T., Moriyoshi Y., Yajima Y. et al.* Effect of silica and boron oxide on transparency of magnesia ceramics // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1999. V. 107. P. 343.
36. *Chen D.Y., Jordan E.H., Gell M.* Pressureless sintering of translucent MgO ceramics // *Scr. Mater.* 2008. V. 59. № 7. P. 757.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.06.007>
37. *Chaim R., Shen Z.J., Nygren M.* Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering // *J. Mater. Res. Technol.* 2004. V. 19. № 9. P. 2527.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0334>
38. *Fang Y., Agrawal D., Skandan G. et al.* Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders // *Mater. Lett.* 2004. V. 58. № 5. P. 551.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00560-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00560-3)
39. *Akimov G.Y., Storozh V.V.* Formation of properties of ceramics from MgO powders obtained with the use of cold isostatic pressing // *Refract. Ind. Ceram.* 1999. V. 40. № 1–2. P. 48.
<https://doi.org/10.1007/BF02762445>
40. *Лысенко В.* Керамика из нанопорошка оксида магния: создание и свойства // *Наноиндустрия.* 2016. Т. 64. № 2. С. 94.
41. *Suzuki M., Ikegami T., Yokoyama M. et al.* Effects of chloride ion on densification transparency magnesia ceramics // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2005. V. 113. № 1314. P. 149.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.113.149>
42. *Kruk A.* Fabrication of MgO high transparent ceramics by arc plasma synthesis // *Opt. Mater.* 2018. V. 84. P. 360.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.001>
43. *Utamapanya S., Klabunde K.J., Schlup J.R.* Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide // *Chem. Mater.* 1991. V. 3. № 1. P. 175.
<https://doi.org/10.1021/cm00013a036>

УДК 66.048.3.001.63

АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ТЕПЛООБМЕНА УСТАНОВКИ БРАГОРЕКТИФИКАЦИИ

© 2021 г. И. И. Емельянов^а, Н. Н. Зиятдинов^{а, *}, Т. В. Лаптева^а, А. А. Рыжова^а, Р. В. Семин^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: nnzjat@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.07.2021 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Рассматриваются декомпозиционные NLP/LP/NLP-методы автоматизированного технологического проектирования экономически оптимальных распределенных систем рекуперативного теплообмена технологических потоков на основе задачи о назначениях и принципа закрепления промежуточных переменных, обсуждаются вопросы организации суперструктур системы теплообмена и их декомпозиции, способы снижения вычислительных затрат решаемых задач оптимальной тепловой интеграции. Проводится исследование предлагаемых методов синтеза на примере установки брагоректификации, решается задача синтеза оптимальной многостадийной системы теплообмена и системы теплообмена с разделением технологических потоков.

Ключевые слова: система теплообмена, оптимальное проектирование, синтез систем, тепловая интеграция, задача о назначениях, суперструктура, декомпозиционный подход, принцип закрепления переменных

DOI: 10.31857/S0040357121060026

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных подходов к решению задач энергосбережения является тепловая интеграция технологических потоков производственных систем [1, 2]. Под тепловой интеграцией понимается минимизация потребления энергии химико-технологических систем (ХТС) путем организации оптимальной схемы передачи термодинамически осуществимой целевой энергии между технологическими потоками, подвода и отвода тепловой энергии внешними горячими и холодными агентами, создания оптимальных условий эксплуатации теплообменного оборудования. В настоящее время в практике оптимального проектирования стоят вопросы совместной интеграции водноэнергетических систем [3], крупномасштабной теплоинтеграции процессов [4, 5]. Авторы работы [6] разработали модель Р-графа, дающую хорошие результаты при синтезе интегрированных систем теплообмена и водоподготовки. В [7] предложен двухэтапный алгоритм решения задачи интегрального синтеза водноэнергетической системы. Для достижения высокой степени рекуперации энергии и утилизации низкопотенциального тепла в технологические процессы в ряде работ предлагается интегрировать газовые и паровые турбины, тепловые насосы и

циклы глубокого охлаждения [8–12]. Однако развитие методов синтеза гетерогенных систем требует эффективных методов синтеза гомогенных систем, а эта задача по-прежнему не теряет своей актуальности.

В общем случае задача технологического проектирования оптимальных систем теплообмена (СТО) формализуется в виде задачи дискретно-непрерывного нелинейного программирования, где вектор поисковых переменных включает структурные переменные, определяющие связи между теплообменным оборудованием, и непрерывные переменные, характеризующие размеры и режимы работы аппаратов. На сегодняшний день разработаны многочисленные подходы и методы оптимальной теплоинтеграции, позволяющие проектировать системы теплообмена технологических потоков, оптимальные в некоторой локальной области. Однако, как показывает практический опыт ряда исследователей, глобальное решение задачи может значительно отличаться от найденных экстремальных значений, определенных исходя из соображений термодинамической эффективности или на основе эвристики. Алгоритмические методы синтеза, использующих в качестве начального приближения такие соображения, оказываются ограничены некоторой локальной

областью. Причиной этого, в частности, является большая размерность решаемых задач, наличие большого множества экстремумов вследствие многовариантности организации систем теплообмена [13].

Основанный на термодинамическом подходе пинч-метод проектирования позволяет эффективно распределить энергетические ресурсы ХТС от горячих холодным потокам на основе анализа температурно-энтальпийных интервалов композиционных кривых [14]. Но, к сожалению, системы оптимальные по термодинамическому критерию могут оказаться неоптимальны по критерию экономического избытка теплообменных аппаратов малых определяющих размеров. На решение этой проблемы направлена одна из последних работ [15], в которой предлагается алгоритм поддержки принятия решений при проектировании систем теплообмена в зависимости от заранее определенных структурных ограничений, таких как максимальное число теплообменников, наибольшее число последовательно установленных теплообменников на каждом потоке, наибольшее число разделений потока и т.д. В работе [16] задача формулируется и решается путем расширения структуры Р-графа для комбинаторной оптимизации системы теплообмена, что позволяет учесть компромисс между энергетическими и капитальными затратами на организацию системы теплообмена. Полученные результаты демонстрируют решение, которые не могут быть получены с помощью пинч-методов проектирования. В работе [17] предлагается вариант синтеза основанный на минимизации диссипации для заданной общей тепловой нагрузки в виде минимальной общей площади поверхности теплообмена, коррелирующей со стоимостью системы теплообмена. В [18] рассматривается алгоритм оценки необратимости при синтезе сложных систем теплообмена, в работе [19] проводят исследование необратимости при теплообмене с различной гидродинамической структурой потоков, что дает хорошую теоретическую основу для развития термодинамического подхода.

Несмотря на широкое применение и эффективность термодинамического подхода к проектированию, лучшие результаты позволяют получить методы, формализованные на моделях математического программирования. Их можно условно разделить на методы последовательного и интегрального синтеза. В методах последовательного синтеза применяются способы декомпозиции задачи синтеза СТО на ряд подзадач, что значительно упрощает процесс решения. Среди множества методов последовательного синтеза хорошие результаты дает алгоритм, предложенный в работе [20], включающий последовательность трех локальных подзадач: минимизации потребления внешних утилит, минимизации числа теплооб-

менников и минимизации капитальных затрат на СТО или суммарной площади поверхностей теплообмена. Для решения двух первых подзадач предлагается использовать известные в линейном программировании транспортную модель [21] или модель с промежуточными пунктами [22]. Недостатком последовательного подхода является очевидное отсутствие компромисса между оптимальным количеством энергии, подводимой к системе, числом теплообменников и требованиями к площадям теплообмена вследствие независимого решения оптимизационных задач. Тем не менее последовательный подход часто используется для решения задачи синтеза СТО промышленных масштабов.

Интегральные методы оптимизации рассматривают все упомянутые ранее компромиссы на гипотетически обобщенной, агрегированной строгой модели (суперструктуре), содержащей избыточное число вариантов организации СТО. В качестве эффективных примеров интегральных методов можно привести метод на основе многостадийной суперструктуры, предложенной в [23], модель, разработанную в [24], модель смешанного дискретно-непрерывного нелинейного программирования (MINLP) на основе температурных интервалов [25] и т.д. Интегральные подходы в большинстве случаев превосходят последовательные. Однако избыточность суперструктуры порождает множество локальных минимумов критерия оптимальности, что требует использования хорошего начального приближения и методов глобальной оптимизации. Поскольку интегральный синтез сопряжен с рядом вычислительных сложностей, широкое развитие приобретают безградиентные методы: методы роя частиц [26], дифференциальной эволюции [27], генетические алгоритмы [28] и их комбинации [29, 30]. К сожалению, из-за большой размерности поискового пространства задач промышленных масштабов, алгоритмы стохастической оптимизации не могут гарантировать достижения глобальности решения и требуют больших вычислительных ресурсов. Детерминированные решатели, такие как алгоритм BARON пакета GAMS [31], дают хороший результат, но также требуют больших затрат машинного времени даже для задач малых размерностей [32].

В работе [33] предложен метод синтеза оптимальных одностадийных систем теплообмена основе декомпозиции суперструктуры СТО на суперструктуры элементарных структурных блоков теплообмена каждой совокупности горячего и холодного технологических потоков. Метод позволяет построить итерационную процедуру, в которой направление дальнейшего поиска определяется комбинацией структурно связанных элементарных блоков, определяющих схему оптимального теплообмена каждой совокупности горячего и холодного технологических потоков. В последующих ра-

ботах авторами рассмотрены задачи синтеза систем многостадийного теплообмена [34, 35] и систем одностадийного теплообмена с делением технологических потоков [13], где предложен алгоритм сведения исходной MINLP-задачи к трехуровневой итерационной последовательности задач NLP/LP/NLP. Для этого рассмотрен новый подход к целевой и структурной декомпозиции исходной задачи на основе закрепления группы поисковых переменных.

Несмотря на успехи в решении проблемы оптимальной теплоинтеграции, лишь в нескольких публикациях исследуются реальные примеры промышленного масштаба [36–39]. Настоящая статья посвящена исследованию предлагаемого нами алгоритмического подхода, основанного на задаче о назначениях и декомпозиционном принципе закрепления переменных на примере установки брагоректификации. Выбор установки брагоректификации как объекта теплоинтеграции неслучаен и, как показано нами в [33], имеет множество технологических потоков, удовлетворяющих термодинамическим условиям для теплоинтеграции.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОПТИМАЛЬНЫХ СИСТЕМ РЕКУПЕРАТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА НА ОСНОВЕ ЗАДАЧИ О НАЗНАЧЕНИЯХ

Предположим, мы построили математическую модель химико-технологической системы, в которой определены положения теплообменного оборудования, необходимого для создания условий ведения технологического процесса. Отсюда известны составы, расходы, теплоемкости, входные и выходные температуры холодных (нагреваемых) и горячих (охлаждаемых) технологических потоков, тепловые нагрузки теплообменников. Задача синтеза оптимальных СТО состоит в определении оптимальной топологии организации передачи тепловой энергии от потоков, которые требуются нагреть, технологическим потокам, которые необходимо охладить, режимов работы теплообменного оборудования, площадей поверхностей теплопередачи, при которых суммарные приведенные капитальные и эксплуатационные затраты примут минимальное значение. Такая задача относится к классу недетерминированных задач с полиномиальным временем. Эффективность решения задачи синтеза оптимальной СТО во многом определяется синтезированной моделью суперструктуры, определяющей связи между горячими и холодными потоками, способа поиска оптимального решения на суперструктуре, выбранных методов оптимизации и значений начальных приближений по поисковым переменным. Рассмотрим несколько частных вариантов организации суперструктуры системы рекуперативного теплообмена.

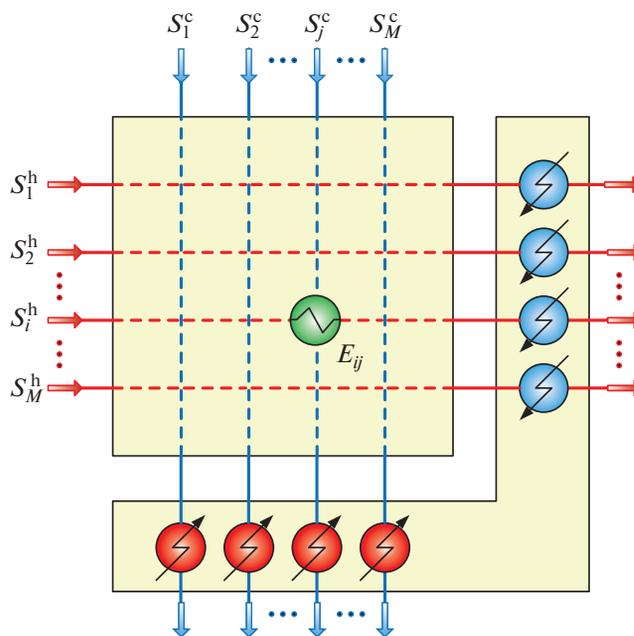


Рис. 1. Суперструктура системы одностадийного теплообмена.

Суперструктура систем одностадийного рекуперативного теплообмена потоков. Система одностадийного рекуперативного теплообмена (рис. 1) может быть представлена в виде двух подсистем — подсистемы рекуперативных теплообменников и концевых нагревателей и холодильников. Возможные варианты организации передачи тепловой энергии от горячих (охлаждаемых) потоков системы холодным (нагреваемым) потокам определяются в виде матрицы рекуперативных теплообменников. После прохождения подсистемы рекуперативных теплообменников потоки поступают в подсистему концевых нагревателей и холодильников, в которых с участием внешних энергетических потоков реализуется их донагревание и доохлаждение до требуемых температур и фазовых состояний. Согласно представленной избыточной модели системы теплообмена (суперструктуры) для каждого горячего потока в матрице рекуператоров может быть назначен лишь один холодный поток. При этом установка рекуперативного теплообменника не является обязательным условием вследствие отсутствия в некоторых случаях необходимой движущей силы целенаправленного рекуперативного теплообмена. В таком случае для совокупности этих потоков достижение требуемых выходных условий обеспечивается концевыми нагревателями и холодильниками.

Очевидно, что полученная оптимальная структура системы теплообмена будет характеризоваться высоким значением экономического критерия.

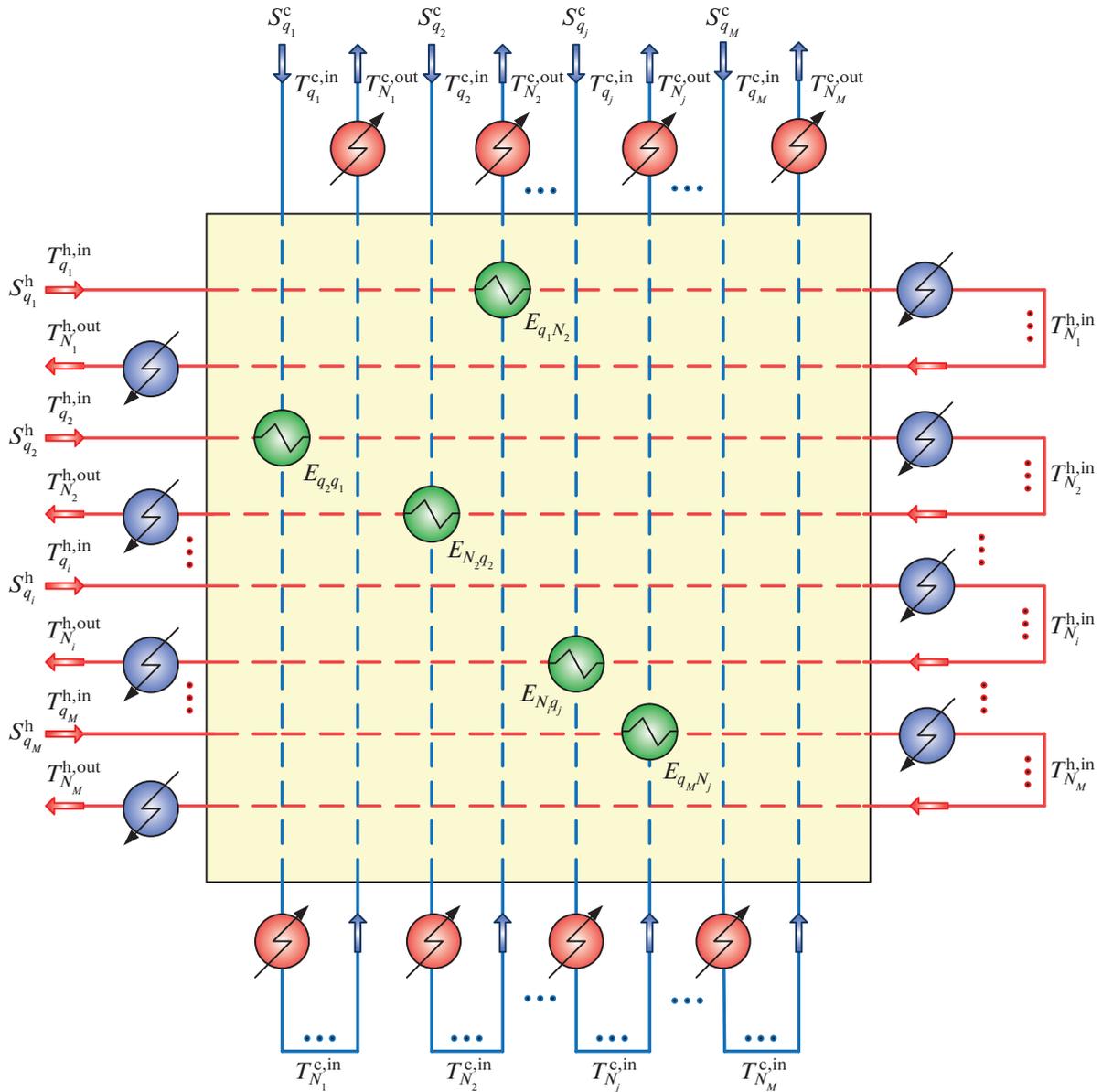


Рис. 2. Суперструктура системы многостадийного теплообмена.

Поэтому нами предлагаются варианты ее модификации.

Суперструктура последовательного (многостадийного) теплообмена. Случай организации системы многостадийного теплообмена предполагает, что каждый поток системы может обмениваться тепловой энергией с множеством других потоков последовательно в несколько стадий. Форма представления суперструктуры (рис. 2) определена множественным прохождением каждого горячего и холодного потоков системы рекуперативных теплообменников.

Ввиду того что заранее неизвестны количества теплоты, отбираемой от горячих и передаваемой

холодным потокам на каждой стадии, в представленной модели суперструктуры вектор независимых переменных должен быть дополнен коэффициентами, характеризующими для каждого потока распределение тепловых нагрузок по стадиям. Таким образом, суммарная тепловая нагрузка теплообменников на q -й стадии системы теплообмена определяется в виде (1) с ограничениями (2):

$$\begin{aligned}
 Q_{q_i}^h &= \alpha_{q_i}^h \Delta H_i^h, & Q_{q_j}^c &= \alpha_{q_j}^c \Delta H_j^c, \\
 i &= 1 \dots M^h, & j &= 1 \dots M^c, \\
 q_i &= 1 \dots N_i, & q_j &= 1 \dots N_j,
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

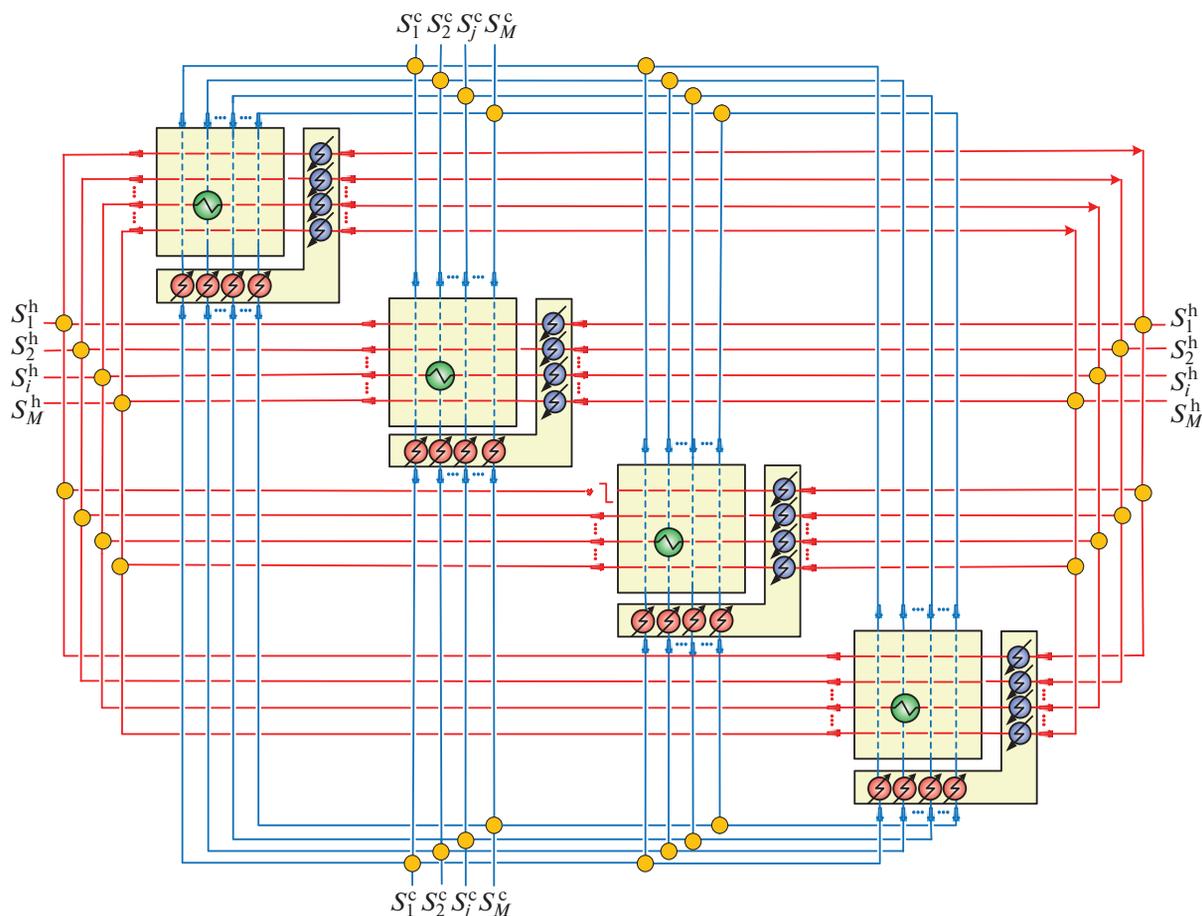


Рис. 3. Суперструктура системы теплообмена с делениями технологических потоков (вариант 1).

$$\sum_{q_i} \alpha_{q_i}^h - 1 = 0, \quad \sum_{q_j} \alpha_{q_j}^c - 1 = 0, \quad (2)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c.$$

Поскольку нам заранее не известны оптимальные значения этих коэффициентов, предлагается организовывать итерационный алгоритм с их последовательным уточнением. На k -й итерации алгоритма они определяются в виде

$$\alpha_{q_i}^{h,(k)} = \frac{Q_{q_i}^{h,(k)}}{\Delta H_i^h}, \quad \alpha_{q_j}^{c,(k)} = \frac{Q_{q_j}^{c,(k)}}{\Delta H_j^c}, \quad (3)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c,$$

$$q_i = 1 \dots N_i, \quad q_j = 1 \dots N_j.$$

Отметим, что введенные начальные приближения $\alpha_{q_i}^{h,(0)}, \alpha_{q_j}^{c,(0)}$ могут в некоторых случаях привести к ситуациям, когда на выходе потоков из подсистемы рекуперативных теплообменников для обеспечения передачи заданного количества тепла на стадии необходимо установить конечные холодильники и нагреватели. Однако в процессе оптимизации все промежуточные теплообменни-

ки будут ликвидированы, что обусловлено их экономической нецелесообразностью.

Суперструктура параллельного теплообмена с разделением технологических потоков. Форма представления суперструктуры предполагает деление технологических потоков на входе в подсистему рекуперативного теплообмена и смешение на выходе из нее. Она может быть представлена состоящей из систем одностадийного теплообмена для каждой совокупности технологических потоков, полученных делением входных потоков системы теплообмена (рис. 3). Каждый поток, проходящий через матрицу рекуперативных теплообменников будем в дальнейшем называть элементарным потоком СТО.

Преимущество такого варианта представления состоит в возможности организации параллелизма при расчете оптимальных структур для каждой совокупности горячих и холодных элементарных потоков при известных значениях коэффициентов деления потоков. Однако независимость синтеза отдельных подсистем может нарушить правило эмерджентности проектирования оптимальных систем. В качестве альтернативного варианта орга-

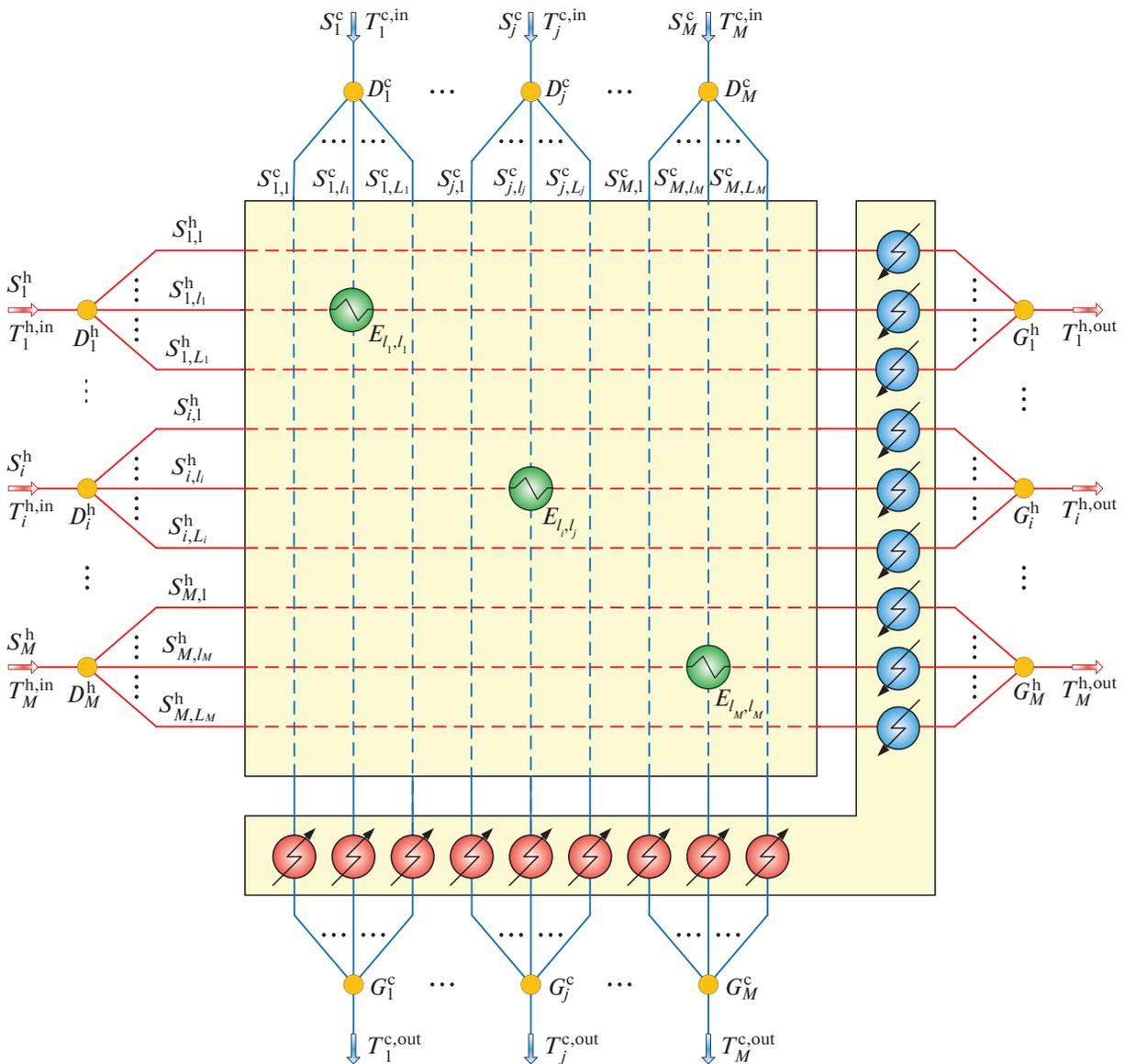


Рис. 4. Суперструктура системы теплообмена с разделением технологических потоков (вариант 2).

низации решения может рассматриваться суперструктура, в которой элементарные технологические потоки проходят через единый блок рекуперативных теплообменников (рис. 4).

Управляющими переменными, характеризующими представленные топологии суперструктур выступают коэффициенты разделения входных потоков. Суммарная тепловая нагрузка теплообменников на l -м элементарном потоке системы теплообмена и массовый расход l -го элементарного потока определяются из выражений (4) и (5) соответственно с учетом ограничений-равенств (6):

$$Q_i^h = \beta_i^h \Delta H_i^h, \quad Q_j^c = \beta_j^c \Delta H_j^c, \quad i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad l_i = 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j, \quad (4)$$

$$F_{l_i}^h = \beta_{l_i}^h F_i^h, \quad F_{l_j}^c = \beta_{l_j}^c F_j^c, \quad i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad l_i = 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j, \quad (5)$$

$$\sum_{l_i} \beta_{l_i}^h - 1 = 0, \quad \sum_{l_j} \beta_{l_j}^c - 1 = 0, \quad i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c. \quad (6)$$

Коэффициенты $\beta_{l_i}^h, \beta_{l_j}^c$ на k -й итерации определяются в виде

$$\beta_{l_i}^{h,(k)} = \frac{F_{l_i}^{h,(k)}}{F_i^{h,(k)}}, \quad \beta_{l_j}^{c,(k)} = \frac{F_{l_j}^{c,(k)}}{F_j^{c,(k)}}, \quad i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad l_i = 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j. \quad (7)$$

Поскольку описанные суперструктуры характеризуют пространство всех возможных вариантов организации представленных вариантов СТО, исходная задача MINLP может быть сведена к задаче нелинейного программирования (NLP). Однако прямое решение задачи синтеза оптимальной СТО на представленных суперструктурах сопряжено с рядом вычислительных трудностей. Ввиду избыточности моделей суперструктур критерий оптимальности имеет множество локальных минимумов, что, как отмечалось ранее, требует использования методов глобальной детерминированной или стохастической оптимизации. Учитывая большую размерность поискового пространства, даже решение задач синтеза оптимальных СТО малой размерности может характеризоваться значительными вычислительными затратами. Однако преимуществом представленных суперструктур является возможность их декомпозиции на суперструктуры более низкого иерархического уровня организации при закреплении коэффициентов распределения нагрузок по стадиям $\alpha_{q_i}^h, \alpha_{q_j}^c$ и распределения потоков $\beta_{l_i}^h, \beta_{l_j}^c$. Нами предлагается трехуровневый алгоритм синтеза оптимальных систем теплообмена, включающий NLP-задачу нахождения оптимальных экономических оценок на теплообмен каждой совокупности горячего и холодного технологических потоков на уровне 1, задачу линейного программирования (LP) определения оптимальной топологии СТО на уровне 2 и NLP-задачу определения нового приближения по закрепляемым переменным на уровне 3. На основе рассмотренных суперструктур формализуем основные постановки задач на различных уровнях предлагаемого алгоритма синтеза.

Уровень 1. Задача NLP нахождения оптимальных экономических оценок на теплообмен двух технологических потоков. Для каждой совокупности i -го горячего и j -го холодного потоков выделим элементарную суперструктуру организации теплообмена (рис. 5). Она определена в составе приведенных суперструктур для каждого элементарного потока и агрегирует все возможные варианты передачи тепловой энергии на q -й стадии или в l -м делении исходных потоков СТО. Оптимальную структуру блока в составе приведенной суперструктуры назовем элементарным блоком системы теплообмена (ЭБСТ). Структура ЭБСТ и режимы входящих в его состав теплообменников могут быть определены путем оптимизации представленной суперструктуры. Эта задача формализуется в виде модели NLP и имеет эффективные методы решения. Следовательно, каждой совокупности горячего и холодного технологических потоков может быть назначена оптимальная экономическая оценка на организацию ЭБСТ. В качестве критерия оптимальности ЭБСТ выберем суммар-

ные приведенные капитальные и эксплуатационные затраты.

Для известного k -го приближения по коэффициентам $\alpha_{q_i}^h, \alpha_{q_j}^c$ или $\beta_{l_i}^h, \beta_{l_j}^c$, для заданного значения минимально допустимой разности температур ΔT_{\min} на концах противоточного теплообменника определим несколько стратегий нахождения экономической оценки на ЭБСТ.

Если эксплуатационные затраты значительно превышают капитальные, то оценка на организацию ЭБСТ может быть найдена на основе расчета предельной нагрузки рекуперативного теплообменника, зависящей от величины ΔT_{\min} . Максимально допустимая нагрузка на рекуперативный теплообменник в многостадийной СТО определяется из следующих выражений:

$$Q_{q_i q_j}^{\text{he}} = \min \{ Q_{q_i}^h, Q_{q_j}^c, \max \{ \min \{ F_i^h c p_i^h, F_j^c c p_j^c \} \Delta t_{ij}, 0 \} \}, \quad (8)$$

$$\text{где } \Delta t_{ij} = \left(T_i^{\text{h, in}} - \frac{\Delta H_i^h \sum_{s=1}^{q_i-1} \alpha_s^h}{F_i^h c p_i^h} \right) - \left(T_j^{\text{c, in}} + \frac{\Delta H_j^c \sum_{s=1}^{q_j-1} \alpha_s^c}{F_j^c c p_j^c} \right) - \Delta T_{\min}, \quad (9)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad q_i = \dots N_i, \quad q_j = 1 \dots N_j.$$

Предельная нагрузка на рекуперативный теплообменник в суперструктуре с разделением технологических потоков определяется в следующем виде:

$$Q_{l_i l_j}^{\text{he}} = \min \{ Q_{l_i}^h, Q_{l_j}^c, \max \{ \min \{ F_i^h c p_i^h, F_j^c c p_j^c \} \times (T_i^{\text{h, in}} - T_j^{\text{c, in}} - \Delta T_{\min}), 0 \} \}, \quad (10)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad l_i = 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j.$$

Очевидно, что найденная нагрузка на рекуперативный теплообменник определяет нагрузки на концевые холодильник и нагреватель. Они определяются по выражениям (11) и (12) для суперструктур систем многостадийного теплообмена и систем теплообмена с разделением потоков соответственно:

$$Q_{q_i q_j}^{\text{cr}} = \alpha_{q_i}^h \Delta H_i^h - Q_{q_i q_j}^{\text{he}}, \quad Q_{q_i q_j}^{\text{hr}} = \alpha_{q_j}^c \Delta H_j^c - Q_{q_i q_j}^{\text{he}}, \quad (11)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad q_i = 1 \dots N_i, \quad q_j = 1 \dots N_j;$$

$$Q_{l_i l_j}^{\text{cr}} = \beta_{l_i}^h \Delta H_i^h - Q_{l_i l_j}^{\text{he}}, \quad Q_{l_i l_j}^{\text{hr}} = \beta_{l_j}^c \Delta H_j^c - Q_{l_i l_j}^{\text{he}}, \quad (12)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad l_i = 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j.$$

Найденные значения тепловых нагрузок рекуперативного теплообменника холодильника и нагревателя позволяют определить суммарные при-

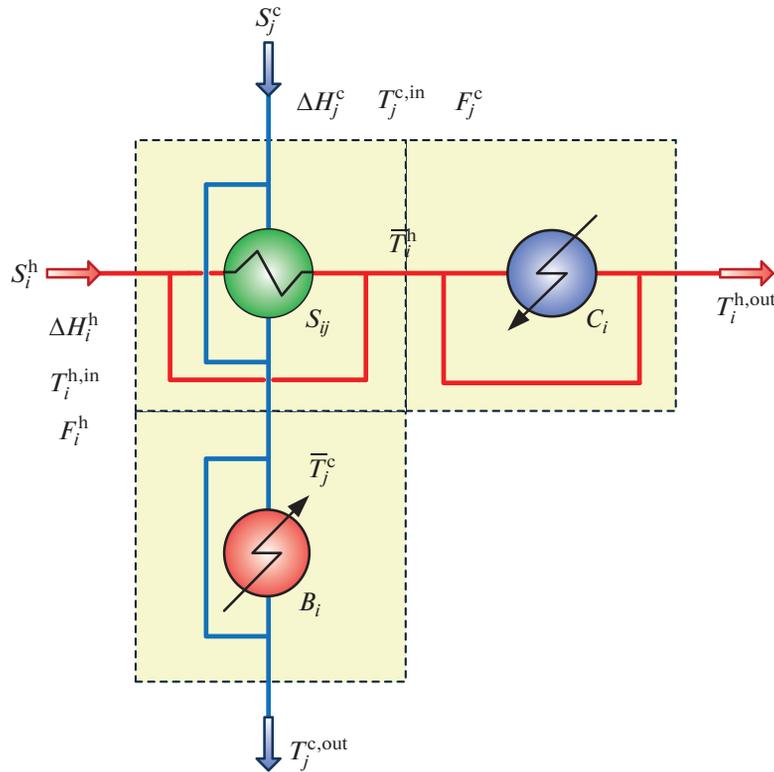


Рис. 5. Суперструктура элементарного блока системы теплообмена двух технологических потоков.

веденные затраты на организацию ЭБСТ. Они включают капитальные затраты на теплообменное оборудование и эксплуатационные затраты на подвод горячего и холодного внешних агентов. Для их нахождения будем использовать модель теплообменника, основанную на вычислении среднелогарифмической разности температур. Приведем их в общем виде для *i*-го горячего и *j*-го холодного потоков. Капитальные затраты определяются в виде

$$f_{ij}^{cap} = \left[\tilde{m}_1^{he} + \tilde{m}_2^{he} \left(\frac{Q_{ij}^{he}}{U_{ij}^{he} \Delta T_{LM}^{he}} \right)^{\gamma^{he}} \right] + \left[\tilde{m}_1^{hr} + \tilde{m}_2^{hr} \left(\frac{Q_{ij}^{hr}}{U_{ij}^{hr} \Delta T_{LM}^{hr}} \right)^{\gamma^{hr}} \right] + \left[\tilde{m}_1^{cr} + \tilde{m}_2^{cr} \left(\frac{Q_{ij}^{cr}}{U_{ij}^{cr} \Delta T_{LM}^{cr}} \right)^{\gamma^{cr}} \right]. \quad (13)$$

Эксплуатационные затраты определяются на основе нагрузок конечных теплообменников:

$$f_{ij}^{oper} = \hat{m}^{hu} Q_{ij}^{hr} + \hat{m}^{cu} Q_{ij}^{cr}. \quad (14)$$

Суммарные приведенные затраты на организацию ЭБСТ определяются по выражению

$$f_{ij} = \mu^{cap} f_{ij}^{cap} + \mu^{oper} f_{ij}^{oper}. \quad (15)$$

В качестве альтернативного варианта критерия оптимальности могут быть выбраны удельные затраты на единицу передаваемой энергии:

$$f_{ij} = \frac{1}{Q_{ij}^{he}} \left[\tilde{m}_1^{he} + \tilde{m}_2^{he} \left(\frac{Q_{ij}^{he}}{U_{ij}^{he} \Delta T_{LM}^{he}} \right)^{\gamma^{he}} \right] + \frac{1}{Q_{ij}^{hr}} \left[\tilde{m}_1^{hr} + \tilde{m}_2^{hr} \left(\frac{Q_{ij}^{hr}}{U_{ij}^{hr} \Delta T_{LM}^{hr}} \right)^{\gamma^{hr}} + \hat{m}^{hu} Q_{ij}^{hr} \right] + \frac{1}{Q_{ij}^{cr}} \left[\tilde{m}_1^{cr} + \tilde{m}_2^{cr} \left(\frac{Q_{ij}^{cr}}{U_{ij}^{cr} \Delta T_{LM}^{cr}} \right)^{\gamma^{cr}} + \hat{m}^{cu} Q_{ij}^{cr} \right]. \quad (16)$$

Описанная стратегия нахождения оптимальных экономических оценок на организацию ЭБСТ характеризуется безитерационным характером нахождения экономической оценки и дает хорошее приближение для дальнейших расчетов. Отметим, что оптимальный компромисс между составляющими критерия оптимальности может быть достигнут на уровне 3 рассматриваемого алгоритма. Однако в случаях, когда выбрано достаточно малое значение ΔT_{min} и капитальные затраты на организацию ЭБСТ соразмерны затратам эксплуатацион-

ным, оценка f_{ij} может быть улучшена решением задачи NLP, для всех совокупностей $i = 1 \dots M^h$, $j = 1 \dots M^c$, принимающей вид (17)–(25):

$$\min_{Q_{ij}^{he}} f_{ij}, \quad (17)$$

где

$$U_{ij}^{he} = \frac{1}{\chi_i^h + \chi_j^c}, \quad U_{ij}^{cr} = \frac{1}{\chi_i^h + \chi_j^{cu}}, \quad U_{ij}^{hr} = \frac{1}{\chi_j^c + \chi_i^{hu}}, \quad (18)$$

$$\bar{T}_j^c = T_j^{c,in} + \frac{Q_{ij}^{he}}{F_j^c cp_j^c}, \quad \bar{T}_i^h = T_i^{h,in} - \frac{Q_{ij}^{he}}{F_i^h cp_i^h}, \quad (19)$$

$$\Delta T_{LM}^p = \begin{cases} \frac{DT_1^p - DT_2^p}{\ln \frac{DT_1^p}{DT_2^p}}, & DT_1^p \neq DT_2^p, \\ DT_1^p, & DT_1^p = DT_2^p, \end{cases} \quad \forall p \in \Omega, \quad (20)$$

$$DT_1^{he} = T_i^{h,in} - \bar{T}_j^c, \quad DT_2^{he} = \bar{T}_i^h - T_j^{c,in}, \quad (21)$$

$$DT_1^{cr} = \bar{T}_i^h - T_j^{cu,out}, \quad DT_2^{cr} = T_i^{h,out} - T_j^{cu,in}, \quad (22)$$

$$DT_1^{hr} = T^{hu,in} - T_j^{c,out}, \quad DT_2^{hr} = T^{hu,out} - \bar{T}_j^c, \quad (23)$$

$$DT_1^p - \Delta T_{min} \geq 0, \quad DT_2^p - \Delta T_{min} \geq 0, \quad Q_{ij}^p \geq 0, \quad (24)$$

$$\Omega = \{he, cr, hr\}. \quad (25)$$

Отметим, что приведенная постановка задачи справедлива для любой q -й стадии или любой l -й части разделенного потока. Однако в случае синтеза систем многостадийного теплообмена требуется нахождение температур на входе и выходе каждой стадии. Они определяются в следующем виде:

$$T_{q_j}^{c,in} = T_{(q_j-1)}^{c,out}, \quad T_{q_i}^{h,in} = T_{(q_i-1)}^{h,out}, \quad i = 1 \dots M^h, \quad (26)$$

$$j = 1 \dots M^c, \quad q_i = 2 \dots N_i, \quad q_j = 2 \dots N_j,$$

$$T_{q_j}^{c,in} = T_j^{c,in}, \quad T_{q_i}^{h,in} = T_i^{h,in}, \quad i = 1 \dots M^h, \quad (27)$$

$$j = 1 \dots M^c, \quad q_i = 1, \quad q_j = 1,$$

$$T_{q_j}^{c,out} = T_j^{c,out}, \quad T_{q_i}^{h,out} = T_i^{h,out}, \quad i = 1 \dots M^h, \quad (28)$$

$$j = 1 \dots M^c, \quad q_i = N_i, \quad q_j = N_j,$$

$$T_{q_j}^{c,out} = T_j^{c,in} + \frac{\Delta H_j^c \sum_{s=1}^{q_j} \alpha_s^c}{F_j^c cp_j^c}, \quad T_{q_i}^{h,out} = T_i^{h,in} - \frac{\Delta H_i^h \sum_{s=1}^{q_i} \alpha_s^h}{F_i^h cp_i^h}, \quad (29)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad q_i = 1 \dots (N_i - 1),$$

$$q_j = 1 \dots (N_j - 1).$$

Результатом решения задачи уровня 1 является матрица экономических оценок на теплообмен каждой совокупности горячего и холодного элементарных потоков, что позволяет в каждой строке и каждом столбце определить такие ЭБСТ, суммарная оценка на интеграцию которых примет минимальное значение. Эта задача может быть решена с использованием задачи линейного программирования о назначениях.

Уровень 2. Задача LP поиска оптимальной топологии организации системы теплообмена по частным экономическим оценкам. Для формализации задачи LP о назначениях введем двоичную переменную z_{ij} , характеризующую включение ЭБСТ в топологию системы теплообмена на k -м приближении по коэффициентам $\alpha_{q_i}^h, \alpha_{q_j}^c$ или $\beta_{l_i}^h, \beta_{l_j}^c$ (в случае суперструктуры многостадийного теплообмена задача принимает вид (15)–(16)):

$$\min \sum_i \sum_{q_i} \sum_j \sum_{q_j} f_{q_i q_j} z_{q_i q_j}, \quad z_{q_i q_j} \in \{0, 1\}, \quad (30)$$

$$\sum_i \sum_{q_i} z_{q_i q_j} = 1, \quad \sum_j \sum_{q_j} z_{q_i q_j} = 1, \quad i = 1 \dots M^h, \quad (31)$$

$$j = 1 \dots M^c, \quad q_i = 1 \dots N_i, \quad q_j = 1 \dots N_j.$$

Для суперструктуры системы теплообмена с разделением технологических потоков, представленной на рис. 4, задача формализуется в следующем виде:

$$\min \sum_i \sum_{l_i} \sum_j \sum_{l_j} f_{l_i l_j} z_{l_i l_j}, \quad z_{l_i l_j} \in \{0, 1\}, \quad (32)$$

$$\sum_i \sum_{l_i} z_{l_i l_j} = 1, \quad \sum_j \sum_{l_j} z_{l_i l_j} = 1, \quad i = 1 \dots M^h, \quad (33)$$

$$j = 1 \dots M^c, \quad l_i = 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j.$$

Решение задачи о назначениях может быть организовано с использованием технологий параллельных вычислений (как и задачи уровня 1) при использовании суперструктуры, предложенной на рис. 3. Таким образом, задача примет следующий вид:

$$\min \sum_i \sum_j f_{l_i l_j} z_{l_i l_j}, \quad z_{l_i l_j} \in \{0, 1\}, \quad (32)$$

$$\sum_i z_{i,l_j} = 1, \quad \sum_j z_{i,l_j} = 1, \quad i = 1 \dots M^h, \quad (33)$$

$$j = 1 \dots M^c, \quad l_i = 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j.$$

Отметим, что приведенные постановки задач оптимизации справедливы для квадратных матриц экономических оценок. В случае, когда число горячих элементарных потоков не равно числу холодных исходные матрицы предлагается достраивать до квадратного вида путем введения дополнительных фиктивных потоков, что обсуждается в работах [13, 35]. Результатом решения задачи о назначениях является структура СТО, оптимальная для текущих значений коэффициентов $\alpha_{q_i}^h, \alpha_{q_j}^c$ или $\beta_{l_i}^h, \beta_{l_j}^c$. Поэтому на уровне 3 будет определяться новое приближение по этим переменным на найденной структуре СТО.

Уровень 3. Задача NLP поиска новых приближений по закрепляемым коэффициентам. Задача нахождения новых приближений по коэффициентам $\alpha_{q_i}^h, \alpha_{q_j}^c$ или $\beta_{l_i}^h, \beta_{l_j}^c$ формализуется как задача нелинейного математического программирования. Критерий оптимальности включает экономические оценки на множество $Z^{(k)}$ всех ЭБСТ, для которых двоичная переменная z принимает значение 1. Для структуры многостадийного теплообмена формализованная постановка задачи принимает следующий вид:

$$\min_{\alpha_{q_i}^{h,(k)}, \alpha_{q_j}^{c,(k)}, Q_{q_i q_j}^{he,(k)}, \forall (q_i, q_j) \in Z^{(k)}} \Phi^{(k)}, \quad (34)$$

где

$$\Phi^{(k)} = \sum_{q_i} \sum_{q_j} \left[\tilde{m}_1^{he} + \tilde{m}_2^{he} \left(\frac{Q_{q_i q_j}^{he,(k)}}{U_{q_i q_j}^{he} \Delta T_{LM}^{he,(k)}} \right)^{\gamma^{he}} \right] +$$

$$+ \left[\tilde{m}_1^{hr} + \tilde{m}_2^{hr} \left(\frac{Q_{q_i q_j}^{hr,(k)}}{U_{q_i q_j}^{hr} \Delta T_{LM}^{hr,(k)}} \right)^{\gamma^{hr}} + \hat{m}^{hu} Q_{q_i q_j}^{hr,(k)} \right] + \quad (35)$$

$$+ \left[\tilde{m}_1^{cr} + \tilde{m}_2^{cr} \left(\frac{Q_{q_i q_j}^{cr,(k)}}{U_{q_i q_j}^{cr} \Delta T_{LM}^{cr,(k)}} \right)^{\gamma^{cr}} + \hat{m}^{cu} Q_{q_i q_j}^{cr,(k)} \right],$$

$$\forall (q_i, q_j) \in Z^{(k)},$$

$$U_{q_i q_j}^{he} = \frac{1}{\chi_{q_i}^h + \chi_{q_j}^c}, \quad U_{q_i q_j}^{cr} = \frac{1}{\chi_{q_i}^h + \chi_{q_j}^{cu}}, \quad (36)$$

$$U_{q_i q_j}^{hr} = \frac{1}{\chi_{q_i}^c + \chi_{q_j}^{hu}},$$

$$Q_{q_i q_j}^{cr,(k)} = \alpha_{q_i}^{h,(k)} \Delta H_i^h - Q_{q_i q_j}^{he,(k)},$$

$$Q_{q_i q_j}^{hr,(k)} = \alpha_{q_j}^{c,(k)} \Delta H_j^c - Q_{q_i q_j}^{he,(k)}, \quad (37)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c,$$

$$q_i = 1 \dots N_i, \quad q_j = 1 \dots N_j.$$

$$\sum_{q_i} \alpha_{q_i}^{h,(k)} - 1 = 0, \quad \sum_{q_j} \alpha_{q_j}^{c,(k)} - 1 = 0, \quad (38)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c.$$

$$T_{q_j}^{c,in,(k)} = T_{(q_j-1)}^{c,out,(k)}, \quad T_{q_i}^{h,in,(k)} = T_{(q_i-1)}^{h,out,(k)}, \quad (39)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad q_i = 2 \dots N_i, \quad q_j = 2 \dots N_j,$$

$$T_{q_j}^{c,in,(k)} = T_j^{c,in}, \quad T_{q_i}^{h,in,(k)} = T_i^{h,in}, \quad (40)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad q_i = 1, \quad q_j = 1,$$

$$T_{q_j}^{c,out,(k)} = T_j^{c,out}, \quad T_{q_i}^{h,out,(k)} = T_i^{h,out}, \quad (41)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad q_i = N_i, \quad q_j = N_j,$$

$$T_{q_j}^{c,out,(k)} = T_j^{c,in,(k)} + \frac{\Delta H_j^c \sum_{s=1}^{q_j} \alpha_s^{c,(k)}}{F_j^c cp_j^c}, \quad (42)$$

$$T_{q_i}^{h,out} = T_i^{h,in} - \frac{\Delta H_i^h \sum_{s=1}^{q_i} \alpha_s^{h,(k)}}{F_i^h cp_i^h},$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c,$$

$$q_i = 1 \dots (N_i - 1), \quad q_j = 1 \dots (N_j - 1),$$

$$\bar{T}_{q_j}^{c,(k)} = T_{q_j}^{c,in,(k)} + \frac{Q_{q_i q_j}^{he,(k)}}{F_j^c cp_j^c}, \quad (43)$$

$$\bar{T}_{q_i q_j}^{h,(k)} = T_{q_i}^{h,in,(k)} - \frac{Q_{q_i q_j}^{he,(k)}}{F_i^h cp_i^h},$$

$$\Delta T_{LM}^{p,(k)} =$$

$$= \begin{cases} \frac{DT_1^{p,(k)} - DT_2^{p,(k)}}{\ln \frac{DT_1^{p,(k)}}{DT_2^{p,(k)}}}, & DT_1^{p,(k)} \neq DT_2^{p,(k)}, \\ DT_1^{p,(k)}, & DT_1^{p,(k)} = DT_2^{p,(k)}, \end{cases} \quad \forall p \in \Omega, \quad (44)$$

$$i = 1 \dots M^h, \quad j = 1 \dots M^c, \quad q_i = 1 \dots N_i, \quad q_j = 1 \dots N_j,$$

$$DT_1^{he,(k)} = T_{q_i}^{h,in,(k)} - \bar{T}_{q_j}^c, \quad DT_2^{he} = \bar{T}_{q_i}^{h,(k)} - T_{q_j}^{c,in,(k)}, \quad (45)$$

$$DT_1^{cr,(k)} = \bar{T}_{q_i}^{h,(k)} - T_{q_j}^{cu,out}, \quad (46)$$

$$DT_2^{cr} = T_{q_i}^{h,out,(k)} - T_{q_j}^{cu,in},$$

$$\begin{aligned}
 DT_1^{\text{hr},(k)} &= T^{\text{hu},\text{in}} - T_{q_j}^{\text{c},\text{out},(k)}, \\
 DT_2^{\text{hr},(k)} &= T^{\text{hu},\text{out}} - \bar{T}_{q_j}^{\text{c},(k)}, \\
 i &= 1 \dots M^{\text{h}}, \quad j = 1 \dots M^{\text{c}}, \\
 q_i &= 1 \dots N_i, \quad q_j = 1 \dots N_j,
 \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned}
 DT_1^{p,(k)} - \Delta T_{\min} &\geq 0, \\
 DT_2^{p,(k)} - \Delta T_{\min} &\geq 0, Q_{q_i q_j}^{p,(k)} \geq 0,
 \end{aligned} \quad (48)$$

$$\Omega = \{\text{he}, \text{cr}, \text{hr}\}. \quad (49)$$

Для структуры с разделением технологических потоков задача NLP формализуется в следующем виде:

$$\min_{\beta_i^{\text{h},(k)}, \beta_j^{\text{c},(k)}, Q_{l_i l_j}^{\text{he},(k)}, \forall (l_i, l_j) \in Z^{(k)}} \Phi^{(k)}, \quad (50)$$

где

$$\begin{aligned}
 \Phi^{(k)} &= \sum_{l_i} \sum_{l_j} \left[\tilde{m}_1^{\text{he}} + \tilde{m}_2^{\text{he}} \left(\frac{Q_{l_i l_j}^{\text{he},(k)}}{U_{l_i l_j}^{\text{he}} \Delta T_{LM}^{\text{he},(k)}} \right)^{\gamma^{\text{he}}} \right] + \\
 &= \left[\tilde{m}_1^{\text{hr}} + \tilde{m}_2^{\text{hr}} \left(\frac{Q_{l_i l_j}^{\text{hr},(k)}}{U_{l_i l_j}^{\text{hr}} \Delta T_{LM}^{\text{hr},(k)}} \right)^{\gamma^{\text{hr}}} + \hat{m}^{\text{hu}} Q_{l_i l_j}^{\text{hr},(k)} \right] + \\
 &+ \left[\tilde{m}_1^{\text{cr}} + \tilde{m}_2^{\text{cr}} \left(\frac{Q_{l_i l_j}^{\text{cr},(k)}}{U_{l_i l_j}^{\text{cr}} \Delta T_{LM}^{\text{cr},(k)}} \right)^{\gamma^{\text{cr}}} + \hat{m}^{\text{cu}} Q_{l_i l_j}^{\text{cr},(k)} \right], \\
 &\quad \forall (l_i, l_j) \in Z^{(k)}
 \end{aligned} \quad (51)$$

$$U_{l_i l_j}^{\text{he}} = \frac{1}{\chi_{l_i}^{\text{h}} + \chi_{l_j}^{\text{c}}}, \quad U_{l_i l_j}^{\text{cr}} = \frac{1}{\chi_{l_i}^{\text{h}} + \chi_{l_j}^{\text{cu}}}, \quad U_{l_i l_j}^{\text{hr}} = \frac{1}{\chi_{l_i}^{\text{c}} + \chi_{l_j}^{\text{hu}}}, \quad (52)$$

$$\begin{aligned}
 Q_{l_i l_j}^{\text{cr},(k)} &= \beta_{l_i}^{\text{h},(k)} \Delta H_i^{\text{h}} - Q_{l_i l_j}^{\text{he},(k)}, \\
 Q_{l_i l_j}^{\text{hr},(k)} &= \beta_{l_j}^{\text{c},(k)} \Delta H_j^{\text{c}} - Q_{l_i l_j}^{\text{he},(k)}, \\
 i &= 1 \dots M^{\text{h}}, \quad j = 1 \dots M^{\text{c}}, \\
 l_i &= 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j.
 \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned}
 F_i^{\text{h},(k)} &= \beta_i^{\text{h},(k)} F_i^{\text{h}}, \quad F_j^{\text{c},(k)} = \beta_j^{\text{c},(k)} F_j^{\text{c}}, \\
 i &= 1 \dots M^{\text{h}}, \quad j = 1 \dots M^{\text{c}}, \\
 l_i &= 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j,
 \end{aligned} \quad (54)$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{l_i} \beta_{l_i}^{\text{h},(k)} - 1 &= 0, \quad \sum_{l_j} \beta_{l_j}^{\text{c},(k)} - 1 = 0, \\
 i &= 1 \dots M^{\text{h}}, \quad j = 1 \dots M^{\text{c}},
 \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned}
 T_{l_j}^{\text{c},\text{in},(k)} &= T_j^{\text{c},\text{in},(k)}, \quad T_{l_i}^{\text{h},\text{in},(k)} = T_i^{\text{h},\text{in},(k)}, \\
 i &= 1 \dots M^{\text{h}}, \quad j = 1 \dots M^{\text{c}}, \\
 l_i &= 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j, \\
 \bar{T}_{l_j}^{\text{c},(k)} &= T_{l_j}^{\text{c},\text{in},(k)} + \frac{Q_{l_i l_j}^{\text{he},(k)}}{F_{l_j}^{\text{c},(k)} c p_j}, \\
 \bar{T}_{l_i l_j}^{\text{h},(k)} &= T_{l_i}^{\text{h},\text{in},(k)} - \frac{Q_{l_i l_j}^{\text{he},(k)}}{F_{l_i}^{\text{h},(k)} c p_i^{\text{h}}}, \\
 i &= 1 \dots M^{\text{h}}, \quad j = 1 \dots M^{\text{c}}, \\
 l_i &= 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j,
 \end{aligned} \quad (56)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta T_{LM}^{p,(k)} &= \\
 &= \begin{cases} \frac{DT_1^{p,(k)} - DT_2^{p,(k)}}{\ln \frac{DT_1^{p,(k)}}{DT_2^{p,(k)}}}, & DT_1^{p,(k)} \neq DT_2^{p,(k)}, \\ DT_1^{p,(k)}, & DT_1^{p,(k)} = DT_2^{p,(k)}, \end{cases} \quad \forall p \in \Omega, \quad (57)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DT_1^{\text{he},(k)} &= T_{l_i}^{\text{h},\text{in},(k)} - \bar{T}_{l_j}^{\text{c},(k)}, \\
 DT_2^{\text{he},(k)} &= \bar{T}_{l_i}^{\text{h},(k)} - T_{l_j}^{\text{c},\text{in},(k)},
 \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned}
 DT_1^{\text{cr},(k)} &= \bar{T}_{l_i}^{\text{h},(k)} - T^{\text{cu},\text{out}}, \\
 DT_2^{\text{cr},(k)} &= T_{l_i}^{\text{h},\text{out},(k)} - T^{\text{cu},\text{in}},
 \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned}
 DT_1^{\text{hr},(k)} &= T^{\text{hu},\text{in}} - T_{l_j}^{\text{c},\text{out},(k)}, \\
 DT_2^{\text{hr},(k)} &= T^{\text{hu},\text{out}} - \bar{T}_{l_j}^{\text{c},(k)}, \\
 i &= 1 \dots M^{\text{h}}, \quad j = 1 \dots M^{\text{c}}, \\
 l_i &= 1 \dots L_i, \quad l_j = 1 \dots L_j,
 \end{aligned} \quad (60)$$

$$\begin{aligned}
 DT_1^{p,(k)} - \Delta T_{\min} &\geq 0, \\
 DT_2^{p,(k)} - \Delta T_{\min} &\geq 0, \quad Q_{l_i l_j}^{p,(k)} \geq 0,
 \end{aligned} \quad (61)$$

$$\Omega = \{\text{he}, \text{cr}, \text{hr}\}. \quad (62)$$

В результате оптимизации СТО заданной структуры определяются новые приближения по коэффициентам $\alpha_{q_i}^{\text{h}}$, $\alpha_{q_j}^{\text{c}}$ или $\beta_{l_i}^{\text{h}}$, $\beta_{l_j}^{\text{c}}$. Они позволяют найти новый вариант организации структуры СТО. Итерационная последовательность задач уровней 1–3 продолжается до тех пор, пока выполняется условие $|\Phi^{(k)} - \Phi^{(k-1)}| \geq \xi$. В противном случае принимается $k = k + 1$.

СИНТЕЗ ОПТИМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ТЕПЛООБМЕНА УСТАНОВКИ БРАГОРЕКТИФИКАЦИИ

Предлагаемый подход рассмотрим на примере решения задачи оптимальной теплоинтеграции установки брагоректификации. Установка вклю-

Таблица 1. Параметры ректификационных колонн

Наименование аппарата	Давление верха, кгс/см ²	Давление низа, кгс/см ²	Температура верха, °С	Температура низа, °С	Число тарелок
Бражная колонна К1	0.51	0.61	75	87	26
Эпюрационная колонна К2	5.1	5.51	132.9	148.4	50
Спиртовая колонна	2.29	2.45	100.5	130	75
Сивушная колонна К3	1.02	1.23	78.1	100.5	40
Колонна окончательной очистки К4	0.21	0.41	41.77	56.4	50
Эфирная колонна К5	1.02	1.23	80	98	40

чает шесть ректификационных колонн. Исходным сырьем является спиртовая бражка, конечным продуктом – ректифицированный и технический спирт, побочными продуктами – барда, сивушные масла и лютерная вода. Технологическая схема установки представлена на рис. 6. В бражной колонне с секциями дегазации и концентрации производится отгонка спирта с сопутствующими этанолу примесями с получением бражного дистиллята. В эпюрационной колонне проводится удаление головных и промежуточных примесей с применением гидроселекции. В ректификационной колонне происходит концентрирование и очистка этилового спирта от хвостовых, промежуточных и оставшихся головных примесей. Колонна окончательной очистки предназначена для доочистки ректифицированного спирта от концевых примесей. В сивушной колонне производится концентрирование промежуточных примесей и выделение их из спирта. В эфирной колонне проводится выделение головных примесей из спирта. В качестве питания подается головная фракция с конденсатора сивушной колонны, конденсат бражной колонны и непастеризованный спирт.

Для оценки энергетического потенциала установки в среде универсальной моделирующей программы (УМП) Aspen HYSYS была построена и рассчитана компьютерная модель установки. На рис. 7 представлена информационная блок-схема модели исследуемой установки. В табл. 1 приведены расчетные параметры ректификационных колонн.

На основе построенной компьютерной модели был проведен термодинамический анализ системы теплообмена установки. В качестве исходных данных использовалась информация о параметрах технологических потоков (табл. 2), полученных в результате расчета материально-теплового баланса.

Суммарное количество энергии, которое необходимо отобрать от горячих технологических потоков, составило 26.89 МВт. Суммарное количество энергии, которое необходимо передать холодным потокам, оценивается на уровне 24.91 МВт.

По данным технологических потоков в системе $T-H$ были построены композитные кривые, представленные на рис. 8. Минимально допустимая разность температур ΔT_{\min} была задана равной 5°С. Горячая и холодная композитные кривые определили достаточно большую зону перекрытия, характеризующая предельно возможное количество рекуперированной энергии. Так, предельно возможное количество рекуперированной энергии составляет 16.66 МВт, количество энергии, отводимое холодными теплоносителями, – 10.18 МВт, количество энергии, подводимое горячими теплоносителями, – 8.26 МВт. Это является хорошей предпосылкой для решения задачи оптимальной теплоинтеграции технологических потоков рассматриваемой установки.

Для этих целей был в пакете прикладных программ Matlab был разработан программный комплекс HeatNET [40]. Выбор пакета Matlab обоснован поддержкой встроенных методов оптимизации для решения описанных задач. Разработанный программный комплекс основан на описанном трехуровневом итерационном алгоритме, включающем расчет оптимальных экономических оценок на теплообмен каждой пары технологических потоков, решение задачи о назначениях для определения оптимальной структуры системы теплообмена и решения задачи поиска новых приближений коэффициентов распределения тепловых нагрузок между стадиями СТО и коэффициентов разделения потоков. Результат синтеза оптимальной СТО представляется через графический интерфейс пользователя в виде HEN-диаграммы, определяющей топологию СТО, тепловые нагрузки входящих в ее состав теплообменников и площади поверхно-

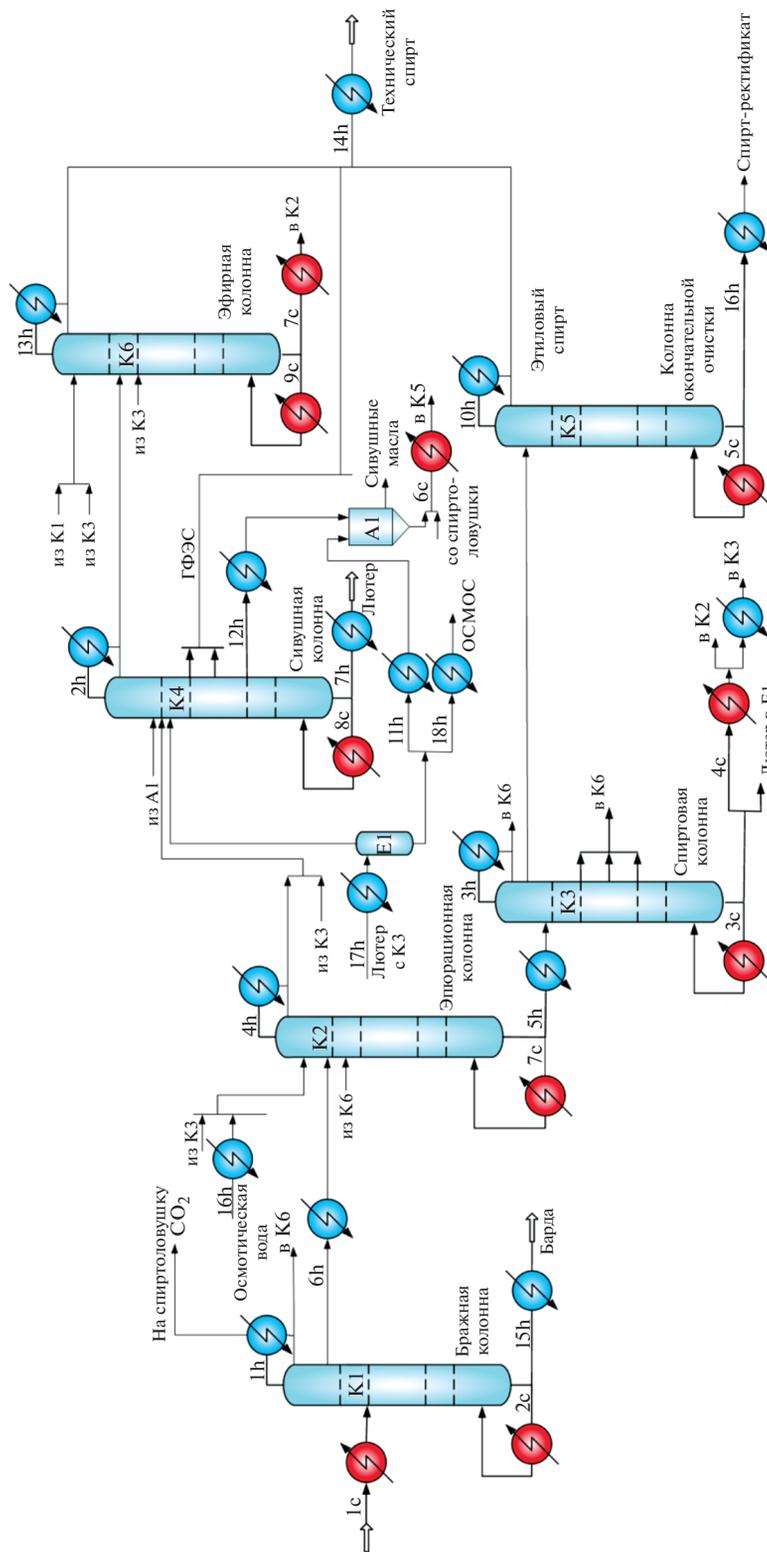


Рис. 6. Технологическая схема установки брагоректификации.

стей теплопередачи. Графический интерфейс пользователя был разработан в межплатформенной среде Unity на языке C#. Для автоматизации процесса

оценки энергетического потенциала системы на языке Matlab разработан COM/ActiveX – интерфейс взаимодействия с пакетом Aspen HYSYS.

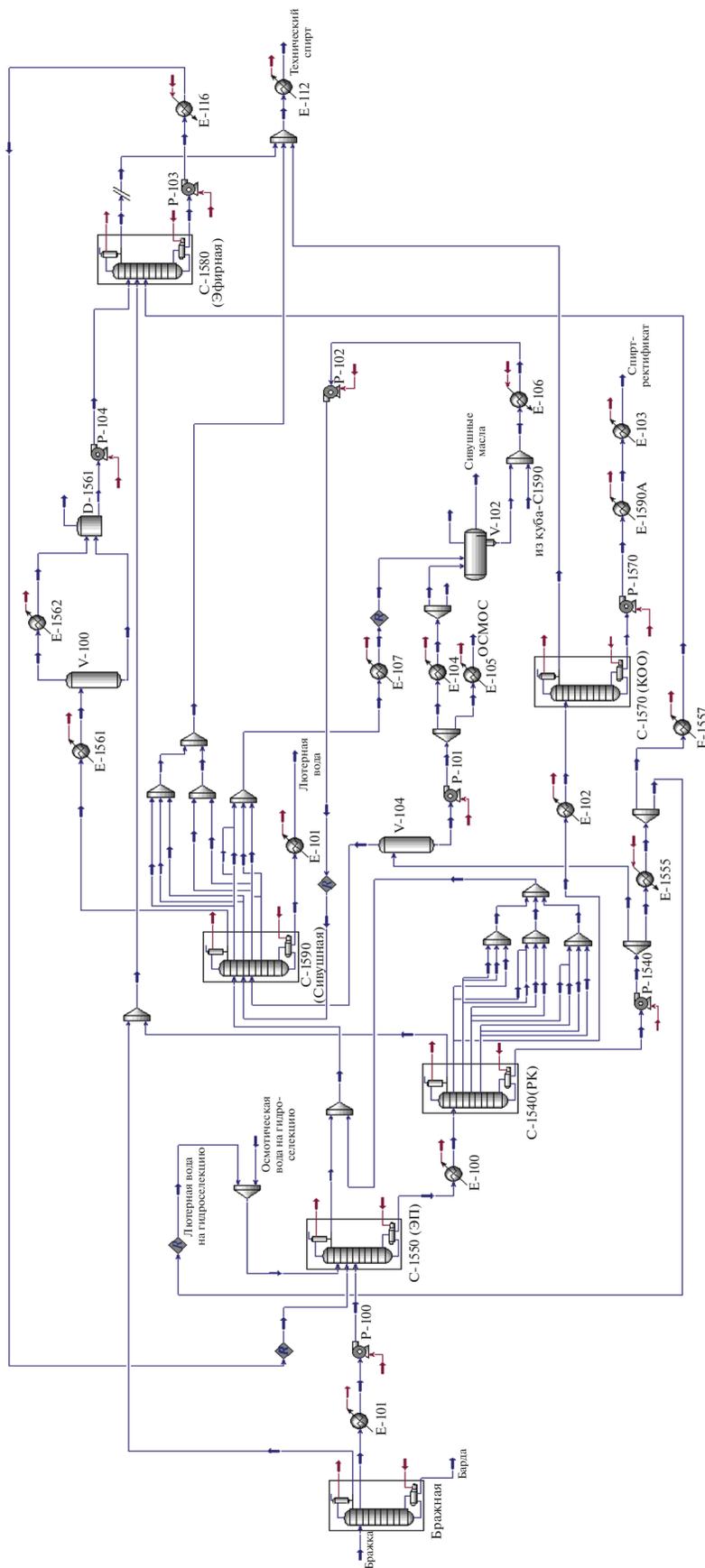


Рис. 7. Информационная блок-схема модели установки брагоректификации.

Таблица 2. Исходные данные

Горячий поток	$T_i^{h,in}$, К	$T_i^{h,out}$, К	F_{cp} МВт/К	Q , МВт	Холодный поток	$T_j^{c,in}$, К	$T_j^{c,out}$, К	F_{cp} МВт/К	Q , МВт
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H1	341.4	335.8	0.399	2.23	C1	301.1	338.1	0.046	1.69
H2	351	350.9	10.74	1.07	C2	359.1	359.2	66.23	6.62
H3	372.8	372.7	77.52	7.75	C3	399.2	399.3	70.94	7.09
H4	419.1	406	0.317	4.16	C4	399.3	420	0.047	0.98
H5	421.5	407.1	0.069	0.98	C5	329.5	329.6	18.953	1.89
H6	349.2	339.1	0.287	2.90	C6	303.2	365.1	0.005	0.33
H7	375.9	319.7	0.0	0.33	C7	418.2	421.4	1.49	4.77
H8	374	325.7	0.006	0.29	C8	372.8	375.8	0.26	0.78
H9	329.6	293.1	0.003	0.12	C9	346.4	367.7	0.034	0.74
H10	315.2	315.1	19.633	1.96					
H11	399.3	303	0.010	1.02					
H12	356.1	303.1	0.0006	0.03					
H13	347.3	339.6	0.118	0.91					
H14	315.3	293.1	0.0002	0.01					
H15	359.1	293.1	0.037	2.41					
H16	325.6	293.1	0.006	0.19					
H17	375.9	293.1	0.006	0.49					

В табл. 3 приведены результаты синтеза оптимальной многостадийной системы теплообмена, полученные из различных начальных приближений.

На рис. 9 представлены оптимальная структура многостадийной системы теплообмена (схема 1 в

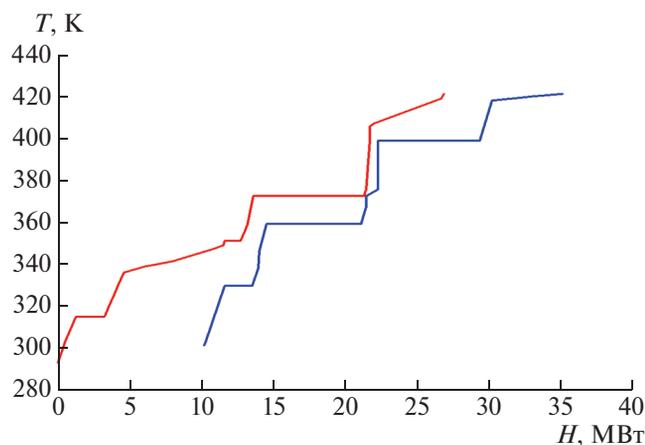


Рис. 8. Композитные кривые на температурно-энтальпийной диаграмме.

табл. 3) и режимы работы входящих в ее состав теплообменников.

Как видно из полученных результатов, разработанный алгоритм синтеза обеспечивает рекуперацию тепловой энергии в предельно возможном количестве, что объясняется высокими ценами на энергоносители.

В результате решения задачи синтеза оптимальной системы теплообмена с разделением потоков получено несколько альтернативных схем (табл. 4). Схемы 1 и 2 были синтезированы с использованием суперструктуры, представленной на рис. 4, схема 3 синтезирована на основе суперструктуры, показанной на рис. 3.

Лучший по критерию суммарных приведенных затрат вариант организации структуры системы теплообмена с разделением потоков (схема 1 в табл. 4) представлен в виде HEN-диаграммы на рис. 10.

Результаты синтеза показали близкие значения критерия оптимальности при различных вариантах организации суперструктуры. Алгоритм синтеза на основе суперструктуры рис. 3 позволил сократить время за счет понижения размер-

Таблица 3. Результаты экономической оценки синтеза оптимальной многостадийной системы теплообмена

Наименование показателей	Схема 1 (оптимальная)	Схема 2	Схема 3
Площадь рекуператоров, м ²	315	274.3	286.2
Площадь холодильников, м ²	170.4	172.6	173.1
Площадь нагревателей, м ²	63.7	69.0	72.8
Суммарное количество рекуперлируемой энергии, МВт	16.67	16.44	16.37
Суммарное количество отводимой энергии, МВт	10.22	10.45	10.51
Суммарное количество подводимой энергии, МВт	8.24	8.47	8.54
Число рекуператоров	9	10	10
Число холодильников	13	14	15
Число нагревателей	4	3	4
Суммарные приведенные затраты, тыс. у.е./год	1084.5	1111.1	1114.9
Время расчета, с	38	32	31

Таблица 4. Результаты экономической оценки синтеза оптимальной одностадийной системы теплообмена с разделением потоков

Наименование показателей	Схема 1 (оптимальная)	Схема 2	Схема 3
Площадь рекуператоров, м ²	303.4	316.4	308.2
Площадь холодильников, м ²	170.4	170.3	171.1
Площадь нагревателей, м ²	67	63.7	64.2
Суммарное количество рекуперлируемой энергии, МВт	16.67	16.67	16.66
Суммарное количество отводимой энергии, МВт	10.22	10.22	10.22
Суммарное количество подводимой энергии, МВт	8.24	8.24	8.25
Число рекуператоров	10	9	9
Число холодильников	13	13	13
Число нагревателей	3	4	4
Суммарные приведенные затраты, тыс. у.е./год	1083.9	1084.7	1084.2
Время расчета, с	27	18	22

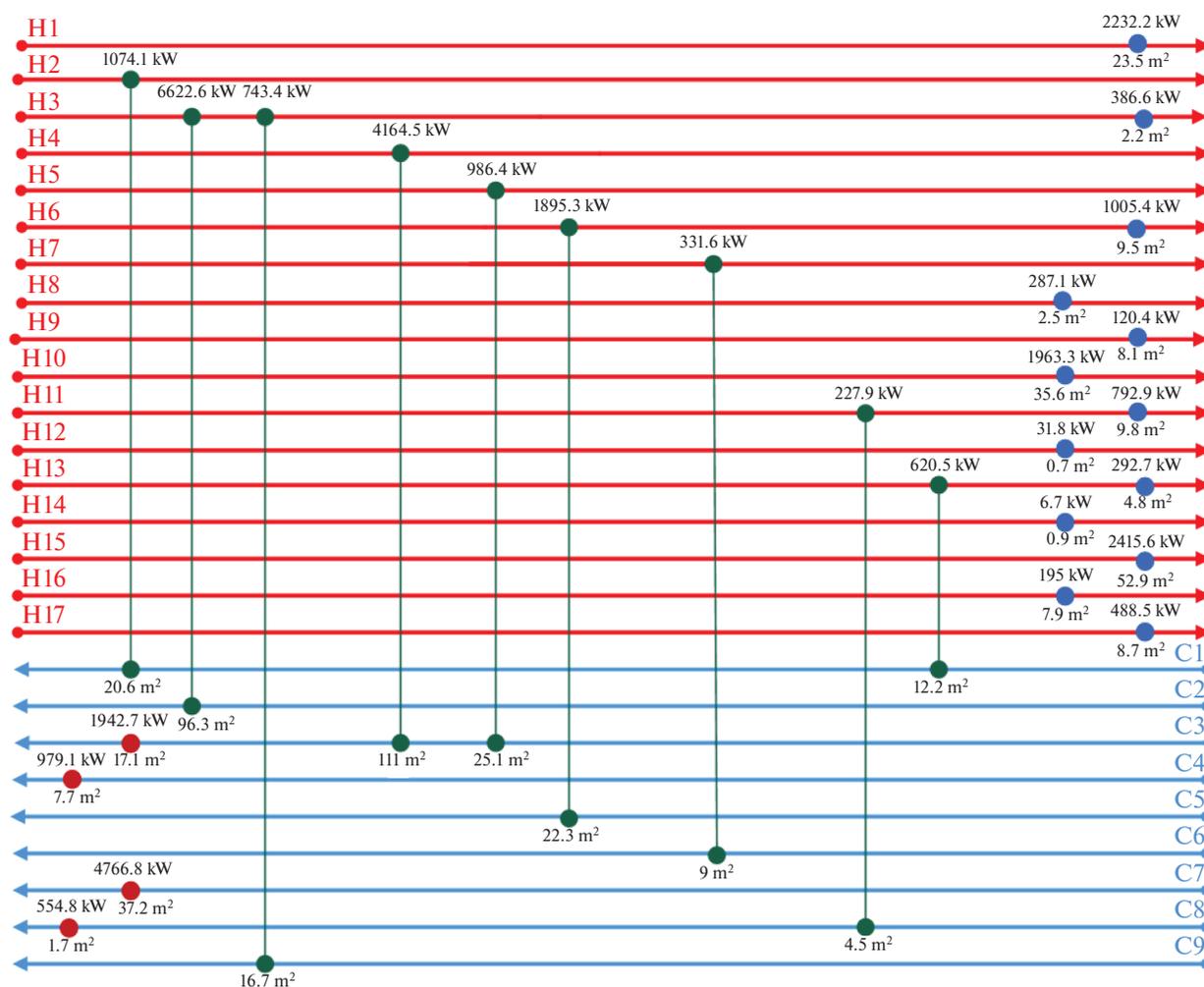


Рис. 9. Оптимальная схема СТО при многостадийной теплоинтеграции.

ности задачи уровня 2, однако потребовал больше итераций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывают результаты синтеза установки брагоректификации, рассмотренные методы и алгоритмы позволяют находить хорошее решение за приемлемое время. Предложенные варианты организации суперструктур и способ их декомпозиции позволяют понизить размерность исходной задачи синтеза и ликвидировать значительную часть локальных минимумов критерия оптимальности. Однако не теряет актуальности вопрос выбора начальных приближений по закрепляемым переменным, что, в сущности, определяет ограниченное множество структур. Среди достоинств методов отметим возможность детализации моделей теплообменного оборудования, оценки транспортных за-

трат, использование нетиповых элементов суперструктур, в частности, тепловых насосов, газовых и паровых турбин, печей и циклов глубокого охлаждения, при оптимизации которых может быть аналогичным образом определена экономическая оценка. В число преимуществ описанного подхода отнесем также возможность учета неопределенности в исходной информации при решении задачи синтеза. Декомпозиция суперструктуры на ЭБСТ позволяет корректировать экономические оценки с учетом изменяющихся условий эксплуатации с использованием предложенного нами в работах [41, 42] алгоритма.

Перспективы развития изложенного подхода охватывают вопросы оптимальной организации систем теплообмена с возможностью как последовательного, так и параллельной передачи тепловой энергии от горячих технологических потоков холодным. Анализ возможностей крупномасштаб-

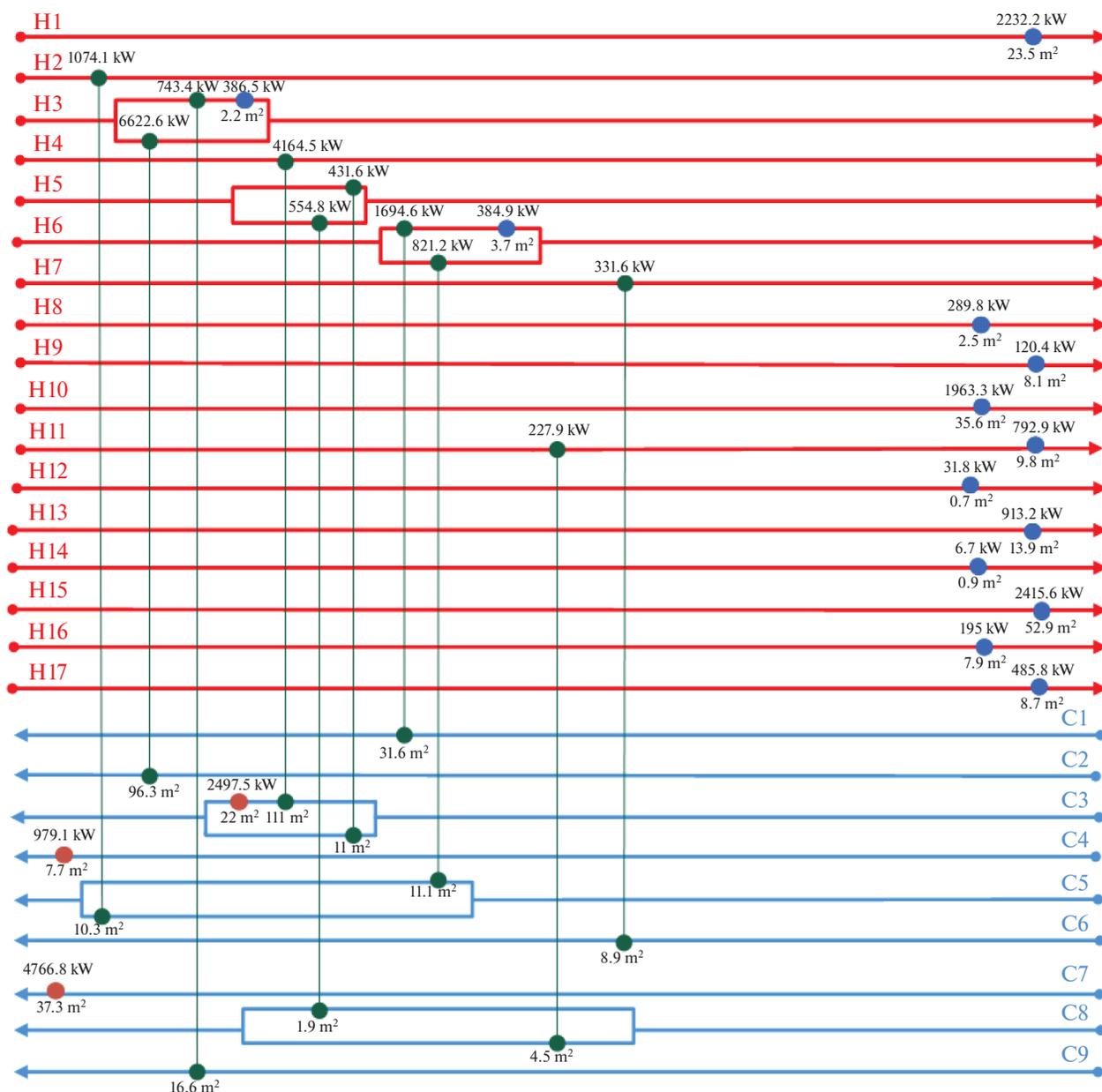


Рис. 10. Оптимальная схема СТО при одностадийной теплоинтеграции с разделением потоков.

ной интеграции систем сопряженных установок [43] дает предпосылки для расширения изложенного подхода для решения задач автоматизированного технологического проектирования систем теплообмена в комплексе установок, работающих на различных энергетических уровнях, в частности, нефтеперерабатывающих заводов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-00315-20-01).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A* — площадь поверхности теплообмена, м²
- ср* — удельная изобарная теплоемкость, (МВт ч)/(кг К)
- F* — массовый расход, кг/ч
- f* — суммарные приведенные капитальные и операционные затраты, у.е./год
- H* — теплосодержание, МВт
- ṡ* — цена единицы расхода горячего или холодного теплоносителей, у.е./кг

\hat{m}_1	приведенные ценовые коэффициенты затрат, у.е./год
\hat{m}_2	приведенные ценовые коэффициенты затрат, у.е./год m^2
Q	количество теплоты, МВт
T	температура потока, К
\bar{T}	температура потока на выходе рекуперативного теплообменника, К
ΔT_{\min}	минимально допустимая разность температур, К
U	коэффициент теплопередачи, (МВт ч)/(m^2 К)
$Z^{(k)}$	массив пар горячих и холодных потоков, для которых определен элементарный блок, входящий в схему система теплообмена на k -й итерации
γ	корреляционный коэффициент
μ	коэффициенты приведения по фактору времени
Φ	сумма приведенных капитальных затрат и операционных затрат СТО, у.е./год
χ	коэффициенты теплоотдачи, (МВт ч)/(m^2 К)
Ω	массив аппаратов входящих в состав ЭБСТ

ИНДЕКСЫ

c	холодный поток
h	горячий поток
he	рекуперативный теплообменник
cr	холодильник/конденсатор
hr	нагреватель/кипятильник
cu	холодный внешний агент
hu	горячий внешний агент
in	входной поток
out	выходной поток
i	номер горячего потока
j	номер холодного потока
k	номер итерации
l	элементарный поток, полученный разделением исходного потока
q	номер стадии теплообмена

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boldyryev S.* Achievements and perspectives of process integration in CIS countries // *Resour.-Effic. Technol.* 2020. № 2. P. 1.
2. *Klemeš J.J., Kravanja Z.* Forty years of heat integration: pinch analysis (PA) and mathematical programming (MP) // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2013. V. 2. № 4. P. 461.
3. *Ibrić N., Ahmetović E., Kravanja Z., Grossmann I.E.* Simultaneous optimisation of large-scale problems of heat-integrated water networks // *Energy*. 2021. Article number 121354.
4. *Nemet A., Isafiade A.J., Klemeš J.J., Kravanja Z.* Two-step MILP/MINLP approach for the synthesis of large-scale HENs // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 197. P. 432.
5. *Song R., Wang Y., Panu M., El-Halwagi M.M., Feng X.* Improved Targeting Procedure To Determine the Indirect Interplant Heat Integration with Parallel Connection Pattern among Three Plants // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 5. P. 1569.
6. *Chin H.H., Foo D.C.Y., Lam H.L.* Simultaneous water and energy integration with isothermal and non-isothermal mixing – a P-graph approach // *Resour., Conserv. Recycl.* 2019. V. 149. P. 687.
7. *Bogataj M., Bagajewicz M.J.* Synthesis of non-isothermal heat integrated water networks in chemical processes // *Comput. Chem. Eng.* 2008. V. 32. № 12. P. 3130.
8. *Chua K.J., Chou S.K., Yang W.M.* Advances in heat pump systems: a review // *Appl. Energy*. 2010. V. 87. P. 3611.
9. *Jana A.K.* Advances in heat pump assisted distillation column: A review // *Energy Convers. Manage.* 2014. V. 77. P. 287.
10. *Zhao X.G., O'Neill B.K., Roach J.R., Wood R.M.* Heat Integration for Batch Processes: Part 2: Heat Exchanger Network Design // *Chem. Eng. Res. Des.* 1998. V. 76. № 6. P. 700
11. *Klemeš J.J., Varbanov P.S.* Heat Integration Including Heat Exchangers, Combined Heat and Power, Heat Pumps, Separation Processes and Process Control // *Appl. Therm. Eng.* 2012. V. 43. P. 1.
12. *Wang B., Klemeš J.J., Gai L., Varbanov P.S., Liang Y.* A Heat and Power Pinch for Process Integration targeting in hybrid energy systems // *J. Environ. Manage.* 2021. V. 287. Article number 112305.
13. *Ziyatdinov N.N., Emel'yanov I.I., Chen Q., Grossmann I.E.* Optimal Heat Exchanger Network Synthesis by Sequential Splitting of Process Streams // *Comput. Chem. Eng.* 2020. V. 142. Article number 107042.
14. *Alhajri I.H., Gadalla M.A., Elazab H.A.* A conceptual efficient design of energy recovery systems using a new energy-area key parameter // *Energy Rep.* 2021. V. 7. P. 1079.
15. *Orosz Á., How B.S., Friedler F.* Multiple-solution heat exchanger network synthesis using P-HENS solver // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2021 (in press).
16. *Orosz Á., How B.S., Friedler F.* Multiple-solution heat exchanger network synthesis for enabling the best industrial implementation // *Energy*. 2020. V. 208. Article number 118330.
17. *Boikov S.Y., Andresen B., Akhremenkov A.A., Tsirlin A.M.* Evaluation of irreversibility and optimal organization of an integrated multi-stream heat exchange system // *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 2020. V. 45. № 2. P. 155.
18. *Цирлин А.М., Ахременков А.А., Бойков С.Ю.* Оценка необратимости и оптимальная организация интегрированной системы многопоточного теплообмена // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 6. С. 652. [*Tsirlin A.M., Akhremenkov A.A., Boikov S.Y.* Evaluation of irreversibility and optimal design of an in-

- tegrated system of multiflow heat exchange // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 6. P. 1001.]
19. *Akhremenkov A.A., Tsirlin A.M., Boikov S.Y.* Необратимость процессов теплообмена в двухпоточных ячейках с различной гидродинамикой потоков // *Инж.-физ. ж.* 2020. Т. 93. № 1. С. 30. [*Akhremenkov A.A., Tsirlin A.M., Boikov S.Y.* Irreversibility of heat-transfer processes in double-flow cells of varying flow hydrodynamics // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2020. V. 93. № 1. P. 28.]
 20. *Papoulias S.A., Grossmann I.E.* A structural optimization approach in process synthesis—II: Heat recovery networks // *Comput. Chem. Eng.* 1983. V. 7. № 6. P. 707.
 21. *Cerda J., Westerberg A.W., Mason D., Linnhoff B.* Minimum utility usage in heat exchanger network synthesis: A transportation problem // *Chem. Eng. Sci.* 1983. V. 38. P. 373.
 22. *Chen Y., Grossmann I.E., Miller D.C.* Computational strategies for large-scale MILP transshipment models for heat exchanger network synthesis // *Comput. Chem. Eng.* 2015. V. 82. P. 68.
 23. *Yee T.F., Grossmann I.E.* Simultaneous optimization models for heat integration—II. Heat exchanger network synthesis // *Comput. Chem. Eng.* 1990. V. 14. № 10. P. 1165.
 24. *Ciric C.R., Floudas C.A.* Heat exchanger network synthesis without decomposition // *Comput. Chem. Eng.* 1991. V. 15. № 6. P. 385.
 25. *Isafiade A.J., Fraser D.M.* Interval-based MINLP superstructure synthesis of heat exchange networks // *Chem. Eng. Res. Des.* 2008. V. 86. P. 245.
 26. *Silva A.P., Ravagnani M.A.S.S., Biscaia E.C.Jr., Caballero J.A.* Optimal heat exchanger network synthesis using particle swarm optimization // *Optim. Eng.* 2009. V. 11. P. 459.
 27. *Thuy N.T.P., Pendyala R., Rahmanian N., Marneni N.* Heat exchanger network optimization by differential evolution method // *Appl. Mech. Mater.* 2014. V. 564. P. 292.
 28. *Rathjens M., Fieg G.* A novel hybrid strategy for cost-optimal heat exchanger network synthesis suited for large-scale problems // *Appl. Therm. Eng.* 2020. V. 167. Article number 114771.
 29. *Pavão L.V., Caballero J.A., Ravagnani M.A.S.S., Costa C.B.B.* A pinch-based method for defining pressure manipulation routes in work and heat exchange networks // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2020. V. 131. Article number 109989.
 30. *Aguitoni M.C., Pavão L.V., Ravagnani M.A.S.S.* Heat exchanger network synthesis combining simulated annealing and differential evolution // *Energy.* 2019. V. 181. P. 654.
 31. *Ryoo H.S., Sahinidis N.V.* A branch-and-reduce approach to global optimization // *J. Global Optim.* 1996. V. 8. № 2. P. 107.
 32. *Escobar M., Trierweiler J.O.* Optimal heat exchanger network synthesis: A case study comparison // *Appl. Therm. Eng.* 2013. V. 51. № 1–2. P. 801.
 33. *Зиятдинов Н.Н., Островский Г.М., Емельянов И.И.* Построение системы теплообмена при реконструкции и синтезе оптимальных систем ректификационных колонн // *Теор. осн. хим. технол.* 2016. Т. 50. № 2. С. 184. [*Ziyatdinov N.N., Ostrovskii G.M., Emel'yanov I.I.* Designing a Heat Exchange System upon the Reconstruction and Synthesis of Optimal Systems of Distillation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 2. P. 178.]
 34. *Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И., Туен Л.К.* Метод синтеза оптимальных многостадийных систем теплообмена // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. № 6. С. 614. [*Ziyatdinov N.N., Emel'yanov I.I., Tuen L.Q.* Method for the Synthesis of Optimum Multistage Heat Exchange Networks // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 6. P. 614.]
 35. *Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И., Лаптева Т.В. и др.* Метод автоматизированного синтеза оптимальных систем теплообмена на основе принципа закрепления переменных // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. № 2. С. 144. [*Ziyatdinov N.N., Emel'yanov I.I., Lapteva T.V., Ryzhova A.A., Ignat'ev A.N.* Method of Automated Synthesis of Optimal Heat Exchange Network (HEN) Based on the Principle of Fixation of Variables // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 2. P. 258.]
 36. *Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М. и др.* Интеграция тепловых процессов на установке первичной переработки нефти АВТ А12/2 при работе в зимнее время // *Теор. осн. хим. технол.* 2009. Т. 43. № 6. С. 665. [*Tovazhnyanskii L.L., Kapustenko P.A., Ul'ev L.M., Boldyrev S.A., Arsen'eva O.P., Tarnovskii M.V.* Thermal process integration in the AVDU A12/2 crude distillation unit during winter operation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. V. 43. № 6. P. 906.]
 37. *Feng X., Pu J., Yang J., Chu K.H.* Energy recovery in petrochemical complexes through heat integration retrofit analysis // *Appl. Eng.* 2011. V. 5. № 88. P. 1965.
 38. *Rašković P., Anastasovski A., Markovska Lj., Meško V.* Process integration in bioprocess industry: waste heat recovery in yeast and ethyl alcohol plant // *Energy.* 2010. V. 2. № 35. P. 704.
 39. *Bagajewicz M., Valtinson G., Thanh D.Q.N.* Retrofit of Crude Units Preheating Trains: Mathematical Programming versus Pinch Technology // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 42. P. 14913.
 40. *Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И., Рыжова А.А. и др.* Программный комплекс синтеза оптимальной системы теплообмена с делением технологических потоков “HeatNet”. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020663657 РФ. 2020.
 41. *Лаптева Т.В., Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И.* Проектирование химико-технологических систем при учете объединенных мягких ограничений // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. № 1. С. 17. [*Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N., Emel'yanov I.I.* Chemical process design taking into account joint chance constraints // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 1. P. 145.]
 42. *Островский Г.М., Лаптева Т.В., Зиятдинов Н.Н., Сильвестрова А.С.* Проектирование химико-технологических систем при учете вероятностных ограничений // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 6. С. 618. [*Ostrovsky G.M., Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N., Silvestrova A.S.* Design of chemical engineering systems with chance constraints // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 6. P. 961.]
 43. *Ryzhova A., Emelyanov I., Ziyatdinov N., Khalirakhtanov Z.* Optimal Heat Integration of Large-Scale Cyber-Physical Oil Refining Systems // *Cyber-Physical Systems: Design and Application for Industry 4.0 (Studies in Systems, Decision and Control. V. 342)* / Eds. Kravets A.G., Bolshakov A.A., Shcherbakov M. Cham: Springer, 2021. P. 335. https://doi.org/10.1007/978-3-030-66081-9_27

УДК 621.039.75;544.723.2

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К АРГОНУ, КРИПТОНУ И КСЕНОНУ ПРИРОДНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Э. П. Магомедбеков^а, *, А. О. Меркушкин^а, А. В. Обручиков^а, Д. А. Сахаров^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: eldar@muctr.ru

Поступила в редакцию 16.06.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Определены константы Генри при адсорбции инертных газов природного изотопного состава (аргон, криптон, ксенон) на активированном угле марок АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40 в температурном интервале 15–80°C. Установлена положительная корреляция констант Генри с удельной поверхностью, объемом и поверхностью микropор, отнесенных к единице объема твердой фазы. Определены параметры температурной зависимости констант Генри и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции инертных газов. Полученные экспериментальные результаты использованы для расчета стационарного режима работы радиохроматографической колонны системы спецгазоочистки атомных электростанций. Показано, что из всех исследованных марок наибольшие значения коэффициентов очистки воздушного потока от инертных радиоактивных газов обеспечивают кокосовые угли марок ВСК-5 и NWC 12x40, заметно превосходящие по этому показателю применяемый в настоящее время на большинстве российских АЭС торфяной уголь серно-калиевой активации марки СКТ-3. Уголь марки АГ-3 не позволяет достичь требуемой степени очистки.

Ключевые слова: адсорбция, инертные газы, аргон, криптон, ксенон, радиоактивные изотопы, система спецгазоочистки

DOI: 10.31857/S0040357121060063

ВВЕДЕНИЕ

Для всех технологических процессов и объектов ядерной энергетики характерной особенностью является присутствие источников радиационного риска, обусловленного выбросами и сбросами радиоактивности, которые при определенных условиях могут приводить к негативным воздействиям на человека и окружающую среду. Выбросы и сбросы могут быть как регламентными (постоянными или периодическими), находящимися под контролем эксплуатационного персонала, так и аварийными. В условиях нормальной эксплуатации атомных электростанций (АЭС) выбросы радионуклидов во внешнюю среду незначительны и состоят в основном из радионуклидов йода и инертных радиоактивных газов (ИРГ) [1, 2]. Проведенный авторами [3] анализ данных Европейской Комиссии по газовым выбросам АЭС Европы [4] показал, что доля ИРГ в суммарной активности выбросов составляет от 55 до 90%.

Согласно рекомендации Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) [5]

при эксплуатации АЭС важным фактором воздействия на окружающую среду следует считать 12 радиоактивных изотопов инертных газов: ^{41}Ar , ^{85}Kr , $^{85\text{m}}\text{Kr}$, ^{87}Kr , ^{88}Kr , $^{131\text{m}}\text{Xe}$, ^{133}Xe , $^{133\text{m}}\text{Xe}$, ^{135}Xe , $^{135\text{m}}\text{Xe}$, ^{137}Xe , ^{138}Xe . Изотопы криптона и ксенона образуются при делении ядерного топлива; радиоактивный изотоп ^{41}Ar образуется при активации нейтронами стабильного изотопа ^{40}Ar , содержащегося в воздухе.

По данным работы [6], в России при нормальной эксплуатации АЭС 99% дозы облучения населения от выбросов ИРГ формируются следующими семью изотопами: ^{41}Ar , $^{85\text{m}}\text{Kr}$, ^{87}Kr , ^{88}Kr , ^{133}Xe , $^{133\text{m}}\text{Xe}$, ^{135}Xe . Проведенная в работе [1] оценка радиационного воздействия на население от выбросов ИРГ на АЭС Европы выявила следующие изотопы, вносящие наиболее значительный вклад (указан в скобках) в формирование эффективной дозы: ^{41}Ar (51%), ^{138}Xe (17%), ^{88}Kr (13.6%), ^{135}Xe (7.2%), $^{135\text{m}}\text{Xe}$ (4.1%), ^{87}Kr (3.4%), ^{133}Xe (3.1%). Остальные изотопы ИРГ обеспечивают около 0.5% радиационного воздействия. Таким обра-

зом, очевидна необходимость снижения активности инертных радиоактивных газов в воздушных потоках АЭС перед их сбросом в атмосферу.

Для удаления ИРГ из воздушных потоков могут быть использованы различные технологии – криогенная дистилляция [7], экстракция фреонами [8], мембранная сепарация [9], адсорбция на высокопористых материалах [10]. Криогенная дистилляция – хорошо изученный процесс, широко применяемый для выделения стабильных изотопов криптона и ксенона из воздуха. Однако она требует специальной предварительной подготовки газа-носителя (в частности, удаления паров воды и оксидов азота), проводится при давлении, значительно превышающем атмосферное, что повышает риски, связанные с недостаточной герметичностью технологических контуров и возможностью протечек при извлечении радиоактивных изотопов инертных газов с высокой удельной активностью. Кроме того, существует опасность появления на этапе дистилляции взрывоопасных концентраций озона.

При экстракции смеси ИРГ жидким фреоном накопление коррозионноактивных продуктов радиолиза фреона накладывает дополнительные требования, предъявляемые к конструкционным материалам, используемым для изготовления оборудования, что неизбежно приведет к удорожанию процесса. Использование для выделения из воздуха и разделения радиоактивных криптона и ксенона при помощи каскада селективных органических мембран [9] осложняется вследствие радиационного повреждения последних, а также их высокой стоимости.

Одними из наиболее эффективных для удаления летучих радиоактивных примесей из воздуха являются адсорбционные процессы. Закономерности адсорбционных процессов достаточно хорошо изучены, а оборудование является типовым, надежным и недорогим в изготовлении и эксплуатации. Эффективными адсорбентами для извлечения из воздушных потоков инертных газов являются новые высокопористые материалы – углеродные нанотрубки, цеолиты (в частности, модифицированный морденит в H- и Ag-формах, демонстрирующий высокую сорбционную способность по отношению к криптону и ксенону соответственно [11, 12]), нанокпозиционные сорбенты [13], а также новые перспективные пористые материалы с металлорганическим каркасом (metal-organic frameworks – MOFs) [10, 14, 15]. Следует отметить, что многие сорбенты на основе цеолитов довольно сложны в синтезе, кроме того, использование серебра для их модификации значительно повышает стоимость получаемых материалов. Основным препятствием для широкого промышленного использования сорбентов типа MOFs также является сложность и высокая стоимость их круп-

нотоннажного синтеза [10]. Старейшими, наиболее изученными и эффективными, а также сравнительно недорогими адсорбентами для инертных газов и летучих форм радиоиода являются активированные угли различных степеней и способов активации, которые могут применяться как в гранулированном виде, так и в составе композиционных материалов, обладающих меньшим гидравлическим сопротивлением при сопоставимой величине коэффициента очистки [16–18].

В настоящее время на АЭС функцию очистки радиоактивных технологических газовых сдувок оборудования при различных режимах эксплуатации энергоблоков от ИРГ, аэрозолей и радиоактивного йода-131 выполняет система спецгазоочистки (СГО), основное оборудование которой включает самоочищающиеся фильтры, цеолитовые фильтры и фильтры-адсорберы. Фильтры-адсорберы являются главным элементом системы СГО, где происходит высокоэффективная очистка газа от изотопов радиоактивных инертных газов (ксенон, криптон) и радиоактивных изотопов йода методом сорбции на активированном угле и выдержки [19].

Радиоактивные изотопы инертных газов при прохождении газового потока через фильтрующий слой адсорбируются частицами активированного угля и на некоторое время задерживаются на них. Таким образом, происходит медленное движение фронта радионуклидов по высоте колонны фильтра, где за счет естественного радиоактивного распада активность адсорбированных газов убывает вдоль слоя угля и должна достигать допустимого уровня к выходу из колонны.

Количество активированного угля, загружаемое в адсорберы системы СГО, должно соответствовать толщине слоя, обеспечивающей прохождение адсорбционных фронтов ИРГ через адсорбционные колонны за время, достаточное для их распада (за исключением долгоживущего ^{85}Kr) до допустимого уровня суммарной объемной активности. Это время (время защитного действия) будет зависеть от природы адсорбтива, температуры, скорости газового потока и свойств адсорбента. Изменение этих параметров, а также замена адсорбента в адсорберах (например, вследствие перехода на активированный уголь другой марки или другого производителя) потребует подтверждения достаточности загруженного количества для обеспечения необходимой степени очистки газового потока от ИРГ.

Согласно действующему в России отраслевому стандарту [19] определение сорбционной способности используемого в системе СГО активированного угля по отношению к криптону и ксенону проводится в статических условиях. Для этого весовым методом получают 4 точки изотермы адсорбции при абсолютном давлении адсорбтива

0,5, 1, 5 и 10 кПа и температуре 25°C. Для заключения о пригодности испытуемого материала результаты сравнивают с результатами, полученными на стандартном образце угля. В настоящее время фильтры-адсорберы систем СГО на большинстве российских АЭС снабжены торфяным углем сульфатно-калиевой активации типа СКТ-3 [20]. Детально адсорбция инертных газов на угле этой марки применительно к системе СГО исследована в [21, 22]. Однако, данная марка угля более не выпускается промышленностью, при этом актуальные данные по адсорбции инертных газов на коммерчески доступных современных марках активированных углей в условиях, близких к условиям работы системы СГО фактически отсутствуют. Многие современные публикации (например, [23–26]), ориентированы больше на процессы разделения и выделения инертных газов и описывают адсорбцию аргона, криптона и ксенона на различных высокопористых материалах при давлениях, значительно превышающих атмосферное. Данные, полученные для давлений до 1 атм при температурах вблизи комнатной, зачастую относятся к 1950–1970-м годам [27, 22].

Ключевой характеристикой, определяющей способность активированного угля удерживать адсорбат, является константа Генри (или коэффициент адсорбции). Именно от нее зависит скорость движения по радиохроматографической колонне фронта адсорбированного ИРГ.

Целью настоящей работы было получение изотерм адсорбции инертных газов (аргона, криптона и ксенона) природного изотопного состава на активированном угле различных марок в интервале температур 15–80°C, вычисление констант Генри и расчет эффективности удаления из газового потока основных дозообразующих изотопов аргона, криптона и ксенона в условиях, близких к реальным условиям работы системы СГО (в предположении о пренебрежимо малом влиянии бета-излучения сорбционное равновесие).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотермы адсорбции снимали на приборе Quadrasorb Kr/SI (Quantachrome Instruments). В качестве адсорбтивов были использованы инертные газы особой чистоты (99.9995%) – аргон, криптон и ксенон производства AKELA-N LTD. В качестве адсорбентов использовали активированные угли коммерчески доступных марок – ВСК-5, СКТ-3, АГ-3 (АО “ЭНПО Неорганика”) и NWC 12x40 (NWC Carbon). Перед каждым экспериментом адсорбенты подвергались дегазации в FloVac Degasser (Quantachrome Instruments) – нагревании в вакууме при 350°C до прекращения газовой выделения (давление в нагретой вакуумированной ячейке изменялось менее чем на 0.001 мм рт. ст. в течение одной минуты). Перед отсоединением

от системы дегазации и подключением к Quadrasorb ячейка с образцом заполнялась гелием под давлением ~800 мм рт. ст. Навески дегазированных образцов составляли 8–12 г при адсорбции аргона и криптона и 1.0–2.0 г при адсорбции ксенона. Измерение свободного объема ячеек с адсорбентом проводилось автоматически перед каждым экспериментом с использованием гелия марки 6.0 (99.9999%). Термостатирование ячеек с адсорбентом на протяжении всего эксперимента осуществлялось с точностью ±0.1°C при помощи сосуда с водяной рубашкой, подключенного к жидкостному термостату LOIP LT 100.

Удельную поверхность образцов рассчитывали с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по изотермам низкотемпературной (77.35 К) адсорбции азота. Площадь, занимаемую каждой адсорбированной молекулой азота, принимали равной 0.162 нм² [28]. Для расчета характеристик пористой структуры по изотермам адсорбции азота использовали метод теории функционала плотности (QSDFT) [29, 30] (ядро модели для комбинации щелевидных и цилиндрических пор в углеродном адсорбенте). Математическую обработку изотерм адсорбции азота проводили с использованием специализированного программного обеспечения QuadraWin 7.1 (Quantachrome Instruments).

Измерение насыпной плотности с утряской проводили при помощи анализатора насыпной плотности Autotap (Quantachrome Instruments). Кажущуюся плотность частиц (отношение их массы к занимаемому ими объему) определяли методом гидростатического взвешивания в этаноле гранул угля, предварительно пропитанных расплавленным парафином, предотвращающим попадание спирта в поры.

Долю свободного объема в слое сорбента рассчитывали, исходя из значений насыпной и кажущейся плотности по уравнению

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_a}\right), \quad (1)$$

где ε – доля свободного объема в слое адсорбента; ρ_b – насыпная плотность адсорбента, г/см³; ρ_a – кажущаяся плотность частиц сорбента, г/см³.

Удельный объем открытых пор и открытую пористость рассчитывали по уравнениям (2)–(3), измеряя давление гелия до и после напуска из каллиброванной емкости (Quadrasorb) в ячейку известного объема с навеской образца:

$$v_o = \frac{1}{\rho_a} - \frac{V_c + V_k \left(1 - \frac{P_k - P_c}{P_{He} - P_c}\right)}{m}, \quad (2)$$

$$P_o = v_o \rho_a, \quad (3)$$

Таблица 1. Характеристики исследованных адсорбентов

Характеристика	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
ρ_b , г/см ³	0.499	0.438	0.414	0.539
ρ_a , г/см ³	0.799	0.807	0.636	0.922
v_o , см ³ /г	0.802	0.774	1.133	0.590
P_o , %	64.1	62.5	72.1	54.4
ϵ , %	37	45	35	42

где v_o – удельный объем открытых пор, см³/г; P_o – открытая пористость образца, %; m – навеска образца, г; V_c – объем пустой ячейки для образца, см³; V_k – объем калиброванной емкости с гелием, см³; P_k – давление гелия в калиброванной емкости до напуска в ячейку с образцом, Па; P_c – давление гелия ячейке с образцом до напуска гелия из калиброванной емкости, Па; P_{He} – давление гелия в системе после напуска в ячейку с образцом, Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исходных материалов. Перед адсорбционными экспериментами у исходных материалов были измерены насыпная плотность, кажущаяся плотность частиц, удельный объем открытых пор, открытая пористость и доля свободного объема в насыпном слое. Характеристики исходных материалов сведены в табл. 1

Характеристика пористой структуры исходных материалов. Для определения параметров пористой структуры исходных материалов были получены изотермы низкотемпературной (77.35 К) адсорбции и десорбции азота на образцах СКТ-3, ВСК-5, АГ-3 и NWC 12x40 (рис. 1). Все изотермы можно отнести к типу IVa по классификации Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК) [28], характерному для микро-мезопористых адсорбентов.

Изотерма адсорбции на образце NWC 12x40 ближе к типу 1b, характерному для сорбентов с преобладанием микропор и относительно малой внешней поверхностью. В области относительных давлений 0.45–1.0 на изотермах присутствует петля адсорбционного гистерезиса, причем ширина петли, измеренная как разность ординат десорбции и адсорбции, приблизительно постоянна во всей области гистерезиса. Такая характерная особенность, а также вид изотермы позволяют отнести ее к типу H4 по классификации ИЮПАК [28]. Петля адсорбционного гистерезиса наиболее выражена для образца СКТ-3, наименее – для NWC 12x40 и объясняется различными механизмами адсорбции и десорбции газа в мезопорах. Петля гистерезиса типа H4 присуща системам с набором неоднородных капилляров, имеющих

широкую часть полости и разнообразные по величине короткие узкие горла, и, по-видимому, отражает комбинацию микропор и мезопор, встречающуюся в некоторых типах активированных углей. Гистерезис на изотерме адсорбции для углей, имеющий форму H4, означает, что уже при сравнительно небольшом давлении произошло заполнение микропор и дальнейшая адсорбция практически прекратилась. Наблюдающийся крутой подъем адсорбционной ветви изотермы вблизи $P/P_0 = 1$ для образцов СКТ-3 и ВСК-5 может указывать, на то, что углеродная масса между полостями, имеющими размер мезо- и макропор, пронизана микропорами близкой к шелевидной форме [31, 32].

По изотермам адсорбции была рассчитана удельная поверхность адсорбентов с использованием метода БЭТ. Поскольку для микропористых адсорбентов выбор адекватного диапазона относительных давлений применимости метода БЭТ может быть затруднен, использовали рекомендации, приведенные в [28], позволяющие избежать субъективности при определении емкости монослоя: 1) значение энергетической константы C в уравнении БЭТ должно быть положительным; 2) применимость уравнения БЭТ должна быть ограничена диапазоном давлений, в котором член $A(1 - P/P_0)$ монотонно возрастает с увеличением P/P_0 ; 3) значение P/P_0 , соответствующее найденной емкости монослоя A_M , должно лежать внутри выбранного диапазона. Все изотермы, построенные в координатах БЭТ в выбранных диапазонах относительных давлений, были линейны ($r^2 > 0.9999$). Рассчитанные значения удельной поверхности представлены в табл. 2.

Расчет распределения пор по размерам с использованием модели QSDFT проводили по обеим ветвям изотермы (адсорбция + десорбция) для комбинации шелевидных и цилиндрических пор во всем исследованном интервале относительных давлений. Во всех случаях данный метод позволил достаточно хорошо описать экспериментальные изотермы – расхождение расчетных значений и экспериментальных данных были незначительны и составляли десятые и сотые доли процента. При этом попытка использования ядра

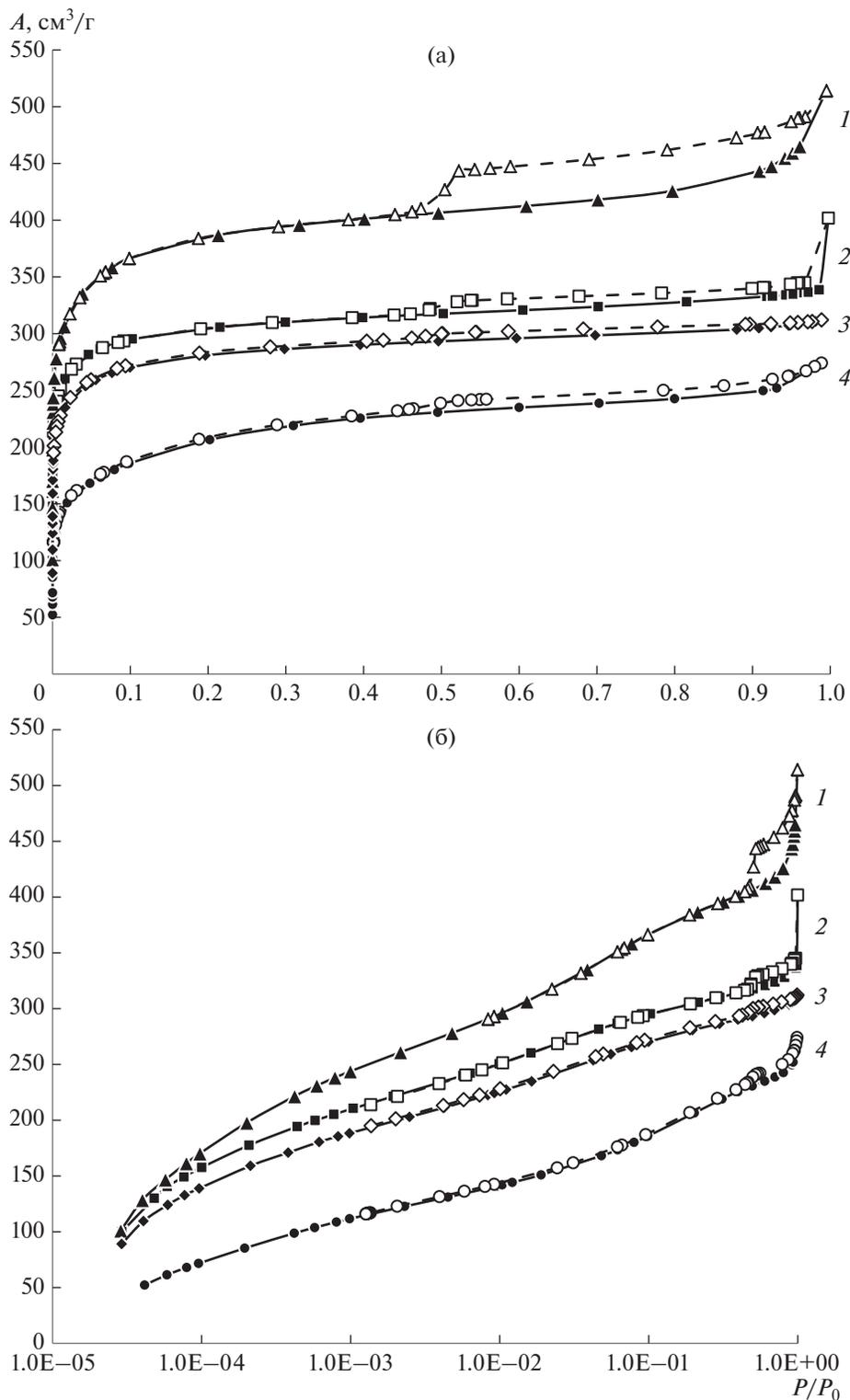


Рис. 1. Изотермы адсорбции (сплошная линия, закрашенные точки) и десорбции (пунктирная линия, пустые точки) азота на образцах активированного угля в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах: 1 – СКТ-3, 2 – ВСК-5, 3 – NWC 12x40, 4 – АГ-3.

Таблица 2. Удельная поверхность и микропористость исследованных адсорбентов

Характеристика	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
$S_{\text{BETm}}, \text{M}^2/\text{Г}$	750	1189	1471	1083
$S_{\text{BETv}}, \text{M}^2/\text{CM}^3$	599	960	936	999
$v_{\text{mm}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	0.205	0.399	0.472	0.362
$v_{\text{mv}}, \text{CM}^3/\text{CM}^3$	0.164	0.322	0.300	0.334
$v_{\text{zm}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	0.178	0.091	0.232	0.077
$v_{\text{zv}}, \text{CM}^3/\text{CM}^3$	0.142	0.073	0.148	0.071
$v_{\text{m}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	0.383	0.490	0.704	0.439
$v_{\text{v}}, \text{CM}^3/\text{CM}^3$	0.306	0.395	0.448	0.405
$S_{\text{mm}}, \text{M}^2/\text{Г}$	475	1080	1173	917
$S_{\text{mv}}, \text{M}^2/\text{CM}^3$	380	872	746	845
$S_{\text{zm}}, \text{M}^2/\text{Г}$	189	92	177	99
$S_{\text{zv}}, \text{M}^2/\text{CM}^3$	151	74	113	91
$S_{\text{m}}, \text{M}^2/\text{Г}$	664	1172	1350	1016
$S_{\text{v}}, \text{M}^2/\text{CM}^3$	531	946	859	937

QSDFТ для пор другой формы (только щелевидных, цилиндрических, сферических, а также комбинации цилиндрических и сферических) приводило к существенно большим (в несколько раз) относительным отклонениям, особенно в области малых давлений ($P/P_0 < 5 \times 10^{-3}$).

Интегральные кривые объема пор в зависимости от их ширины приведены на рис. 2. Каждая вертикальная “ступенька” на графиках рис. 2 соответствует порам определенной ширины, причем крутизна “ступеньки” говорит об узости соответствующего пика на дифференциальной кривой распределения пор по размерам – чем круче “ступенька”, тем более узким является распределение пор по размерам в этой области.

Суммарный объем микропор ($d < 2$ нм) и мезопор ($2 \text{ нм} < d < 50$ нм), а также их удельная поверхность приведены в табл. 2. Анализ полученных данных выявил во всех образцах три группы пор. Наиболее значительный вклад в удельную поверхность (до 90%) и объем (до 80%) вносят микропоры с шириной менее 1.5 нм и модой ширины не более 0.7 нм (резкий подъем интегральных графиков удельного объема на рис. 2 до первой “ступеньки”). Наибольшим содержанием микропор характеризуются образцы ВСК-5 и NWC 12x40, наименьшим – АГ-3 (табл. 2). Резкий обрыв дифференциальных кривых распределения (рис. 3) со стороны левой границы диапазона ($d \approx 0.72$ нм) при использовании ядра QSDFТ может быть связан, с одной стороны, с недостатком экспериментальных точек для области $P/P_0 < 10^{-5}$,

соответствующих заполнению узких микропор, а с другой – по-видимому, с особенностью реализации алгоритма решения интегрального уравнения адсорбции, не накладывающей требования равенства нулю объема пор на границах диапазона [30].

Две другие группы пор представлены узкими мезопорами с модами ширины 2.2–2.4 нм и 5.0–5.3 нм (рис. 3). Вторая группа мезопор наиболее выражена в образце СКТ-3, первая – в АГ-3. Для этого образца четкой границы между мезопорами первой и второй группы нет, можно говорить о широком распределении размеров мезопор в диапазоне 2.0–5.8 нм. Судя по наклону графиков на рис. 2 при $d > 5$ нм, в случае СКТ-3, АГ-3 и, в меньшей степени, ВСК-5, можно говорить также о третьей группе мезопор, не имеющей явно выраженной моды распределения. Иными словами, данные образцы содержат некоторое количество относительно широких мезопор, распределенных во всем диапазоне 5–50 нм. Относительный вклад мезо- и микропор в общую удельную поверхность и пористость образца приведен в табл. 2. Там же приведены значения объема микро- и мезопор, а также их поверхности, отнесенные к единице массы и единице объема твердой фазы.

Константы Генри и коэффициенты адсорбции аргона, криптона и ксенона. Для расчета констант Генри были проведены эксперименты по адсорбции аргона, криптона и ксенона на каждом адсорбенте в диапазоне температур 15–80°C при давлении адсорбтива от 0.76 до 700 мм рт. ст.

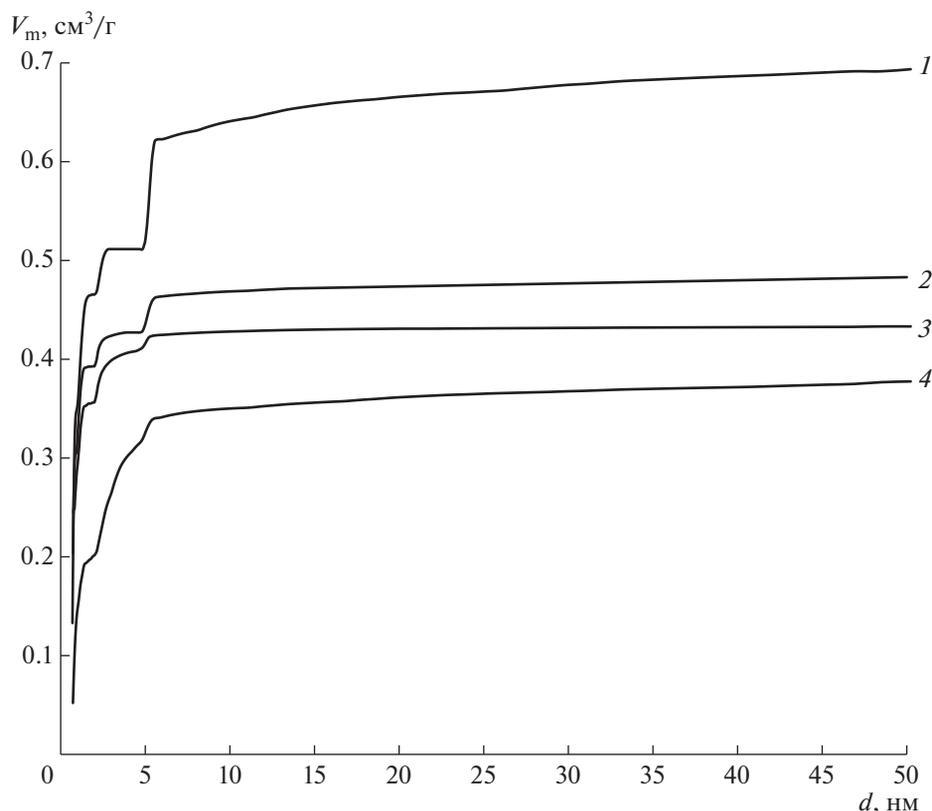


Рис. 2. Интегральные зависимости объема пор от их ширины: 1 – СКТ-3, 2 – ВСК-5, 3 – NWC 12x40, 4 – АГ-3.

Известно, что изотермы адсорбции криптона и ксенона на углеродных адсорбентах имеют форму, близкую к изотерме Ленгмюра [22]. Однако, поскольку парциальные давления инертных газов (за исключением аргона) в воздушной смеси, направляемой в систему СГО, незначительны (вследствие невысокого содержания в воздухе стабильных изотопов и малого периода полураспада образующихся в реакторе радиоактивных изотопов), можно считать, что их адсорбция в области малых давлений подчиняется закону Генри. Для более точного определения констант Генри экспериментальные данные были обработаны с использованием уравнения Ленгмюра (4), достаточно точно описывающего начальный участок изотерм адсорбции и переходящего в уравнение Генри при малых давлениях адсорбтива:

$$A = \frac{A_M B P}{1 + B P}, \quad (4)$$

$$K_H = A_M B. \quad (5)$$

Параметры уравнения (4) находили численно методом наименьших квадратов (МНК). Исходные данные изотерм с помощью уравнения Менделеева–Клапейрона предварительно преобразовывали так, чтобы концентрация адсорбтива в объемной и твердой фазах была приведена к одним и

тем же единицам ($\text{мг}/\text{см}^3$). Константы Генри, рассчитанные по таким преобразованным исходным данным, являются безразмерными и имеют физический смысл концентрационных констант равновесия адсорбции в области малых давлений.

Верхний порог давления (P_{max}) при отборе точек для обработки по МНК выбирали таким, чтобы относительное среднеквадратичное отклонение результатов расчета от экспериментальных данных не превышало 1%. Этот порог давления уменьшался от аргона к ксенону и составлял 600, 50 и 10 мм рт. ст. для аргона, криптона и ксенона соответственно. Это связано с уменьшением давления насыщенного пара адсорбтива, вследствие чего отклонение изотермы от линейности для ксенона начинаются в области более низких давлений, чем для криптона и аргона, что затрудняет непосредственное определение константы Генри для ксенона по углу наклона начального участка изотермы. Обработка данных с использованием уравнений (4), (5) позволила обойти это затруднение. Схожий подход был использован в [33] при описании начальных участков изотерм адсорбции аргона, криптона и ксенона на цеолитах типа А. Рассчитанные значения констант Генри при разных температурах приведены в табл. 3.

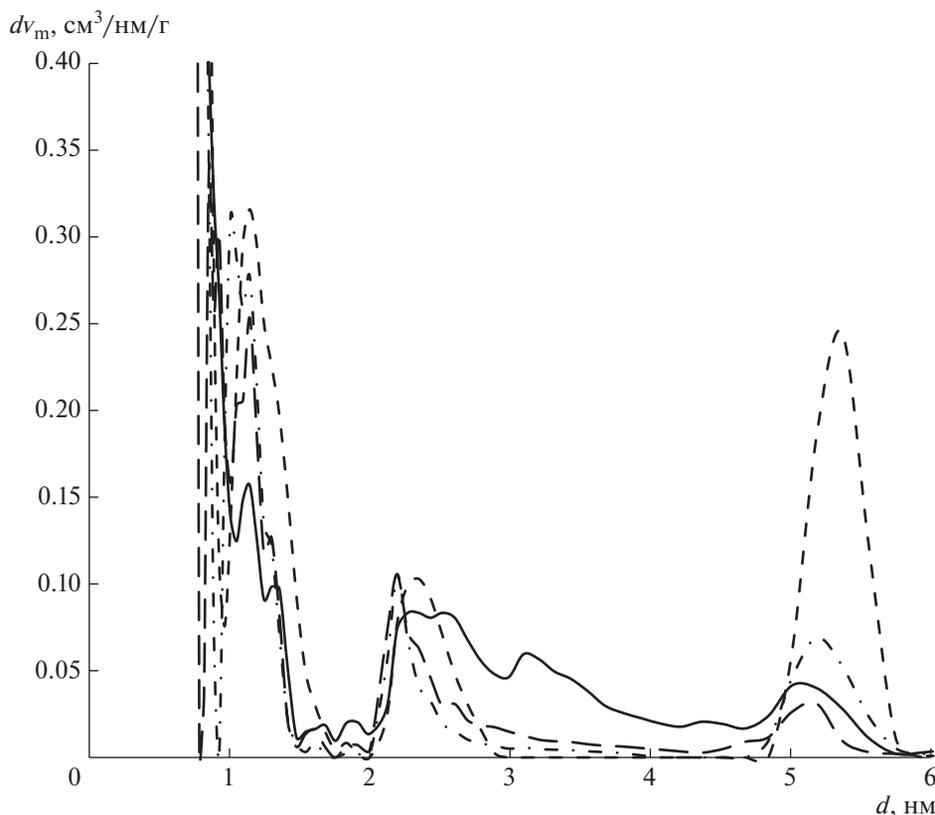


Рис. 3. Дифференциальные зависимости объема пор от их ширины: короткий штрих – СКТ-3, штрих-пунктир – ВСК-5, длинный штрих – NWC 12x40, сплошная линия – АГ-3.

Поскольку количество адсорбента лимитируется вместимостью адсорбера, на практике для расчета необходимого количества угля обычно используют приведенный к насыпному объему коэффициент адсорбции K_A ($\text{м}^3/\text{м}^3$), связанный с константой Генри соотношением

$$K_A = K_H \frac{\rho_b}{\rho_a} = K_H (1 - \varepsilon). \quad (6)$$

По данным, представленным в табл. 1 и 3, были рассчитаны коэффициенты адсорбции инертных газов на различных марках активированного угля, учитывающие разницу в насыпной плотности и кажущейся плотности частиц (табл. 4). Они позволяют сопоставить эффективность задерживания ИРГ на различных марках активированного угля в одинаковых условиях.

Таблица 3. Константы Генри при адсорбции аргона, криптона и ксенона

$T, ^\circ\text{C}$	АГ-3			ВСК-5			СКТ-3			NWC 12x40		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
15	4.47	29.5	469	9.84	70.3	1136	8.13	—	876	10.1	77.2	1366
20	4.08	25.2	396	8.97	61.8	1002	7.42	43.5	740	9.29	67.3	1125
25	—	—	—	8.17	53.0	—	—	—	—	—	—	—
30	3.44	19.5	293	7.47	46.8	689	6.14	33.3	548	7.76	52.3	796
35	—	—	—	6.85	41.1	—	—	—	—	—	—	—
40	2.93	15.0	205	6.29	36.4	504	5.28	26.9	383	6.58	40.0	600
50	—	—	—	5.39	—	—	—	—	—	—	—	—
60	2.18	9.84	119	4.71	22.9	266	3.98	17.5	234	4.89	25.7	326
80	1.69	6.71	65.4	3.55	16.0	151	3.08	12.0	119	3.72	17.3	179

Таблица 4. Коэффициенты адсорбции инертных газов на различных марках активированного угля

T, °C	АГ-3			ВСК-5			СКТ-3			NWC 12x40		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
15	2.79	18.4	293	5.34	38.1	617	5.3	—	570	5.91	45.2	799
20	2.55	15.8	247	4.87	33.5	544	4.8	28.3	482	5.43	39.4	658
25	—	—	—	4.43	28.8	—	—	—	—	—	—	—
30	2.15	12.2	183	4.05	25.4	374	4.0	21.7	357	4.54	30.6	466
35	—	—	—	3.72	22.3	—	—	—	—	—	—	—
40	1.83	9.36	128	3.41	19.8	274	3.4	17.5	249	3.85	23.4	351
50	—	—	—	2.93	—	—	—	—	—	—	—	—
60	1.36	6.15	74.3	2.56	12.4	144	2.6	11.4	152	2.86	15.0	191
80	1.06	4.19	40.8	1.93	8.7	82.0	2.0	7.83	77.5	2.18	10.1	105

Сравнение данных табл. 4 показало, что из четырех исследованных марок активированный уголь АГ-3 будет наименее эффективен при использовании в адсорбере системы СГО — по коэффициентам адсорбции всех трех инертных газов он значительно уступает остальным маркам угля. Коэффициенты адсорбции аргона для марок СКТ-3, ВСК-5 и NWC 12x40 близки между собой. Различие увеличивается при переходе к криптону и ксенону — для этих улавливания этих газов наиболее эффективным оказался уголь марки NWC 12x40, наименее — уголь СКТ-3. Однако обладающий наименьшим размером частиц NWC 12x40 будет создавать значительное гидравлическое сопротивление при работе адсорбера. В этой связи оптимальным выбором, возможно, будет уголь марки ВСК-5.

Связь констант Генри с параметрами пористой структуры адсорбентов. С практической точки зрения полезным было бы установить связь между константами Генри при адсорбции инертных газов на активированном угле с некоторыми общими параметрами пористой структуры и характеристиками сорбентов, измеряемых независимо. Это важно, поскольку при выборе сорбента не всегда есть возможность экспериментально исследовать его сорбционную способность к заданному адсорбтиву. Попытки установить такую связь предпринимались и ранее. Так, авторами [22] было установлено, что ряд по насыпной плотности углей марок СКТ соответствует ряду по коэффициенту адсорбции криптона и ксенона при малых парциальных давлениях. Теми же авторами было показано, что отсутствует корреляция между константами Генри и удельной поверхностью, измеренной по методу БЭТ или объема микропор, вычисленному в рамках теории Дубинина–Радушкевича. Исследование в настоящей работе активированных улей разных типов, существенно различающихся по своим свойствам, не подтвердило наличия эмпирической

связи насыпной плотности с константами Генри. Так, обладающий наименьшей насыпной плотностью уголь СКТ-3 значительно превосходит по адсорбционной способности уголь АГ-3. Последний же, превосходя по насыпной плотности уголь ВСК-5, существенно уступает ему в значениях констант Генри для всех трех инертных газов.

Сопоставление табл. 2 и 3 показывает, что отнесенные к массе сорбента удельная поверхность по БЭТ ($S_{\text{ВЭТm}}$) и объем микропор (v_{mm}), очевидно, также не могут служить критерием оценки сорбционной способности активированного угля по отношению к инертным газам. Так, обладающий максимальными удельной поверхностью и объемом микропор ($1471 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.472 \text{ см}^3/\text{г}$) уголь СКТ-3 имеет более низкие значения констант Генри для криптона и ксенона по сравнению с углями ВСК-5 и NWC 12x40 с удельной поверхностью $1189, 1083 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом микропор 0.399 и $0.362 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. NWC 12x40, немного уступая ВСК-5 в удельной поверхности и объеме микропор, превосходит его в сорбционной способности криптона и ксенона.

Причина, по нашему мнению, может заключаться в том, что рассчитанные значения констант Генри относятся к объему твердой фазы (как отношение концентраций адсорбтива в подвижной и неподвижной фазах). Вследствие этого выстраивание корреляционных связей с удельными величинами, отнесенными к массе сорбента, не учитывающими кажущуюся плотность частиц, не будет корректным. В табл. 2 наряду с отнесенными к массе сорбента поверхностью и объемом пор приведены также значения этих показателей, пересчитанные на объем частиц.

Для выявления корреляционной связи нами были рассчитаны коэффициенты линейной корреляции Пирсона [34] констант Генри при 20°C с характеристиками пористой структуры адсорбентов, отнесенных к объему твердой фазы (табл. 5).

Таблица 5. Коэффициенты корреляции Пирсона для констант Генри (при 20°C) с характеристиками пористой структуры адсорбентов

Характеристика	Ar	Kr	Xe
$S_{\text{BETV}}, \text{ м}^2/\text{см}^3$	0.972	0.906	0.925
$v_{\text{mv}}, \text{ см}^3/\text{см}^3$	0.984	0.926	0.942
$v_{\text{zv}}, \text{ см}^3/\text{см}^3$	-0.789	-0.894	-0.866
$v_v, \text{ см}^3/\text{см}^3$	0.744	0.593	0.633
$S_{\text{mv}}, \text{ м}^2/\text{см}^3$	0.989	0.938	0.946
$S_{\text{zv}}, \text{ м}^2/\text{см}^3$	-0.960	-0.941	-0.932
$S_v, \text{ м}^2/\text{см}^3$	0.987	0.930	0.941

Аналогичные расчеты, проведенные с константами Генри для других температур, дали близкие результаты.

Данные, представленные в табл. 5, показали наличие заметной положительной корреляционной зависимости между константами Генри и такими отнесенными к объему твердой фазы показателями, как удельная поверхность по БЭТ (S_{BETV}), объем и поверхность микропор ($v_{\text{mv}}, S_{\text{mv}}$) для всех трех адсорбтивов. Отрицательная корреляция констант Генри с поверхностью и объемом мезопор ($S_{\text{zv}}, v_{\text{zv}}$) вызвана, очевидно, отрицательной корреляцией объема микропор с объемом мезопор: при увеличении доли мезопор в образцах, объем и поверхность микропор уменьшается. Сильная положительная корреляция констант Генри с суммарным объемом (поверхностью) микро- и мезопор (v_v, S_v) объясняется решающим вкладом в эти показатели именно микропор (см. табл. 2).

Известно, что параметры пористой структуры во многом зависят от способа активации. Было показано, что химическая активация гидроксидом и карбонатом калия дает более высокое содержание микропор, чем получается при использовании таких активирующих агентов, как ZnCl_2 или H_3PO_4 , применение которых увеличивает содержание мезопор в материале [35–37]. Таким образом, знание связи характеристик пористой структуры с константами Генри потенциально дает возможность целенаправленно проводить синтез адсорбентов с заданными свойствами. Следует отметить, что надежное выявление статистической взаимосвязи таких общих характеристик адсорбента, как удельная поверхность или объем микропор, требует обработки достаточной выборки экспериментальных данных. Этому вопросу будет посвящено отдельное исследование.

Параметры температурной зависимости констант Генри. Истинная константа равновесия связана с термодинамическими функциями системы

и концентрационной константой Генри через соотношения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln(K), \quad (7)$$

$$K = K_H f, \quad (8)$$

где ΔG – стандартное изменение энергии Гиббса при адсорбции; ΔH – стандартное изменение энтальпии при адсорбции; ΔS – стандартное изменение энтропии при адсорбции; K – истинная константа равновесия адсорбции; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная, 8.31446 Дж/(моль К); f – множитель, включающий в себя коэффициенты активности адсорбтива в обеих фазах.

Из уравнений (7) и (8) следует, что в некотором температурном интервале, где величины ΔH и ΔS можно считать не зависящими от температуры, а множитель f постоянным, логарифм константы Генри будет линейной функцией обратной температуры:

$$\ln(K_H) = a + b \frac{1}{T}, \quad (9)$$

где a и b – коэффициенты уравнения линейной регрессии.

Обработка данных из табл. 3 в соответствии с уравнением (9) показала, что в изученном температурном интервале (15–80°C) логарифм констант Генри линейно зависит от обратной температуры (рис. 4), что указывает также на линейность изостер адсорбции, построенных в координатах $\ln(P)$ – $1/T$, в этом температурном интервале. Линейность изостер, в свою очередь, позволяет при помощи уравнения Клапейрона–Клаузиуса, представленного в форме (10), рассчитать дифференциальную изостерическую теплоту адсорбции при допущении о применимости законов идеального газа [31, 38, 39]:

$$\left(\frac{\partial \ln(P)}{\partial (1/T)} \right)_{A=\text{const}} = -\frac{q_{\text{st}}}{R}, \quad (10)$$

где q_{st} – дифференциальная изостерическая теплота адсорбции, Дж/моль.

В табл. 6 приведены рассчитанные значения коэффициентов уравнения (9) при адсорбции аргона, криптона и ксенона на исследованных марках активированного угля, а также квадраты коэффициента линейной корреляции (r^2) и значения дифференциальной изостерической теплоты адсорбции при достаточно малой степени заполнения поверхности адсорбентов, соответствующей условиям экспериментов.

Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции мало различаются для исследованных адсорбентов и увеличивается в ряду адсорбатов $\text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$. Полученные значения в целом согласуются с данными других авторов [24] для активированных углей в том же интервале темпера-

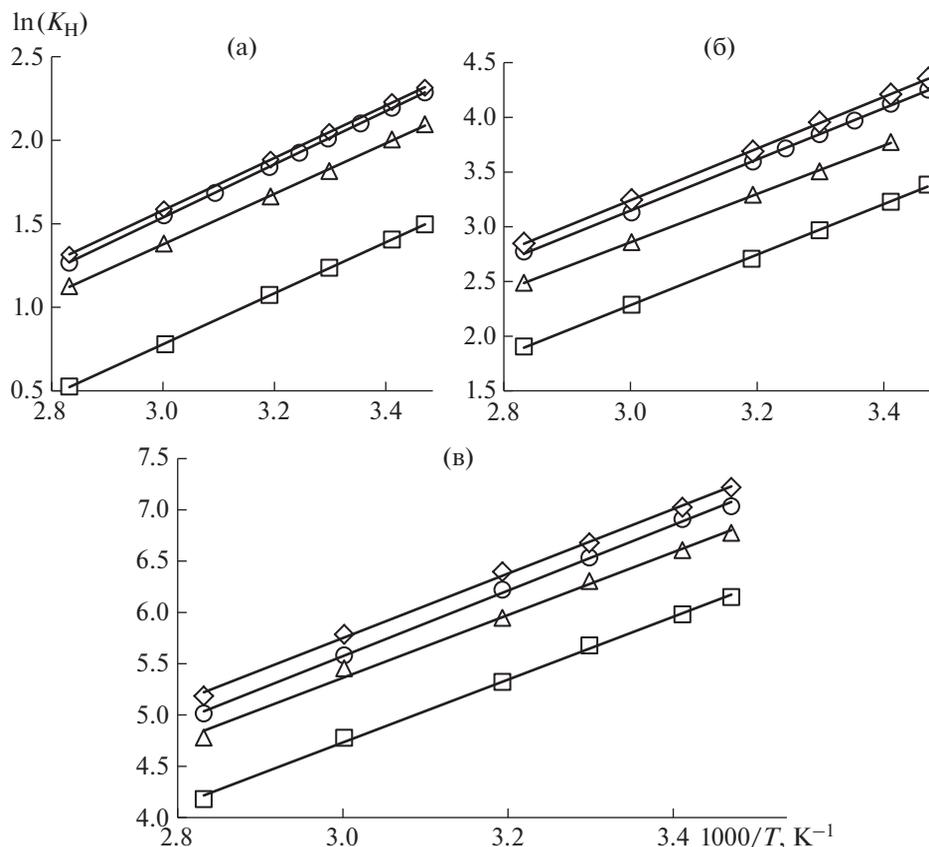


Рис. 4. Температурная зависимость констант Генри при адсорбции Ag (а), Kr (б) и Xe (в) на активированных углях: треугольники – СКТ-3, кружки – ВСК-5, ромбы – NWC 12x40, квадраты – АГ-3.

тур и давлений, и несколько превосходят (примерно на 2–4 кДж/моль) значения для цеолитов типа А [33] и MOFs на основе NiDOBDC [15]. Несколько более высокие значения (порядка 30 кДж/моль) приводятся в [22] для ксенона при его адсорбции из гелия на активированных углях марки СКТ.

Линейность изостер адсорбции инертных газов на микропористых сорбентах неоднократно отмечалась в других работах и, по-видимому, является общим свойством, характерным для такого рода систем [24]. Линейная аппроксимация изостер адсорбции (или зависимости логарифма константа Генри от обратной температуры) имеет важное практическое значение, позволяя рассчитывать адсорбционные равновесия в области параметров, выходящих за рамки экспериментальных исследований. Следует отметить, что параллельность прямых на рис. 4 дает возможность проводить сравнение сорбционной способности различных марок активированного угля на основании лишь одной-двух изотерм адсорбции.

Аналогично проведенным ранее расчетам для констант Генри нами были рассчитаны коэффициенты линейной корреляции Пирсона парамет-

ров уравнения (9) с удельной поверхностью по БЭТ, объемом и поверхностью микропор (табл. 7).

Анализ табл. 7 показал наличие заметной корреляционной связи энтропийного слагаемого уравнения (9) (параметр a) с такими общими характеристиками адсорбента, как удельная поверхность по БЭТ, объем и поверхность микропор, отнесенными к единице объема твердой фазы. Значимая их связь с параметром b , отражающим влияние энтальпийного фактора, напротив, выявлена не была.

Полученные экспериментальные данные по адсорбции инертных газов на различных марках активированного угля могут быть использованы для расчета стационарного режима работы радиохроматографической колонны, снаряженной активированным углем этих марок.

Расчет стационарного режима работы радиохроматографической колонны. Главной задачей радиохроматографической колонны в системе СГО является задержка поступающих в нее ИРГ на время, требуемое для их распада до приемлемых уровней активности. Поэтому ключевой характеристикой адсорбера, определяющей необходимое количество адсорбента, будут скорость движения

Таблица 6. Параметры уравнения (9) при адсорбции Ar, Kr, Xe на различных марках активированного угля

Марка угля	Параметр	Ar	Kr	Xe
АГ-3	a	-3.796	-4.645	-4.459
	b	1.525×10^3	2.309×10^3	3.064×10^3
	q_{st} , кДж/моль	12.68	19.20	25.48
	r^2	0.9999	0.9995	0.9984
ВСК-5	a	-3.234	-3.873	-4.017
	b	1.590×10^3	2.340×10^3	3.197×10^3
	q_{st} , кДж/моль	13.22	19.46	26.58
	r^2	0.9998	0.9994	0.9984
СКТ-3	a	-3.159	-3.769	-3.821
	b	1.512×10^3	2.209×10^3	3.061×10^3
	q_{st} , кДж/моль	12.57	18.37	25.45
	r^2	0.9996	0.9998	0.9950
NWC 12x40	a	-3.120	-3.841	-3.676
	b	1.567×10^3	2.361×10^3	3.142×10^3
	q_{st} , кДж/моль	13.03	19.63	26.12
	r^2	0.9999	0.9999	0.9986

Таблица 7. Коэффициенты корреляции Пирсона параметров уравнения (9) с характеристиками пористой структуры адсорбентов

Характеристика	Параметр a			Параметр b		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
$S_{ВЕТv}$, м ² /см ³	0.989	0.976	0.934	0.497	0.078	0.579
v_{mv} , см ³ /см ³	0.978	0.964	0.917	0.549	0.130	0.627
S_{mv} , м ² /см ³	0.947	0.941	0.858	0.630	0.183	0.710

фронта адсорбции по колонне и время защитного действия. Обе величины связаны с коэффициентом адсорбции через уравнение Н.А. Шилова [40]:

$$\tau = \frac{K_A}{w} V_b - \tau', \tag{11}$$

где τ – время защитного действия; V_b – насыпной объем адсорбента; w – объемный расход газового потока на входе в колонну; τ' – потеря времени защитного действия.

Уравнение (11) с хорошим приближением может быть использовано для оценки минимально необходимого количества адсорбента при работе радиохроматографической колонны в стационарном изотермическом режиме, а также для расчета коэффициента очистки при известном объеме сорбента в адсорбере. Пользуясь законом радиоактивного распада и уравнением (11) при допуще-

нии $\tau \gg \tau'$, можно связать с требуемым коэффициентом очистки от радионуклида в газовом потоке минимально необходимый объем адсорбента V_{min} :

$$V_{min} = \frac{wt_{1/2} \ln(DF)}{K_A \ln(2)}, \tag{12}$$

где $t_{1/2}$ – период полураспада радионуклида; DF – заданный коэффициент очистки (отношение объемной активности радионуклида в потоке на входе в колонну к объемной активности “проскока” на выходе из нее).

Аналогичным образом можно выразить коэффициент очистки от конкретного радионуклида, задавая насыпной объем адсорбента V_b :

$$DF = \exp\left(\frac{V_b K_A}{wt_{1/2}} \ln(2)\right). \tag{13}$$

Поскольку в газовой смеси присутствуют изотопы разных элементов, необходимо знать вклад каждого в объемную активность исходной смеси. Суммарный коэффициент очистки может быть рассчитан в этом случае по уравнению

$$DF_{\Sigma} = \left[\sum_j \sum_i \omega_{j,i} \exp \left(- \frac{\ln(2) V_b K_{A,j}}{t_{1/2,j,i} w} \right) \right]^{-1} = \left[\sum_j \sum_i \frac{\omega_{j,i}}{DF_{j,i}} \right]^{-1}, \quad (14)$$

где DF_{Σ} – суммарный коэффициент очистки; каждый индекс i относится к i -му изотопу j -го элемента; $\omega_{j,i}$ – относительный вклад в общую исходную объемную активность, создаваемый i -м изотопом j -го элемента; $DF_{j,i}$ – коэффициент снижения активности i -го изотопа j -го элемента при прохождении через радиохроматографическую колонну.

Величина V_{\min} не может быть выражена из уравнения (14) аналитически, для ее расчета необходимо применять численные методы решения трансцендентных уравнений.

Согласно [41] оптимальное время удержания изотопов ксенона и криптона, закладываемое при проектировании радиохроматографической колонны для реакторов с водяным теплоносителем под давлением (PWR), составляет 40 и 2 сут соответственно. Рассчитанное с использованием уравнения Шилова минимально необходимое для этого количество активированного угля каждой из исследованных марок приведено в табл. 8 для разных температур эксплуатации адсорбционной колонны. Номинальный объемный расход очищаемого воздуха был принят равным $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ [20, 41]. Для сравнения заметим, что на АЭС с реакторами этого типа российского производства система спецгазоочистки состоит из двух или трех взаимозаменяемых ниток, рабочий объем угольных адсорберов в каждой из которых составляет 20 или 40 м^3 (экспортный вариант) [42].

Минимально необходимые объемы угля АГ-3 значительно превосходят рабочий объем угольных адсорберов, что делает уголь этой марки непригодным для использования в системе СГО АЭС. Минимально необходимые для требуемого удержания изотопов криптона и ксенона объемы углей марок ВСК-5 и NWC 12x40 заметно ниже, чем марки СКТ-3 и близки между собой по этому показателю. Причем гидравлическое сопротивление колонны с углем ВСК-5 должно быть существенно ниже вследствие более крупных частиц угля этой марки.

Анализируя данные табл. 8, следует иметь в виду, что переход от V_{\min} к реальному объему адсорбента часто осуществляют, вводя в уравнение (12) коэффициент запаса (обычно 1.5 [21]), учитываю-

Таблица 8. Расчет минимально необходимого объема угля (м^3) в адсорбере

$T, ^\circ\text{C}$	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
10	32	13	17	11
20	46	19	24	16
30	64	27	34	23
40	89	37	47	32

щий неиспользованную статическую емкость (вклад τ'), а также флуктуации сорбционной способности сорбента от партии к партии.

Результаты расчета коэффициента очистки по уравнению (13) для отдельных нуклидов ИРГ при 20°C и насыпном объеме угля в адсорбере 20 м^3 приведены в табл. 9, из которой видно, что короткоживущие изотопы ксенона (^{135}Xe , $^{135\text{m}}\text{Xe}$, ^{137}Xe , ^{138}Xe) и криптона (^{87}Kr) полностью распадаются за время их движения по радиохроматографической колонне в штатном режиме эксплуатации (расчетный коэффициент очистки превышает 10^6) при использовании любой из исследованных марок активированного угля. Слабее всего удерживаются изотопы ^{41}Ag (вследствие наименьших значений коэффициента адсорбции) и $^{131\text{m}}\text{Xe}$ (вследствие сравнительно большого периода полураспада). Активность изотопа ^{85}Kr , очевидно, также не будет заметно снижаться из-за его большого периода полураспада 10.739 лет.

Для расчета общего коэффициента очистки по уравнению (14) необходима информация об объемной активности каждого радионуклида ИРГ на входе в адсорбер либо о его вкладе в объемную активность. В доступной литературе такие сведения найти не удалось. В качестве оценочных значений для различных изотопов криптона и ксенона мы использовали расчетные данные об их удельной активности в теплоносителе первого контура реакторов типа PWR по данным [43] (табл. 10). В этой же работе проведено сопоставление полученных авторами расчетных значений с результатами непосредственных измерений.

Вклад ^{41}Ag и ^{138}Xe в объемную активность ИРГ мы рассчитывали по отношению их активности в криогенной азотной ловушке к суммарной активности изотопов $^{85\text{m}}\text{Kr}$, ^{87}Kr , ^{88}Kr , ^{133}Xe , ^{135}Xe , полученной методом прямой гамма-спектрометрии, для газовых выбросов промышленного тяжеловодного реактора на ФГУП “ПО “Маяк” по данным [44]. Они составили 70% для ^{41}Ag и 3.3% для ^{138}Xe . Рассчитанные таким образом оценочные значения вклада отдельных радионуклидов ИРГ в их общую объемную активность (ω) приведены в табл. 11.

Таблица 9. Коэффициенты очистки воздушного потока от ИРГ при 20°C, $V_b = 20 \text{ м}^3$

Нуклид	$t_{1/2}$ [45]	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
		20°C	20°C	20°C	20°C
^{41}Ar	109.6 мин	5.1	23	21	30
$^{85\text{m}}\text{Kr}$	4.48 ч	61	5.7×10^3	1.4×10^3	2.5×10^4
^{87}Kr	76.3 мин	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
^{88}Kr	2.825 ч	6.9×10^2	8.9×10^5	9.8×10^4	$>10^6$
$^{131\text{m}}\text{Xe}$	11.84 сут	2.8	9.0	7.3	15
^{133}Xe	5.248 сут	10	1.4×10^2	88	4.4×10^2
$^{133\text{m}}\text{Xe}$	2.198 сут	2.5×10^2	1.4×10^5	4.4×10^4	$>10^6$
^{135}Xe	9.14 ч	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
$^{135\text{m}}\text{Xe}$	15.29 мин	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
^{137}Xe	3.818 мин	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
^{138}Xe	14.14 мин	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$

Таблица 10. Расчетные значения удельной активности изотопов криптона и ксенона в теплоносителе первого контура реактора типа PWR [43]

Нуклид	^{85}Kr	$^{85\text{m}}\text{Kr}$	^{87}Kr	^{88}Kr	$^{131\text{m}}\text{Xe}$	^{133}Xe	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	^{135}Xe	$^{135\text{m}}\text{Xe}$
нКи/г	45.8	162	149	274	39.4	2600	70.2	820	125

Следует отметить, что данные в табл. 11 являются усредненными значениями, поскольку сильно зависят от многих факторов, включая условия работы реакторной установки и продолжительность кампании. Замечено, что вклад ^{41}Ar в активность ИРГ снижается, а изотопа ^{133}Xe возрастает к окончанию кампании, что связано с увеличением числа микротрещин в оболочках тепловыделяющих элементов, через которые радиоактивные изотопы

ксенона поступают в теплоноситель первого контура [44].

Расчитанные по уравнению (14) значения общих коэффициентов очистки DF_{Σ} для потока очищаемого воздуха $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ при разных температурах и объемах угля в адсорбере приведены в табл. 12.

Суммарный коэффициент очистки является интегральным показателем эффективности рабо-

Таблица 11. Оценка вклада отдельных изотопов ИРГ в объемную активность газа на входе в систему СГО для реакторов типа PWR

Нуклид	^{41}Ar	^{85}Kr	$^{85\text{m}}\text{Kr}$	^{87}Kr	^{88}Kr	$^{131\text{m}}\text{Xe}$	^{133}Xe	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	^{135}Xe	$^{135\text{m}}\text{Xe}$	^{138}Xe
ω , %	38.8	0.6	2.2	2.1	3.8	0.5	36.0	1.0	11.4	1.7	1.8

Таблица 12. Общие коэффициенты снижения активности суммы ИРГ при разных температурах и объемах угля в адсорбере

Сорбент	10°C			20°C			30°C			40°C		
	20 м ³	30 м ³	40 м ³	20 м ³	30 м ³	40 м ³	20 м ³	30 м ³	40 м ³	20 м ³	30 м ³	40 м ³
АГ-3	14	33	68	8.3	19	39	5.6	11	22	4.1	7.3	13
ВСК-5	64	130	154	37	97	140	21	60	111	12	33	70
СКТ-3	58	124	152	34	90	136	19	54	104	11	30	64
NWC 12x40	78	140	156	49	113	148	29	79	128	17	48	95

ты адсорбера в конкретных условиях и учитывает соотношение активности радионуклидов ИРГ во входящем газовом потоке, их периоды полураспада, а также коэффициенты адсорбции каждого инертного газа на данном адсорбенте. Для снижения активности суммы ИРГ в очищаемом воздушном потоке на два порядка величины, необходимо, чтобы температура эксплуатации адсорбера с активированным углем марок СКТ-3, ВСК-5 и NWC 12x40 не превышала 30°C при объеме угля в адсорбере не менее 30 м³ (для 30°C – не менее 40 м³). Активированный уголь марки АГ-3 не сможет обеспечить требуемую кратность снижения общей активности ИРГ в воздушном потоке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были определены константы Генри при адсорбции инертных газов (аргон, криптон, ксенон) природного изотопного состава на активированном угле марок АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40 в интервале температур 15–80°C. У всех образцов были также определены общие характеристики пористой структуры: удельная поверхность по БЭТ, объем и поверхность микро- и мезопор, распределение пор по размерам. Анализ полученных данных позволил выявить положительную корреляцию констант Генри с удельной поверхностью по БЭТ, объемом и поверхностью мезопор, отнесенных к единице объема твердой фазы. Установленные закономерности потенциально дают возможность давать сравнительную оценку сорбционной способности различных марок активированного угля по отношению к инертным газам на основании общих характеристик пористой структуры, а также подбирать условия синтеза (активации) для получения углей с максимальной сорбционной способностью.

Определены параметры температурной зависимости констант Генри и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции инертных газов. Линейность полученных зависимостей дает возможность прогнозировать значения констант Генри при температурах, выходящих за экспериментально исследованный диапазон. Более того, показано, что сравнение сорбционной способности различных марок активированного угля при разных температурах можно проводить на основании лишь одной-двух изотерм адсорбции.

На основании полученных экспериментальных данных был проведен расчет стационарного режима работы радиохроматографической колонны системы спецгазоочистки АЭС. Показано, что из всех исследованных марок, наибольшие значения коэффициентов очистки воздушного потока от суммы ИРГ обеспечивают кокосовые угли марок ВСК-5 и NWC 12x40, заметно превосходящие по

этому показателю применяемый в настоящее время на большинстве российских АЭС торфяной уголь серно-калиевой активации марки СКТ-3. Уголь марки АГ-3 не позволяет достичь требуемой степени очистки. Более крупные частицы угля ВСК-5 по сравнению с NWC 12x40 и, как следствие, его меньшее гидравлическое сопротивление потоку воздуха делают его перспективным материалом для применения в адсорберах системы СГО АЭС.

Работа выполнена при поддержке Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, проект 2020-008.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	величина адсорбции при нормальных условиях, см ³ /г
<i>a</i>	первый коэффициент уравнения линейной регрессии
<i>B</i>	коэффициент, связанный с константой равновесия адсорбции
<i>b</i>	второй коэффициент уравнения линейной регрессии
<i>DF</i>	заданный коэффициент очистки
<i>d</i>	ширина пор, нм
<i>f</i>	множитель, включающий в себя коэффициенты активности адсорбтива в обеих фазах
ΔG	стандартное изменение энергии Гиббса при адсорбции, Дж/моль
ΔH	стандартное изменение энтальпии при адсорбции, Дж/моль
<i>K</i>	константа адсорбции, см ³ /см ³
<i>m</i>	масса образца, г
<i>P</i>	давление, Па
<i>q</i>	теплота адсорбции, Дж/моль
<i>r</i>	коэффициент линейной корреляции Пирсона
<i>S</i>	удельная поверхность, м ² /г или м ² /см ³
ΔS	стандартное изменение энтропии при адсорбции, Дж/(моль К)
<i>T</i>	температура, °С или К
<i>t</i> _{1/2}	период полураспада радионуклида
<i>V</i>	объем, см ³
<i>v</i>	удельный объем, см ³ /г или см ³ /см ³
<i>w</i>	объемный расход газового потока на входе в колонну, м ³ /мин
ϵ	доля свободного объема в слое адсорбента
Π	пористость, %
ρ	плотность адсорбента, г/см ³
τ	время защитного действия, мин

t'	потеря времени защитного действия, мин
ω	относительный вклад в общую исходную объемную активность

ИНДЕКСЫ

0	насыщение
A	адсорбция
a	кажущийся
BE _{Tm}	по БЭТ к массе
BE _{Tv}	по БЭТ к объему
b	насыпной
c	ячейка
H	Генри
i	изотоп
j	радионуклид
k	калиброванная емкость
M	монослой
m	микро- и мезопор к массе
max	максимальное значение
min	минимальное значение
mm	микропор к массе
mv	микропор к объему
o	открытый
st	изостерический
v	микро- и мезопор к объему
zm	мезопор к массе
zv	мезопор к объему

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пыркова А.А., Екидин А.А., Антонов К.Л. Поступление инертных радиоактивных газов в атмосферу при нормальной эксплуатации АЭС // Физика. Технологии. Инновации. Сборник материалов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института УрФУ. 2019. С. 279.
2. Merkushev A.O., Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P. Iodomethane Vapor Oxidation in Air Medium // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 4. P. 538. [Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Магомедбеков Э.П. Окисление паров иодметана в воздушной среде // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 4. С. 440.]
3. Пышкина М.Д. Определение основных дозообразующих нуклидов в выбросах АЭС PWR И ВВЭР // Биосферная совместимость: чел., рег., технол. 2017. № 2(18). С. 98.
4. RADD – European Commission Radioactive Discharges Database (2021) Discharge reports. <https://europa.eu/radd/nucleidDischargeOverview.do?pageID=NucleidDischargeOverview>. Cited 21 May 2021.
5. INPRO Methodology for Sustainability Assessment of Nuclear Energy Systems: Environmental Impact (IAEA Nuclear Energy Series № NG-T-3.15). Vienna: IAEA, 2016.
6. Екидин А.А., Васильев А.В., Васянович М.Е. Современные технологии управления воздействием на окружающую среду как инструмент соблюдения принципа ALARA // Биосферная совместимость: чел., рег., технол. 2017. № 2 (18). С. 67.
7. Zabaluev Y.V. Management of radionuclides from reprocessing plant gaseous effluents // IAEA Bull. 1979. V. 21. № 1. P. 23.
8. Monson P.R. Noble gas confinement for reactor fuel melting accidents // Proceedings of the 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference. Baltimore, Maryland, 1984. V. 1.
9. Stern S.A., Wang S.C. Permeation cascades for the separation of krypton and xenon from nuclear reactor atmospheres // AIChE J. 1980. V. 26. № 6. P. 891.
10. Nandanwar S.U., Coldsnow K., Utigkar V., Sabharwall P., Aston E.D. Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean environment – A review // Chem. Eng. J. 2016. V. 306. P. 369.
11. Ianovski D., Munakata K., Kanjo S., Yokoyama Y., Koga A., Yamatsuki S., Tanaka K., Fukumatsu T., Nishikawa M., Igarashi Y. Adsorption of noble gases on H-mordenite // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. V. 39. № 11. P. 1213.
12. Daniel C., Elbaraoui A., Aguado S., Springuel-Huet M.A., Nossov A., Fontaine J.P., Topin S., Taffary T., Deliere L., Schuurman Y., Farrusseng D. Xenon Capture on Silver-Loaded Zeolites: Characterization of Very Strong Adsorption Sites // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 29. P. 15122.
13. Nandanwar S.U., Coldsnow K., Utigkar V., Sabharwall P., Aston E.D., Zhang Y. Synthesis and characterization of ETS-10: supported hollow carbon nano-polyhedrons nanosorbent for adsorption of krypton at near ambient temperatures // Adsorption. 2016. V. 22. P. 129.
14. Jian L., Thallapally P.K., Strachan D. Metal–Organic Frameworks for Removal of Xe and Kr from Nuclear Fuel Reprocessing Plants // Langmuir. 2012. V. 28. № 31. P. 11584.
15. Thallapally P.K., Grate J.W., Motkuri R.K. Facile xenon capture and release at room temperature using a metal–organic framework – A comparison with activated charcoal // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 3. P. 347.
16. Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В. Композиционный материал для сорбционной очистки воздуха от летучих форм радиоактивного иода. Пат. 2717818 РФ. 2020.
17. Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P., Merkushev A.O. Removal of radioactive methyl iodide from the gas stream with a composite sorbent based on polyurethane foam // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 52. № 5. P. 1093.
18. Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P., Merkushev A.O. The composite sorption material for radioiodine trapping from air stream and the method for its preparation // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 324. P. 331.
19. Стандарт организации СТО 1.1.1.03.004.1633–2019. Определение допустимого количества фильтроциклов и оценка остаточного срока службы фильтрующего элемента фильтров адсорберов системы

- спецгазоочистки. М.: Концерн “Росэнергоатом”, 2019.
20. Технологические системы реакторного отделения ВВЭР-1000 с РУ В-320. Часть 2. Вспомогательные системы. М.: Министерство РФ по атомной энергии. Концерн “Росэнергоатом”. Балаковская атомная электростанция.
 21. *Очкин Д.В., Алёшин А.А., Казаков В.В., Голиков И.В.* О применении активированного угля СКТ-3С для радиохроматографической очистки газообразных радиоактивных отходов. М.: ЦНИИатоминформ, 1984. С. 21.
 22. *Nakhutin I.E., Ochkina D.V., Tretyak S.A., Dekalova A.N.* The adsorption of krypton and xenon at low partial pressures on industrial samples of activated carbon // *Sov. At. Energy*. 1976. V. 40. № 3. P. 364. [*Нахутин И.Е., Очкин Д.В., Третьяк С.А., Декалова А.Н.* Исследование адсорбции криптона и ксенона при малых парциальных давлениях на промышленных образцах активированного угля // *Ат. энерг.* 1976. Т. 40. № 3. С. 295.]
 23. *Malbrunot P., Vidal D., Vermesse J., Chahine R., Bose T.K.* Adsorption Measurements of Argon, Neon, Krypton, Nitrogen, and Methane on Activated Carbon up to 650 MPa // *Langmuir*. 1992. V. 8. № 2. P. 577.
 24. *Потанов С.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А., Школин А.В.* Адсорбция криптона на микропористых адсорбентах в области повышенных давлений // *Физикохим. поверхн. защ. матер.* 2010. Т. 46. № 6. С. 569.
 25. *Bazan R.E., Bastos-Neto M., Moeller A., Dreisbach F., Staudt R.* Adsorption equilibria of O₂, Ar, Kr and Xe on activated carbon and zeolites: single component and mixture data // *Adsorption*. 2011. V. 17. P. 371.
 26. *Кузнецова Т.А., Толмачёв А.М., Крюченкова Н.Г., Фирсов Д.А., Фомкин А.А.* Термодинамика адсорбции криптона, ксенона, азота и кислорода на микропористом активном угле при температурах выше критических // *Физикохим. поверхн. защ. матер.* 2013. Т. 49. № 4. С. 339.
 27. *Kitani S., Takada J.* Adsorption of Krypton and Xenon on Various Adsorbents // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1965. V. 2. № 2. P. 51.
 28. *Thommes M., Kaneko K., Neimark V., Olivier P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., S. W. Sing K.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
 29. *Landers J., Gor G.Y., Neimark A.V.* Density functional theory methods for characterization of porous materials // *Colloids Surf., A*. 2013. V. 437. P. 3.
 30. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Gawdzik B., Sobiesiak M.* Comparison of heterogeneous pore models QSDFT and 2D-NLDFT and computer programs ASiQwin and SAIEUS for calculation of pore size distribution // *Adsorption*. 2016. V. 22. P. 459.
 31. *Макаревич Н.А., Богданович Н.И.* Теоретические основы адсорбции. Архангельск: САФУ, 2015.
 32. *Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.* Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015.
 33. *Derrah R.I., Ruthven D.M.* Sorption of the Inert Gases (Ar, Kr, and Xe) in Type A Zeolites // *Can. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 996.
 34. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 2004.
 35. *Kwiatkowski M., Broniek E.* An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation // *Colloids Surf., A*. 2017. V. 529. P. 443.
 36. *Kwiatkowski M., Fierro V., Celzard A.* Confrontation of various adsorption models for assessing the porous structure of activated carbons // *Adsorption*. 2019. V. 25. P. 1673.
 37. *Kwiatkowski M., Broniek E.* An Evaluation of the Reliability of the Results Obtained by the LBET, QSDFT, BET, and DR Methods for the Analysis of the Porous Structure of Activated Carbons // *Materials*. 2020. V. 13. № 18. P. 3929.
 38. *Cimino R.T., Kowalczyk P., Ravikovitch P.I., Neimark A.V.* Determination of Isosteric Heat of Adsorption by Quenched Solid Density Functional Theory // *Langmuir*. 2017. V. 33. № 8. P. 1769.
 39. *Nuhnena A., Janiak C.* A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal–organic frameworks, MOFs // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 10295.
 40. *Матвейкин В.Г., Погонин В.А., Путин С.Б., Скворцов С.А.* Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции. М.: Машиностроение-1, 2007.
 41. *Design of Off-Gas and Air Cleaning Systems at Nuclear Power Plants* (Tech. Rep. Series). Vienna: IAEA, 1987.
 42. *Nakhutin I.E., Ochkina D.V., Pis'man B.Y., Babenko E.A., Krasikov A.N., Tretyak S.A., Khlyustova T.M.* A radiochromatographical system for scrubbing gas to remove radioactive contamination in atomic power plants with water-moderator water-cooled reactors // *Sov. At. Energy*. 1978. V. 44. № 3. P. 281. [*Нахутин И.Е., Очкин Д.В., Письман Б.Я., Бабенко Б.Я., Красиков А.Н., Третьяк С.А., Хлюстова Т.М.* Радиохроматографическая система очистки газов от радиоактивных загрязнений на АЭС с ВВЭР // *Ат. энерг.* 1978. Т. 44. № 3. С. 251.]
 43. *Mirza S.M., Iqbal J.M., Mirza N.M.* Effect of flow rate transients on fission product activity in primary coolant of PWRs // *Prog. Nucl. Energy*. 2007. V. 49. № 2. P. 120.
 44. *Никтенко Е.И., Мурашова Е.Л.* Состав выбросов инертных радиоактивных газов, образующихся в процессе эксплуатации промышленной реакторной установки на ФГУП “ПО “МАЯК” // *Биосферная совместимость: чел., рег., технол.* 2017. № 2 (18). С. 90.
 45. IAEA Nuclear Data Services (2021) Live chart of nuclides: Nuclear structure and decay data. <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>. Cited 3 February 2021.

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ ТИОФЕНА МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ 350

© 2021 г. В. О. Соловьев^{a, b, *}, С. В. Соловьева^{a, b}, Ю. А. Заходяева^b, А. А. Вошкин^{a, b}

^aМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

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

*e-mail: svo@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 08.07.2021 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Экспериментально была изучена эффективность метилового эфира полиэтиленгликоля 350 (ПЭГ МЭ-350) в процессе извлечения тиофена из модельного моторного топлива. Было исследовано влияние времени контакта фаз, состава экстрагента, начальной концентрации тиофена и объемного соотношения экстрагента и модельного топлива на экстракцию тиофена. Было установлено, что ПЭГ МЭ-350 проявляет эффективные экстракционные свойства по отношению к тиофену, извлекая его до 81.58% за одну ступень экстракции. Полученные результаты могут быть в дальнейшем использованы в процессах разработки экстракционной очистки жидких моторных топлив от серосодержащих соединений.

Ключевые слова: экстракция, межфазное распределение, тиофен, метиловый эфир полиэтиленгликоля 350, *n*-гексан

DOI: 10.31857/S0040357121060129

ВВЕДЕНИЕ

Продукты, образующиеся в процессе использования моторных топлив с высоким содержанием гетероциклических соединений серы, являются одними из основных источников загрязнения атмосферного воздуха [1]. Современные технологии очистки жидких топлив от серосодержащих соединений характеризуются относительно низкой эффективностью и высокими экологическими нагрузками. Так, широко используемый процесс обессеривания – гидроочистка – заключается в превращении соединений серы в H₂S и соответствующие углеводороды за счет высоких температур и давлений. Этот метод снижает октановое число, однако имеет ограниченную способность удалять гетероциклические соединения серы, такие как тиофен и его гомологи [2–4]. К тому же данный процесс требует сложного аппаратного оформления, большого количества атомарного водорода и дорогостоящих катализаторов [5]. Вследствие этого были разработаны альтернативные методы извлечения соединений серы, среди которых жидкостная экстракция является наиболее привлекательной из-за мягких условий проведения процесса и простой технологической реализации [5].

Традиционные органические экстрагенты, такие как сульфолан, диметилсульфоксид, диметилформамид, *N*-метилпирролидон, ацетонитрил и другие, являются эффективными по отношению к гетероциклическим серосодержащим соединениям, однако ввиду их токсичности и пожароопасности актуальность их применения сводится к нулю в связи с обострившейся экологической ситуацией в мире [6–8]. Поэтому решение настоящей проблемы заключается в использовании экологически безопасных экстрагентов. Одними из таких до недавнего времени считались ионные жидкости. Они зарекомендовали себя как эффективные экстрагенты органических [9, 10] и неорганических [11, 12] веществ, металлов [13], а также в процессах обессеривания жидких топлив [14–18]. Однако сложность синтеза и токсичность ограничивают их применение не только в процессах экстракционного обессеривания жидких топлив, но и в процессах выделения и концентрирования органических и неорганических веществ. В последнее время набирает популярность новый вид экстрагентов – глубокие эвтектические растворители (DES – от англ. Deep Eutectic Solvents) [19–22]. Они также применяются в экстракции широкого спектра соединений [23, 24], а также используются в экстракционном обессеривании

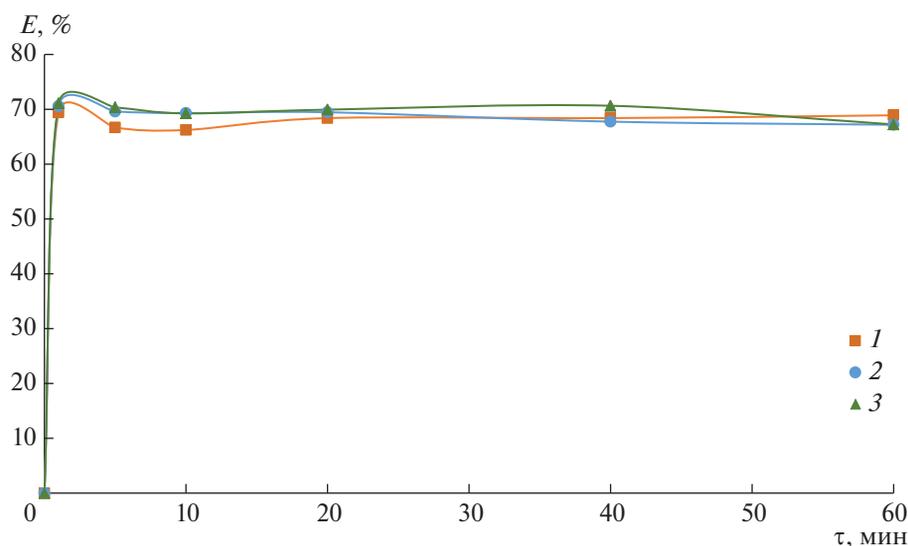


Рис. 1. Зависимость степени извлечения тиофена из *n*-гексана от времени контакта фаз при исходной концентрации тиофена, моль/л: 1 – 0.003, 2 – 0.005, 3 – 0.007.

моторных топлив [25, 26]. DES хотя и проявляют эффективные экстракционные свойства по отношению к гетероциклическим соединениям серы, однако имеют недостатки, такие как высокая вязкость, сложность подбора компонентов, входящих в их состав, для конкретных задач выделения и концентрирования веществ, а также некоторые DES могут быть токсичными и дорогостоящими. В связи с этим поиск и разработка новых эффективных экстрагентов серосодержащих соединений из жидких топлив становится актуальной задачей. Вследствие этого экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров обретают особую актуальность, поскольку данные системы обладают исключительными преимуществами в сравнении с представленными выше экстрагентами, такими как дешевизна, нетоксичность, доступность, легкость в использовании и экологическая безопасность. Данные экстракционные системы применяются в экстракции органических [27, 28] и неорганических [29–31] соединений. Известны работы [1, 5, 32, 33], где используют водорастворимые полимеры, такие как полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон и полипропиленгликоль, для извлечения тиофена и его производных из модельных моторных топлив.

В настоящей работе изучены процессы экстракционного выделения тиофена из модельных моторных топлив на примере *n*-гексана с использованием ПЭГ МЭ-350 в качестве экстрагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. При проведении экспериментальных исследований использовали следующие реактивы: тиофен (Biochem Chemopharma, $\geq 99.0\%$), *n*-гексан (ХИММЕД, квалификация х. ч.), ПЭГ МЭ-350 (Acros Organics). Все реактивы применялись без дополнительной очистки.

Метод приготовления растворов. Модельные топлива (МТ) готовили путем растворения тиофена с концентрациями 0.003; 0.005 и 0.007 моль/л в *n*-гексане. Экстрагент (Э) готовили путем растворения точного количества ПЭГ МЭ-350 в дистиллированной воде.

Процесс экстракционного обессеривания. В экспериментальном исследовании межфазного распределения тиофена в системе ПЭГ МЭ-350–*n*-гексан–вода использовали градуированные пробирки. Экстракцию проводили смешением раствора экстрагента и раствора, моделирующего жидкие моторные топлива, при объемном соотношении фаз 1 : 1 и далее полученную смесь перемешивали в течение 20 мин при 25°C в термостатированном шейкере Enviro-Genie (Scientific Industries, Inc.) при скорости вращения 45 об/мин для достижения термодинамического равновесия (рис. 1). Далее смесь центрифугировали в течение 5 мин при 2500 об/мин (центрифуга СМ-6МТ, SIA ELMI), после чего измеряли объемы фаз. Концентрацию тиофена в органической фазе определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Cary-60, Agilent) при длине волны 228 нм в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 мм относительно *n*-гексана. Концен-

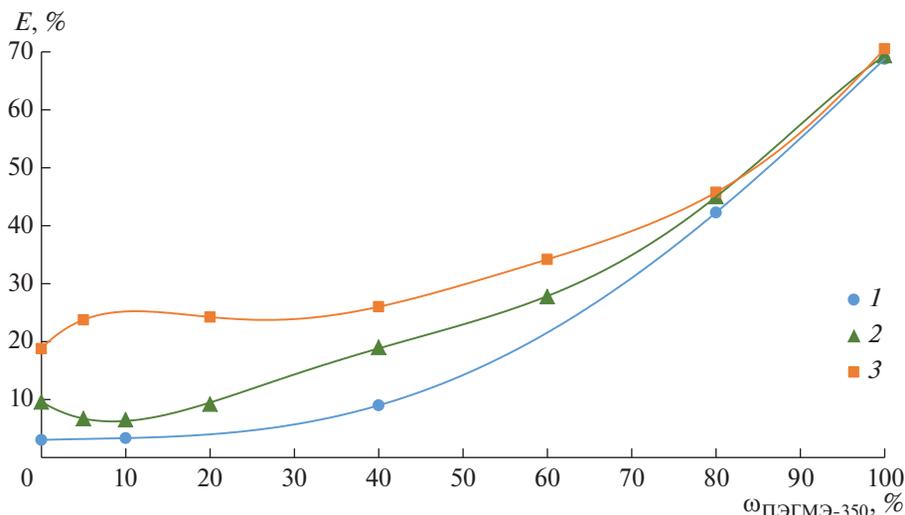


Рис. 2. Зависимость степени извлечения тиофена из *n*-гексана от концентрации ПАЭ МЭ-350 при исходной концентрации тиофена, моль/л: 1 – 0.003, 2 – 0.005, 3 – 0.007.

трацию тиофена в полимерной фазе определяли по разности между его концентрацией в исходном растворе и в органической фазе после экстракции.

Количественные характеристики процесса экстракции тиофена определяли по следующим формулам:

$$D = \frac{C_{\text{пол.ф}}^T}{C_{\text{орг.ф}}^T}, \quad (1)$$

$$E = \frac{C_{\text{пол.ф}}^T V_{\text{пол.ф}}}{C_{\text{орг.ф}}^T V_{\text{орг.ф}} + C_{\text{пол.ф}}^T V_{\text{пол.ф}}} \times 100. \quad (2)$$

Исследование механизма обессеривания. Для изучения механизма экстракции тиофена из *n*-гексана использовался ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IRTracer-100 с приставкой НПВО MIRacle-10 (Япония). Для этого были записаны инфракрасные спектры ПАЭ МЭ-350, тиофена и их смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально изучено межфазное распределение тиофена в экстракционной системе ПАЭ МЭ-350–*n*-гексан–вода. Изучены зависимости степени извлечения тиофена от времени контакта фаз, состава экстракционной системы и объемного соотношения Э/МТ.

На рис. 1 представлена зависимость степени извлечения тиофена от времени контакта фаз. Как видно из рисунка, термодинамическое равновесие экстракционной системы наступает спустя 20 мин и дальнейшее увеличение времени контакта фаз не приводит к изменению степени

извлечения тиофена. Вследствие этого дальнейшие эксперименты проводились при 20-минутном перемешивании.

Выбор состава экстракционной системы, позволяющей эффективно извлекать соединения серы, является одним из важнейших параметров оптимизации процесса экстракции.

На рис. 2 представлены результаты исследования зависимости степени извлечения тиофена от содержания ПАЭ МЭ-350 в системе *n*-гексан–вода. Из полученных экспериментальных данных видно, что с увеличением количества полимера наблюдается рост степени извлечения тиофена, достигая 70.65% за одну ступень экстракции при использовании 100% раствора ПАЭ МЭ-350.

В зависимости от нефтяного месторождения, в продуктах, образующихся после переработки нефти, содержится различное количество соединений серы. Вследствие этого становится необходимым исследование зависимости степени извлечения тиофена от его начальной концентрации. Исходя из рис. 2, видно, что с увеличением начальной концентрации тиофена увеличивается и эффективность его экстракции в диапазоне содержания от 0 до 80%. Однако при использовании чистого ПАЭ МЭ-350 эффективность извлечения тиофена достигает 70.65% за одну ступень экстракции вне зависимости от начальной концентрации тиофена.

Исходя из совокупности полученных данных из рис. 2, дальнейшие эксперименты зависимости объемного соотношения Э/МТ проводили с использованием полимера в чистом виде при на-

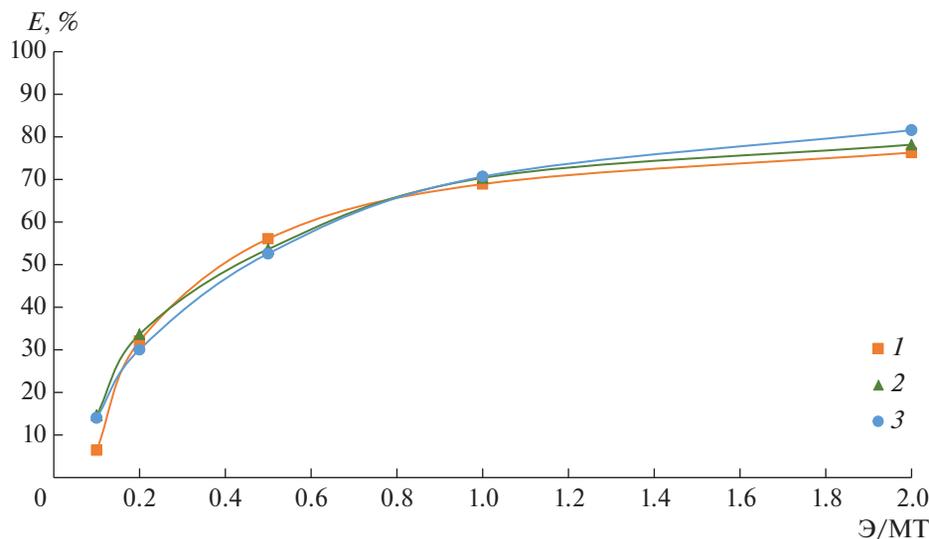


Рис. 3. Зависимость степени извлечения тиофена из *n*-гексана от объемного соотношения Э/МТ при исходной концентрации тиофена, моль/л: 1 – 0.003, 2 – 0.005, 3 – 0.007.

чальных концентрациях тиофена в *n*-гексанае 0.003; 0.005; 0.007 моль/л.

Ключевым экономическим параметром экстракционного обессеривания моторных топлив является объемное соотношение экстрагента и обрабатываемого сырья. Вследствие этого необходимо найти такое соотношение объемов полимерной и органической фаз, при котором будет использоваться минимальное количество экстрагента с максимальной эффективностью в процессе экстракционного обессеривания моторного топлива. На рис. 3 представлена зависимость степени извлечения тиофена от объемного соотношения полимерной и органической фаз в диапазоне от 1 : 10 до 2 : 1. Как видно из рисунка, с увеличением количества экстрагента наблюдается рост степени извлечения тиофена. Однако дальнейшее увеличение объемного соотношения не приводит к существенным изменениям количественных характеристик. Вследствие этого оптимальным отношением Э к МТ является 1 : 1. Также из рис. 3 видно, что начальная концентрация

тиофена практически не влияет на эффективность экстракционной системы при всех изученных объемных соотношениях.

Механизмы экстракции имеют большое значение для понимания процесса экстракционного обессеривания моторных топлив. Как показали результаты, ПЭГ МЭ-350 обладает эффективными экстракционными свойствами по отношению к тиофену. В основной цепи молекулы метилового эфира полиэтиленгликоля присутствуют активные отрицательно заряженные атомы О эфирной группы и положительно заряженные атомы Н группы –ОН. В молекуле тиофена присутствуют отрицательно заряженный атом S и положительно заряженные атомы Н ароматического кольца. На рис. 4 изображены два возможных механизма межмолекулярных взаимодействий: 1) взаимодействие между положительно заряженным атомом Н ароматического кольца молекулы тиофена и отрицательно заряженным атомом О эфирной группы молекулы метилового эфира полиэтиленгликоля, в результате чего образуется водородная связь, за счет которой происходит процесс экстракция тиофена из гексана; 2) взаимодействие между отрицательно заряженным атомом S молекулы тиофена и положительно заряженным атомом Н группы –ОН молекулы метилового эфира. Для подтверждения образования Н-связей были сняты ИК-Фурье спектры индивидуальных соединений (ПЭГ МЭ-350 и тиофен) и растворов после экстракции (рис. 5 и 6). Рисунки 5а и 5б показывают характерные пики для ПЭГ МЭ-350 и тиофена соответственно. В

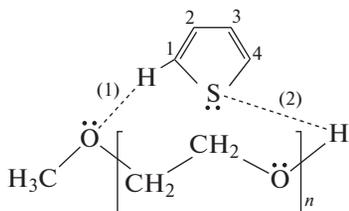


Рис. 4. Взаимодействие между ПЭГ МЭ-350 и тиофеном.

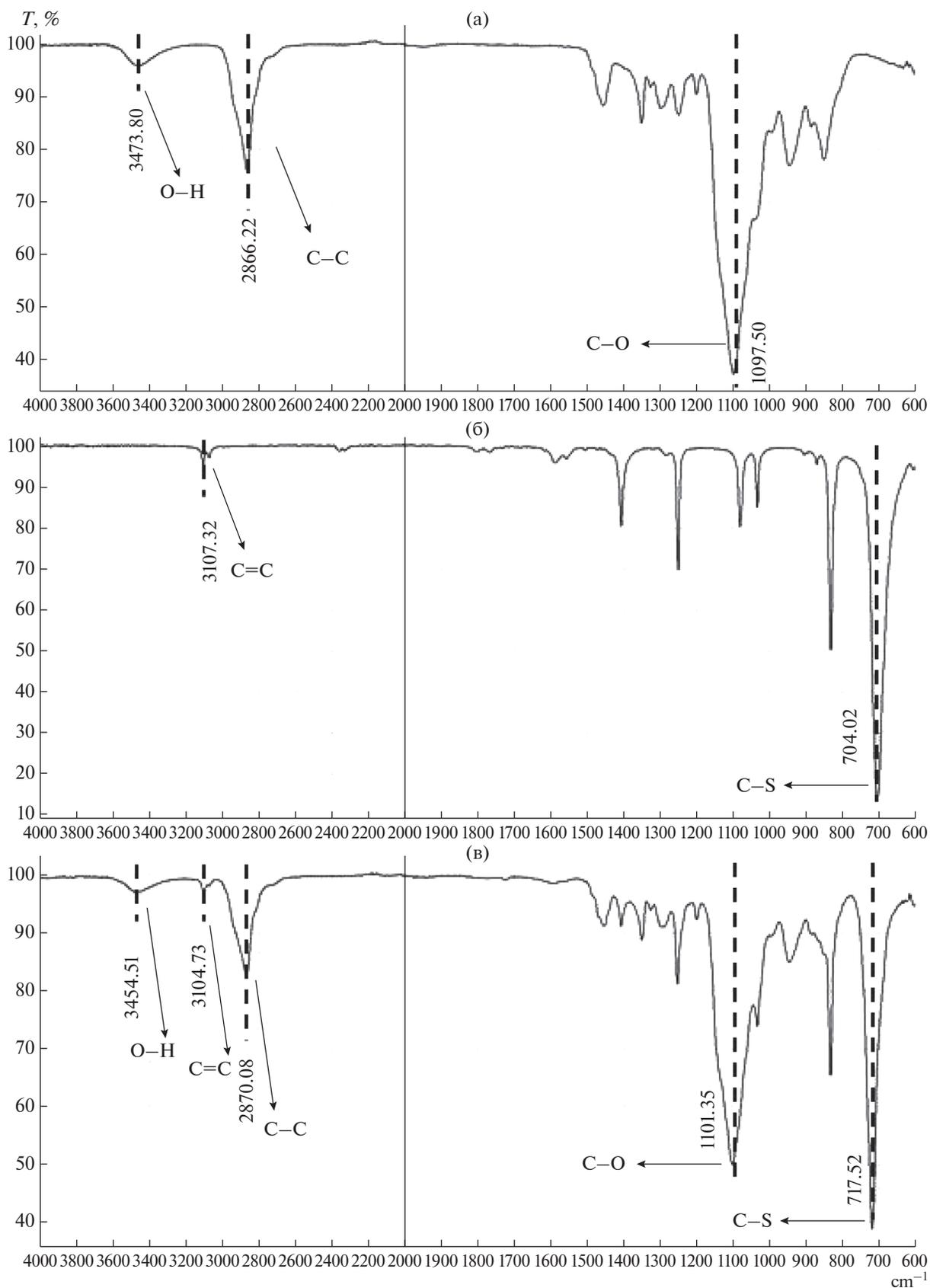


Рис. 5. ИК-Фурье спектры: (а) – ПЭГ МЭ-350; (б) – тиофен; (в) – экстракт.

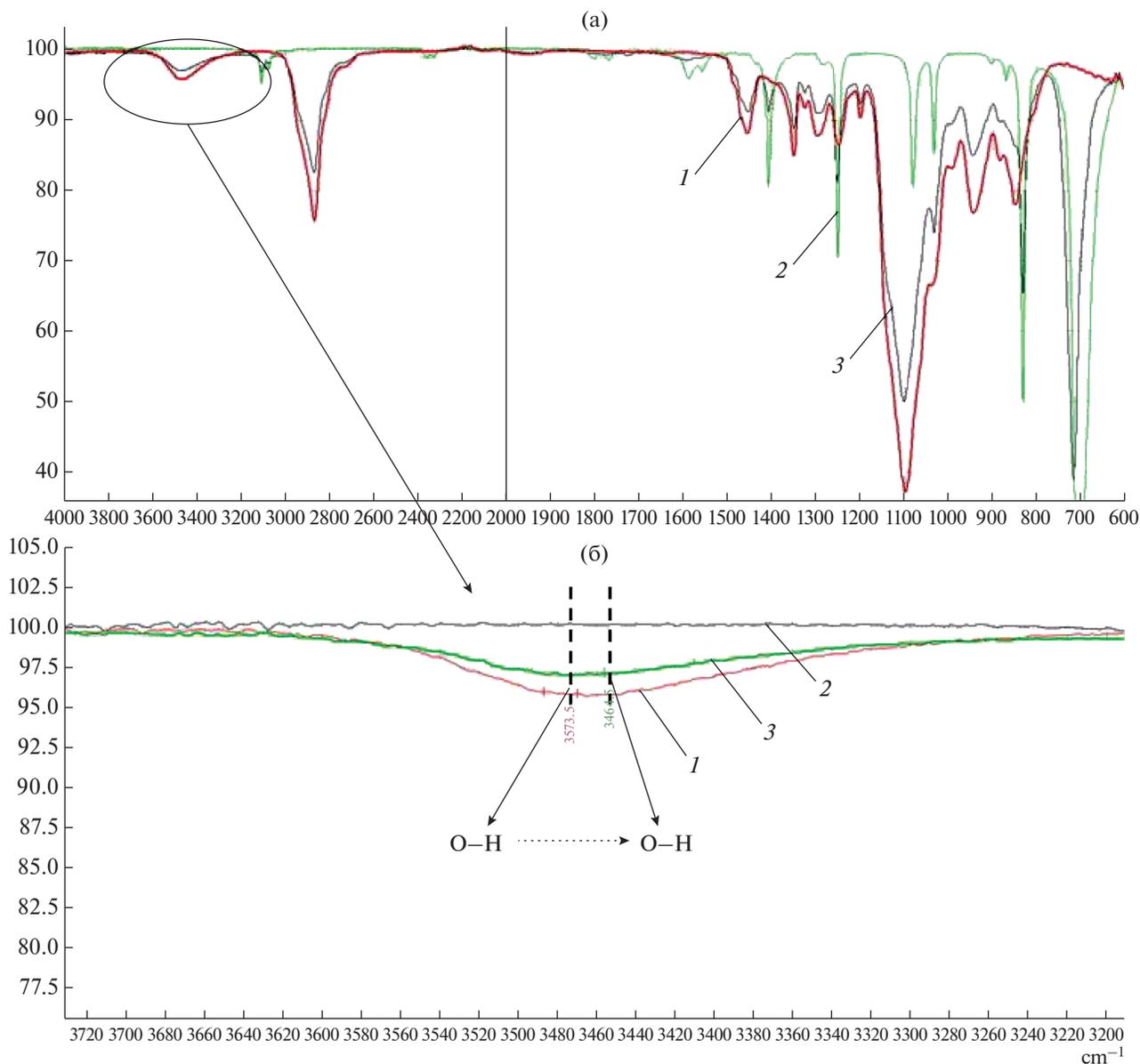


Рис. 6. Наложение ИК-Фурье спектров в диапазонах от 4000 до 600 cm^{-1} (а) и от 3700 до 3200 cm^{-1} (б): 1 – ПЭГ МЭ-350; 2 – тиофен; 3 – экстракт.

спектрах экстрактов наблюдается сдвиг пиков, соответствующих связям О–Н (с 3473.80 до 3453.51 cm^{-1} (рис. 5в, 6а, 6б)) и С–S (с 704.02 до 717.51 cm^{-1} (рис. 5в)). Это указывает на наличие взаимодействий (1) (рис. 4) за счет относительно прочной Н-связи. Сдвиг пика, соответствующего связи С–S, указывает на образование Н-связи, возможно, за счет атома Н в положении 1 или 4 (рис. 4). Незначительное смещение других пиков означает, что взаимодействие (2) (рис. 4) между молекулами ПЭГ МЭ-350 и тиофена, если и существует, то относительно слабое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что ПЭГ МЭ-350 обладает эффективными экстракционными свойствами по отношению к тиофену, извлекая его до 81.58% за одну ступень экстракции из *n*-гексана. Изучены зависимости эффективности экстракции от состава системы и условий проведения процесса, установлен механизм экстракции тиофена в раствор ПЭГ МЭ-350 за счет образования Н-связей между молекулами тиофена и ПЭГ МЭ-350 во взаимодействии (1). Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых высокоэффективных

экологически безопасных процессов экстракционного обессеривания моторных топлив.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-06070.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C_{\text{пол.ф}}^{\text{T}}$	концентрация тиофена в полимерной фазе, моль/л
$C_{\text{орг.ф}}^{\text{T}}$	концентрация тиофена в органической фазе, моль/л
D	коэффициент распределения
E	степень извлечения, %
$V_{\text{пол.ф}}$	объем полимерной фазы, л
$V_{\text{орг.ф}}$	объем органической фазы, л

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев В.О., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. О влиянии добавок полимера, нитрата натрия и 1-метил-2-пирролидона на экстракцию тиофена в системе *n*-гексан–вода // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 5. С. 623. [Solov'ev V.O., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. On the Influence of Additives of Polymer, Sodium Nitrate, and 1-Methyl-2-Pyrrolidone on the Extraction of Thiophene in an *n*-Hexane–Water System // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 5. P. 894.] <https://doi.org/10.1134/S0040579520050437>
2. Ferreira A.R., Freire M.G., Ribeiro J.C., Lopes F.M., Crespo J.G., Coutinho J.A. Ionic liquids for thiols desulfurization: experimental liquid–liquid equilibrium and COSMO-RS description // Fuel. 2014. V. 128. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.020>
3. Rodríguez-Cabo B., Rodríguez H., Rodil E., Arce A., Soto A. Extractive and oxidative–extractive desulfurization of fuels with ionic liquids // Fuel. 2014. V. 117. P. 882. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.012>
4. Rahma W.S.A., Mjalli F.S., Al-Wahaibi T., Al-Hashmi A.A. Polymeric-based deep eutectic solvents for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // Chem. Eng. Res. Des. 2017. V. 120. P. 271. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.02.025>
5. Заходяева Ю.А., Соловьев В.О., Зиновьева И.В., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В., Вошкин А.А. Межфазное распределение тиофена, толуола и *o*-ксилола в экстракционной системе гексан–полимер–вода // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 4. С. 452. [Zakhodyaeva Y.A., Solov'ev V.O., Zinov'eva I.V., Rudakov D.G., Timoshenko A.V., Voshkin A.A. Interphase distribution of thiophene, toluene, and *o*-xylene in the hexane–polymer–water extraction system // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 4. P. 550.] <https://doi.org/10.1134/S0040579519040298>
6. Gao J., Meng H., Lu Y., Zhang H., Li C. A carbonium pseudo ionic liquid with excellent extractive desulfurization performance // AIChE J. 2013. V. 59. № 3. P. 948. <https://doi.org/10.1002/aic.13869>
7. Adžamić T., Sertić Bionda K., Zoretić Z. Desulfurization of FCC gasoline by extraction with sulfolane and furfural // Nafta. 2009. V. 60. № 9. P. 485.
8. Ban L.L., Liu P., Ma C.H., Dai B. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl₃/ionic liquids // Chin. Chem. Lett. 2013. V. 24. № 8. P. 755. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2013.04.031>
9. Kholkin A.I., Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Solvent extraction of weak acids in binary extractant systems // Sep. Purif. Technol. 2013. V. 48. № 9. P. 1417. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.745000>
10. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В. Экстракция уксусной кислоты бинарными экстрагентами // Журн. неорг. хим. 2013. Т. 58. № 4. С. 548. [Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A., Belova V.V. Extraction of acetic acid by binary extractants // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 4. P. 481.] <https://doi.org/10.1134/S0036023613040207>
11. Белова В.В., Куличенков С.А., Вошкин А.А., Холькин А.И., Куваева З.И., Солдатов В.С. Экстракция минеральных кислот динонилнафталинсульфонатом триоктилметиламмония // Журн. неорг. хим. 2007. Т. 52. № 3. С. 513. [Belova V.V., Kulichenkov S.A., Voshkin A.A., Khol'kin A.I., Kuvaeva Z.I., Soldatov V.S. Extraction of mineral acids with methyltrioctylammonium dinonylnaphthalenesulfonate // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 3. P. 460.] <https://doi.org/10.1134/S003602360703028X>
12. Yoshida W., Goto M. Amide-functionalised phosphonium-based ionic liquids as ligands for rhodium (III) extraction // RSC Adv. 2021. V. 11. № 16. P. 9386. <https://doi.org/10.1039/D1RA00489A>
13. Thasneema K.K., Dipin T., Thayyil M.S., Sahu P.K., Messali M., Rosalin T., Hadda T.B. Removal of toxic heavy metals, phenolic compounds and textile dyes from industrial waste water using phosphonium based ionic liquids // J. Mol. Liq. 2021. V. 323. Article 114645. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114645>
14. Wang Q., Zhang T., Zhang S., Fan Y., Chen B. Extractive desulfurization of fuels using trialkylamine-based protic ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 231. Article 115923. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115923>
15. Butt H.S., Lethesh K.C., Fiksdahl A. Fuel oil desulfurization with dual functionalized imidazolium based ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 248. Article 116959. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116959>
16. Fang L., Shen Z., Shen X., Kang S., Song H., Liang T. A study on thiophene removals from model oils with different molecular compositions using an inexpensive N-methylpyrrolidone–FeCl₃ ionic liquid // J. Mol. Liq. 2021. V. 333. Article 115913. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115913>
17. Jin N., Yue J., Zhao Y., Lü H., Wang C. Experimental study and mass transfer modelling for extractive desulfurization of diesel with ionic liquid in microreactors // Chem. Eng. J. 2021. V. 413. Article 127419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127419>

18. *Liu F., Yu J., Qazi A. B., Zhang L., Liu X.* Metal-Based Ionic Liquids in Oxidative Desulfurization: A Critical Review // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. № 3. P. 1419. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05855>
19. *Lima F., Dave M., Silvestre A.J., Branco L.C., Marrucho I.M.* Concurrent desulfurization and denitrogenation of fuels using deep eutectic solvents // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 13. P. 11341. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00877>
20. *Makoš P., Boczkaj G.* Deep eutectic solvents based highly efficient extractive desulfurization of fuels—Eco-friendly approach // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 296. Article 111916. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111916>
21. *Rezaee M., Feyzi F., Dehghani M.R.* Extractive desulfurization of dibenzothiophene from normal octane using deep eutectic solvents as extracting agent // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 333. Article 115991. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115991>
22. *Lima F., Branco L.C., Silvestre A.J., Marrucho I.M.* Deep desulfurization of fuels: Are deep eutectic solvents the alternative for ionic liquids? // *Fuel.* 2021. V. 293. Article 120297. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120297>
23. *Riveiro E., González B., Domínguez Á.* Extraction of adipic, levulinic and succinic acids from water using TOPO-based deep eutectic solvents // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 241. Article 116692. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116692>
24. *Hanada T., Goto M.* Synergistic Deep Eutectic Solvents for Lithium Extraction // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 5. P. 2152. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07606>
25. *Zhu Z., Lü H., Zhang M., Yang H.* Deep eutectic solvents as non-traditionally multifunctional media for the desulfurization process of fuel oil // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. № 2. P. 785. <https://doi.org/10.1039/D0CP05153E>
26. *Warrag S.E., Darwish A.S., Abuhatab F.O., Adeyemi I.A., Kroon M.C., AlNashef I.M.* Combined extractive dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of oil fuels using deep eutectic solvents: a parametric study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 25. P. 11723. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01360>
27. *Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.* Экстракция молочной кислоты с использованием системы полиэтиленгликоль—сульфат натрия—вода // *Теор. осн. хим. технол.* 2021. Т. 55. № 1. С. 110. [*Zinovyeva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Extraction of Lactic Acid Using the Polyethylene Glycol—Sodium Sulfate—Water System // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55 № 1. P. 101.] <https://doi.org/10.1134/S0040579521010188>
28. *Li M., Yu X., Zhou C., Yagoub A.E.A., Sun Y., Yang H., Chen L.* Development of back-extraction recyclability of IL-ATPS for the efficient recovery of syringic and caffeic acid // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 328. Article 115390. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115390>
29. *Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Баранчиков А.Е., Крнев В.А., Вошкин А.А.* Экстракционная переработка Fe, Ni-содержащих элементов Ni-МН 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. Т. 66. № 2. P. 266.] <https://doi.org/10.1134/S003602362102008X>
30. *Huang Y., Chen D., Chen S., Su M., Chen Y., Yuvaraja G.* A green method for recovery of thallium and uranium from wastewater using polyethylene glycol and ammonium sulfate based on aqueous two-phase system // *J. Cleaner Prod.* 2021. V. 297. Article 126452. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126452>
31. *da Silveira Leite D., de Assis R.C., Domingues J.T., Carvalho P.L.G., de Castro M.C.M., da Cruz G.H., Rodrigues G.D.* Selective recovery of zinc from mining sulfuric liquor employing aqueous two-phase systems // *J. Water Process Eng.* 2021. V. 42. Article 102138. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102138>
32. *Gao J., Zhu S., Dai Y., Xiong C., Li C., Yang W. et al.* Performance and mechanism for extractive desulfurization of fuel oil using modified polyethylene glycol // *Fuel.* 2018. V. 233. P. 704. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.101>
33. *Meng X., Zhou P., Li L., Liu L., Guo M., Sun T.* A study of the desulfurization selectivity of a reductive and extractive desulfurization process with sodium borohydride in polyethylene glycol // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67235-8>

УДК 54.066

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ФИТОЭКСТРАКЦИИ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ИНСТРУМЕНТОВ МНОГОВАРИАНТНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

© 2021 г. А. С. Макарова^{a, *}, В. П. Мешалкин^{a, b}, Е. А. Никулина^c,
Marco Vocciante^d, Я. П. Баранова^a

^a Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^b Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

^c ИРЕА, Москва, Россия

^d Генуэзский университет, Генуя, Италия

*e-mail: annmakarova@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 21.05.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.

Предложена методика использования и выполнены многофакторные эксперименты по определению эффективности различных композиций химических добавок для интенсификации процессов фитоэкстракции ртути и других тяжелых металлов из почв. В качестве объекта для экспериментов выбран клевер белый ползучий (лат. *Trifolium repens* L.). В результате системного анализа результатов экспериментов с применением инструментов многовариантной визуализации больших массивов данных в виде различных диаграмм (лепестковые, линейчатые, пузырьковые и тепловые) установлены: наличие положительного влияния моноэтаноламиновой соли тиоуксусной кислоты и тиосульфата натрия на фитоэкстракцию ртути; выраженное положительное влияние трилона Б на фитоэкстракцию тяжелых металлов, одновременно сопровождающееся губительным действием на рост и развитие растений; положительное влияние на состояние растений добавок фитогормонов и хелата железа; способность оксиэтилидендифосфоновой кислоты к защите растений от негативного воздействия тяжелых металлов.

Ключевые слова: визуализация данных, очистка почвы от техногенных загрязнений, фитоэкстракция, лепестковая диаграмма, пузырьковая диаграмма, ртуть, тяжелые металлы, тепловая диаграмма

DOI: 10.31857/S0040357121050092

ВВЕДЕНИЕ

Антропогенное воздействие на природу в современном мире неуклонно возрастает. Интенсивное развитие промышленного производства и научно-техническая революция привели к высокому уровню химического загрязнения, которое представляет важнейшую экологическую проблему [1, 2]. Тяжелые металлы являются одними из самых распространенных загрязнителей окружающей среды, живых организмов и входят в группу приоритетных загрязнителей [3]. Наиболее значительными источниками загрязнений тяжелыми металлами служат высокотемпературные металлургические производства [4], теплоэлектростанции [5], горнодобывающая отрасль [6], автомобильный транспорт. Также существенный вклад в поступление тяжелых металлов в окружающую среду вносит регулярное применение в больших

количествах удобрений, содержащих широкий спектр металлов в качестве примесей [7]. Наибольшее распространение мультиметаллических загрязнений почв отмечается в сельскохозяйственных районах, расположенных вблизи сталелитейных и плавильных заводов. Кадмий часто выступает сопутствующим элементом в свинцово-цинковых рудах. Урбаноземы крупных городов испытывают хроническое загрязнение тяжелыми металлами вследствие оседания уличной пыли, которая адсорбирует большие количества выбросов тяжелых металлов и металлоидов (Pb, Zn, Cd, Cr, As и др.) от транспортных средств и электростанций [8].

Загрязнение почв тяжелыми металлами имеет весьма устойчивый и сложный характер [9]. Металлы, аккумулирующиеся в почвенном покрове, практически не подвергаются биодеградации,

очень медленно удаляются при выщелачивании, водной и ветровой эрозии [10]. Риск, обусловленный загрязнением почв тяжелыми металлами, тем более велик, что они могут накапливаться небольшими дозами в течение продолжительного периода времени, а загрязнение проявляется после того, как их содержание достигает предельно допустимых величин. Находясь в больших концентрациях в почвенном горизонте тяжелые металлы способны накапливаться в растениях [11], что послужило основанием для развития технологии фитоэкстракции – очистки загрязненных почв с помощью растений-фитоэкстракторов. Благодаря минимальному воздействию на окружающую среду, фитоэкстракция рассматривается в настоящее время как один из самых перспективных зеленых методов рекультивации почв [12].

Установлено, что естественная фитоэкстракция в нормальных агрономических условиях является медленно идущим процессом. Для увеличения эффективности фитоэкстракции за счет усиления поглощения и ускорения процесса очистки загрязненных почв современные исследователи используют хелатирующие агенты. К настоящему моменту получены успешные результаты химически индуцированной фитоэкстракции для многих тяжелых металлов. Также существует несколько исследований, в которых показано что фитогормоны и росторегулирующие добавки оказывают положительное влияние на выход биомассы, в том числе за счет снижения стрессовых реакций, связанных с токсичностью металла [13], что в свою очередь приводит к увеличению количества металла фитоэкстрагированного из почвы. Например, значимое увеличение поглощения (на 2800%) наблюдалось при комбинированном применении хелатирующего агента – соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) и регуляторов роста [14].

Ранее авторы провели серию экспериментов с ртутью [16], никелем и другими тяжелыми металлами [15] по оценке влияния на эффективность фитоэкстракции различных хелатирующих агентов, как по отдельности, так в комбинации с росторегуляторами. Авторы провели оценку эффективности различных химических добавок и их комбинации для повышения эффективности фитоэкстракции как отдельных металлов, так и групп металлов. Однако сводный комплексный анализ полученных результатов эффективности влияния тех или иных химических добавок на фитоэкстракцию тяжелых металлов не проводился. В данной работе представлены результаты анализа эффективности использования различных химических композиций для интенсификации процессов фитоэкстракции ртути и других тяжелых металлов на основе инструментов многовариантной визуализации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объект исследований. В качестве объекта для экспериментов выбраны проростки клевера белого ползучего (лат. *Trifolium repens* L.).

Предмет исследования. Предметом исследования является эффективность усиления фитоэкстракции ртути и других тяжелых металлов (никеля, кадмия и меди) клевером белым ползучим при добавлении моноэтаноламиновой соли битиобиксусной кислоты (МЭБТА), тиосульфата натрия, калиевой соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты ($K_2OДЭФ$), трилона Б. Также оценивалось влияние на эффективность фитоэкстракции проведения обработки растений росторегулирующими добавками: гиббереллинами, ауксинами и хелатом железа.

Модельные опыты проводились в соответствии со стандартом ГОСТ Р ИСО 22030-2009 [17].

В ходе эксперимента вегетационный сосуд (объемом 1 л) заполнялся универсальным грунтом (марка “Селигер агро”) с добавлением удобрения (нитроаммофоска “Сила земли “Антей” по ТУ 2186-002-38522882-201) в количестве 320 мг/л грунта. Для моделирования загрязнения добавлялись:

$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ – 13.33 или 26.66 мг/л грунта (эквивалентно загрязнению на уровне 5 и 10 ПДК соответственно);

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – 38.2 мг/л грунта (5 ПДК);

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ – 23.18 мг/л грунта (5 ПДК);

$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – 15.65 мг/л грунта (5 ПДК).

Загрязнители вводились в виде водного раствора. Грунт перемешивался, и в него сажали семена клевера ползучего (20 штук). После чего на четвертой неделе после посадки семян в течение 5 дней вводились следующие химические добавки:

трилон Б – навеску 12.06 г разводили в 600 мл дистиллированной воды и добавляли в количестве по 20 мл/л грунта в течение 5 дней;

тиосульфат натрия – навеску 6.6 г разводили в 500 мл дистиллированной воды и добавляли в количестве 23 мл/л грунта;

МЭБТА – 500 мл 20% раствора МЭБТА довели до 550 мл дистиллированной водой и добавляли по 24,3 мл/л грунта;

$K_2OЭДФ$ – 2 мл 28.3% раствора разбавляли в 1 л дистиллированной воды и добавляли в количестве 11 мл/л грунта.

Росторегулирующие добавки и хелат железа вводились на 12, 20 и 28-й день после посадки семян:

хелат железа – 1 мл 0.1% раствора натриевой соли этилендиамин-N,N'-бис(гидроксифенил)уксусной кислоты железа растворяли 1 л дистиллированной воды и добавляли распылением на рас-

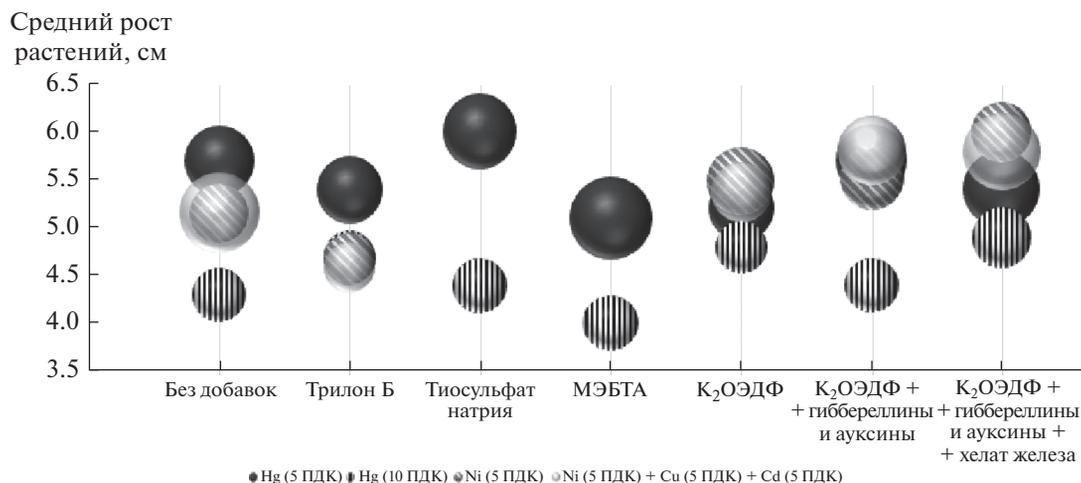


Рис. 1. Пузырьковая диаграмма, характеризующая развитие растений (рост и масса) в зависимости от используемых химических добавок. Рост растений характеризует высота расположения пузырька, а его размер — массу.

тения до появления капель на поверхности листьев растений во второй половине дня;

гиббереллины добавляли в виде препарата “Завязь” производства ООО “Ортон”, содержащего 5 мас. % натриевых солей гиббереллиновых кислот: препарат в количестве 200 мг разбавлялся в 1 л дистиллированной воды и распыляли до появления капель на поверхности листьев растений в первой половине дня;

ауксины добавлялись в виде препарата “Корневин” производства ООО “СЕЛЬХОЗЭКО-СЕРВИС”, содержащего 5 г/кг 4(индол-3ил)масляной кислоты: препарат в количестве 0.7 г разбавляли в 1 л дистиллированной воды и добавляли по 10 мл/л грунта.

Растения выкапывались на 33-й день после посадки семян. Выкопанные растения очищались от грунта, промывались водой и разделялись на надземную (листья и стебли) и корневую часть. После чего растения высушивали и производили замер массы полученных образцов.

В полученных образцах определялись 58 элементов (Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Rh, Ag, Pd, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, Th и U) двумя многоэлементными методами: атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимо отметить, что визуально на 33-й день эксперимента (после посадки семян) растения в вегетационных сосудах с чистой почвой, с загряз-

ненной ртутью почвой и с загрязненной ртутью почвой, обработанной тиосульфатом натрия и K₂HEDP, выглядели примерно одинаково: большинство растений были зеленого цвета, некоторые с белесыми листьями. Растения в вегетационных сосудах с загрязненной ртутью почвой и обработанные Na₂EDTA выглядели немного увядшими, некоторые листья были с признаками некроза. Растения в вегетационных сосудах с добавлением МЭБТА выглядели слабее всех, большая часть проростков погибла (завяла), на некоторых листьях наблюдалась желтизна, а на почве был виден маслянистый налет.

Измеренные данные по описанным выше экспериментальным образцам приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что наибольшей массой как корней, так и наземной части (стеблей и листьев) после проростков, выращенных на чистой почве, обладают проростки, выращенные на загрязненной ртутью почве с добавлением МЭБТА и тиосульфата натрия.

В табл. 1 серым цветом выделены эксперименты, в которых растения за 33 дня выросли более чем на 5 см, выжило из 20 посаженных семян 12 и более, масса стеблей и листьев (или растений в целом) превышала 0.06 г, а масса корней 0.006 г. Результаты проведенного анализа показали, что лучше всего развиваются растения в почвах без добавок, включая почвы, загрязненные тяжелыми металлами на уровне 5 ПДК. Из добавок выражено положительное влияние, особенно в комплексе с росторегуляторами и хелатом железа, оказывает K₂OЭДФ, аналогичный эффект особенно хорошо заметен на пузырьковой диаграмме (см. рис. 2). На данной диаграмме высота расположения пузырьков эквивалентна усредненному росту растений, а размер пузырьков — их массе. Трилон Б

Таблица 1. Сравнительные результаты изменения морфологических признаков растений в присутствии различных добавок и загрязнителей

Оцениваемые добавки	Металлы	Количество проростков, шт.	Высота проростков, см	Масса растений, г		
				стебли и листья	корни	общая
Без добавок	Чистая почва	12	6.08	0.093	0.008	0.100
	Hg (5 ПДК)	12	5.7	0.060	0.004	0.065
	Hg (10 ПДК)	8	4.3	0.033	0.006	0.039
	Ni (5 ПДК)	13	5.15	0.044	0.003	0.047
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	12	5.16	0.081	0.005	0.086
Трилон Б	Hg (5 ПДК)	11	5.4	0.051	0.009	0.060
	Hg (10 ПДК)	8	4.7	0.029	0.005	0.034
	Ni (5 ПДК)	13	4.68	0.033	0.003	0.036
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	10	4.59	0.031	0.003	0.034
Тиосульфат натрия	Hg (5 ПДК)	12	6.0	0.064	0.011	0.075
	Hg (10 ПДК)	10	4.4	0.035	0.005	0.04
МЭБТА	Hg (5 ПДК)	13	5.1	0.085	0.008	0.094
	Hg (10 ПДК)	11	4.0	0.033	0.007	0.041
K ₂ OЭДФ	Hg (5 ПДК)	11	5.2	0.055	0.004	0.059
	Hg (10 ПДК)	8	4.8	0.032	0.005	0.037
	Ni (5 ПДК)	12	5.48	0.057	0.003	0.06
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	13	5.38	0.047	0.002	0.049
K ₂ OЭДФ + гиббереллины и ауксины	Hg (5 ПДК)	11	5.7	0.064	0.005	0.069
	Hg (10 ПДК)	11	4.4	0.036	0.003	0.039
	Ni (5 ПДК)	12	5.53	0.053	0.003	0.056
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	11	5.81	0.058	0.004	0.062
K ₂ OЭДФ + гиббереллины и ауксины + хелат железа	Hg (5 ПДК)	12	5.4	0.074	0.006	0.080
	Hg (10 ПДК)	10	4.9	0.041	0.006	0.047
	Ni (5 ПДК)	10	6.00	0.044	0.005	0.049
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	13	5.79	0.078	0.003	0.081

оказывает дополнительное токсическое действие (большинство пузырьков расположены ниже, чем пузырьки, характеризующие состояние растений при тех же загрязнителях, но без добавок), что подтверждается данными других исследователей по данному соединению. Токсическое действие тиосульфата натрия на растения, произрастающие на почвах, загрязненных ртутью, не выявлено, и в ряде случаев даже может быть отмечено его положительное действие (пузырьки крупнее и расположены выше, чем в эксперименте без добавок). Что же касается МЭБТА, то тут ситуация неоднозначная: с одной стороны,

внешне растения выглядели угнетенными, тем не менее отставание в их росте и массе не обнаружилось, что является свидетельством неправильно подобранной концентрации химической добавки и ее потенциальной способности (при других концентрациях) оказывать положительное действие на состояние растений-фитоэкстракторов.

Оценка влияния различных систем индуцирования и типов загрязнений на комплексное поглощение присутствующих в субстрате элементов растениями проводился на основе сравнительного анализа индивидуального содержания элемента в органах растений, выросших на почве с пол-

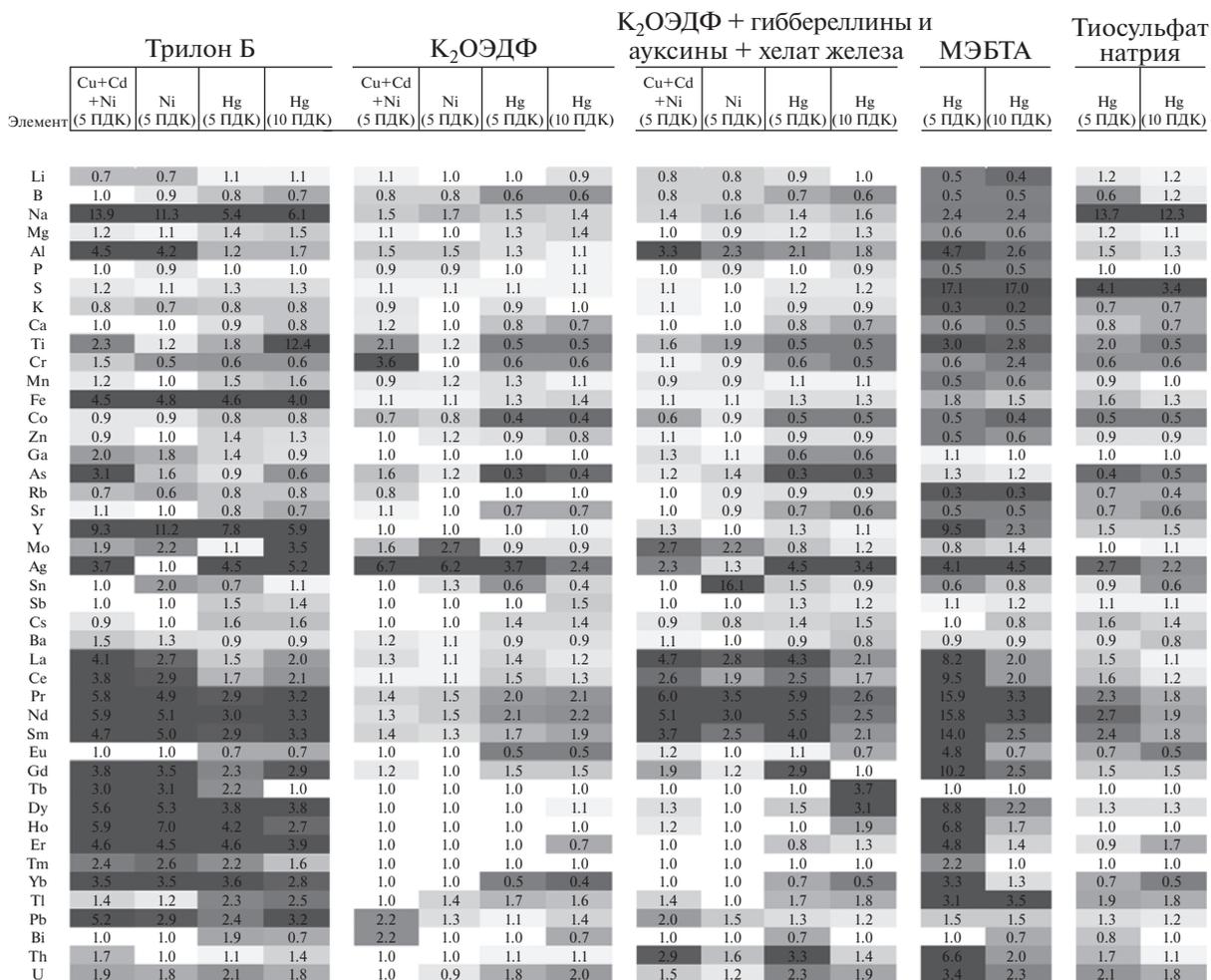


Рис. 2. Тепловая диаграмма изменения элементного состава наземных органов растений в зависимости от вида загрязнения и внесенных добавок.

лютантами и обработанными химическими добавками, с содержанием последних в растениях, выросших на чистой почве без каких-либо добавок в контрольном варианте. Результаты анализа представлены с помощью тепловой диаграммы (рис. 2). На диаграмме белым цветом обозначены элементы, содержание которых близко к содержанию элементов в “чистых растениях”, самым темным цветом выделены элементы, концентрация которых в органах растений превышена более чем в 4 раза или снижена более чем на 70%.

Хорошо видно, что наименьшее количество загрязненных участков наблюдается при внесении фосфорсодержащего комплексона в качестве индуктора, что говорит о минимальном влиянии этого реагента на элементный состав растения. Наибольшее влияние на элементный состав наземных органов растения (наибольшее количество темных участков) оказывают трилон Б и МЭБТА. Причем МЭБТА в тестируемой концентрации, в отличие от трилона Б, оказал в том числе значимое влияние и

на содержание биогенных элементов (расположены в верхней части диаграммы).

Во многом схожая картина была получена и при анализе элементного состава подземных органов растений (корней), который вместе с тем показал более значительное влияние К₂ОЭДФ. Обработка бисфосфонатом привела к увеличению концентрации и депонированию ионов металлов в корневой части растений, что позволяет сделать вывод о стабилизирующих свойствах бисфосфонатов наряду с некоторым индуцирующим эффектом.

Данные проведенного элементного анализа растений наглядно показывают, что химическая природа используемых индукторов и комбинированные композиции регулируют не только поглощение целевых поллютантов, но и других элементов, присутствующих или привносимых в почву. В этом могут быть задействованы различные механизмы и процессы: реакции комплексообразования со многими металлами, изменение поглощения и транспорта ионов металлов и катионов тканями

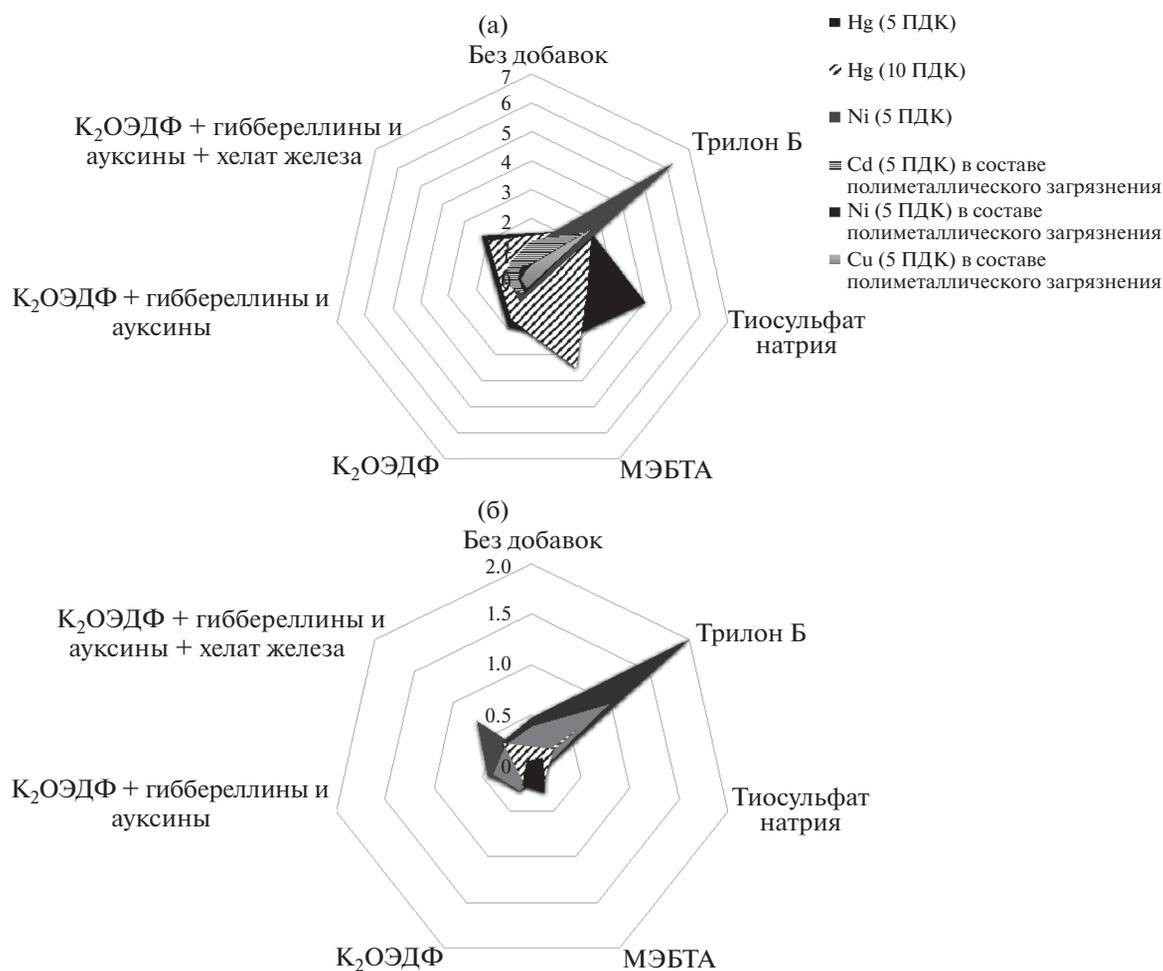


Рис. 3. Лепестковые диаграммы для проростков клевера ползучего белого в зависимости от вида загрязнения почв (ртуть – 5 и 10 ПДК, никель – 5 ПДК или полиметаллическое загрязнение, включающее в себя одновременное загрязнение медью – 5 ПДК, никелем – 5 ПДК и кадмием – 5 ПДК) и внесения различных химических добавок или их комбинаций: (а) – ВАФ; (б) – ТФ.

растений, проявление синергизма и антагонизма между элементами при поглощении и др.

Эффективность фитоэкстракции характеризуется совокупностью значений двух основных параметров – коэффициентом биоконцентрации (ВАФ) и коэффициентом транслокации (ТФ). Значение коэффициента ВАФ определялось согласно следующему соотношению:

$$BAF_{total} = \frac{C_{Hg,shoots}m_{Hg,shoots} + C_{Hg,roots}m_{Hg,roots}}{(m_{Hg,shoots} + m_{Hg,roots})C_{Hg,soil}},$$

где $C_{Hg,shoots}$ – концентрация металла в наземных органах растений; $m_{Hg,shoots}$ – масса наземных органов растений; $C_{Hg,roots}$ – концентрация металла в корнях растений; $m_{Hg,roots}$ – масса корней; $C_{Hg,soil}$ – начальная концентрация металла в почве.

Коэффициент транслокации ТФ показывает степень переноса ионов металлов в наземные органы растений (стебли, листья) и определяется

как отношение концентрации поглощаемого вещества в наземной части растения к концентрации в корнях. На основании эмпирических данных принято, что при значении коэффициента транслокации $TF > 1$ в отношении поглощаемого элемента растение-фитоэкстрактор проявляет свойства гипераккумуляции.

На лепестковых диаграммах на рис. 3 представлены результаты сравнительного анализа коэффициентов ВАФ и ТФ для проростков клевера ползучего белого в зависимости от вида загрязнения почв, концентрации поллютантов и типа индуцирующих добавок.

На представленных лепестковых диаграммах хорошо видно, что при загрязнении почвы соединениями ртути наибольшее значение показателей ВАФ и ТФ обеспечивается при использовании МЭБТА и $K_2OЭДФ$ совместно с регуляторами роста и хелатом железа. При загрязнении почвы соединениями никеля и мультиметаллическими

композициями (Cd, Cu, Ni) максимальная интегральная эффективность, согласно полученным данным, достигается применением в качестве индуктора трилона Б. Значения коэффициентов ВАФ и ТФ, полученных при обработке фосфорсодержащим комплексом в виде калиевой соли оксиэтилендифосфоновой кислоты, существенно ниже, и, таким образом, характеризуют меньшую индуцирующую способность этого реагента для фитоэкстракции никеля и мультиметаллической композиции. Введение дополнительных обработок росторегуляторов и хелата железа повышает эффективность действия бисфосфоната.

В ряде случаев значение коэффициента ТФ для Cd было зафиксировано больше 1, на основании чего можно сделать вывод, что клевер белый ползучий потенциально обладает свойствами гипераккумуляции по отношению к этому металлу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате системного анализа представленного массива эмпирических данных, полученных в модельных условиях загрязнения при различных параметрах индуцирующего воздействия, можно сделать следующие выводы:

– добавки тиосульфата натрия, МЭБТА и $K_2OЭДФ$ совместно с регуляторами роста (гиббереллинами и ауксинами) и хелатом железа в ряде случаев оказывают положительное действие на рост и развитие растений; трилон Б оказывает выраженное негативное воздействие;

– биохимический анализ растений показал, что использование таких добавок, как тиосульфат натрия, МЭБТА и трилон Б, вызвало наибольшее отклонение в содержании микро- и макроэлементов, включая биогенные элементы; в то время как добавление $K_2OЭДФ$ практически не вызывает отклонений в элементном составе;

– наиболее эффективное действие на фитоэкстракцию оказывают МЭБТА и $K_2OЭДФ$ в комбинации с регуляторами роста (гиббереллинами и ауксинами) и хелатом железа в случае фитоэкстракции ртути и трилон Б в случае фитоэкстракции никеля, кадмия и меди.

Таким образом, интенсификация фитоэкстракции тяжелых металлов как при моно-, так и при мультизагрязнениях определяется совокупностью следующих факторов: 1) химическая природа иона металла; 2) химическая природа хелатирующего реагента; 3) тип растения-фитоэкстрактора; 4) дополнительная обработка биоактивными реагентами; 5) концентрация загрязнителей и применяемых индукторов; 6) концентрация в почве сопутствующих элементов; 7) способ и технология обработки. Совместное применение хелатирующего агента и росторегулирующих соединений обеспечивает значимое увеличение поглощения ионов

металлов и увеличение коэффициентов биоаккумуляции и транслокации и, следовательно, интенсификации процесса. Наилучшие результаты можно достичь путем надлежащего подбора комбинации хелатирующего агента и росторегулирующих добавок, оптимизации концентрации и последовательности обработок.

Учитывая вышеизложенные заключения, авторами рекомендуется следующее. Рассмотреть возможность использования для фитоэкстракции ртути МЭБТА в более низких концентрациях и/или тиосульфат натрия в комбинации с регуляторами роста (гиббереллинами и ауксинами) и хелатом железа; для полиметаллического загрязнения, а также для загрязнений кадмием, никелем и медью совместное действие трилона Б с регуляторами роста и хелатом железа. $K_2OЭДФ$ авторы рекомендуют использовать в качестве добавки, обеспечивающей защиту наземных органов растений от поступления тяжелых металлов, что может быть полезно в сельском хозяйстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кутепов А.М., Мешалкин В.П., Невский А.В. и др.* Экологические технологии: эксергетический анализ при проектировании водных ресурсосберегающих технологических систем // Инж. экол. 2002. № 1. С. 50.
2. *Makarova A.S., Meshalkin V.P., Klemeš J.J., Kudryavtseva E.I., Bulatov I.* Ecological and Economic Model of Performance Evaluation of the Companies Involved in the Responsible Care® Program // Chem. Eng. Trans. 2017. V. 61. P. 1477.
3. *Мешалкин В.П., Бутусов О.Б.* Эколого-экономическая оценка влияния металлургического комбината на природную среду приполярного района // Сев. рынок: форм. экон. порядка. 2014. № 3. С. 114.
4. *Nandillon R., Lahwegue O., Miard F., Lebrun M., Gailard M., Sabatier S., Battaglia-Brunet F., Morabito D., Bourgerie S.* Potential use of biochar, compost and iron grit associated with *Trifolium repens* to stabilize Pb and As on a multi-contaminated technosol // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 182. Article number 109432. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109432>
5. *Mu J., Hu Z., Huang L., Tang S., Holm P.E.* Influence of alkaline silicon-based amendment and incorporated with biochar on the growth and heavy metal translocation and accumulation of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) grown in multi-metal-contaminated soils // J. Soils Sediments. 2019. V. 19. P. 2277. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2219-5>
6. *Ha N.T.H., Ha N.T., Nga T.T.H., Minh N.N., Anh B.T.K., Hang N.T.A., Duc N.A., Nhuan M.T., Kim K.-W.* Uptake of arsenic and heavy metals by native plants growing near Nui Phao multi-metal mine, northern Vietnam // Appl. Geochem. 2019. V. 108. Article number 104368. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104368>

7. Yu X.-Z., Wang D.-Q., Zhang X.-H. Chelator-induced phytoextraction of zinc and copper by rice seedlings // *Ecotoxicology*. 2014. V. 23. P. 749. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1188-8>
8. Lemmel F., Maunoury-Danger F., Fanesi A., Leyval C., Cébron A. Soil Properties and Multi-Pollution Affect Taxonomic and Functional Bacterial Diversity in a Range of French Soils Displaying an Anthropisation Gradient // *Microb. Ecol.* 2019. V. 77. P. 993. <https://doi.org/10.1007/s00248-018-1297-7>
9. Fedotov P.S. Estimating the bioavailability of trace metals/metalloids and persistent organic substances in terrestrial environments: Challenges and need for multi-disciplinary approaches // *Pure Appl. Chem.* 2014. V. 86. P. 1085. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0203>
10. Petruzzelli G., Grifoni M., Barbafieri M., Rosellini I., Pedron F. Sorption: Release Processes in Soil—The Basis of Phytoremediation Efficiency // *Phytoremediation* / Eds. Ansari A., Gill S., Gill R., Lanza G., Newman L. Cham: Springer, 2018. P. 91. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99651-6_3
11. Pandey J., Pandey U. Accumulation of heavy metals in dietary vegetables and cultivated soil horizon in organic farming system in relation to atmospheric deposition in a seasonally dry tropical region of India // *Environ. Monit. Assess.* 2009. V. 148. P. 61. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0139-8>
12. Chaney R.L., Angle J.S., Broadhurst C.L., Peters C.A., Tappero R.V., Sparks D.L. Improved Understanding of Hyperaccumulation Yields Commercial Phytoextraction and Phytomining Technologies // *J. Environ. Qual.* 2007. V. 36. № 5. P. 1429. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0514>
13. Bulak P., Walkiewicz A., Brzezińska M. Plant growth regulators-assisted phytoextraction // *Biol. Plant.* 2014. V. 58. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10535-013-0382-5>
14. Hadi F., Bano A., Fuller M.P. The improved phytoextraction of lead (Pb) and the growth of maize (*Zea mays* L.): The role of plant growth regulators (GA3 and IAA) and EDTA alone and in combinations // *Chemosphere*. 2010. V. 80. № 4. P. 457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.020>
15. Makarova A., Nikulina E., Avdeenkova T., Pishaeva K. The improved phytoextraction of heavy metals and the growth of *Trifolium repens* L.: The role of K₂HEDP and plant growth regulators alone and in combination // *Sustainability*. 2021. V. 13. № 5. Article number 2432. <https://doi.org/10.3390/su13052432>
16. Makarova A.S., Nikulina E.A., Tsirulnikova N.V., Avdeenkova T.S., Pishaeva K.V., Glinushkin A.P., Podkovyrov I.Yu. Screening of various chemical additives, including S-containing complexions to enhance phytoextraction of mercury by white creeping clover (*Trifolium repens* L.) // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 663. Article number 012041. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/663/1/012041>
17. ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. 2019.

УДК 574.6.663.1

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОЙ ФЕРМЕНТАЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ. ОБЗОР

© 2021 г. Е. Л. Гордеева^{а, *}, Л. В. Равичев^а, А. Г. Бородкин^а, Ю. Л. Гордеева^б

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^бМосковская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА им. К.И. Скрябина, Москва, Россия

*e-mail: l.s.gordeev@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.02.2021 г.

После доработки 08.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Приведены результаты анализа математических моделей процесса непрерывной ферментации молочной кислоты. Математические модели представлены уравнениями следующих типов: уравнения с кинетикой образования молочной кислоты штаммами, потребляющими только основной субстрат (чаще всего глюкозу) и не образующими побочных продуктов; штаммами, образующими побочные продукты; штаммами, потребляющими кроме основного субстрата еще и субстрат, образующий в процессе синтеза из соответствующего компонента сырья; штаммами, использующими как субстрат из компонента, образуемого в процессе синтеза, так и одновременно образующими побочный продукт в достаточно больших количествах. Кинетические соотношения учитывают ингибирование биомассой (X), субстратом (S) и продуктом (P). Приведены результирующие соотношения для концентраций получаемых продуктов (в общем случае X, S, P, B), а также, что наиболее важно, получены оценки входных показателей (в общем случае D, S_0, M_0), обеспечивающих реальное осуществление технологии. Приведены расчетные соотношения и алгоритмы вычисления показателей в различных вариантах постановки задач. В большинстве решений отмечена возможность получения показателей, обеспечивающих множество реализующих технологий. Приведен ряд данных по сырьевым источникам, использованных в опубликованных научных работах. Приведена таблица алгоритмов вычисления показателей стационарных состояний с численными примерами вычисления показателей стационарных состояний.

Ключевые слова: молочная кислота, непрерывная ферментация, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0040357121060038

ВВЕДЕНИЕ

Исследование кинетики биотехнологического процесса получения молочной кислоты и анализ периодического способа ферментации [1, 2] показали большой интерес исследователей к процессу синтеза с использованием штаммов, продуцирующих молочную кислоту.

В работе [3] отмечается, что молочная кислота рассматривается как один из наиболее полезных продуктов, используемых в пищевой промышленности, текстильной и фармацевтической, в химической в качестве сырьевого материала для производства пропиленгликоля, акриловой кислоты, ацетальдегида и др. Интерес к молочной кислоте возрос из-за возможности ее использования в качестве мономера для получения биоразлагаемых полимеров (PLA).

В работе [4] показана потенциальная возможность использования молочной кислоты для производства различных продуктов.

Обширное исследование по достижениям в области производства молочной кислоты микробиологической ферментацией приведено в [5]. Статья содержит 326 научных ссылок. Ниже приведем содержание основных разделов статьи: 1. Введение. 2. Микроорганизмы, продуцирующие молочную кислоту. 3. Альтернативные виды субстратов для получения молочной кислоты. 4. Достижения в процессах ферментации для увеличения производства молочной кислоты. 5. Улучшенные ферментации с высокой плотностью клеток.

Естественно, ключевым элементом, определяющим биотехнологию процесса, является подбор микроорганизмов. В работе [6] приведен перечень микроорганизмов, продуцирующих молоч-

Таблица 1. Литературные данные по сырьевым материалам для получения молочной кислоты

Сырье	Микроорганизм	P , г/л	Q_p , г/(л ч)	Литературный источник
Меласса	<i>Lactobacillus delbrueckii</i> NCJMB 8130	90.0	3.8	[7]
	<i>Enterococcus faecalis</i> RKY1	95.7	4.0	[8]
Рожь	<i>Lactobacillus paracasei</i> № 8	84.5	2.4	[9]
Сладкое сорго	<i>Lactobacillus paracasei</i> № 8	81.5	2.7	[9]
	<i>Lactobacillus paracasei</i> № 8	106.0	3.5	[10]
Пшеница	<i>Lactococcus lactiss</i> ssp. <i>lactiss</i> ATCC 19435	106.0	1.0	[11]
	<i>Enterococcus faecalis</i> RKY1	102.0	4.8	[12]
Зерно	<i>Enterococcus faecalis</i> RKY1	63.5	0.5	[12]
	<i>Lactobacillus amylovorus</i> ATCC 33620	10.1	0.8	[13]
Таниока	<i>Lactobacillus amylovorus</i> ATCC 33620	4.8	0.2	[13]
Картофель	<i>Lactobacillus amylovorus</i> ATCC 33620	4.2	0.1	[14]
Рис	<i>Lactobacillus</i> sp. RKY2	129.0	2.9	[14]
Ячмень	<i>Lactobacillus casei</i> NRRL B-441	162.0	3.4	[15]
	<i>Lactobacillus amylophilus</i> GV6	27.3	0.3	[16]
Целлюлоза	<i>Lactobacillus coryniformis</i> ssp. <i>torquens</i> ATCC 25600	24.0	0.5	[17]
Кукуруза	<i>Rhizopus</i> sp. МК-96-1196	24.0	0.3	[18]
Отходы бумаги	<i>Lactobacillus coryniformis</i> ssp. <i>torquens</i> ATCC 25600	23.1	0.5	[19]
	<i>Rhizopus oryzae</i> NRRL 395	49.1	0.7	[20]
Древесина	<i>Lactobacillus delbrueckii</i> NRRL B-441	108.0	0.9	[21]
	<i>Enterococcus faecalis</i> RKY1	93.0	1.7	[22]
Сыворотка	<i>Lactobacillus helveticus</i> R211	66.0	1.4	[23]
	<i>Lactobacillus casei</i> NRRL B-441	46.0	4.0	[24]

ную кислоту. Перечень достаточно впечатляющий (61 наименование). Здесь же приведены типы субстратов, потребляемых микроорганизмами. Однако, как будет показано ниже, естественно, не все обозначенные микроорганизмы привлекли внимание с целью разработки биотехнологии.

Обеспечение возможности разработки биотехнологического процесса получения молочной кислоты связано с подбором сырьевых источников с относительно невысокой стоимостью последних. В табл. 1 [3] обозначены относительно дешевые сырьевые компоненты для получения молочной кислоты. В этой же таблице приведены данные по продуктивности, достигаемой при культивировании на различных видах сырья. Естественно, табл. 1 не исчерпывает весь список возможных сырьевых материалов для получения молочной кислоты.

Важным компонентом для разработки технологии процесса является формирование уравнений кинетики процесса, определяющей скорость развития популяции микроорганизмов и, как следствие, интенсивность образования молочной

кислоты. Кинетические соотношения приведены в обзоре [1] и отдельно в данной публикации не рассматриваются. Отметим только, что вид кинетических соотношений чаще всего определяет и математические выражения конкретной математической модели непрерывного процесса, так как в различных кинетических соотношениях учитываются или не учитываются условия ингибирования для конкретного штамма микроорганизмов.

Математические модели процессов непрерывного ферментирования условно можно представить тремя группами, определяемыми видами штаммов. Группа математических моделей, которая ориентирована на штаммы микроорганизмов, потребляющих только основной субстрат (чаще всего глюкозу) и не образующих побочных продуктов (или их незначительное количество); группа штаммов микроорганизмов, образующих побочный продукт в достаточно большом количестве и иногда весьма ценного; группа штаммов микроорганизмов, использующих кроме основного субстрата компоненты сырья, воспроизво-

Таблица 2. Численные значения констант

$Y_{X/S}$, г/г	α , г/г	β , ч ⁻¹	μ_{\max} , ч ⁻¹	P_{\max} , г/л	K_m , г/л	K_i , г/л
0.4	2.2	0.2	0.48	50	1.2	22

дящего основной субстрат в процессе синтеза (образующие или не образующие побочные продукты).

Отметим еще некоторые особенности при математическом моделировании непрерывной ферментации. Это, прежде всего, необходимость получения оценок входных показателей, обеспечивающих возможность реального осуществления процесса. И еще одна особенность заключается в том, что результаты моделирования дают возможность получить множество оценок входных показателей для одного и того же значения продуктивности по молочной кислоте Q_p , г/(л ч), где $Q_p = PD$; P – концентрация молочной кислоты, г/л; D – величина протока, ч⁻¹. Имеется возможность получить оценки для оптимальных условий: $\max Q_p$ и др.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОЙ ФЕРМЕНТАЦИИ

Система уравнений математической модели процесса, относящейся к первой группе для штаммов микроорганизмов, потребляющих только основной субстрат и не образующих побочных продуктов, имеет следующий вид:

$$-DX + \mu X = 0; \quad (1)$$

$$D(S_f - S) - \frac{1}{Y_{X/S}} \mu X = 0; \quad (2)$$

$$-DP + (\alpha\mu + \beta) X = 0. \quad (3)$$

Система (1)–(3) представлена в нескольких публикациях, приведенных ниже.

Вычисление показателей технологического процесса по решению (1)–(3) зависит от вида выражения для удельной скорости роста μ . Достаточно полный обзор по видам кинетических соотношений для μ приведен в публикациях [1, 2] и здесь не приводится, за исключением тех вариантов, которые используются в настоящем обзоре. Практически первое соотношение для μ получено в работе [25] и имеет вид

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S}. \quad (4)$$

Более сложное соотношение использовано в работе [26]:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S + S^2/K_i}. \quad (5)$$

Однако, так же как и (4), выражение (5) учитывает ингибирование только концентрацией субстрата S и для моделирования непрерывного процесса используется крайне редко.

Наиболее часто при моделировании используется уравнение для удельной скорости роста в виде

$$\mu = \mu_{\max} \left(1 - \frac{P}{P_{\max}}\right) \frac{S}{K_S + S + S^2/K_i}, \quad (6)$$

в котором учитывается ингибирование концентрацией субстрата S и продукта P (молочной кислоты).

В табл. 2 приведен перечень констант с числовыми значениями [27, 28], которые использованы в большинстве численных расчетов при моделировании.

СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ

В публикациях [29–31] приведено аналитическое решение системы (1)–(3), (6). В этих же публикациях сформированы блок-схемы алгоритмов для вычисления показателей стационарных состояний в различных вариантах постановок задач. В обобщенной форме эти алгоритмы приведены в табл. 3.

В алгоритмах табл. 3 кроме исходных данных использованы константы табл. 2. В публикациях [29–31] приведены численные примеры реализации алгоритмов.

Графическая интерпретация стационарных состояний приведена в работах [29, 31–35].

Отражены следующие особенности:

экстремальный характер зависимости продуктивности Q_p , г/(л ч) от S_f при заданном D и от D при заданном S_f , а также концентрации P , г/л от S_f при заданном D ;

наличие множественности стационарных состояний для одного и того же значения Q_p ;

ограниченное значение величины протока $D = D^{\text{пред}}$, ч⁻¹, определяемое величиной скорости вымывания субстрата, “не успевшего” вступить в процесс синтеза.

Это подчеркивает наличие ограниченности области значений входных показателей S_f и D , обеспечивающих реальные условия существования технологии.

Таблица 3. Алгоритмы вычисления показателей стационарного состояния для системы (1)–(3), (6)

Литературный источник	Алгоритм	Исходные данные	Результат
[29]	Алгоритм 3	S_f , г/л, D , ч ⁻¹	S , г/л, X , г/л, P , г/л – концентрации компонентов в выходном потоке; Q_p , г/(л ч) – продуктивность
	Алгоритм 4	S_{fmin} , г/л, S_{fmax} , г/л, D , ч ⁻¹	S , г/л, X , г/л, P , г/л – концентрации компонентов в выходном потоке при $\max Q_p$, г/(л ч); S^{max} , г/л – концентрация S_f , г/л, для обеспечения $\max Q_p$, г/(л ч); $\max Q_p$, г/(л ч) – продуктивность
[30]	Алгоритм 1	D , ч ⁻¹	S_f , г/л – концентрация в поступающем потоке; S , г/л, X , г/л, P , г/л – концентрации компонентов в выходном потоке; Q_p , г/(л ч) – продуктивность
	Алгоритм 2	S_f , г/л	D , ч ⁻¹ – величина протока; S , г/л, X , г/л, P , г/л – концентрации компонентов в выходном потоке; Q_p , г/(л ч) – продуктивность
[31]	Алгоритм 1	S_f , г/л, D , ч ⁻¹	S , г/л, X , г/л, P , г/л – концентрации компонентов в выходном потоке; Q_p , г/(л ч) – продуктивность
	Алгоритм 2	S_{fmin} , г/л, S_{fmax} , г/л, D , ч ⁻¹	S , г/л, X , г/л, P , г/л – концентрации компонентов в выходном потоке при $\max Q_p$, г/(л ч); S^{max} , г/л – концентрация S_f , г/л, для обеспечения $\max Q_p$, г/(л ч); $\max Q_p$, г/(л ч) – продуктивность
	Алгоритм 3	D_{min} , ч ⁻¹ , D_{max} , ч ⁻¹ , S_f , г/л	S , г/л, X , г/л, P , г/л – концентрации компонентов в выходном потоке при $\max Q_p$, г/(л ч); D , ч ⁻¹ – величина протока, обеспечивающая $\max Q_p$, г/(л ч); $\max Q_p$, г/(л ч) – продуктивность

Два показателя относятся к формированию области реального обеспечения технологии и являются очень важными для оценки возможностей технологического процесса – $D^{пред}$ и Q_p .

Вычисления $D^{пред}$ приведены в публикациях [32, 33] по формуле

$$D^{пред} = \mu_m \frac{K_i S_f}{K_i K_S + K_i S_f + S_f}, \quad (7)$$

т.е. такое значение D , при котором субстрат вымывается из ферментера, “не успев” вступить в синтез. В этом случае $X = 0$; $P = 0$; $S = S_f$.

В этих же публикациях приведено максимально возможное $D^{пред}$:

$$\max D^{пред} = \frac{\mu_m}{1 + 2 \left(\frac{K_m}{K_i} \right)^{1/2}}, \quad (8)$$

которое определяется только значениями кинетических констант. Для $\max D^{пред}$ получено значение $S_f = (K_m K_i)^{1/2}$.

Очевидно, что реальное значение D в технологии должно удовлетворять условию

$$0 < D < D^{пред}. \quad (9)$$

Второй показатель $\max Q_p$ приведен в [32] и вычисляется по формуле

$$\max Q_p = \frac{\mu_m P_m}{4 \left[1 + 2 \left(\frac{K_m}{K_i} \right)^{1/2} \right]}. \quad (10)$$

В работе [32] приведены также формулы вычисления показателей процесса: X^{opt} , S^{opt} , P^{opt} , S_f^{opt} , D^{opt} для $\max Q_p$. Общая постановка задачи оптимизации приведена в работе [36].

Область для оценки исходных показателей S_f и D формируется в виде зависимости для заданного $Q_p < \max Q_p$:

$$S_{f_{1,2}} = \frac{B(D)}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4K_m K_i}{B^2(D)}} \right] + \frac{Q_p}{Y_{X/S}(\alpha D + \beta)}; \quad (11)$$

$$B(D) = K_i \left[\frac{\mu_m (DP_m - Q_p)}{P_m D^2} - 1 \right]. \quad (12)$$

Соотношения (11)–(12) получены в [37]. В этой же публикации приведены координаты так называемых особых точек, ограничивающих область значений D и область значений S_f . Значения D_1 – минимальное значение D для обоих уравнений (11) и (12); D_2 – максимальное значение D для обоих уравнений (11) и (12):

$$D_{1,2} = \frac{\mu_m}{2 \left[1 + 2 \left(\frac{K_m}{K_i} \right)^{1/2} \right]} \left[1 \mp \sqrt{\frac{4Q_p}{P_m \mu_m} \left[1 + 2 \left(\frac{K_m}{K_i} \right)^{1/2} \right]} \right]. \quad (13)$$

Приведен расчет значений S_f : $S_f(D_1)$ и $S_f(D_2)$.

Еще две особые точки для области допустимых значений S_f^{\max} и S_f^{\min} вычислялись, используя необходимое условие по D :

$$\text{для } S_f^{\max}: \frac{dS_f}{dD} = 0; \quad \text{для } S_f^{\min}: \frac{dS_f}{dD} = 0. \quad (14)$$

Вычислены значения D для S_1^{\max} и D для S_2^{\min} . Таким образом, определили портрет допустимых значений S_f и D для любого $Q_p < \max Q_p$.

В работах [37–39] приведены соотношения, обосновывающие существование множественности стационарных состояний для рассматриваемого процесса. Более подробно этот вопрос рассмотрен в работах [33, 39]. В работе [33] приведены расчетные соотношения, по которым при заданном значении D в реальной технологии определяются два значения S_f , обеспечивающие одно и то же значение Q_p , т.е. существуют два технологических процесса. Приведены алгоритмы расчета показателей процесса в условиях множественности. Дан пример результатов численного расчета для двух стационарных состояний.

Более сложная задача решалась в [37], где в качестве исходного значения принималось S_f и вычислялись значения D , обеспечивающие одно и то же значение Q_p . В данном варианте область допустимых значений [37] разделяется на три части, для каждой из которых по заданному S_f используются свои расчетные соотношения. Однако, так же как и в [33], по каждому значению S_f получают два значения D , т.е. формируется два стационарных состояния для одного и того же значения Q_p . Приведены примеры численных расчетов для каждой из частей.

В работе [40] показано, что учет ингибирования в выражении для удельной скорости роста концентрацией биомассы и концентрацией продукта может быть выражен в более общей форме:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \left(1 - \frac{X}{X_m} \right)^f \left(1 - \frac{P}{P_m} \right)^h. \quad (15)$$

В этой же работе получены оценки для f и h при обработке шести экспериментов с различной концентрацией лактозы штамма *Lactobacillus casei*. Значения f и h по всем экспериментам были равными 0.5. И только один опыт показал $f = 0.7$ при $h = 0.5$.

В последующем эти данные использовались при моделировании в процессах с другими штаммами микроорганизмов.

В работах [41, 42] при моделировании стационарных состояний рассматривалась возможность использования в технологии сырья, воспроизводящего основной субстрат в процессе синтеза [41], и использование штаммов микроорганизмов, образующих побочный продукт в достаточно больших количествах [42].

В работе [41] рассматривался и моделировался процесс получения молочной кислоты из пшеничной муки. В качестве компонента, воспроизводящего основной субстрат, использовалась мальтоза, в процессе гидролиза которой образовывался основной субстрат (глюкоза). Приведены расчетные соотношения для показателей стационарного процесса X , P , S , M_0 по решению уравнений модели вида

$$\mu X - DX = 0; \quad (16)$$

$$\frac{Y_p}{Y_x} \mu X - DP = 0; \quad (17)$$

$$-\frac{1}{Y_x} \mu X + k_M M + D(S_0 - S) = 0; \quad (18)$$

$$-k_M M + D(M_0 - M) = 0, \quad (19)$$

где M_0 – концентрация мальтозы в поступающем потоке, г/л; S_0 – концентрация глюкозы в поступающем потоке, г/л.

Удельная скорость роста микроорганизмов μ использовалась в виде

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \left(1 - \frac{P}{P_m} \right)^h, \quad (20)$$

т.е. учитывалось ингибирование субстратом и продуктом.

Экспериментальные исследования выполнены в двух вариантах: 1) $S_0 = 125$ г/л; $M_0 = 60$ г/л; 2) $S_0 = 115$ г/л; $M_0 = 70$ г/л.

Получены оценки констант для (16)–(20), значения которых приведены в табл. 4 [41].

Таблица 4. Идентифицированные величины параметров модели

Параметр	Значение
μ_{\max} , ч ⁻¹	0.28
P_{\max} , г/л	98.6
Y_X , г(клеток)/г(глюкозы)	0.053
Y_P , г(продукта)/г(клеток)	0.82
K_M , ч ⁻¹	0.035
K_S , г/л	0.5
n	3

Приведены численные значения показателей стационарных процессов, в том числе и оптимального ($\max Q_p$).

В работе [42] приведены соотношения для расчета показателей процесса получения молочной кислоты с использованием штамма *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* ATCC 19435. Особенность процесса заключалась в том, что в отличие от стандартных условий при температуре выше 30°C образуется побочный продукт. Таким образом, удельная скорость роста использована в виде

$$r_X = \frac{\mu_m S_g X}{S_g + K_S + S_g^2/K_i} (1 - K_p P^*)^n. \quad (21)$$

Скорость образования продукта r_p :

$$r_p = \alpha r_X + \beta X. \quad (22)$$

Скорость образования побочного продукта r_{p2} :

$$r_{p2} = \alpha_a r_X + \beta_a X. \quad (23)$$

При стандартных условиях (рН 6.0 и 30°C) побочный продукт не образуется. Для этих условий $n = 2.06$; $\alpha = 13.2$; $\beta = 6.45 \times 10^{-2}$.

Зависимость параметров процесса от температуры принята в форме

$$\text{параметр} = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}. \quad (24)$$

Значения для α_a : $A_1 = 2.88$; $E_1 = 53.9$. Для β_a : $A_1 = 2.97 \times 10^{-2}$; $E_1 = 543$; A_2, E_2 не указаны.

Температурная зависимость изучалась в области температур от 30 до 37°C.

В публикации [43] разработана более сложная математическая модель для описания стационарного состояния в ферментере с использованием штамма *Lactococcus lactis* NZ133.

Сложность математической модели заключается в том, что она включает большое число констант. Уравнения модели:

$$\mu_m \left(\frac{S}{K_{SX} + S} \right) \left(1 - \frac{P - P_{iX}}{P_{mX} - P_{iX}} \right) \times \left(\frac{K_{iX}}{K_{iX} + S} \right) X - DX = 0; \quad (25)$$

$$q_{P_{\max}} \left(\frac{S}{K_{SP} + S} \right) \left(1 - \frac{P - P_{iP}}{P_{mP} - P_{iP}} \right) \times \left(\frac{K_{iP}}{K_{iP} + S} \right) X - DP = 0; \quad (26)$$

$$D(S_0 - S) - q_{S_{\max}} \left(\frac{S}{K_{SS} + S} \right) \times \left(1 - \frac{P - P_{iS}}{P_{mS} - P_{iS}} \right) \left(\frac{K_{iS}}{K_{iS} + S} \right) X = 0. \quad (27)$$

Значения констант определялись по экспериментальным данным в условиях периодического культивирования.

С использованием математической модели [43] в работе [44] разработан и численно реализован алгоритм расчета показателей процесса X, S, P и Q_p для различных значений входных показателей S_f и D .

Численная реализация алгоритма выполнена с использованием констант [43]. Важным показателем является наличие экстремальной зависимости продуктивности Q_p от D при значениях $S_f = 40$ г/л и $S_f = 60$ г/л. Экстремальная зависимость подчеркивает наличие множественности стационарных состояний для технологии с данным штаммом.

В публикациях [45–47] с использованием (25)–(27) приведены соотношения для оптимальных условий, а так же расчетные соотношения оценки множественности показателей для стационарных процессов по заданному значению потока D и значению концентрации субстрата S_f .

В работе [45] показано, что величина продуктивности определяется двумя показателями: значением концентрации субстрата S и величиной потока D , т.е. $Q_p = Q_p(S, D)$.

Условие экстремума формировалось двумя соотношениями

$$\frac{\partial Q_p}{\partial S} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial Q_p}{\partial D} = 0. \quad (28)$$

при ограничениях на входные показатели S_f и D .

Получено выражение для максимальной продуктивности:

$$\max Q_p = \mu_m \frac{P_{mX}^2}{4(P_{mX} - P_{iX})} \frac{K_{iX}}{(K_{SX}^{1/2} - K_{iX}^{1/2})^2}. \quad (29)$$

Описаны и численно реализованы три алгоритма, основной из которых решает задачу определения S_f и D , доставляющих $\max Q_p$.

В работе [46] представлена последовательность оценки показателя S_f по заданному значению D при условии $Q_p < \max Q_p$. Предварительно определяется область возможных значений D , не противоречащая уравнениям материального баланса (25)–(27). Задается значение D и вычисляется два значения S_f . Таким образом, определяются два стационарных состояния при одном D . Приведен алгоритм вычислений и численный расчет по константам [43].

Более сложный вариант оценки множества стационарных состояний по заданному S_f при $Q_p < \max Q_p$ описан в работе [47]. Значение S_f по уравнениям материального баланса может задаваться в трех различных вариантах:

вариант 1: $S_{f1} \leq S_f < \max S_f$;

вариант 2: $S_{f2} < S_f < S_{f1}$;

вариант 3: $\min S_f < S_f \leq S_{f2}$.

Расчетные соотношения вычисления D для каждого варианта различны. Поскольку значения D ограничены для условий практической реализации технологии $D_1 < D < D_2$, значения $S_{f1} = S_f$ при D_1 ; S_{f2} при D_2 ; $\max S_f$ и $\min S_f$ – предельные значения S_f для данного штамма микроорганизмов.

Приведена последовательность вычисления D при задании S_f по каждому из вариантов, для этих же вариантов рассчитаны численно по два значения D для каждого S_f , т.е. определены по два стационарных состояния. Численные расчеты выполнены по константам [43].

В работе [48] сформирована более общая математическая модель, учитывающая образование побочного продукта B (совокупность всех побочных продуктов) и использование компонентов сырья, воспроизводящего основной субстрат в процессе синтеза, M_0 .

Математическая модель имеет следующий вид:

$$-DX + \mu X = 0; \quad (30)$$

$$(\alpha\mu + \beta)X - DP = 0; \quad (31)$$

$$(\alpha_B\mu + \beta_B)X - DB = 0; \quad (32)$$

$$D(S_0 - S) - \frac{1}{Y_X} \mu X + k_M M = 0; \quad (33)$$

$$D(M_0 - M) - k_M M = 0; \quad (34)$$

$$\mu = \mu_{\max} \left(1 - \frac{X}{X_{\max}}\right)^{n_1} \left(1 - \frac{P}{P_{\max}}\right)^{n_2} \frac{S}{K_m + S + S^2/K_i}. \quad (35)$$

Математическая модель содержит элементы, учитывающие возможность ингибирования, включенные в соотношение кинетики: ингибирование биомассой (X_{\max} , n_1), продуктом (P_{\max} , n_2), субстратом (K_i).

Результаты преобразования системы (30)–(35) приведены в приложении (формулы (П.1)–(П.11)), которые необходимы для решения поставленной задачи.

В публикации [48] приведена последовательность решения задачи оптимизации при $\max Q_p$. Особенность решения заключается в возможности получения множества значений показателей процесса S_0^{opt} и M_0^{opt} для одного и того же значения $\max Q_p$. Приведены результаты численных расчетов с использованием констант по литературным источникам.

Подробный анализ обобщенной математической модели с позиций оценки стационарных состояний приведен в работе [49].

Расчетные соотношения приведены для трех вариантов постановки задачи. Наиболее интересным из них является третий – наиболее общий.

Для всех вариантов приведена формула вычисления максимального значения $D^{\text{пред}}$ (при отсутствии подпитки, т.е. $M_0 = 0$). Формируется область значений D по уравнению

$$0 < D^{\text{пред}} < \frac{\mu_m}{1 + 2 \left(\frac{K_m}{K_i}\right)^{1/2}}. \quad (36)$$

Условия варианта 3: значение S с использованием математической модели

$$S = S_0 + \frac{k_M M_0}{D + k_M} - \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{P}{(\alpha + \beta/D)}. \quad (37)$$

Приведен алгоритм решения задачи оценки X , S , P , B , M , Q_p с численными значениями по константам уравнений приведены в [49].

В работе [50] приведены расчетные соотношения оценки показателей стационарного состояния в условиях задания величины протока D , которые определяются как крайние значения D_1 и D_2 , т.е. D может быть задано по условию

$$D_1 < D < D_2. \quad (38)$$

Приведены расчетные соотношения для D_1 и D_2 .

Множественность формируется при задании D

по (37) и вычисляется по формулам для $S'_1(D)$ и

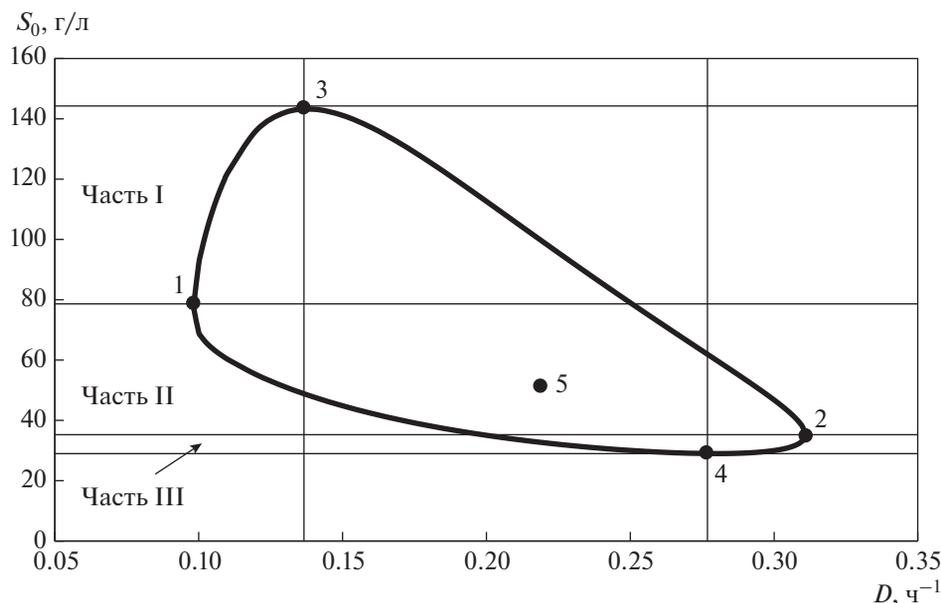


Рис. 1. Портрет S_0 от D при $Q_p = 6$ г/(л ч): 1–4 – положение особых точек; 5 – положение точки экстремума.

$S'_2(D)$ (формулы (П.2), (П.6) и (П.7) из приложения).

В публикациях [51, 52] с использованием уравнений математической модели (30)–(35) получены соотношения для формирования множества стационарных состояний, реально обеспечивающих получение молочной кислоты.

В работе [51] оценка показателей множественности производится по условию задания S_0 в допустимых пределах и определяются M_0 и D при заданном значении продуктивности при $Q_p < \max Q_p$.

Отмечена область возможного задания S_0 . Определение области производится по совместному решению уравнений (П.6) и (П.7) с использованием (П.2). В (П.6) и (П.7) $S'_1 = S_0$ и $S'_2 = S_0$ при $M_0 = 0$. Область ограничена координатами особых точек. Особые точки 1 и 2 получены по решению (П.8) с последующей оценкой S_0 для D_1 и D_2 . Еще две особые точки 3 и 4 определены как максимальное значение S_0 по (П.6) (точка 3) и минимальное значение S_0 по (П.7) (точка 4), точка 5 – точка экстремума.

При задании S_0 по каждой из особых точек стационарное состояние всегда единственное, т.е. множества не существует.

Вся область возможного задания S_0 разделена на три части. Последнее объясняется необходимостью вычислений показателей множественности по различным соотношениям для каждой части:

$$\text{часть I: } S_1(D_1) < S_0 < S_3(D_3); \quad (39)$$

$$\text{часть II: } S_2(D_2) < S_0 < S_1(D_1); \quad (40)$$

$$\text{часть III: } S_4(D_4) < S_0 < S_2(D_2), \quad (41)$$

где $S_3 = S'_1(D_3)$; $S_2 = S'_1(D_2)$; $S_1 = S'_1(D_1)$; $S_4 = S'_2(D_4)$.

Показано, что $S'_1 > S'_2$. Отдельно для каждой из частей рассмотрено формирование множеств стационарных состояний для принятого Q_p .

Получена и приведена таблица формул для вычислений M_0 и D по заданному S_0 для каждой части. Даны результаты численных расчетов по каждой из частей, т.е. определены значения координат особых точек с использованием констант, приведенных в публикации для принятого значения Q_p , сформированы показатели множеств Мн1*, Мн2* и Мн3* по каждой части соответственно.

На рис. 1 показан портрет зависимости S_0 от D для $Q_p = 6.0$ г/(л ч) с обозначением частей расчета.

В работе [52] приведены показатели оценки множественности по заданной концентрации компонента, воспроизводящего основной субстрат в процессе синтеза, M_0 . Так же как и в [51], определяется область задания M_0 в доступных пределах и соответствующих значений S_0 и D при заданном значении $Q_p < \max Q_p$.

Определена область возможных заданий M_0 по совместному решению (П.6) и (П.7) с использованием (П.2). Здесь в (П.6) и (П.7) значение S' по (П.4) при $S_0 = 0$.

Таким образом, получаем два уравнения:

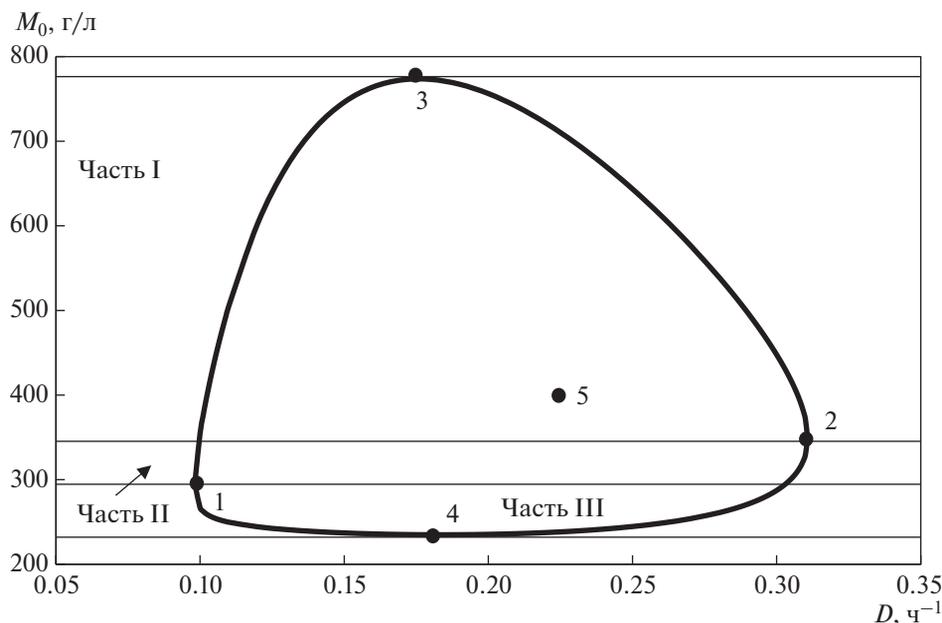


Рис. 2. Портрет M_0 от D при $Q_p = 6$ г/(л ч): 1–4 – положение особых точек; 5 – положение точки экстремума.

используя (П.6):

$$M_0 = \left[\frac{D + k_M}{k_M} \right] \left[\frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_p}{\alpha D + \beta} + \frac{K_i}{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] + \sqrt{\left(\frac{K_i}{2} \right)^2 \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i} \right]; \tag{42}$$

используя (П.7):

$$M_0 = \left[\frac{D + k_M}{k_M} \right] \left[\frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_p}{\alpha D + \beta} + \frac{K_i}{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] - \sqrt{\left(\frac{K_i}{2} \right)^2 \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i} \right]. \tag{43}$$

Область ограничена координатами особых точек. Особые точки 1 и 2 вычисляются по решению (П.8), откуда получаем D_1 и D_2 . Для D_1 и D_2 вычисляются значения M_0 :

$$\text{для } D_1 : M_0(D_1) = \frac{D_1 + k_M}{k_M} \left[\frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_p}{\alpha D_1 + \beta} + (K_m K_i)^{1/2} \right]; \tag{44}$$

$$\text{для } D_2 : M_0(D_2) = \frac{D_2 + k_M}{k_M} \left[\frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_p}{\alpha D_2 + \beta} + (K_m K_i)^{1/2} \right]. \tag{45}$$

Еще две особые точки 3 и 4 вычисляются как максимальное значение M_0 по (42) (точка 3) и минимальное по (43) (точка 4). Значение M_0 для точки 3 вычисляется по (42) при $D = D_3$; значение M_0 для точки 4 – по (43) при $D = D_4$.

В результате область выделенных значений для M_0 разделена на три части:

$$\text{часть I: } M_0(D_2) < M_0 < M_0(D_3); \tag{46}$$

$$\text{часть II: } M_0(D_1) < M_0 < M_0(D_2); \tag{47}$$

$$\text{часть III: } M_0(D_4) < M_0 < M_0(D_1), \tag{48}$$

где $M_0(D_2) > M_0(D)$.

Раздельно для каждой из частей рассмотрено формирование множеств стационарных состояний для принятого Q_p .

Получена и приведена таблица формул для вычисления S_0 и D по заданному M_0 по каждой части. Приведены результаты численных расчетов по каждой из частей, сформированы показатели множеств $Mn1^{**}$, $Mn2^{**}$, $Mn3^{**}$. На рис. 2 показан портрет зависимости M_0 от D с обозначением особых точек и обозначением частей I, II и III.

Портрет построен для $Q_p = 6.0$ г/(л ч) по константам таблицы [52]; точка 5 – точка экстремума.

Завершая эту часть обзора, приведем еще одну публикацию [53], которая выпадает из общей схемы обзора, так как в ней описан специальный прибор (аппарат) для получения молочной кислоты. Сам аппарат представляет собой трубку диаметром 10 мм и длиной 400 мм с биопленкой. Описано моделирование (экспериментальное) непрерывного процесса и приведены результаты опытов. Количественных оценок (уравнений материальных балансов) в публикации нет, однако, судя по заключению, аппарат имеет перспективу использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение приведем две публикации [54, 55], в которых отсутствуют расчеты показателей стационарных состояний получения молочной кислоты и, более того, сами являются обзорными публикациями. Публикация [54] содержит 63 литературных ссылок, [55] – 35 литературных ссылок.

Публикация [54] представляет собой обзор текущих разработок непрерывной ферментации молочной кислоты и обстоятельное изучение утилизации недорогих сырьевых материалов. Приведен перечень микроорганизмов с основными показателями их культивирования в непрерывной ферментации, в том числе с клеточным рециклом. Описаны возможности использования альтернативных субстратов и даны общие экономические оценки процессов непрерывной ферментации. Отметим, что большинство публикаций в обзоре относятся к 2016 году и ранее.

Интерес к публикации [55] связан с тем, что этот обзор фактически в какой-то степени расширяет обзор публикации [3] по разделу пищевая промышленность. В частности, отмечена роль ферментации в обеспечении пищей, т.е. подчеркивается, какие свойства пищи улучшают молочнокислые бактерии (LAB): аромат, сохранение свойств, предотвращение отравления, антибиотические свойства.

Приведен перечень LAB для пищевой отрасли – приготовление творога, йогуртов, хлебной продукции и т.п. Следует отметить, что количественных показателей в публикации не приводится и, таким образом, имеем чисто литературный обзор с обоснованием заключений по ссылкам на публикации.

ПРИЛОЖЕНИЕ

$$\frac{D}{\mu_{\max}} = A(D) \frac{K_i S}{K_m K_i + K_i S + S^2}, \quad (\text{П.1})$$

$$A(D) = \left(1 - \frac{Q_p}{X_{\max}(\alpha D + \beta)}\right)^{n_1} \times \quad (\text{П.2})$$

$$\times \left(1 - \frac{Q_p}{P_{\max}(\alpha D + \beta)}\right)^{n_2},$$

$$S = S' - \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_p}{(\alpha D + \beta)}, \quad (\text{П.3})$$

$$S' = S_0 + \frac{k_M M_0}{D + k_M}, \quad (\text{П.4})$$

$$S = \frac{K_i}{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] \pm \sqrt{\left(\frac{K_i}{2}\right)^2 \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i}, \quad (\text{П.5})$$

$$S'_1 = \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_p}{(\alpha D + \beta)} + \frac{K_i}{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] + \sqrt{\left(\frac{K_i}{2}\right)^2 \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i}, \quad (\text{П.6})$$

$$S'_2 = \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_p}{(\alpha D + \beta)} + \frac{K_i}{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] - \sqrt{\left(\frac{K_i}{2}\right)^2 \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i}. \quad (\text{П.7})$$

Уравнения для вычисления $\max Q_p$ (максимального значения Q_p) и соответствующего ему значения протока D^{opt} :

$$\left(\frac{K_i}{2}\right)^2 \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i = 0, \quad (\text{П.8})$$

$$S'_{\text{opt}} = \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{\max Q_p}{(\alpha D^{\text{opt}} + \beta)} + (K_m K_i)^{1/2}, \quad (\text{П.9})$$

$$S'_{\text{opt}} = S_0^{\text{opt}} + \frac{k_M M_0^{\text{opt}}}{D^{\text{opt}} + k_M}, \quad (\text{П.10})$$

$$\begin{cases} P = \frac{Q_p}{D}; X = \frac{P}{\alpha + \beta/D}; \\ B = (\alpha_B + \beta_B/D) \frac{P}{\alpha + \beta/D} \\ S = S_0 + \frac{k_M M_0}{D + k_M} - \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{P}{\alpha + \beta/D}; M = \frac{D M_0}{D + k_M}. \end{cases} \quad (\text{П.11})$$

ОБОЗНАЧЕНИЯ

B	концентрация суммарного количества побочных продуктов, г/л
D	величина протока, ч ⁻¹

K_i	константа ингибирования, г/л
K_m	константа насыщения субстрата, г/л
k_M	константа, определяющая количество воспроизведенного субстрата, ч ⁻¹
M	концентрация сырья, дополнительно воспроизводящего субстрат, г/л
P	концентрация продукта, г/л
Q_p	продуктивность, г/(л ч)
S	концентрация субстрата, г/л
X	концентрация биомассы, г/л
$Y_{X/S}$	стехиометрический коэффициент, г/г
$\alpha, \alpha_B, \beta, \beta_B$	константы
μ	удельная скорость роста микроорганизмов, ч ⁻¹

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
max	максимальное значение
opt	оптимальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gordeev L.S., Koznov A.V., Skichko A.S., Gordeeva Y.L.* Unstructured mathematical models of lactic acid biosynthesis kinetics: a review // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 2. P. 175. [Гордеев Л.С., Кознов А.В., Скичко А.С., Гордеева Ю.Л. Неструктурированные математические модели кинетики биосинтеза молочной кислоты. Обзор // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 2. С. 8.]
2. *Gordeeva Yu.L., Rudakovskaya E.G., Gordeeva E.L., Borodkin A.G.* Mathematical modeling of biotechnological process of lactic acid production by batch fermentation: A review // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 3. P. 282. [Гордеева Ю.Л., Рудаковская Е.Г., Гордеева Е.Л., Бородкин А.Г. Математическое моделирование биотехнологического процесса периодической ферментации получения молочной кислоты. Обзор // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 3. С. 270.]
3. *Wee Y.J., Kim J.N., Ryu H.W.* Biotechnological production of lactic acid and its recent applications // *Food Technol. Biotechnol.* 2006. V. 44. № 2. P. 163.
4. *Datta R., Henry M.* Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006. V. 81. P. 1119.
5. *Abdel-Rahman M.A., Tashiro Y., Sonomoto K.* Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes // *Biotechnol. Adv.* 2013. V. 31. № 6. P. 877.
6. *Hofvendahl K., Hahn-Hägerdal B.* Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources // *Enzyme Microb. Technol.* 2000. V. 26. № 2–4. P. 87.
7. *Kotzamanidis Ch., Roukas T., Skaracis G.* Optimization of lactic acid production from beet molasses by *Lactobacillus delbrueckii* NCIMB 8130 // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2002. V. 18. № 5. P. 441.
8. *Wee Y.J., Kim J.N., Yun J.S., Ryu H.W.* Utilization of sugar molasses for economical L(+)-lactic acid production by batch fermentation of *Enterococcus faecalis* // *Enzyme Microb. Technol.* 2004. V. 35. № 6–7. P. 568.
9. *Richter K., Berthold C.* Biotechnological conversion of sugar and starchy crops into lactic acid // *J. Agric. Eng. Res.* 1998. V. 71. № 2. P. 181.
10. *Richter K., Träger A.* L(+)-lactic acid from sweet sorghum by submerged and solid-state fermentations // *Acta Biotechnol.* 1994. V. 14. P. 367.
11. *Hofvendahl K., Hahn-Hägerdal B.* L-lactic acid production from whole wheat flour hydrolysate using strains of *Lactobacilli* and *Lactococci* // *Enzyme Microb. Technol.* 1997. V. 20. № 4. P. 301.
12. *Oh H., Wee Y.J., Yun J.S., Han S.H., Jung S., Ryu H.W.* Lactic acid production from agricultural resources as cheap raw materials // *Bioresour. Technol.* 2005. V. 96. № 13. P. 1492.
13. *Xiaodong W., Xuan G., Rakshit S.K.* Direct fermentative production of lactic acid on cassava and other starch substrates // *Biotechnol. Lett.* 1997. V. 19. № 9. P. 841.
14. *Yun J.S., Wee Y.J., Kim J.N., Ryu H.W.* Fermentative production of DL-lactic acid from amylase-treated rice and wheat brans hydrolysate by a novel lactic acid bacterium, *Lactobacillus* sp. // *Biotechnol. Lett.* 2004. V. 26. № 20. P. 1613.
15. *Linko Y.Y., Javanainen P.* Simultaneous liquefaction, saccharification, and lactic acid fermentation on barley starch // *Enzyme Microb. Technol.* 1996. V. 19. № 2. P. 118.
16. *Vishnu C., Seenayya G., Reddy G.* Direct fermentation of various pure and crude starchy substrates to L(+)-lactic acid using *Lactobacillus amylophilus* GV6 // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2002. V. 18. № 5. P. 429.
17. *Yáñez R., Moldes A.B., Alonso J.L., Parajó J.C.* Production of D(–)-lactic acid from cellulose by simultaneous saccharification and fermentation using *Lactobacillus coryniformis* subsp. *torquens* // *Biotechnol. Lett.* 2003. V. 25. № 14. P. 1161.
18. *Miura S., Arimura T., Itoda N., Dwiarti L., Feng J.B., Bin C.H., Okabe M.* Production of L-lactic acid from corncob // *J. Biosci. Bioeng.* 2004. V. 97. № 3. P. 153.
19. *Yáñez R., Alonso J.L., Parajó J.C.* D-lactic acid production from waste cardboard // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2005. V. 80. № 1. P. 76.
20. *Park E.Y., Anh P.N., Okuda N.* Bioconversion of waste office paper to L(+)-lactic acid by the filamentous fungus *Rhizopus oryzae* // *Bioresour. Technol.* 2004. V. 93. № 1. P. 77.
21. *Moldes A.B., Alonso J.L., Parajó J.C.* Strategies to improve the bioconversion of processed wood into lactic acid by simultaneous saccharification and fermentation // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001. V. 76. № 3. P. 279.
22. *Wee Y.J., Yun J.S., Park D.H., Ryu H.W.* Biotechnological production of L(+)-lactic acid from wood hydrolysate by batch fermentation of *Enterococcus faecalis* // *Biotechnol. Lett.* 2004. V. 26. № 1. P. 71.

23. *Schepers A.W., Thibault J., Lacroix C.* Lactobacillus helveticus growth and lactic acid production during pH-controlled batch cultures in whey permeate/yeast extract medium. Part II: kinetic modeling and model validation // *Enzyme Microb. Technol.* 2002. V. 30. № 2. P. 187.
24. *Büyükkileci A.O., Harsa S.* Batch production of L(+)-lactic acid from whey by *Lactobacillus casei* (NRRL B-441) // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004. V. 79. № 9. P. 1036.
25. *Monod J.* Recherches sur la croissance des cultures bactériennes. Paris: Hermann & Cie, 1942.
26. *Agrawal P., Koshy G., Ramseier M.* An algorithm for operating a fed-batch fermentor at optimum specific-growth rate // *Biotechnol. Bioeng.* 1989. V. 33. № 1. P. 115.
27. *Henson M.A., Seborg D.E.* Nonlinear control strategies for continuous fermenters // *Chem. Eng. Sci.* 1992. V. 47. № 4. P. 821.
28. *Kumar P., Subrahmanya J.V.K., Chidambaram M.* Periodic operation of a bioreactor with input multiplicities // *Can. J. Chem. Eng.* 1993. V. 71. P. 766.
29. *Гордеева Ю.Л., Ивашкин Ю.А., Гордеев Л.С., Глебов М.Б.* Моделирование процессов микробиологического синтеза с нелинейной кинетикой роста микроорганизмов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
30. *Гордеева Ю.Л., Комиссаров Ю.А., Бородин А.Г.* Алгоритмы расчета показателей процесса микробиологического синтеза с нелинейной кинетикой роста микроорганизмов // *Вестн. Астрах. гос. тех. ун-ва. Сер.: Упр., вычисл. тех. инф.* 2014. № 2. С. 128.
31. *Гордеева Ю.Л.* Алгоритмы оценки показателей процесса биосинтеза // *Програм. прод. сист.* 2012. № 2. С. 94.
32. *Gordeeva Y.L., Gordeev L.S.* Optimization of continuous microbiological synthesis processes with nonlinear microbial growth kinetics // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. V. 49. № 6. P. 829. [*Гордеева Ю.Л., Гордеев Л.С.* Оптимизация непрерывных процессов с нелинейной кинетикой роста микроорганизмов // *Теор. осн. хим. технол.* 2015. Т. 49. № 6. С. 651.]
33. *Гордеева Ю.Л., Меньшутина Н.В., Гордеева Е.Л., Комиссаров Ю.А.* Алгоритмы обеспечения реальных условий множественности в процессах микробиологического синтеза при заданной величине протока // *Вестн. Астрах. гос. тех. ун-ва. Сер.: Упр., вычисл. тех. инф.* 2016. № 2. С. 60.
34. *Гордеева Ю.Л., Щербинин М.Ю., Гордеев Л.С.* Стационарные состояния биотехнологических процессов с нелинейной кинетикой роста микроорганизмов. Множественность при заданной величине протока // *Энцикл. инж.-хим.* 2012. № 8. С. 23.
35. *Gordeeva E.L., Glebov M.B., Borodkin A.G., Gordeeva Y.L.* Evaluating the real conditions that provide multiplicity in processes of microbial synthesis at a given substrate concentration // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 4. P. 476. [*Гордеева Е.Л., Глебов М.Б., Бородин А.Г., Гордеева Ю.Л.* Оценка реальных условий обеспечения множественности в процессах микробиологического синтеза при заданной концентрации субстрата // *Теор. осн. хим. технол.* 2016. Т. 50. № 4. С. 480.]
36. *Saha P., Patwardhan S.C., Ramachandra Rao V.S.* Maximizing productivity of a continuous fermenter using nonlinear adaptive optimizing control // *Bioprocess Eng.* 1999. V. 20. P. 15.
37. *Гордеева Ю.Л., Щербинин М.Ю., Гордеев Л.С., Комиссаров Ю.А.* Стационарные состояния биотехнологических процессов с нелинейной кинетикой роста микроорганизмов. Множественность при заданной величине концентрации субстрата в поступающем потоке // *Вестн. Астрах. гос. тех. ун-ва. Сер.: Упр., вычисл. тех. инф.* 2013. № 1. С. 21.
38. *Гордеева Ю.Л., Понкратова С.А., Гордеев Л.С.* Информационные системы в биотехнологии. Множественность стационарных состояний // *Вестн. Казан. технол. ун-ва.* 2011. Т. 14. № 18. С. 137.
39. *Гордеева Ю.Л., Гордеев Л.С.* Алгоритмы оценки множественности стационарных состояний биотехнологического процесса получения молочной кислоты // *Вестн. Астрах. гос. тех. ун-ва. Сер.: Упр., вычисл. тех. инф.* 2014. № 1. С. 7.
40. *Altioek D., Tocatli F., Harsa S.* Kinetic modelling of lactic acid production from whey by *L. casei* (NRRL B-441) // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006. V. 81. P. 1190.
41. *Gonzalez K., Tebbani S., Lopes F., Thorigne A., Givry S., Dumur D., Pareau D.* Modeling the continuous lactic acid production process from wheat flour // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2016. V. 100. № 1. P. 147.
42. *Åkerberg C., Hofvendahl K., Zacchi G., Hahn-Hägerdal B.* Modelling the influence of pH, temperature, glucose and lactic acid concentrations on the kinetics of lactic acid production by *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* ATCC 19435 in whole-wheat flour // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1998. V. 49. № 6. P. 682.
43. *Boonmee M., Leksawasdi N., Bridge W., Rogers P.L.* Batch and continuous culture of *Lactococcus lactis* NZ133: experimental data and model development // *Biochem. Eng. J.* 2003. № 14. P. 127.
44. *Gordeeva Yu.L., Ivashkin Yu.A., Gordeev L.S.* Modeling Continuous Biotechnological Process of Lactic-Acid Production // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. V. 46. № 3. P. 279. [*Гордеева Ю.Л., Ивашкин Ю.А., Гордеев Л.С.* Моделирование непрерывного процесса получения молочной кислоты // *Теор. осн. хим. технол.* 2012. Т. 46. № 3. С. 324.]
45. *Гордеева Ю.Л., Ивашкин Ю.А., Гордеев Л.С.* Алгоритмы оптимизации непрерывного процесса биосинтеза молочной кислоты // *Програм. прод. сист.* 2012. № 3(99). С. 244.
46. *Gordeeva Yu.L., Ivashkin Yu.A., Gordeev L.S.* Steady states of a biotechnological process for producing lactic acid at a given dilution rate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. № 2. P. 149. [*Гордеева Ю.Л., Ивашкин Ю.А., Гордеев Л.С.* Стационарные состояния биотехнологического процесса получения молочной кислоты при заданной величине протока // *Теор. осн. хим. технол.* 2013. Т. 47. № 2. С. 196.]
47. *Gordeeva Yu.L., Gordeev L.S.* Steady States of a Biotechnological Process for Producing Lactic Acid at a Given Substrate Concentration in the Inlet Stream // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 3. P. 262. [*Гордеева Ю.Л., Гордеев Л.С.* Стационарные состояния биотехнологического процесса получения молочной кислоты при заданной концентрации

- субстрата в поступающем потоке // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 3. С. 282.]
48. *Gordeeva Y.L., Borodkin A.G., Gordeev L.S.* Optimal process parameters of the synthesis of lactic acid by continuous fermentation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 3. P. 386. [*Гордеева Ю.Л., Бородкин А.Г., Гордеев Л.С.* Оптимальные технологические показатели процесса получения молочной кислоты непрерывной ферментацией // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 3. С. 334.]
49. *Gordeeva Y.L., Borodkin A.G., Gordeeva E.L., Rudakovskaya E.G.* Mathematical modeling of continuous fermentation in lactic acid production // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 4. P. 501. [*Гордеева Ю.Л., Бородкин А.Г., Гордеева Е.Л., Рудаковская Е.Г.* Математическое моделирование процесса непрерывной ферментации при получении молочной кислоты // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 4. С. 402.]
50. *Gordeeva Y.L., Borodkin A.G., Gordeeva E.L.* Steady states of a continuous fermentation process for lactic acid production: the multiplicity for a given dilution rate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 3. P. 482. [*Гордеева Ю.Л., Бородкин А.Г., Гордеева Е.Л.* Стационарные состояния непрерывного процесса ферментативного получения молочной кислоты. Множественность по заданной величине протока // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 362.]
51. *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. P. 569. [*Гордеева Е.Л., Равичев Л.В., Гордеева Ю.Л.* Стационарные состояния ферментативного процесса получения молочной кислоты по заданной концентрации основного субстрата // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 4. С. 440.]
52. *Gordeeva Yu.L., Ravichev L.V., Gordeeva E.L.* Estimating the multiplicity of the steady states of a fermentation process for lactic acid production at a given concentration of the component producing the main substrate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 6. P. 1256. [*Гордеева Ю.Л., Равичев Л.В., Гордеева Е.Л.* Оценка множественности стационарных состояний ферментативного процесса получения молочной кислоты по заданной концентрации компонента, воспроизводящего основной субстрат // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 6. С. 747.]
53. *Cuny L., Pfaff D., Luther J., Ranzinger F., Ödman P., Gescher J., Guthausen G., Horn H., Hille-Reichel A.* Evaluation of Productive Biofilms for Continuous Lactic Acid Production // *Biotechnol. Bioeng.* 2019. V. 116. № 14. P. 2687.
54. *López-Gómez J.P., Alexandri M., Schneider R., Venus J.* A review on the current developments in continuous lactic acid fermentations and case studies utilising inexpensive raw materials // *Process Biochem.* 2019. V. 79. P. 1.
55. *Admassie M.* A Review on Food Fermentation and the Biotechnology of Lactic Acid Bacteria // *World J. Food Sci. Technol.* 2018. V. 2. № 1. P. 19.

УДК 546.3:66.087.97

МЕМБРАННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ Ag(I), Co(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА С ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. Т. Ж. Садырбаева*

Институт неорганической химии Рижского технического университета, Рига, Латвия

**e-mail: sadyrbaeva@hotmail.com*

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 08.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Представлены новые методы извлечения ионов кобальта и цинка из серноокислых растворов, ионов серебра и свинца из азотноокислых растворов, а также ионов меди из солянокислых растворов жидкими мембранами на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в условиях гальваностатического электродиализа с катодным электроосаждением металлов. Достигнуто практически полное (93–100%) извлечение из водных растворов с исходной концентрацией солей металлов 0.01 М в течение 0.5–5.0 ч электродиализа. Показано, что критерием полноты извлечения ионов металлов в жидкую мембрану является резкий подъем напряжения в гальваностатическом режиме процесса. Изучено влияние состава катодного раствора, концентрации металла и кислоты в исходном растворе, состава органической жидкой мембраны, а также плотности тока электродиализа на скорость извлечения и электроосаждения ионов металлов. Определены оптимальные условия процессов. Мелкокристаллические, хорошо сцепленные с электродом катодные осадки кобальта, серебра и свинца получены при электроосаждении из разбавленных растворов хлорной кислоты; качественные медные покрытия получены из растворов серной кислоты, а цинковые покрытия – из солянокислых растворов.

Ключевые слова: кобальт, медь, свинец, серебро, цинк, жидкая мембрана, электродиализ, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота

DOI: 10.31857/S0040357121060105

ВВЕДЕНИЕ

Серебро обладает самой высокой электропроводностью, теплопроводностью и коррозионной стойкостью. Поэтому оно широко применяется для контактов электротехнических изделий, производства аккумуляторных батарей, как покрытие для зеркал, в качестве ювелирного материала, при производстве мединструментов и как катализатор. Галогениды серебра и нитрат серебра обладают высокой светочувствительностью и применяются в фотографии, йодистое серебро применяется для управления климатом [1].

Кобальт используется для изготовления сверхтвердых, жаропрочных, инструментальных и износостойких сплавов, постоянных магнитов, аккумуляторных батарей и для получения гальванических покрытий. Сплавы кобальта применяются в машиностроении, в авиационной технике, ракетостроении, электротехнической и атомной промышленности. Соединения кобальта используются в лакокрасочной, стекольной и керамиче-

ской отраслях промышленности в качестве синих красителей [2].

Медь, так же как и серебро, обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью и применяется для изготовления кабелей, проводов, радиаторов отопления, водопроводных труб, для покрытия крыш, а также в органическом синтезе в качестве катализатора. Сплавы меди (латуни, бронзы, медно-никелевые сплавы) широко используются в машиностроительной и энергетической промышленности. Соединения меди применяются в гальванотехнике, в сельском хозяйстве как антисептики и фунгициды, в качестве катализаторов, в пиротехнике и в производстве красок [3].

Благодаря повышенной устойчивости к влиянию кислот и влаги, свинец используется для изготовления пластин аккумуляторных, оболочек электрических кабелей и кислотоупорной аппаратуры. Поскольку свинец хорошо поглощает γ -излучение, он применяется для радиационной защиты в рентгеновских установках и в ядерных реакторах. Спла-

вы свинца применяют в производстве подшипников, электрических предохранителей, типографских шрифтов и в качестве припоев. Соединения свинца используются для изготовления пигментов, стекол, фарфора, а также взрывчатых веществ [4].

Цинк широко используется в промышленности для защиты стали от коррозии, а также в химических источниках тока и в полиграфии. Сплавы цинка с алюминием и магнием применяются в машиностроении для точного литья. Соединения цинка находят применение в медицине в качестве антисептических средств, как белые пигменты в красках, как люминофоры и полупроводники [5].

Таким образом, ионы серебра, кобальта, меди, свинца и цинка содержатся в сточных водах многих предприятий тяжелой и легкой промышленности. Свинец, а также и все его соединения токсичны для человека, животных и растений, они вызывают изменения в нервной и сердечнососудистой системах, крови и почках. Несмотря на то, что кобальт, медь и цинк являются необходимыми для человека микроэлементами и входят в состав различных ферментов и витамина В₁₂, все соли этих металлов токсичны, и сточные воды должны быть очищены от них [6]. Предельно допустимые концентрации ионов свинца, серебра, кобальта, меди и цинка в питьевой воде по современным нормам составляют 0.03, 0.05, 0.1, 1.0 и 5.0 мг/л соответственно.

Для извлечения тяжелых металлов из водных растворов в настоящее время применяют различные методы: осаждение, сорбцию, ионный обмен, экстракцию, обратный осмос, электродиализ [7]. Каждый из этих методов имеет определенные недостатки и ограничения, такие как высокий расход реагентов, затрудненная десорбция, большие количества органических реагентов и растворителей, недостаточная селективность, высокая стоимость сорбентов, ионообменных материалов и обратноосмотических мембран.

В течение последних 30 лет развивается перспективный метод извлечения ионов металлов из разбавленных растворов – экстракция жидкими мембранами [8–10]. Жидкая мембрана – это слой органического растворителя, содержащего селективный переносчик, разделяющий два водных раствора. Экстракция жидкими мембранами успешно применяется для извлечения, разделения и концентрирования токсичных и редких элементов. Мембранная экстракция позволяет одновременно осуществить экстракцию и реэкстракцию ионов металла за одну стадию процесса, характеризуется высокой скоростью переноса и требует минимального количества органических реагентов и растворителей. Существует несколько типов жидких мембран: объемные, импрегнированные, эмульсионные,

мембраны с полыми волокнами, а также гибридные системы.

В гидрометаллургических процессах для извлечения катионов различных тяжелых металлов из слабых и нейтральных растворов широко используется ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [11]. Преимуществами этого экстрагента являются быстрая кинетика экстракции, низкая растворимость в водной фазе и доступность в промышленном масштабе. Д2ЭГФК применялась многими исследователями в качестве катионообменного переносчика ионов серебра [12, 13] и свинца [14, 15] в системах с импрегнированными и эмульсионными жидкими мембранами, кобальта [16, 17] с помощью импрегнированных и полволоконных жидких мембран, меди [18, 19] в системах с объемными и импрегнированными жидкими мембранами и цинка [20–22] с помощью эмульсионных и объемных жидких мембран. Движущей силой переноса в этих процессах является градиент pH между водными растворами, поэтому используются сильноокислые принимающие растворы.

Метод электродиализа с жидкими мембранами, объединяющий мембранную экстракцию с электродиализом, был предложен Б.А. Пуриным [23]. При наложении постоянного электрического поля значительно возрастает скорость переноса ионов металлов через жидкую мембрану и облегчается реэкстракция из органической фазы. В условиях электродиализа движущей силой переноса ионов металла является градиент электрического поля. В отличие от традиционной мембранной экстракции при электродиализе не требуется высокая кислотность принимающего раствора, так как транспорт катионов металла сонаправлен с переносом ионов водорода.

Ранее нами были изучены электродиализные процессы извлечения ионов меди(II) и марганца(II) жидкими мембранами на основе Д2ЭГФК из индивидуальных сернокислых растворов [24, 25]. В этих работах использовали 5-камерную ячейку с двумя отделенными электродными растворами. В случае переноса ионов металла в катодный раствор, мембранная экстракция может быть объединена с катодным электроосаждением металла. Целью данной работы является изучение процессов извлечения ионов серебра(I), кобальта(II), меди(II), свинца(II), цинка(II) из водных растворов жидкими мембранами, содержащими Д2ЭГФК, в условиях гальваностатического электродиализа с электроосаждением металлов в катодном растворе.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

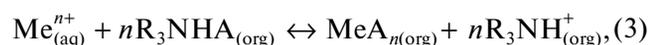
Из литературных данных следует, что Д2ЭГФК в малополярных растворителях суще-

ствует в форме димеров, в то время как в спиртах образуются мономеры, а в хлороформе и ацетоне существуют промежуточные комплексы [26]. В данной работе применяли растворы Д2ЭГФК в 1,2-дихлорэтане, диэлектрическая проницаемость которого достаточно высока ($\epsilon > 10$). Можно предположить, что в условиях экспериментов в органических растворах мономеры и димеры Д2ЭГФК присутствуют в сравнимых количествах. Если в органической фазе содержится примесь три-*n*-октиламина, Д2ЭГФК взаимодействует с амином, и в результате реакции переноса протона образуется ионная пара $R_3NH^+A^-$, которая является бинарным экстрагентом [27]:



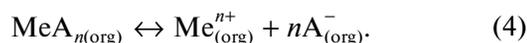
где R_3N – три-*n*-октиламин, HA – Д2ЭГФК.

Без учета частичной димеризации экстрагента Д2ЭГФК извлечение ионов металлов можно представить следующими уравнениями катионообменной экстракции:



где aq – водная фаза, org – органическая фаза.

В полярном растворителе экстрагируемый комплекс может диссоциировать:



Катионы металла за счет диффузии и электромиграции транспортируются из объема отдающего раствора к границе раздела фаз с органической жидкой мембраной и взаимодействуют с экстрагентом. Экстрагируемый комплекс MeA_n диффундирует через слой жидкой мембраны, разрушается на границе раздела фаз по реакциям, обратным реакциям экстракции (2), (3) и затем катионы металла транспортируются в объем катодного раствора и далее к поверхности катода, где восстанавливаются до металла. Экстрагируемый комплекс MeA_n может частично диссоциировать в 1,2-дихлорэтане. Катионы Me^{n+} , которые появляются в органической фазе в результате частичной диссоциации экстрагируемого комплекса, переносятся через жидкую мембрану за счет электромиграции. Молекулы переносчика (R_3NHA , HA) диффундируют обратно к границе раздела фаз с отдающим раствором по градиенту их концентрации. Ионы водорода транспортируются через жидкую мембрану в катодный раствор в том же направлении, что и катионы металла, взаимодействуя с переносчиком по межфазной реакции катионного обмена:



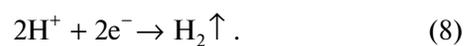
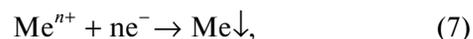
В процессах традиционной мембранной экстракции Д2ЭГФК потоки ионов металла и катионов водорода направлены противоположно, и необходимы высокая кислотность принимающего раствора и корректировка pH отдающего раствора [8]. Преимуществом электродиализа является возможность извлечения металла в слабокислые и нейтральные водные растворы.

Если в принимающем катодном растворе содержится кислота HX , ее анионы взаимодействуют с экстрагентом на границе с жидкой мембраной:



Образовавшаяся соль амина R_3NHX переносится через слой органической фазы в обратном направлении по отношению к катионам металла и водорода, и затем анионы X^- реэкстрагируются из жидкой мембраны в отдающий раствор.

Окислительно-восстановительные реакции на платиновых электродах сопряжены с переносом ионов через жидкую мембрану и твердые ионообменные мембраны. На катоде в растворах хлорной, серной или соляной кислоты, использовавшихся в экспериментах, происходит выделение водорода и электроосаждение металлов:



На инертном аноде в серно-кислом или азотно-кислом растворе выделяется кислород в результате окисления молекул воды:



Процесс электродиализного извлечения металлов в системе с жидкой мембраной схематически изображен на рис. 1.

Скорость экстракции ионов металлов из отдающего раствора в жидкую мембрану характеризуется степенью извлечения E :

$$E = (1 - C_f/C_0) \times 100\%, \quad (10)$$

где C_0 и C_f – начальная и текущая концентрации металлов в отдающем растворе (M).

Степень электроосаждения металлов рассчитывается в соответствии с выражением

$$D = (m \times 100\%) / (MC_0V_f), \quad (11)$$

где m – масса катодного осадка (г), M – молярная масса металла (г/моль), V_f – объем отдающего раствора (л).

Степень реэкстракции из жидкой мембраны R вычисляется с учетом концентрации металла в катодном растворе и количества осажденного на катоде металла:

$$R = ((C_cV_c)/(C_0V_f) \times 100\%) + D, \quad (12)$$

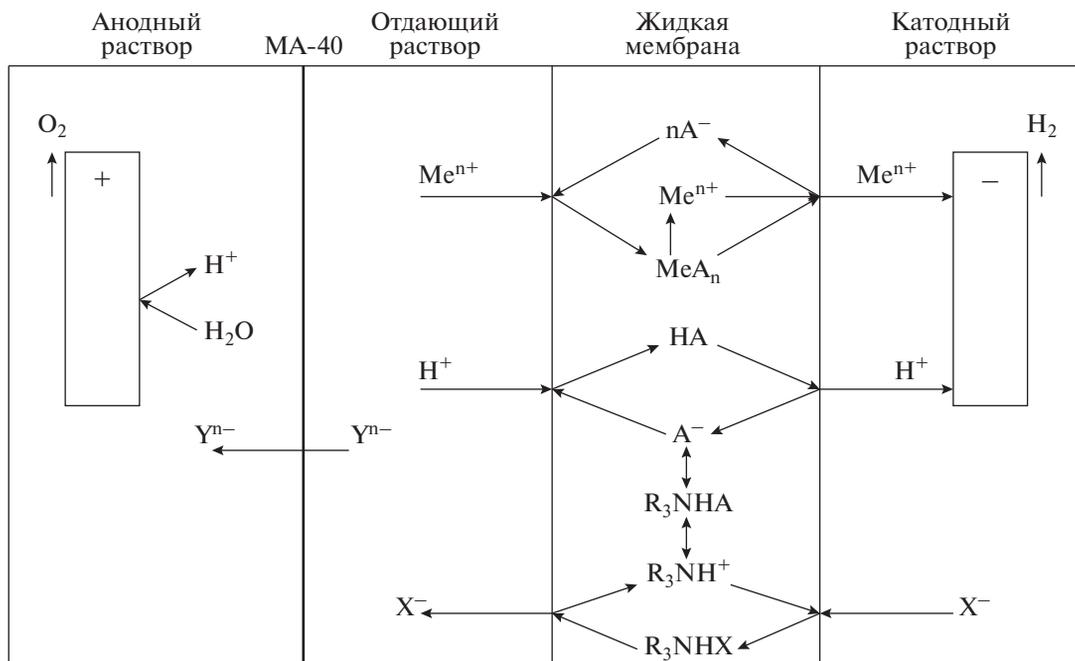


Рис. 1. Схема мембранной экстракции в процессе электролиза с электроосаждением ионов металла.

где C_c – концентрация ионов металла в катодном растворе (M), V_c – объем катодного раствора (л).

Для характеристики скорости переноса металлов через жидкую мембрану определяется величина потока ионов J :

$$J = (C_c V_c) / (St), \quad (13)$$

где S – видимая площадь жидкой мембраны (m^2), t – продолжительность процесса (с).

Выход по току η для ионов металлов рассчитывается как

$$\eta = (nC_0 V_f RF) / (It), \quad (14)$$

где n – заряд иона, F – число Фарадея (96485 Кл/моль), I – сила тока (А).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание установки. В экспериментах использовали четырехкамерную ячейку из фторопласта, состоящую из двух электродных камер, камеры отдающего раствора и жидкой мембраны, заключенной между вертикальными целлофановыми пленками. Объем жидкой мембраны составлял 2 см^3 , ее толщина – 0.2 см, площадь контакта фаз – 7.1 см^2 . Электродные камеры имели объем 17 см^3 , объем отдающего раствора – 13 см^3 . Анодная камера была отделена от камеры отдающего раствора твердой анионообменной мембраной МА-40 в системах для извлечения кобальта(II), меди(II) и цинка(II) или катионообменной мембраной МК-40 в случае извлечения свин-

ца(II) и серебра(I). Целлофановые пленки и твердые анионообменные мембраны перед экспериментами вымачивали в дистиллированной воде более 2 ч. Постоянный ток подавали на плоские электроды, как правило, платиновые в гальваностатическом режиме с помощью потенциостата П-5827М или источника постоянного тока АХ-12001 DBL. Напряжение измеряли мультиметром UT801Н. Морфологию поверхности катодных осадков изучали с помощью портативного сканирующего электронного микроскопа SEC Mini-SEM (Южная Корея), а также с помощью оптических микроскопов Eclipse L150/L150A (Nikon, Япония) и Biolux NV (Bresser, Германия). Величину pH водных растворов измеряли цифровым pH-метром AD12 (Adwa, Венгрия). Эксперименты проводили при комнатной температуре, растворы не перемешивались.

Водные и органические растворы. В качестве жидких мембран использовали растворы технической Д2ЭГФК с добавками три-*n*-октиламина (ТОА) в 1,2-дихлорэтаноле. Содержание основного вещества в технической Д2ЭГФК составляет ~63%, кроме того экстрагент содержит ~ 16% моноалкилфосфорной кислоты и ~ 6% триалкилфосфорной кислоты, а также спирты. В большинстве экспериментов при изучении мембранной экстракции кобальта(II), меди(II), свинца(II) и серебра(I) применяли 0.4 М (20 об. %) растворы Д2ЭГФК с добавкой 0.1 М ТОА, а для извлечения цинка(II) обычно использовали 0.2 М (10 об. %) растворы Д2ЭГФК с добавкой 0.05 М ТОА. Исходная кон-

Таблица 1. Влияние состава катодного раствора на степень извлечения ионов металлов (E), степень реэкстракции (R), степень электроосаждения (D) и поток (J) ($C_{Me} = 0.01$ М; $i = 2.8$ мА/см²; $C_{Д2ЭГФК} = 0.4$ М; $C_{ТОА} = 0.1$ М)

Металл	Катодный раствор	t , мин	E	R	D	J , мкмоль/(м ² с)
			%			
Co(II)	0.01 М HClO ₄	45	52	10	7	7
Co(II)	0.01 М HCl	45	57	15	3	10
Co(II)	0.01 М H ₂ SO ₄	45	59	15	—	10
Cu(II)	0.1 М HClO ₄	180	69	62	37	11
Cu(II)	0.1 М HCl	180	100	80	67	14
Cu(II)	0.1 М H ₂ SO ₄	180	97	83	45	14
Pb(II)*	0.2 М HClO ₄	100	81	39	27	12
Pb(II)*	0.2 М HNO ₃	100	80	33	17	10
Pb(II)*	0.2 М CH ₃ COOH	100	96	38	22	12
Zn(II)**	0.02 М HClO ₄	170	100	34	26	6
Zn(II)**	0.02 М HCl	150	100	37	18	8
Zn(II)**	0.02 М CH ₃ COOH	150	100	43	37	9

* $i = 10.6$ мА/см². ** $C_{Д2ЭГФК} = 0.2$ М; $C_{ТОА} = 0.05$ М.

центрация металлов и кислот в отдающем растворе обычно составляла 0.01 М.

Отдающий раствор готовили растворением навески нитрата серебра AgNO₃ (марка “ч. д. а.”) или нитрата свинца Pb(NO₃)₂ (марка “х. ч”) в азотной кислоте, сульфата кобальта CoSO₄ · 7H₂O (марка “ч. д. а.”) или сульфата цинка ZnSO₄ · 7H₂O (марка “х. ч”) в серной кислоте, хлорида меди CuCl₂ · 2H₂O (марка “ч. д. а.”) в соляной кислоте. В качестве анодного раствора использовали 0.2 М серную кислоту или 0.1 М азотную кислоту. Катодным раствором, как правило, служили 0.025 М, 0.05 М и 0.2 М растворы хлорной кислоты в системах, содержащих кобальт(II), серебро(I) и свинец(II), соответственно. При извлечении меди(II) в качестве катодного раствора обычно использовали 0.1 М серную кислоту, а в процессе мембранной экстракции цинка(II) – 0.02 М соляную кислоту.

Анализ водных растворов. Концентрацию ионов металлов в водных растворах определяли спектрофотометрическими методами. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометрах Jenway 6300 и СФ-46. Содержание ионов серебра(I) и меди(II) в отдающем и катодном растворах определяли с рубеановодородной кислотой при 470 и 388 нм соответственно [28, 29]. Концентрацию ионов кобальта определяли с помощью KSCN в водно-ацетоновой среде при 620 нм [30]. Содержание ионов свинца в водных растворах определяли с соляной кислотой по светопоглощению анионов [PbCl₆]⁴⁻ при 267 нм [4]. Концентрацию ионов цинка в водных растворах опреде-

ляли спектрофотометрическим методом с ксилеоловым оранжевым при 570 нм [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние состава катодного раствора. В предварительных экспериментах было установлено, что в отсутствие электрического поля экстракция ионов серебра(I), кобальта(II), меди(II) и цинка(II) в жидкую мембрану, содержащую Д2ЭГФК и ТОА, незначительна, а реэкстракция металлов практически не наблюдается. Из исходного раствора 0.01 М Pb(NO₃)₂ в органическую фазу извлекается примерно 20% ионов свинца(II) за 100 мин, но реэкстракция металла в катодный раствор составляет менее 2.5%. При наложении постоянного электрического поля интенсифицируется экстракция в жидкую мембрану, происходит перенос ионов всех изученных металлов в катодный раствор, и в ходе электродиализа происходит электроосаждение металлов на катоде из разбавленных растворов различных кислот.

При умеренной плотности тока 2.8 мА/см² возможен перенос ионов кобальта(II) из сернокислого раствора через жидкую мембрану в 0.01 М растворы хлорной, соляной и серной кислот (табл. 1). Наиболее высокая степень электроосаждения кобальта получена при использовании хлорнокислого катодного раствора.

Полное извлечение меди(II) из отдающего солянокислого раствора достигается за 3 ч электродиализа при использовании в качестве катодного раствора 0.1 М растворов серной или соляной кислот. В этих системах получена максимальная

скорость переноса металла через жидкую мембрану 14 мкмоль/(м²с) и максимальная степень электроосаждения 67%. Наиболее высокая степень реэкстракции меди(II) из органической фазы достигнута в системе с серноокислым катодным раствором.

В условиях электродиализа при высокой плотности тока 10.6 мА/см² в течение 100 мин возможно практически полное извлечение свинца(II) из отдающего азотнокислого раствора и электроосаждение металла на платиновом катоде из 0.2 М растворов хлорной, азотной и уксусной кислот. В случае использования уксуснокислого катодного раствора электродиализ отличается высоким напряжением и осложняется образованием осадков нерастворимой в воде соли свинца (вероятно PbA₂) на целлофановых пленках. Наиболее высокие степени реэкстракции и электроосаждения свинца(II) получены в системе с хлорнокислым катодным раствором. Надо отметить, что в системе для извлечения свинца(II) возможна частичная абсорбция ионов Pb²⁺ из отдающего раствора твердой катионообменной мембраной МК-40.

Было показано, что в ходе электродиализа достигается полное извлечение цинка(II) из отдающего серноокислого раствора и возможно электроосаждение металла из 0.02 М растворов хлорной, соляной и уксусной кислот. Учитывая, что напряжение в системе с уксусной кислотой значительно выше, чем в других случаях, а степень реэкстракции цинка(II) из органической фазы и поток металла через жидкую мембрану в системе с хлорной кислотой ниже, чем в системе с соляной кислотой, для изучения закономерностей электродиализа растворов цинка(II) был выбран солянокислый катодный раствор.

Влияние плотности тока. Повышение плотности тока от 0 до 4.2 мА/см² приводит к пропорциональному росту степени экстракции меди(II) из отдающего раствора в органическую фазу, степени реэкстракции в катодный серноокислый раствор, величины потока ионов меди(II) через жидкую мембрану и степени электроосаждения на катоде, а при увеличении плотности тока до 5.7 мА/см² первые три зависимости выходят на плато (рис. 2). При дальнейшем повышении плотности тока сокращается продолжительность процесса электродиализа из-за полного извлечения меди(II) из отдающего раствора. Наиболее высокая степень извлечения металла в жидкую мембрану, полученная при плотности тока 5.7 мА/см², составляет 98%, а максимальная скорость трансмембранного переноса меди(II) достигает 53 мкмоль/(м² с). Величина выхода по току для переноса ионов меди(II), рассчитанная по видимой площади жидкой мембраны, составляет около 25% при плотности тока 1.4 мА/см². Увеличение плотности тока приводит к незначительному снижению выхода по току.

Ток через жидкую мембрану в этой системе переносится в основном катионами водорода из отдающего раствора и сульфат-ионами из катодного раствора.

Степени экстракции цинка(II) из отдающего раствора и реэкстракции в катодный солянокислый раствор, а также скорость переноса ионов металла через жидкую мембрану значительно возрастают при повышении плотности тока в интервале от 0 до 4.2 мА/см² (рис. 3). При дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается резкое повышение напряжения в системе в течение 1 ч электродиализа, связанное с полной экстракцией цинка(II) из отдающего раствора. Наиболее высокая степень извлечения металла в жидкую мембрану достигает 99%, а максимальная величина потока ионов цинка(II), полученная при плотности тока 4.2 мА/см², составляет 22 мкмоль/(м² с).

В системе для извлечения меди(II) получены значительно более высокие значения степени реэкстракции и скорости переноса ионов металла через жидкую мембрану, чем в процессе мембранной экстракции цинка(II). В условиях экспериментов происходит электроосаждение меди, однако не наблюдается электроосаждение цинка. Полученные результаты свидетельствуют о затрудненной стадии реэкстракции цинка(II) из органической фазы, содержащей ДЭГФК.

Структура катодных осадков. Серебряные покрытия осаждали на платиновом и медном электродах при разных плотностях тока из катодных растворов, содержащих 0.05 М HClO₄. Покрытия во всех случаях были серебристого цвета, матовые, плотные, хорошо сцепленные с электродом и равномерно распределенные по поверхности. На рис. 4 показана типичная микрофотография катодного осадка, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Осадок серебра имеет характерную губчатую структуру. Треммерная структура осадка образуется в условиях одновременного осаждения серебра и выделения водорода на катоде.

В ходе электродиализа получали осадки кобальта на платиновом и медном катодах при электроосаждении из растворов, содержащих 0.025 М HClO₄. Кобальтовые покрытия были плотными, темного цвета и прочно сцеплены с электродом. Как видно из рис. 5, осадки кобальта, полученные при умеренной плотности тока 6 мА/см² (в расчете на площадь жидкой мембраны плотность тока 2.1 мА/см²), имеют мелкокристаллическую структуру. Надо отметить, что при повышении плотности тока происходит увеличение пористости кобальтовых покрытий.

При электроосаждении меди из растворов 0.1 М H₂SO₄ образуются покрытия розового цвета, хорошо сцепленные с электродом, которые

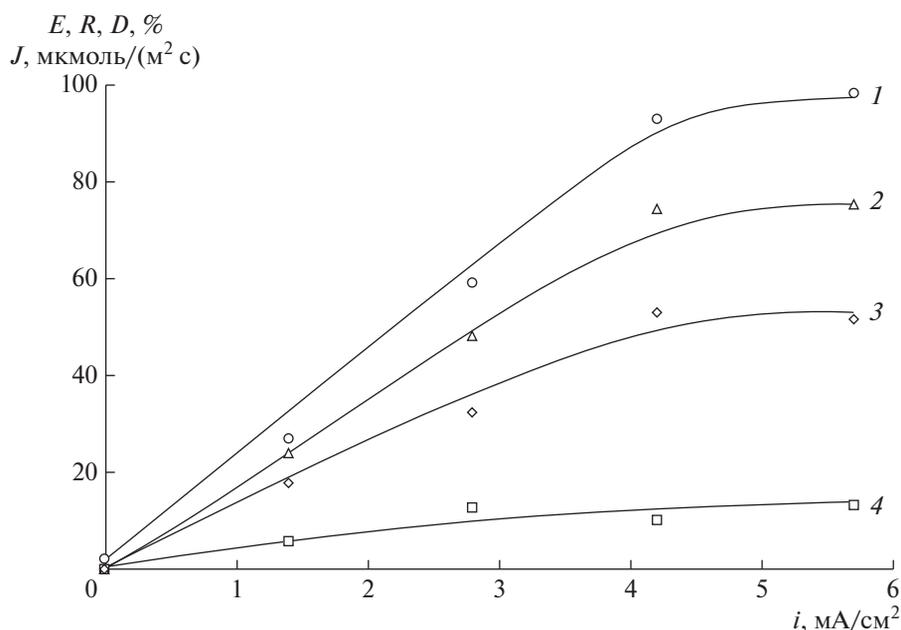


Рис. 2. Зависимости степени извлечения меди(II) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2), скорости переноса металла J (3) и степени электроосаждения D (4) от плотности тока ($C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.4 \text{ M}$; $t = 45 \text{ мин}$; катодный раствор – $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

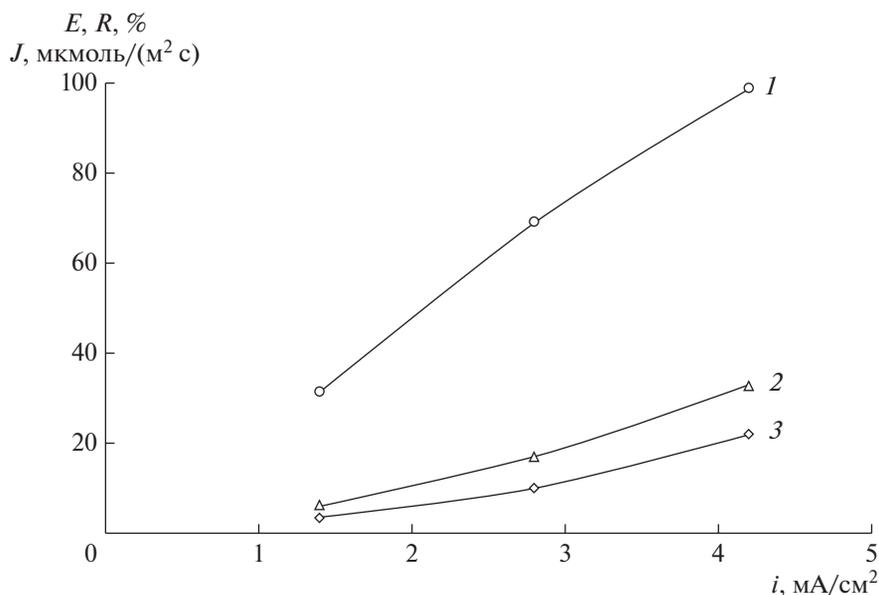


Рис. 3. Степень извлечения цинка(II) в жидкую мембрану E (1), степень реэкстракции R (2) и скорость переноса металла J (3) в зависимости от плотности тока ($C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.19 \text{ M}$; $t = 1 \text{ ч}$; катодный раствор – 0.02 M HCl).

могут быть матовыми или блестящими в зависимости от плотности тока и продолжительности электролиза. Микрофотография катодного осадка меди, полученная при плотности тока 4.2 mA/cm^2 , представлена на рис. 6. Покрытие имеет губчатую структуру, так как электрооса-

ждение меди на катоде происходит одновременно с выделением газообразного водорода.

Свинцовые покрытия осаждали на платиновом электроде из разбавленных растворов различных кислот. Из хлорнокислых растворов получены покрытия серого цвета, матовые, плотные

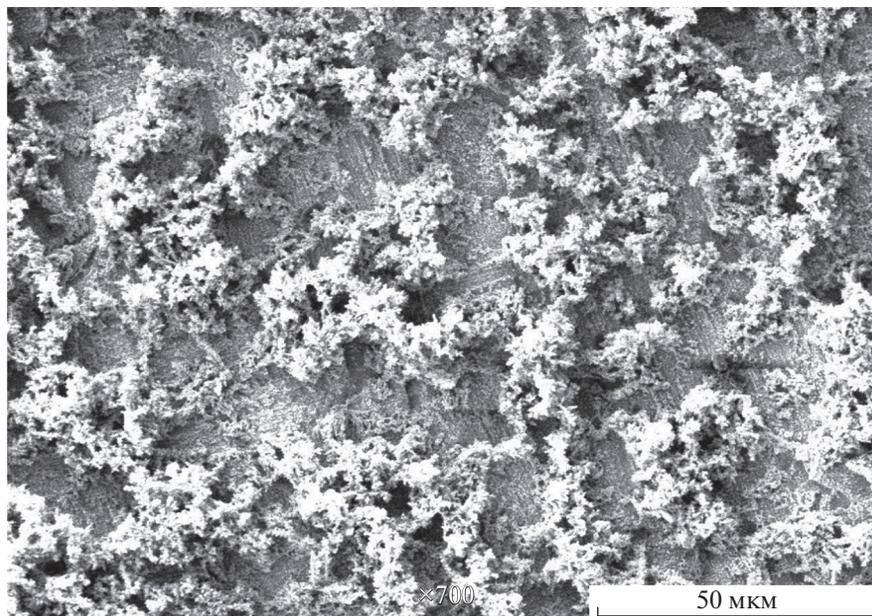


Рис. 4. Микрофотография серебряного покрытия, осажденного из 0.05 М HClO_4 на платиновом катоде при плотности тока 5.7 mA/cm^2 .

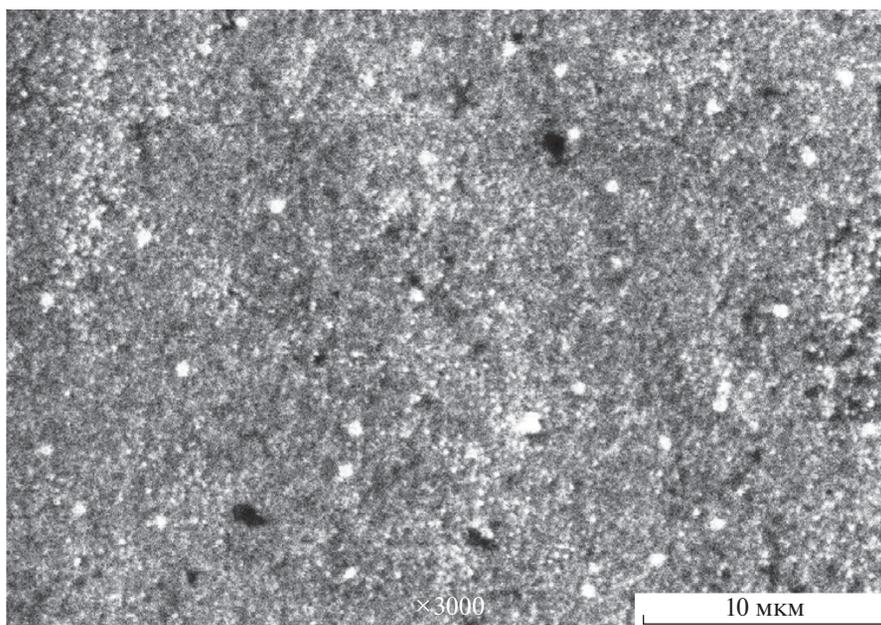


Рис. 5. Микрофотография кобальтового покрытия, осажденного из 0.025 М HClO_4 на медном катоде при плотности тока 6.0 mA/cm^2 .

и лучше сцепленные с поверхностью катода, чем осадки из растворов других кислот. Морфологию поверхности свинцовых покрытий изучали методом оптической микроскопии. Микрофотография катодного осадка, полученного при плотности тока 10.6 mA/cm^2 из раствора 0.2 М HClO_4 , приведена на рис. 7. Осадок свинца имеет игольчатую структуру, в которой длина игл составляет

20–40 мкм. Надо отметить, что в отличие от других изученных систем, электроосаждение свинца проводили при высокой плотности тока.

Цинковые покрытия получали на платиновом катоде из разбавленных солянокислых растворов в виде темно-серых, матовых, достаточно прочно сцепленных с электродом осадков. Микрофотография катодного осадка, полученного при низ-

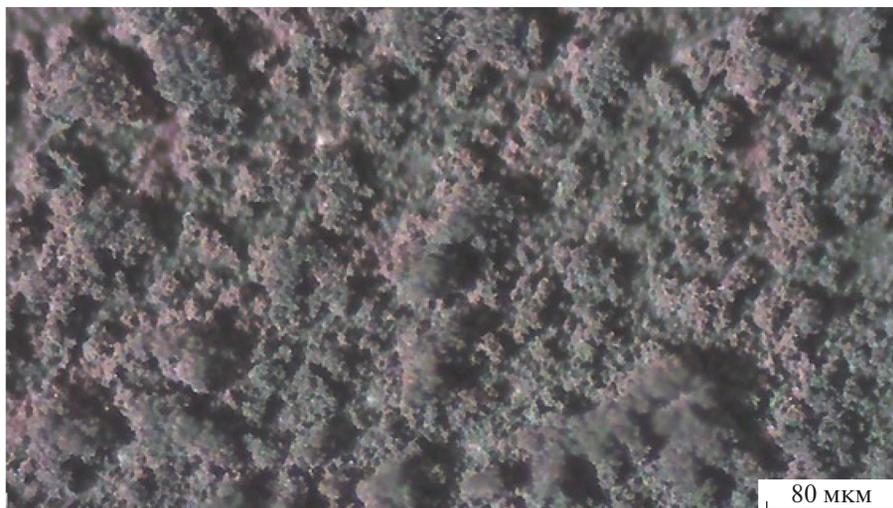


Рис. 6. Микрофотография медного покрытия, осажденного из 0.1 М H_2SO_4 на платиновом катоде при плотности тока 4.2 mA/cm^2 .

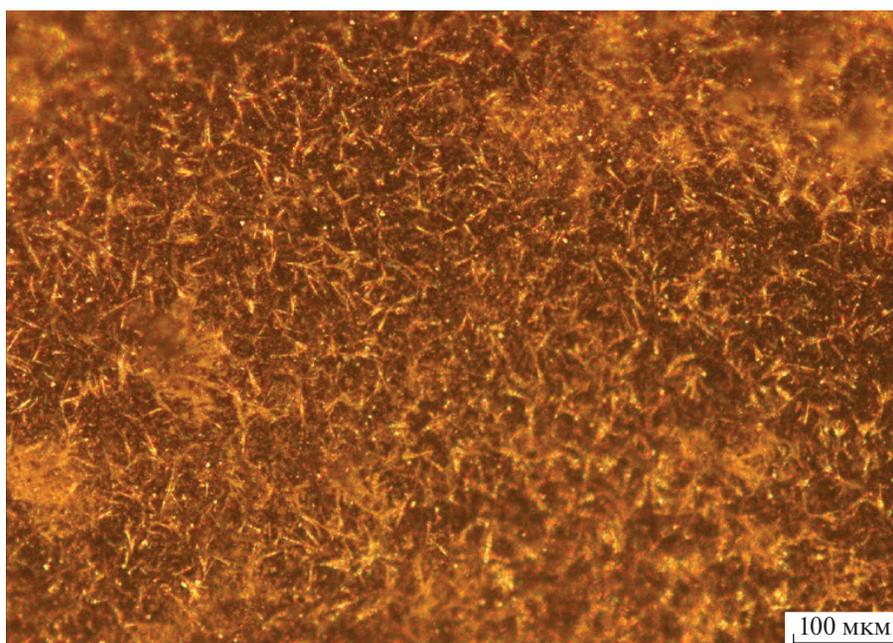


Рис. 7. Микрофотография свинцового покрытия, осажденного из 0.2 М HClO_4 на платиновом катоде при плотности тока 10.6 mA/cm^2 .

кой плотности тока 2.8 mA/cm^2 представлена на рис. 8. Как видно из рисунка, осадок цинка имеет мелкокристаллическую структуру.

Катодные осадки металлов, образующиеся в процессе электролиза, имеют различную структуру в зависимости от природы металла и типа кислоты в катодном растворе. Как правило, осаждаются матовые серебряные, кобальтовые, свинцовые и цинковые покрытия. При определенных услови-

ях электролиза на платиновом катоде получают блестящие медные покрытия.

Влияние исходной концентрации металла. Повышение исходной концентрации серебра(I) в азотнокислом растворе от 0.01 до 0.1 М приводит к увеличению потока ионов Ag^+ в катодный раствор и массы катодного осадка, но степени извлечения, рекстракции и электроосаждения при этом снижаются (рис. 9). Выход по току для пере-

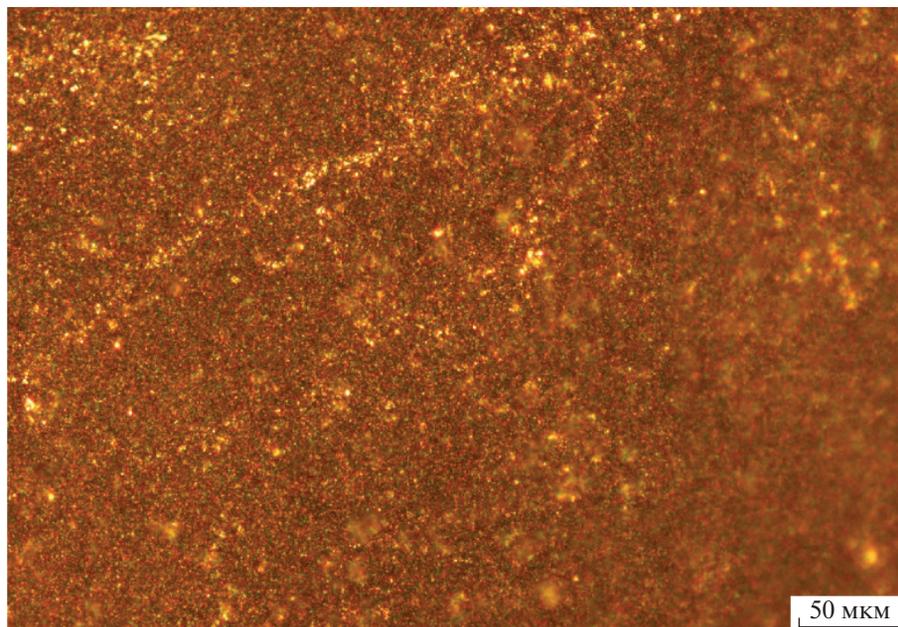


Рис. 8. Микрофотография цинкового покрытия, осажденного из 0.02 М НСl на платиновом катоде при плотности тока 2.8 мА/см².

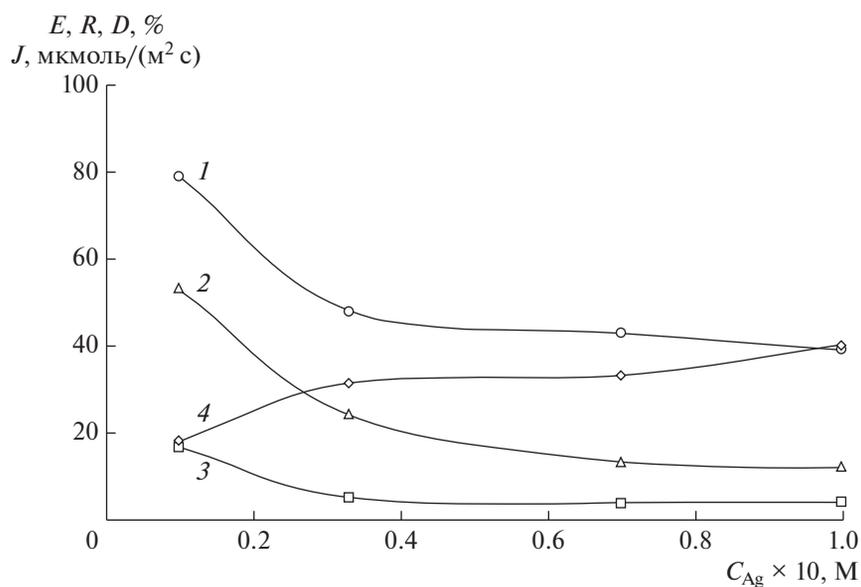


Рис. 9. Зависимости степени извлечения серебра(I) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2), степени электроосаждения D (3) и скорости переноса J (4) от исходной концентрации металла ($i = 5.7 \text{ мА}/\text{см}^2$; $t = 45 \text{ мин}$; катодный раствор – 0.05 М НСlO_4).

носа ионов серебра(I) через жидкую мембрану невелик, составляет ~7% и несколько возрастает при увеличении начальной концентрации металла. В условиях экспериментов ток через жидкую мембрану переносят в основном ионы водорода из отдающего раствора и перхлорат-ионы из катодного раствора.

Поток ионов кобальта(II) в катодный раствор возрастает при повышении начальной концентрации металла в отдающем сернокислом растворе от 1×10^{-3} до 0.05 М с дальнейшим выходом на плато (рис. 10). Повышение исходной концентрации кобальта(II) приводит к снижению степени извлечения металла в жидкую мембрану, а также степени реэкстракции в катодный раствор. Выход

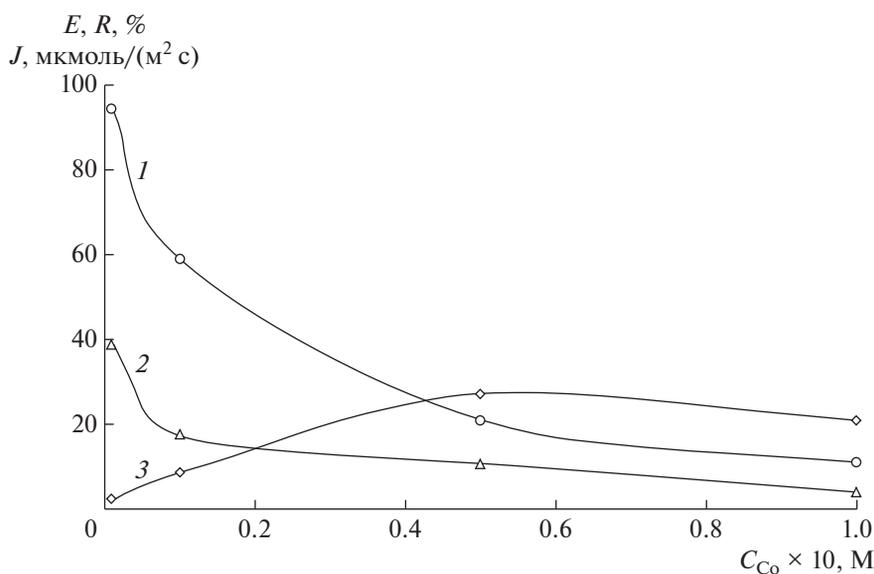


Рис. 10. Зависимости степени извлечения кобальта(II) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2) и скорости переноса J (3) от исходной концентрации металла ($i = 2.8 \text{ мА}/\text{см}^2$; $t = 1 \text{ ч}$; катодный раствор — 0.025 М HClO_4).

по току возрастает при увеличении концентрации кобальта(II); наиболее высокий выход по току составляет $\sim 24\%$ при исходной концентрации металла в отдающем растворе 0.05 М . Продолжительность электродиализа в системе с низкой концентрацией кобальта(II) $1 \times 10^{-3} \text{ М}$ ограничена резким повышением напряжения в течение 40 мин, связанным с полным извлечением металла в жидкую мембрану и обессоливанием отдающего раствора.

При повышении исходной концентрации свинца(II) в отдающем азотнокислом растворе от 5×10^{-3} до 0.1 М скорость переноса ионов металла через жидкую мембрану, а также масса катодного осадка пропорционально возрастают, однако степени извлечения, реэкстракции и электроосаждения свинца(II) снижаются (рис. 11). Выход по току для переноса катионов Pb^{2+} возрастает при увеличении начальной концентрации свинца(II), но в условиях наиболее высокой концентрации $0.1 \text{ М Pb(NO}_3)_2$ не превышает 8% . Не высокий выход по току означает, что ток через жидкую мембрану переносят в основном ионы фоновых электролитов отдающего и катодного растворов.

Скорость переноса ионов металла через жидкую мембрану достигает наиболее высокого значения ($45 \text{ мкмоль}/(\text{м}^2 \text{ с})$) в системе, содержащей свинец(II), так как электродиализ растворов $\text{Pb(NO}_3)_2$ проводили при высокой плотности тока $10.6 \text{ мА}/\text{см}^2$. В этой же системе получена самая высокая степень электроосаждения металла. При извлечении кобальта(II) в условиях низкой плотности тока $2.8 \text{ мА}/\text{см}^2$ образование катодных осадков не наблюдается.

Влияние кислотности отдающего раствора. Увеличение концентрации азотной кислоты в исходном растворе в интервале 5×10^{-3} – 0.1 М приводит к снижению степеней экстракции, реэкстракции и электроосаждения ионов серебра(I) (рис. 12). Негативное влияние избытка кислоты на транспорт катионов Ag^+ обусловлено снижением экстракционной способности ДЭГФК при повышении кислотности водной фазы [11], а также повышением потока катионов водорода через жидкую мембрану. Азотная кислота играет роль фонового электролита, и повышение ее концентрации приводит к снижению выхода по току катионов металла. Оптимальная кислотность исходного раствора серебра(I) — $5 \times 10^{-3} \text{ М HNO}_3$. В этой системе за 1 ч электродиализа при умеренной плотности тока извлечение катионов Ag^+ из исходного раствора достигает 90% , реэкстракция в принимающий хлорнокислый раствор составляет 60% , и на катоде осаждается $\sim 40\%$ серебра(I).

При повышении содержания серной кислоты в отдающем растворе в пределах 1×10^{-3} – 0.1 М степени извлечения, реэкстракции, а также поток ионов кобальта(II) через жидкую мембрану значительно снижаются (рис. 13). Из 0.1 М серной кислоты в условиях экспериментов извлечение кобальта(II) в жидкую мембрану незначительно, а перенос в катодный раствор практически не наблюдается. Определена оптимальная кислотность отдающего раствора, содержащего кобальт(II) — 1×10^{-3} – $1 \times 10^{-2} \text{ М H}_2\text{SO}_4$. В этих условиях за 100 мин достигается количественное извлечение металла из исходного раствора с достаточно высокой степенью реэкстракции ($R =$

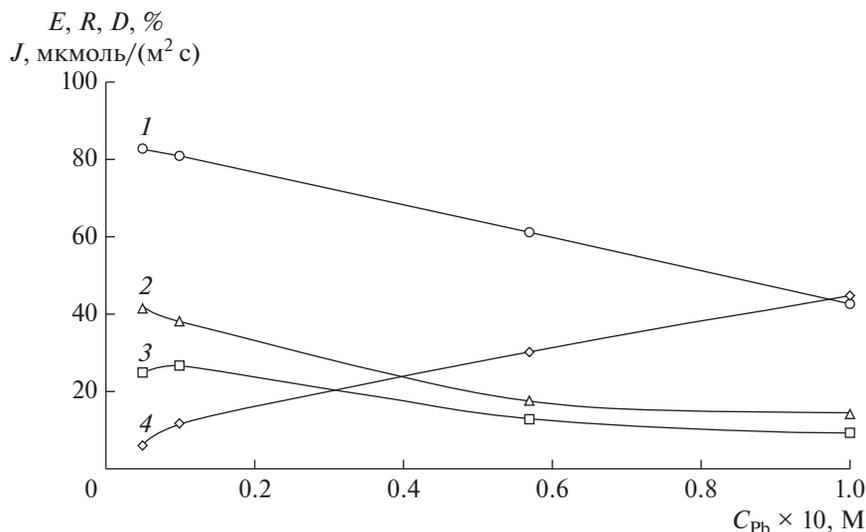


Рис. 11. Зависимости степени извлечения свинца(II) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2), степени электроосаждения D (3) и скорости переноса J (4) от исходной концентрации металла ($i = 10.6 \text{ мА/см}^2$; $t = 100 \text{ мин}$; катодный раствор – 0.2 М HClO_4).

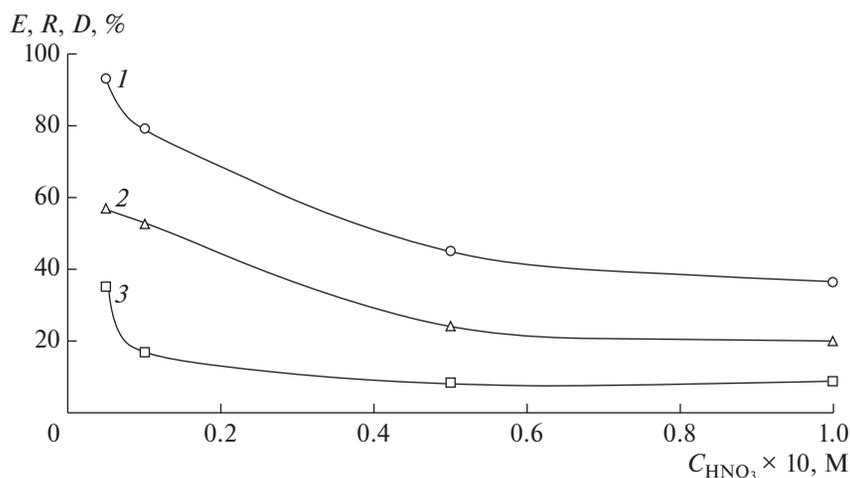


Рис. 12. Зависимости степени извлечения серебра(I) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2) и степени электроосаждения D (3) от концентрации HNO_3 в отдающем растворе ($i = 5.7 \text{ мА/см}^2$; $t = 1 \text{ ч}$; катодный раствор – 0.05 М HClO_4).

= 70–75%) и электроосаждения ($D = 30 \%$) при низкой плотности тока.

Повышение концентрации азотной кислоты в отдающем растворе, содержащем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, от 0.01 до 1.0 М приводит к значительному снижению степени извлечения ионов свинца(II) в жидкую мембрану, степени реэкстракции, а также степени электроосаждения (рис. 14). Из 1 М серной кислоты перенос ионов свинца(II) через жидкую мембрану практически не происходит даже в условиях высокой плотности тока. Оптимальное содержание азотной кислоты в отдающем растворе свинца(II) – 5×10^{-3} –0.01 М HNO_3 . При этих

условиях степень извлечения катионов Pb^{2+} в жидкую мембрану достигает 80%, а степень реэкстракции в катодный хлорнокислый раствор составляет около 40% за 100 мин электродиализа.

Во всех изученных системах нежелательно повышение концентрации кислоты в отдающем растворе выше 0.01 М. Для мембранной экстракции кобальта(II) из сернокислых растворов требуется более низкая кислотность (<0.1 М) по сравнению с процессами извлечения свинца(II) и серебра(I) из азотнокислых растворов. Это может быть связано с частичным образованием анионных комплексов кобальта(II) в среде 0.1 М H_2SO_4 .

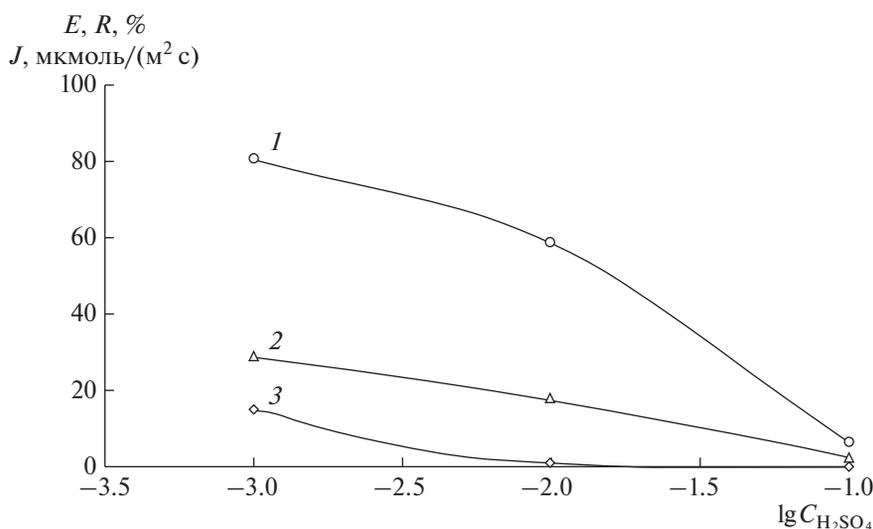


Рис. 13. Зависимости степени извлечения кобальта(II) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2) и скорости переноса J (3) от концентрации H_2SO_4 в отдающем растворе ($i = 2.8 \text{ мА/см}^2$; $t = 1 \text{ ч}$; катодный раствор $- 0.025 \text{ М НСlO}_4$).

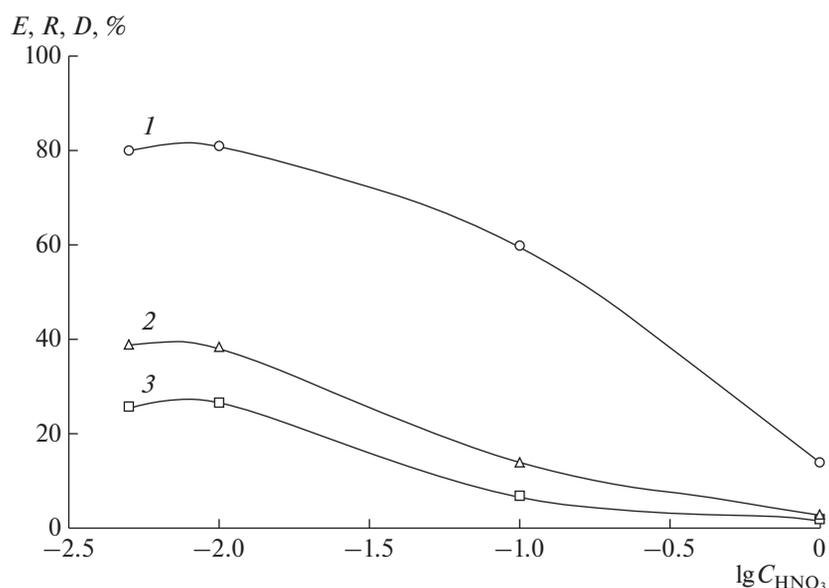


Рис. 14. Зависимости степени извлечения свинца(II) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2) и степени электроосаждения D (3) от концентрации HNO_3 в отдающем растворе ($i = 10.6 \text{ мА/см}^2$; $t = 100 \text{ мин}$; катодный раствор $- 0.2 \text{ М НСlO}_4$).

Влияние состава жидкой мембраны. Таблица 2 иллюстрирует влияние концентраций переносчика Д2ЭГФК и добавки ТОА в жидкой мембране на скорость извлечения и электроосаждения ионов металлов. Повышение содержания Д2ЭГФК от 0.2 до 0.6 М (10–30 об. %) при постоянной концентрации амина 0.1 М увеличивает степень извлечения ионов Ag^+ из азотнокислого раствора в органическую фазу, но слабо влияет на скорость трансмембранного переноса в катодный

хлорноокислый раствор. Некоторое снижение степеней извлечения и электроосаждения серебра в системе, содержащей 0.8 М (40 об. %) Д2ЭГФК, можно объяснить увеличением вязкости органической фазы.

Растворы технической Д2ЭГФК, которые использовались в качестве жидких мембран, обладают довольно низкой электропроводностью из-за содержания значительного количества сильно ассоциированной моноалкилфосфорной кисло-

Таблица 2. Влияние состава жидкой мембраны на скорость мембранной экстракции и электроосаждения металлов ($C_{Me} = 0.01$ М; $t = 60$ мин)

Металл	i , мА/см ²	Катодный раствор	$C_{Д2ЭГФК}$, М	$C_{ТОА}$, М	E	R	D	J , мкмоль/(м ² с)
					%			
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO ₄	0.2	0.1	61	57	19	20
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO ₄	0.4	0.1	79	53	17	18
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO ₄	0.6	0.1	82	72	26	24
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO ₄	0.8	0.1	74	49	15	18
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO ₄	0.4	0.05	92	60	19	21
Ag(I)	5.7	0.05 М НСlO ₄	0.4	0.3	71	45	14	16
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO ₄	0.1	0.1	68	17	—	9
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO ₄	0.6	0.1	59	17	—	9
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO ₄	1.0	0.1	69	15	—	8
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO ₄	0.6	0.05	65	17	—	9
Co(II)	2.8	0.025 М НСlO ₄	0.6	0.4	61	14	—	7
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н ₂ SO ₄	0.1	0.1	69	69	31	18
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н ₂ SO ₄	0.4	0.1	88	76	41	19
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н ₂ SO ₄	0.6	0.1	95	82	44	21
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н ₂ SO ₄	0.4	0.05	99	99	53	26
Cu(II)**	2.8	0.1 М Н ₂ SO ₄	0.4	0.4	64	61	29	16
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO ₄	0.2	0.1	76	38	30	11
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO ₄	0.4	0.1	81	39	27	12
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO ₄	0.8	0.1	84	27	19	8
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO ₄	0.4	0.05	81	39	29	12
Pb(II)*	10.6	0.2 М НСlO ₄	0.4	0.4	58	9	3	3
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	0.2	0.05	69	17	—	9
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	0.4	0.05	75	19	—	10
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	1.0	0.05	74	8	—	4
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	0.2	0.1	69	16	—	8
Zn(II)	2.8	0.02 М НСl	0.2	0.5	45	15	—	8

* $t = 100$ мин. ** $t = 120$ мин.

ты [11]. Поэтому индивидуальные растворы Д2ЭГФК в электродиализных экспериментах не применяли. Для повышения электропроводности органических растворов в них вводили добавки три-*n*-октиламина. Было установлено, что увеличение концентрации ТОА в жидкой мембране от 0.05 до 0.3 М при концентрации Д2ЭГФК 0.4 М приводит к некоторому снижению степеней извлечения, рекстракции и электроосаждения серебра(I). Повышение концентрации амина вызывает усиление переноса через жидкую мембрану перхлорат-ионов из катодного раствора и приводит к снижению выхода по току для переноса катионов серебра(I).

Данные табл. 2 показывают, что изменение концентрации Д2ЭГФК в органической фазе от 0.1 до 1.0 М (5–50 об. %) при постоянной концентрации ТОА 0.1 М не оказывает значительного влияния на степень извлечения кобальта(II) из сернокислого раствора в жидкую мембрану, а также на скорость трансмембранного переноса ионов металла в катодный хлорноокислый раствор. При повышении содержания добавки ТОА в жидкой мембране от 0.05 до 0.4 М и постоянной концентрации переносчика Д2ЭГФК 0.6 М наблюдается некоторое снижение скорости транспорта ионов кобальта(II) через жидкую мембрану. Влияние концентрации ТОА на степень экстракции кобальта(II) в органическую фазу не установлено.

Повышение содержания технической Д2ЭГФК в жидкой мембране от 0.1 до 0.6 М (5–30 об. %) при постоянной концентрации три-*n*-октиламина 0.1 М приводит к увеличению степени извлечения меди(II) из отдающего солянокислого раствора, степени реэкстракции металла, степени электроосаждения и скорости переноса через мембрану в катодный сернокислый раствор (табл. 2). При дальнейшем повышении концентрации Д2ЭГФК сокращается продолжительность процесса из-за полного извлечения меди(II) в жидкую мембрану. Оптимальная концентрация Д2ЭГФК – от 0.4 до 0.6 М. Повышение содержания ТОА в жидкой мембране в интервале 0.05–0.4 М при постоянной концентрации Д2ЭГФК 0.4 М приводит к снижению степени извлечения меди(II) из отдающего раствора, степени реэкстракции, степени электроосаждения металла и скорости переноса через мембрану. Повышение содержания ТОА способствует интенсификации переноса сульфат-ионов из катодного раствора через жидкую мембрану, и это приводит к снижению потока катионов меди(II). Оптимальная концентрация добавки ТОА – от 0.05 до 0.1 М.

Было установлено, что при повышении концентрации переносчика Д2ЭГФК в органической фазе от 0.2 до 0.8 М (10–40 об. %) и постоянной концентрации добавки амина 0.1 М степень извлечения свинца(II) из отдающего азотнокислого раствора в жидкую мембрану возрастает, однако наблюдается понижение степени реэкстракции и электроосаждения свинца, а также скорости трансмембранного переноса металла в катодный хлорнокислый раствор при максимальной концентрации Д2ЭГФК 0.8 М (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что стадия переноса катионов Pb^{2+} через границу отдающий раствор/жидкая мембрана не определяет скорость процесса мембранной экстракции свинца(II). Известно, что жидкостная экстракция свинца(II) в системах, содержащих Д2ЭГФК, является быстрым процессом [32], а в наших экспериментах установлено, что перенос свинца(II) через жидкую мембрану в отсутствие электрического поля незначителен. Поэтому наиболее вероятной скоростьюопределяющей стадией мембранной экстракции свинца(II) можно считать стадию реэкстракции ионов Pb^{2+} из органической фазы в катодный раствор.

Было установлено, что увеличение содержания ТОА в жидкой мембране в интервале 0.05–0.4 М при постоянной концентрации Д2ЭГФК 0.4 М приводит к значительному снижению степени извлечения, реэкстракции и электроосаждения ионов свинца(II), а также скорости трансмембранного переноса. Повышение содержания амина приводит к увеличению концентрации бинарного переносчика R_3NHA и соответствующему сниже-

нию концентрации катионообменного переносчика – свободной Д2ЭГФК в органической фазе. В результате интенсифицируется перенос анионов ClO_4^- из катодного раствора через жидкую мембрану и снижается выход по току для переноса катионов свинца(II). Определена оптимальная концентрация добавки ТОА – 0.1 М.

При повышении содержания Д2ЭГФК в жидкой мембране от 0.2 до 1.0 М (10–50 об. %) при постоянной концентрации три-*n*-октиламина 0.05 М степень извлечения цинка(II) из отдающего сернокислого раствора несколько возрастает, но степень реэкстракции и скорость переноса ионов Zn^{2+} в катодный солянокислый раствор значительно снижаются при максимальной концентрации переносчика (табл. 2). Повышение вязкости органического раствора при увеличении содержания Д2ЭГФК обуславливает негативное влияние избытка переносчика Д2ЭГФК на скорость трансмембранного переноса цинка(II). Определена оптимальная концентрация Д2ЭГФК в жидкой мембране – 0.2–0.4 М.

Увеличение концентрации добавки ТОА в жидкой мембране в интервале 0.05–0.5 М при постоянной концентрации Д2ЭГФК 0.2 М не оказывает значительного влияния на степень реэкстракции и величину трансмембранного потока ионов Zn^{2+} , но при максимальной концентрации 0.5 М ТОА приводит к снижению степени извлечения ионов металла в органическую фазу (табл. 2). Избыток анионообменного переносчика ТОА приводит к увеличению потока хлорид-ионов из катодного раствора через жидкую мембрану. Оптимальная концентрация добавки ТОА не должна превышать 0.1 М.

Полученные результаты показывают, что повышение концентрации добавки ТОА во всех изученных системах оказывает негативное влияние на скорость мембранной экстракции металлов. Увеличение концентрации переносчика, как правило, способствует повышению скорости извлечения ионов металлов в жидкую мембрану, но при высокой концентрации Д2ЭГФК возможно снижение степени реэкстракции, степени электроосаждения и величины трансмембранного потока ионов металла вследствие увеличения вязкости органической фазы.

Измерения pH растворов. Было показано, что перенос ионов кобальта(II) через жидкую мембрану сопровождается значительным повышением величины pH отдающего и катодного водных растворов и некоторым снижением величины pH анодного раствора (табл. 3). Повышение величины pH отдающего раствора, содержащего кобальт(II), связано с извлечением ионов водорода в жидкую мембрану. Снижение кислотности катодного раствора вызвано расходом ионов водорода в электродной реакции выделения газооб-

Таблица 3. Изменение величины pH водных растворов в ходе электродиализа ($C_{Me} = 0.01$ М в 0.01 М кислоте)

Состав растворов			i , мА/см ²	t , мин	pH		
Отдающий раствор	Катодный раствор	Анодный раствор			Отдающий раствор	Катодный раствор	Анодный раствор
CoSO ₄ H ₂ SO ₄	0.01 М H ₂ SO ₄	0.15 М H ₂ SO ₄	0	0	1.8	1.7	0.8
			5.7	34	3.8	2.4	0.7
CuCl ₂ HCl	0.1 М H ₂ SO ₄	0.2 М H ₂ SO ₄	0	0	2.0	1.4	1.2
			4.2	40	2.7	1.4	1.1
Pb(NO ₃) ₂ HNO ₃	0.2 М HClO ₄	0.1 М HNO ₃	0	0	2.0	1.0	1.2
			10.6	240	1.0	1.8	1.2
ZnSO ₄ H ₂ SO ₄	0.02 М HCl	0.2 М H ₂ SO ₄	0	0	2.0	1.9	1.0
			2.8	150	3.2	5.1	0.9

разного водорода (8). В анодном растворе в ходе электродиализа происходит накопление серной кислоты в результате выделения ионов водорода в электродной реакции (9) и транспорта сульфат-ионов из отдающего раствора через твердую анионообменную мембрану МА-40. Количество ионов SO₄²⁻, которое накапливается в анодном растворе, соответствует снижению величины pH этого раствора.

В процессе электродиализного извлечения меди(II) также наблюдалось значительное повышение величины pH отдающего раствора и некоторое снижение pH анодного сернокислого раствора, однако в условиях эксперимента кислотность катодного раствора не изменялась (табл. 3). Снижение кислотности отдающего раствора связано с экстракцией ионов водорода в органическую фазу. В этой системе хлорид-ионы из отдающего раствора, а также сульфат-ионы, которые переносятся через жидкую мембрану в отдающий раствор из катодного раствора, транспортируются через твердую анионообменную мембрану в анодный раствор. Перенос хлорид-ионов и сульфат-ионов в анодный раствор сопряжен с образованием ионов водорода в ходе анодной реакции (9). В ходе процесса снижается величина pH анодного сернокислого раствора в результате накопления в нем соляной кислоты. Кислотность катодного раствора за время электродиализа не изменяется, так как расход ионов водорода в катодной реакции (8) компенсируется притоком катионов H⁺ из отдающего раствора через жидкую мембрану.

Извлечение свинца(II) через жидкую мембрану в процессе электродиализа сопровождается снижением величины pH отдающего раствора и повышением величины pH катодного раствора (табл. 3). Кислотность анодного азотнокислого раствора в ходе электродиализа практически не изменяется. Понижение величины pH отдающего

раствора, содержащего Pb(NO₃)₂, обусловлено переносом ионов водорода из анодного раствора через твердую катионообменную мембрану МК-40 в отдающий раствор. Кислотность анодного раствора остается постоянной благодаря электродной реакции (9), в ходе которой на аноде генерируются ионы водорода. Таким образом, в ходе электродиализа в отдающем растворе накапливается хлорная кислота, так как транспорт ионов водорода из анодного раствора сопряжен с переносом перхлорат-ионов из катодного раствора через жидкую мембрану в отдающий раствор. С помощью качественной реакции на перхлорат-ионы с раствором нитрата цезия [33] было доказано присутствие ионов ClO₄⁻ в отдающем растворе после электродиализа. Наблюдающееся повышение величины pH катодного раствора связано с протеканием электродной реакции выделения газообразного водорода (8).

Было показано, что в ходе электродиализного извлечения цинка(II) значительно повышается величина pH отдающего и катодного растворов и наблюдается некоторое снижение pH анодного сернокислого раствора (табл. 3). Снижение кислотности отдающего раствора, содержащего цинк(II), обусловлено, так же как в системе с кобальтом(II), переносом ионов водорода через жидкую мембрану, а сильное повышение величины pH катодного раствора связано с протеканием катодной реакции (8) выделения газообразного водорода. В ходе электродиализа сульфат-ионы из отдающего раствора переносятся через твердую анионообменную мембрану МА-40 в анодный раствор. В отдающем растворе после перехода через жидкую мембрану из катодного раствора появляются хлорид-ионы, которые также могут транспортироваться дальше через твердую анионообменную мембрану в анодный раствор. Процесс накопления сульфат-ионов и хлорид-ионов в анодном растворе сопряжен с процессом образования ионов водорода

да в ходе анодной реакции (9). Таким образом, в ходе мембранной экстракции ионов цинка(II) в условиях электродиализа происходит накопление серной кислоты с примесью соляной кислоты в анодном растворе.

Во всех системах, в которых раствор, содержащий ионы металла, отделен от анодного раствора твердой анионообменной мембраной, наблюдается повышение величины рН отдающего раствора и снижение рН анодного раствора после электродиализа. Если отдающий раствор отделен от анодного раствора катионообменной мембраной, рН отдающего раствора понижается. Кислотность катодного раствора в процессе электродиализного извлечения металлов, как правило, значительно снижается в результате катодной реакции выделения водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод мембранной экстракции в условиях гальваностатического электродиализа позволяет осуществить одностадийное извлечение ионов серебра, кобальта, меди, свинца и цинка из водных растворов, перенос через жидкие мембраны на основе Д2ЭГФК и электроосаждение металлов из разбавленных растворов различных кислот. В оптимальных условиях достигается практически полное извлечение ионов металлов из 0.01 М растворов AgNO_3 , CoSO_4 , CuCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 . Скорость трансмембранного переноса ионов металлов возрастает при повышении плотности тока электродиализа и начальной концентрации металлов в отдающем растворе. Повышение кислотности отдающего и катодного водных растворов, а также увеличение концентрации добавки ТОО в жидкой мембране, как правило, приводит к снижению скорости мембранной экстракции металлов. Повышение концентрации переносчика Д2ЭГФК в большинстве систем не оказывает значительного влияния на величину потока ионов металла. Структура катодных осадков зависит от природы извлекаемого металла и состава катодного раствора.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация, М
D	степень электроосаждения, %
E	степень извлечения, %
F	число Фарадея, 96485 Кл/моль
R	степень реэкстракции, %
I	сила тока, А
i	плотность тока, mA/cm^2
J	поток ионов, моль/ $(\text{m}^2 \cdot \text{с})$
M	молярная масса (г/моль)

m	масса, г
S	площадь, m^2
t	время, с
V	объем, л
ϵ	диэлектрическая проницаемость
η	выход по току, %

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
aq	водная фаза
c	катодный раствор
f	отдающий раствор
Me	металл
org	органическая фаза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975.
2. *Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я.* Кобальт и никель. М.: Наука, 1975.
3. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Медь. М.: Наука, 1990.
4. *Полянский Н.Г.* Свинец. М.: Наука, 1986.
5. *Живопищев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975.
6. *Илларионова Е.А., Сыроватский И.П.* Химико-токсикологический анализ тяжелых металлов. Иркутск: ИГМУ, 2016.
7. *Долина Л.Ф.* Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Днепропетровск: Континент, 2008.
8. *Ивахно С.Ю., Юртов Е.В.* Мембранная экстракция. М.: ВИНТИ, 1990.
9. *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment / Ed. Kislik V.S.* Oxford: Elsevier, 2010.
10. *Tajabadi F., Ghambarian M.* Carrier-mediated extraction: Applications in extraction and microextraction methods // *Talanta*. 2020. V. 206. Article number 120145.
11. *Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др.* Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981.
12. *Gherrou A., Kerdjoudj H., Molinari R., Drioli E.* Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier // *Sep. Purif. Technol.* 2002. V. 28. № 3. P. 235.
13. *Tang B., Yu G., Fang J., Shi T.* Recovery of high-purity silver directly from dilute effluents by an emulsion liquid membrane – crystallization process // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 177. P. 377.
14. *Azzoug S., Arous O., Kerdjoudj H.* Metallic ion extraction and transport in supported liquid membrane using organo-phosphoric compounds as mobile carriers // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 1. P. 154.

15. *Mohammed A.A., Selman H.M., Abukhanfer G.* Liquid surfactant membrane for lead separation from aqueous solution: Studies on emulsion stability and extraction efficiency // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 6923.
16. *Verbeke K., Vanheule B., Pinoy L., Verhaege M.* Cobalt removal from waste-water by means of supported liquid membranes // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009. V. 84. P. 711.
17. *Vernekar P.V., Jagdale Y.D., Patwardhan A.W. et al.* Transport of cobalt(II) through a hollow fiber supported liquid membrane containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier // *Chem. Eng. Res. Des.* 2013. V. 91. P. 141.
18. *Kermiche M., Djerad S.* Facilitated transport of copper through bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexylphosphoric acid // *Desalin. Water Treat.* 2011. V. 36. P. 261.
19. *Ncib S., Barhoumi A., Bouguerra A., Larchet C., Damak L., Hamrouni B., Elaloui E.* Copper(II) Removal from Synthetic Wastewater Solutions Using Supported Liquid Membrane and Polymer Inclusion Membrane // *J. Environ. Eng.* 2020. V. 146. № 2. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001643](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001643)
20. *Fouad E.A., Bart H.-J.* Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 307. P. 156.
21. *Singh R., Mehta R., Kumar V.* Simultaneous removal of copper, nickel and zinc metal ions using bulk liquid membrane system // *Desalination.* 2011. V. 272. P. 170.
22. *Szczepanski P.* Treatment of multi-ionic solutions by a hybrid membrane system. Separation, concentration and recovery of Zn²⁺ cations // *Chem Eng. Res. Des.* 2018. V. 132. P. 123.
23. *Пурин Б.А.* Влияние электрического поля на мембранную экстракцию веществ // *Хим. технол.* 2001. № 9. С. 22.
24. *Садырбаева Т.Ж., Пурин Б.А.* Мембранная экстракция меди(II) ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой в условиях электродиализа // *Хим. технол.* 2000. № 11. С. 23.
25. *Садырбаева Т.Ж.* Извлечение марганца(II) жидкими мембранами на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в условиях электродиализа // *Ж. прикл. хим.* 2009. Т. 82. № 6. С. 952. [*Sadyrbaeva T.Zh.* Recovery of manganese(II) by electrodiagnosis with liquid membranes based on di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. № 6. P. 1008.]
26. *Михайлов В.А.* Химия экстракции металлов диалкилфосфорными кислотами и их солями // *Современные проблемы химии и технологии экстракции.* М.: РАН, 1999. Т. 1. С. 72.
27. *Kholkin A.I., Belova V.V., Pashkov G.L. et al.* Solvent binary extraction // *J. Mol. Liq.* 1999. V. 82. № 1–2. P. 131.
28. *Левитман Х.Я., Горская Е.В.* Турбидиметрическое определение серебра при помощи рубановодородной кислоты // *Сб. научн. трудов Белорус. политехн. ин-та.* 1959. Вып. 87. С. 55.
29. *Fornea V., Trupină Ş., Iosub A.V., Bulgariu L.* Spectrophotometric determination of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions in mono and multi-component systems // *Bul. Inst. Politeh. Iasi, Sect. 2: Chim. Ing. Chim.* 2016. V. 62. P. 9.
30. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
31. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1968.
32. *Holdich R.G., Lawson G.J.* The solvent extraction of lead from chloride solutions using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // *Hydrometallurgy.* 1985. V. 14. № 3. P. 387.
33. *Шумахер И.* Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГНТХИЛ, 1963.

УДК 66.081.6

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО БАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФРИКЦИОННОЙ ТЕОРИИ

© 2021 г. К. В. Шестаков^а, *, С. И. Лазарев^а, П. А. Хохлов^а, К. К. Полянский^б

^а Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

^б Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, Воронеж, Россия

*e-mail: kostyanshestakov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2021 г.

После доработки 13.05.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.

Предложен усовершенствованный подход к определению кинетических характеристик электрохимического баромембранного разделения растворов, основанный на фрикционной теории Шпиглера с учетом суммарного воздействия химического и электрохимического потенциалов. На примере процесса электрохимического баромембранного разделения водных растворов CuSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с концентрациями 1×10^{-2} , 2×10^{-3} и 1×10^{-5} моль/л соответственно с помощью мембран МГА-95 и МГА-100 получены численные величины фрикционных коэффициентов взаимодействия систем растворитель–мембрана $f_{\text{ом}}$, растворенное вещество (катионы)–мембрана $f_{+\text{м}}$, растворенное вещество (катионы)–растворитель $f_{+\text{о}}$, а также найдены эмпирические коэффициенты для определения аппроксимирующих кривых. Выявлено увеличение абсолютных значений данных коэффициентов при повышении приложенного электрического потенциала практически во всех случаях. Исключением является массоперенос через прикатодные мембраны при разделении раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Наименьшие абсолютные значения фрикционных коэффициентов характерны для разделения раствора CuSO_4 , наибольшие – для $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. По полученным аппроксимационным зависимостям фрикционных коэффициентов от электрического потенциала решается обратная задача по нахождению значений коэффициентов задержания и выходного потока растворителя, что можно эффективно использовать для прогнозирования механизма массопереноса и расчета электро-мембранных установок.

Ключевые слова: математическая модель, электро-мембранный процесс, мембрана, фрикционный коэффициент, растворенное вещество, растворитель

DOI: 10.31857/S0040357121050110

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование не без основания является важным фактором в науке, одним из способов познания окружающего мира, который к тому же может дополнять экспериментально получаемые данные. Для того чтобы утверждать какой-либо факт, помимо убедительного эксперимента, необходима и математическая модель, способная описать и интерпретировать результаты этого эксперимента. Благодаря моделированию формируются различные гипотезы, в частности о механизме переноса веществ через полупроницаемые и ионообменные мембраны [1, 2].

За несколько десятилетий в области мембранного разделения растворов разработано достаточно большое количество математических моделей, описывающих различные аспекты массопереноса в мембранах. У каждой из них имеются как досто-

инства, так и недостатки, что в некоторой степени ограничивает область применения модели и сводит ее в рамки определенной технологии [3–11]. Это относится и к фрикционной модели Шпиглера, которая легла в основу предлагаемого в данной работе подхода к определению кинетических характеристик электрохимического баромембранного разделения растворов. К преимуществам фрикционной модели можно отнести более слабую зависимость фрикционных кинетических коэффициентов от концентрации электролита, их четкий физический смысл и независимость от выбранной системы отсчета.

Существующие научные работы в основном касаются мембранных и электрохимических мембранных процессов по отдельности, не затрагивая суммарное влияние всех составляющих электрохимического потенциала сразу [12–16]. Поэтому целью данной работы была разработка

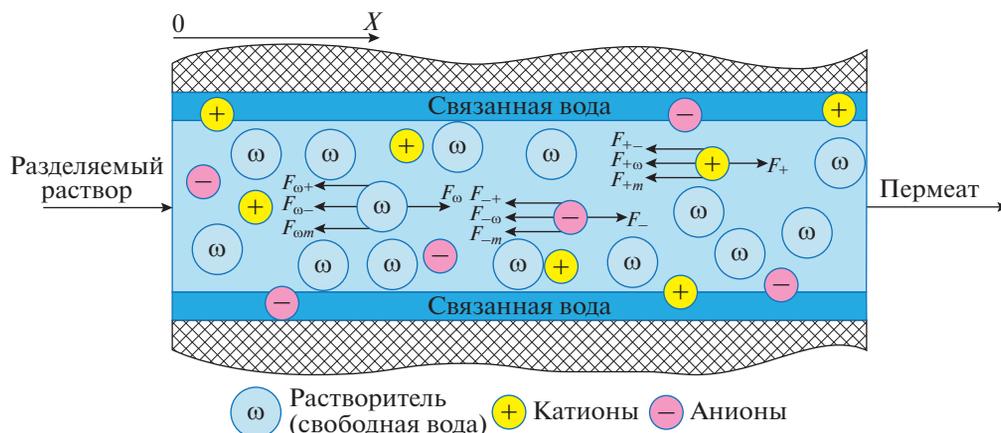


Рис. 1. Схематичное изображение всех сил фрикционного взаимодействия внутри поры мембраны.

усовершенствованного подхода к прогнозированию кинетических характеристик электрохимического баромембранного разделения технологических растворов гальванопроизводств на основе фрикционной модели Шпилгера, который будет использован уже для электробаромембранного разделения в целом, учитывая комплексное влияние разности электрических потенциалов, давления, температуры и концентрации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Фрикционная модель Шпилгера, представленная им в 1958 году, основана на том, что в рассматриваемой системе все компоненты перемещаются относительно друг друга под действием некоторых внешних сил, осуществляя при этом взаимное трение, в результате чего образуются фрикционные силы F_{ij} . При этом все частицы движутся с постоянной скоростью, а в системе наблюдается баланс внешних сил и сил трения. Данные аспекты выражаются в уравнениях (1) и (2) [17, 18]:

$$F_{ij} = -\bar{c}_i f_{ij} (v_i - v_j), \quad (1)$$

$$\bar{c}_i F_i + \sum F_{ij} = 0. \quad (2)$$

Взаимодействие всех приложенных к частицам сил в рассматриваемом объеме можно описать системой уравнений (3), где индексами +, -, ω , m обозначены катионы, анионы, растворитель и мембрана соответственно. На рис. 1 схематично

изображены все силы, приложенные к каждому типу частиц в растворе.

$$\begin{cases} \bar{c}_+ F_+ + F_{+-} + F_{+\omega} + F_{+m} = 0, \\ \bar{c}_- F_- + F_{-+} + F_{-\omega} + F_{-m} = 0, \\ \bar{c}_\omega F_\omega + F_{\omega+} + F_{\omega-} + F_{\omega m} = 0, \\ \bar{c}_m F_m + F_{m+} + F_{m-} + F_{m\omega} = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Перед решением системы уравнений (3), следует ввести ряд допущений:

- поток жидкости стационарен, а режим течения – ламинарный;
- каждая среднестатистическая частица испытывает действие одних и тех же внешних сил, в следствие чего единичный объем не включает в себя элементы различных фаз;
- скорость электродных реакций намного выше скорости массопереноса;
- плотность тока существенно ниже критической;
- насос обеспечивает непрерывную подачу разделяемого раствора в межмембранный канал;
- силы трения между катионами и анионами ничтожно малы и ими можно пренебречь.

Подставляя уравнение (1) в систему уравнений (3) и учитывая, что $F_{im} = -f_{im} c_i v_i = -f_{im} J_i$ (из-за неподвижности стенок пор мембраны, $v_m = 0$) [17, 18], получим систему уравнений следующего вида:

$$\begin{cases} \bar{c}_+ F_+ - \bar{c}_+ f_{+-} (v_+ - v_-) - \bar{c}_+ f_{+\omega} (v_+ - v_\omega) - f_{+m} J_+ = 0, \\ \bar{c}_- F_- - \bar{c}_- f_{-+} (v_- - v_+) - \bar{c}_- f_{-\omega} (v_- - v_\omega) - f_{-m} J_- = 0, \\ \bar{c}_\omega F_\omega - \bar{c}_\omega f_{\omega+} (v_\omega - v_+) - \bar{c}_\omega f_{\omega-} (v_\omega - v_-) - f_{\omega m} J_\omega = 0, \\ \bar{c}_m F_m - \bar{c}_m f_{m+} v_+ - \bar{c}_m f_{m-} v_- - \bar{c}_m f_{m\omega} v_\omega = 0. \end{cases} \quad (4)$$

В данной системе неизвестны 12 коэффициентов трения между составляющими компонентами: $f_{+-}, f_{-+}, f_{+\omega}, f_{\omega+}, f_{+m}, f_{m+}, f_{-\omega}, f_{\omega-}, f_{-m}, f_{m-}, f_{\omega m}, f_{m\omega}$. Однако перекрестные коэффициенты трения могут быть выражены друг через друга за счет равенства перекрестных нормированных коэффициентов n_{ij} и n_{ji} , входящих в их состав ($f_{ij} = c_j n_{ij}$) [18]. Это позволяет вывести следующее равенство:

$$\bar{c}_i f_{ij} = \bar{c}_j \bar{c}_i n_{ij} = \bar{c}_j \bar{c}_i n_{ji} = \bar{c}_j f_{ji}. \quad (5)$$

Данное равенство делает достаточным определение лишь одного коэффициента из каждой пары. При этом стоит отметить, что наибольший интерес представляют коэффициенты трения между каждым компонентом (катионы, анионы и растворитель) и мембраной $f_{+m}, f_{-m}, f_{\omega m}$, а также между катионами и растворителем $f_{+\omega}$, анионами и растворителем $f_{-\omega}$.

На первом этапе решения системы уравнений (4) рассмотрим первые два уравнения и выразим перекрестные коэффициенты трения f_{+-} и f_{-+} отдельно от остальных. В итоге получим следующие уравнения:

$$f_{\omega-} = \frac{\bar{c}_+ F_+ - \bar{c}_+ f_{+-} (v_+ - v_-) - f_{+m} J_+ - f_{\omega m} J_{\omega} + \bar{c}_{\omega} F_{\omega}}{\bar{c}_{\omega} (v_{\omega} - v_-)}. \quad (10)$$

Из уравнений (8) и (10) в совокупности с выражением (5) получим выражение для коэф-

$$\begin{cases} -\bar{c}_+ f_{+-} (v_+ - v_-) = \bar{c}_+ f_{+\omega} (v_+ - v_{\omega}) + f_{+m} J_+ - \bar{c}_+ F_+, \\ -\bar{c}_- f_{-+} (v_- - v_+) = \bar{c}_- f_{-\omega} (v_- - v_{\omega}) + f_{-m} J_- - \bar{c}_- F_-. \end{cases} \quad (6)$$

Учитывая выражения (5) и (6), получим следующее равенство:

$$\begin{aligned} -\bar{c}_+ f_{+\omega} (v_+ - v_{\omega}) - f_{+m} J_+ + \bar{c}_+ F_+ = \\ = \bar{c}_- f_{-\omega} (v_- - v_{\omega}) + f_{-m} J_- - \bar{c}_- F_-. \end{aligned} \quad (7)$$

Из данного равенства можно выразить коэффициент трения между катионами и растворителем $f_{+\omega}$:

$$f_{+\omega} = \frac{\bar{c}_+ F_+ - \bar{c}_+ f_{+\omega} (v_+ - v_{\omega}) - f_{+m} J_+ - f_{-m} J_- + \bar{c}_- F_-}{\bar{c}_- (v_- - v_{\omega})}. \quad (8)$$

Таким же образом, используя первое и третье уравнения из системы уравнений (4), выразим перекрестные коэффициенты трения $f_{+\omega}$ и $f_{\omega+}$:

$$\begin{cases} -\bar{c}_+ f_{+\omega} (v_+ - v_{\omega}) = \bar{c}_+ f_{+-} (v_+ - v_-) + f_{+m} J_+ - \bar{c}_+ F_+, \\ -\bar{c}_{\omega} f_{\omega+} (v_{\omega} - v_+) = \bar{c}_- f_{-\omega} (v_{\omega} - v_-) + f_{\omega m} J_{\omega} - \bar{c}_- F_-. \end{cases} \quad (9)$$

Далее с учетом выражения (5) выводим из системы уравнений (9) коэффициент трения между растворителем и анионами $f_{\omega-}$:

фициента трения между катионами и анионами f_{+-} :

$$f_{+-} = \frac{2\bar{c}_+ F_+ - \bar{c}_+ f_{+\omega} (v_+ - v_{\omega}) - 2f_{+m} J_+ - f_{-m} J_- + 2\bar{c}_- F_- - f_{\omega m} J_{\omega}}{\bar{c}_+ (v_+ - v_{\omega})}. \quad (11)$$

Для дальнейшего расчета необходимо прибегнуть к одному из допущений, введенных ранее. Так, в связи с ничтожно малой силой трения между катионами и анионами ею можно пренебречь. Из этого следует, что $f_{+-} = 0$, а вместе с этим и числитель выражения (11). Так как четвертое уравнение системы уравнений (4) тоже равняется 0, то приравняем его к числителю выражения (11) и получим

$$\begin{aligned} 2\bar{c}_+ F_+ - \bar{c}_+ f_{+\omega} (v_+ - v_{\omega}) - 2f_{+m} J_+ - \\ - f_{-m} J_- + 2\bar{c}_- F_- - f_{\omega m} J_{\omega} = \\ = \bar{c}_m F_m + \bar{c}_m f_{m+} v_+ - \bar{c}_m f_{m-} v_- - \bar{c}_m f_{m\omega} v_{\omega}. \end{aligned} \quad (12)$$

С помощью равенства (5) преобразуем правую часть выражения (12) и выразим коэффициент трения между катионами и растворителем $f_{+\omega}$:

$$\begin{aligned} \bar{c}_+ f_{+\omega} (v_+ - v_{\omega}) = 2\bar{c}_+ F_+ - 2f_{+m} J_+ - \\ - f_{-m} J_- + 2\bar{c}_- F_- - f_{\omega m} J_{\omega} - \\ - \bar{c}_m F_m + \bar{c}_m f_{m+} v_+ - \bar{c}_m f_{m-} v_- - \bar{c}_m f_{m\omega} v_{\omega}. \end{aligned} \quad (13)$$

Мембранная система неподвижна, следовательно, сумма всех приложенных к ней сил равна нулю $\bar{c}_+ F_+ + \bar{c}_- F_- + \bar{c}_{\omega} F_{\omega} + \bar{c}_m F_m = 0$, откуда выразим $\bar{c}_m F_m = -\bar{c}_+ F_+ - \bar{c}_- F_- - \bar{c}_{\omega} F_{\omega}$. Учитывая $J_i = c_i v_i$, приведем выражение (13) к виду

$$\bar{c}_+ f_{+\omega} (v_+ - v_{\omega}) = 3\bar{c}_+ F_+ + 3\bar{c}_- F_- + \bar{c}_{\omega} F_{\omega} - 3f_{+m} J_+. \quad (14)$$

Подставим выражение (14) в первое уравнение системы уравнений (6) и получим следующее выражение:

$$-\bar{c}_+ f_{+-} (v_+ - v_-) = 2\bar{c}_+ F_+ + 3\bar{c}_- F_- + \bar{c}_{\omega} F_{\omega} - 2f_{+m} J_+. \quad (15)$$

Так как $f_{+-} = 0$, то правая часть выражения (15) тоже будет равняться нулю. Следовательно, мож-

но выразить расчетное уравнение для коэффициента трения между катионами и поверхностью мембраны f_{+m} , которое не будет зависеть от других коэффициентов трения:

$$f_{+m} = \frac{2\bar{c}_+F_+ + 3\bar{c}_-F_- + \bar{c}_\omega F_\omega}{2J_+}. \quad (16)$$

Приняв во внимание уравнение (16), $f_{+-} = 0$, $v_m = 0$, а также то, что первое уравнение системы уравнений (4) равняется нулю, выразим расчетное уравнение для коэффициента трения между катионами и растворителем $f_{+\omega}$:

$$f_{+\omega} = \frac{\bar{c}_+F_+ + \bar{c}_+v_+ \left(\frac{2\bar{c}_+F_+ + 3\bar{c}_-F_- + \bar{c}_\omega F_\omega}{2J_+} \right)}{\bar{c}_+ (v_+ - v_\omega)}. \quad (17)$$

В связи с тем что изначально количество неизвестных коэффициентов было больше числа независимых уравнений в рассматриваемой системе, дальнейший расчет коэффициентов трения требовал введения дополнительного допущения, которое позволило бы получить расчетные формулы для оставшихся коэффициентов. Для этого было выдвинуто предположение, что между коэффициентами трения $f_{+\omega}$ и $f_{-\omega}$ есть некоторая взаимосвязь. Она заключается в том, что ионы растворенных веществ с различной молярной массой при прочих равных условиях будут по-разному скользить относительно ионов и молекул растворителя, так как сила трения скольжения прямо пропорциональна прижимающей силе (силе реакции опоры). Следовательно, через соотношение молярных масс катионов и анионов можно выразить соотношение и коэффициентов $f_{+\omega}$ и $f_{-\omega}$, которое будет выглядеть следующим образом:

$$f_{-\omega} = f_{+\omega} \frac{M_-}{M_+}. \quad (18)$$

Расчет коэффициентов трения $f_{+\omega}$ и $f_{-\omega}$ будет учитывать равенство (5) и уравнения (17) и (18):

$$f_{+\omega} = \frac{f_{+\omega}\bar{c}_+}{\bar{c}_\omega}, \quad (19)$$

$$f_{-\omega} = \frac{f_{+\omega}M_-\bar{c}_-}{M_+\bar{c}_\omega}. \quad (20)$$

Расчет коэффициента трения $f_{\omega m}$ проводится следующим образом:

$$f_{\omega m} = \frac{\bar{c}_\omega F_\omega - \bar{c}_\omega f_{+\omega} (v_\omega - v_+) - \bar{c}_\omega f_{-\omega} (v_\omega - v_-)}{J_\omega}. \quad (21)$$

Для того чтобы окончательно решить систему уравнений (4) и рассчитать коэффициенты трения, необходимо также определить те внешние

силы, которые входят в электрохимический потенциал и обуславливают движение частиц. Если рассматривать электробаромембранный процесс разделения, то перенос растворенных веществ (катионов и анионов) объясняется диффузионным $RTd(\ln a_s)/dx$, электродиффузионным $z_s F d\phi/dx$ и конвективным $V_s dp/dx$ потоками. Перенос растворителя происходит из-за наличия осмотического $RTd(\ln a_\omega)/dx$, электроосмотического $(\bar{c}_\omega \varepsilon \xi_0 d\phi)/(L_\omega \eta dx)$ и конвективного $V_\omega dp/dx$ потоков [18–24]. Движущие силы для катионов, анионов и растворителя выразим через соответствующие электрохимические потенциалы и запишем в виде уравнений (22), (23) и (24) соответственно [17, 18]:

$$F_+ = -\frac{d\mu_+}{dx} = -RT \frac{d(\ln a_+)}{dx} - z_+ F \frac{d\phi}{dx} - V_+ \frac{dp}{dx}, \quad (22)$$

$$F_- = -\frac{d\mu_-}{dx} = -RT \frac{d(\ln a_-)}{dx} - z_- F \frac{d\phi}{dx} - V_- \frac{dp}{dx}, \quad (23)$$

$$F_\omega = -\frac{d\mu_\omega}{dx} = -RT \frac{d(\ln a_\omega)}{dx} - \frac{\bar{c}_\omega \varepsilon \xi_0 d\phi}{L_\omega \eta dx} - V_\omega \frac{dp}{dx}. \quad (24)$$

Граничные условия выбраны следующие:

$$\begin{cases} p(0) = p_n, & p(x) = p_k, \\ \bar{c}(0) = \bar{c}_n, & \bar{c}(x) = \bar{c}_k, \\ \phi(0) = \phi_n, & \phi(x) = \phi_k. \end{cases}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все экспериментальные исследования, представленные в данной работе, проводились на электробаромембранной установке плоскокамерного типа с использованием ацетатцеллюлозных мембран МГА-95 и МГА-100. На рис. 2 представлена схема данной экспериментальной установки. Основными ее элементами являются электробаромембранная ячейка плоскокамерного типа, плунжерный насос, компрессор, ресивер и емкости с исходным раствором и пермеатом. Более подробно конструкция и принцип работы описаны в работах [25, 26].

В качестве исследуемых растворов были выбраны модельные водные растворы солей трех металлов – CuSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с концентрациями 1×10^{-2} , 2×10^{-3} и 1×10^{-5} моль/л соответственно. Остальные рабочие параметры экспериментов представлены в табл. 1.

По результатам серии экспериментов по электробаромембранному разделению растворов получали значения коэффициентов задержания и плотностей потока веществ, проходящих через мембрану. После чего с помощью них и других

рабочих параметров экспериментов рассчитывались дискретные значения интересующих фрикционных коэффициентов. Далее проводилась аппроксимация данных значений для последующего анализа и прогнозирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наибольший интерес в ходе выполнения данной работы представили коэффициенты трения f_{+m} , $f_{+ω}$ и $f_{ωm}$. Рассчитанные дискретные значения фрикционных коэффициентов f_{+m} и $f_{+ω}$ (рис. 3а, 3б) представлены при разделении модельного водного раствора CuSO_4 прианодными и прикатодными мембранами. Рассчитанные дискретные значения фрикционных коэффициентов указаны вместе с аппроксимирующими кривыми, необходимыми для прогнозирования изменения значений коэффициентов. Из рисунков видно, что с увеличением электрического потенциала происходит увеличение значений фрикционных коэффициентов. Причем для мембраны МГА-100 значения всех коэффициентов трения выше аналогичных значений мембраны МГА-95 на всем диапазоне применяемых значений электрического потенциала.

Абсолютные значения фрикционных коэффициентов f_{+m} и $f_{+ω}$ для раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 4а, 4б) также увеличиваются, однако в отличие от раствора CuSO_4 все значения коэффициентов отрицательные. Для прикатодных мембран наблюдается большее различие в значениях фрикционных коэффициентов f_{+m} и $f_{+ω}$ при разделении раствора мембранами МГА-95 и МГА-100 по сравнению с прианодными.

Фрикционные коэффициенты f_{+m} при разделении раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, показанные на рис. 5, наибольшие среди всех растворов, прошедших процесс разделения. Следует отдельно отметить уменьшение абсолютных значений фрикционных коэффициентов для прикатодных мембран МГА-95 и МГА-100.

Для определения аппроксимирующих кривых зависимости фрикционных коэффициентов от изменения приложенного электрического потенциала использовалось следующее экспоненциальное уравнение:

$$y(x) = b + c \exp(dx). \quad (25)$$

Все эмпирические коэффициенты b , c и d , необходимые для построения аппроксимирующей кривой и определения значения фрикционных коэффициентов при любом значении электрического потенциала, представлены в табл. 2.

Зависимости фрикционных коэффициентов $f_{ωm}$ при разделении всех модельных водных растворов, представленные на рис. 6, позволяют сделать вывод о некоторой схожести между кривыми зависимостей $f_{ωm}$ при разделении растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Практически для всех мембран характерно увеличение абсолютных значений коэффициента трения $f_{ωm}$ с увеличением приложенного электрического потенциала.

Аппроксимация полученных дискретных значений $f_{ωm}$ также проводилась по уравнению (25). Все определенные эмпирические коэффициенты сведены в табл. 3.

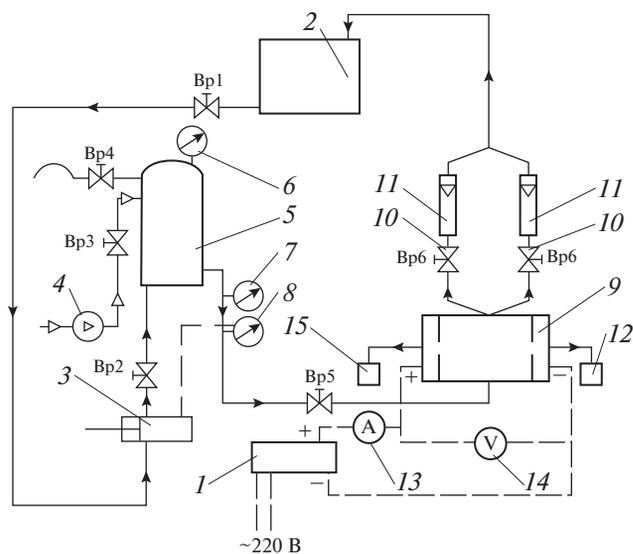


Рис. 2. Схема электробаромембранной установки: 1 – источник питания постоянного тока; 2 – исходная емкость; 3 – плунжерный насос; 4 – компрессор; 5 – ресивер; 6 – манометр; 7 – образцовый манометр; 8 – электроконтактный манометр; 9 – электрохимическая мембранная ячейка; 10 – дроссель; 11 – поплавковый ротаметр; 12 – емкость прикатодного пермеата; 13 – амперметр; 14 – вольтметр; 15 – емкость прианодного пермеата.

Таблица 1. Рабочие параметры экспериментов

Параметр	Давление, Па	Напряжение, В	Рабочая площадь одной мембраны, м ²
Значение	4×10^6	4–12	7.85×10^{-5}

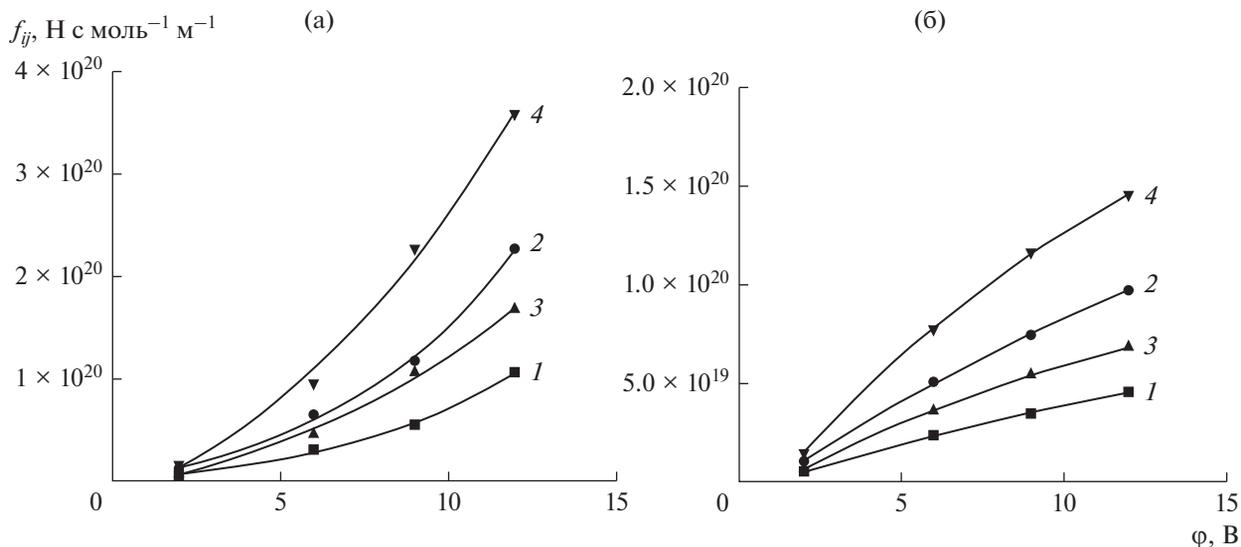


Рис. 3. Зависимости фрикционных коэффициентов f_{+m} и $f_{+\omega}$ при разделении модельного водного раствора CuSO_4 мембранами МГА-95 и МГА-100: (а) – прианодная мембрана; (б) – прикатодная мембрана; 1 – f_{+m} (МГА-95); 2 – $f_{+\omega}$ (МГА-95); 3 – f_{+m} (МГА-100); 4 – $f_{+\omega}$ (МГА-100).

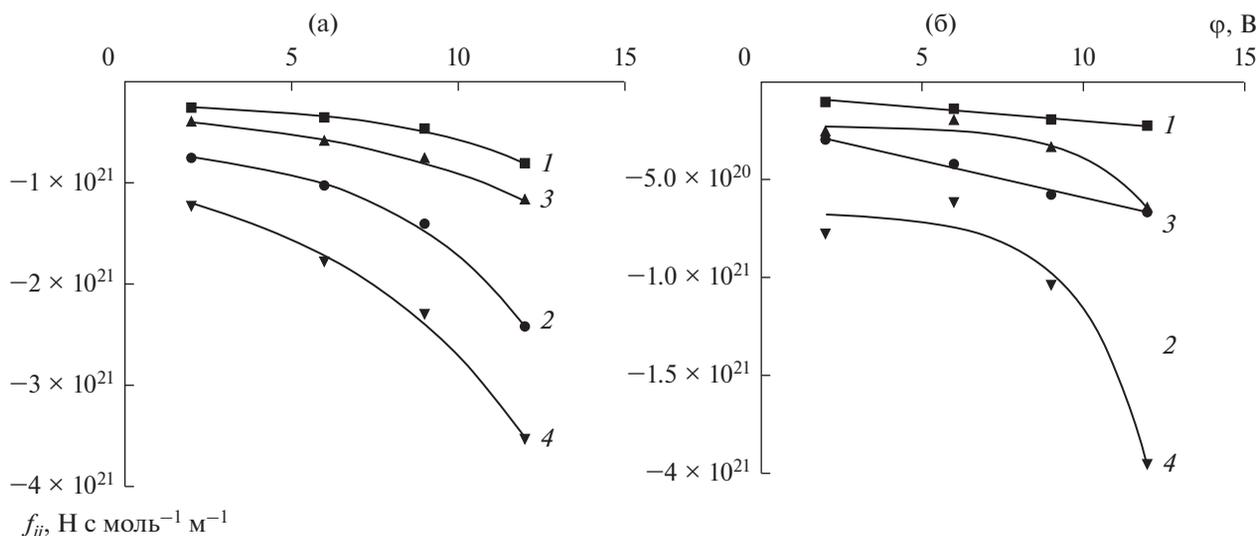


Рис. 4. Зависимости фрикционных коэффициентов f_{+m} и $f_{+\omega}$ при разделении модельного водного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ мембранами МГА-95 и МГА-100: (а) – прианодная мембрана; (б) – прикатодная мембрана; 1 – f_{+m} (МГА-95); 2 – $f_{+\omega}$ (МГА-95); 3 – f_{+m} (МГА-100); 4 – $f_{+\omega}$ (МГА-100).

По полученным аппроксимационным зависимостям фрикционных коэффициентов от электрического потенциала решается обратная задача по нахождению значений коэффициентов задержания и выходного потока растворителя, что можно эффективно использовать для прогнозирования механизма массопереноса и расчета электромембранных установок. Применение представленного подхода возможно и в зависимости от другого параметра, оказывающего влияние на массоперенос

через мембраны – трансмембранного давления или концентрации растворенного вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен усовершенствованный подход к прогнозированию кинетических характеристик электробаромембранного разделения растворов на основе фрикционной модели Шпиглера. Рассчитанные таким способом численные величины фрикционных коэффициентов взаимодействия

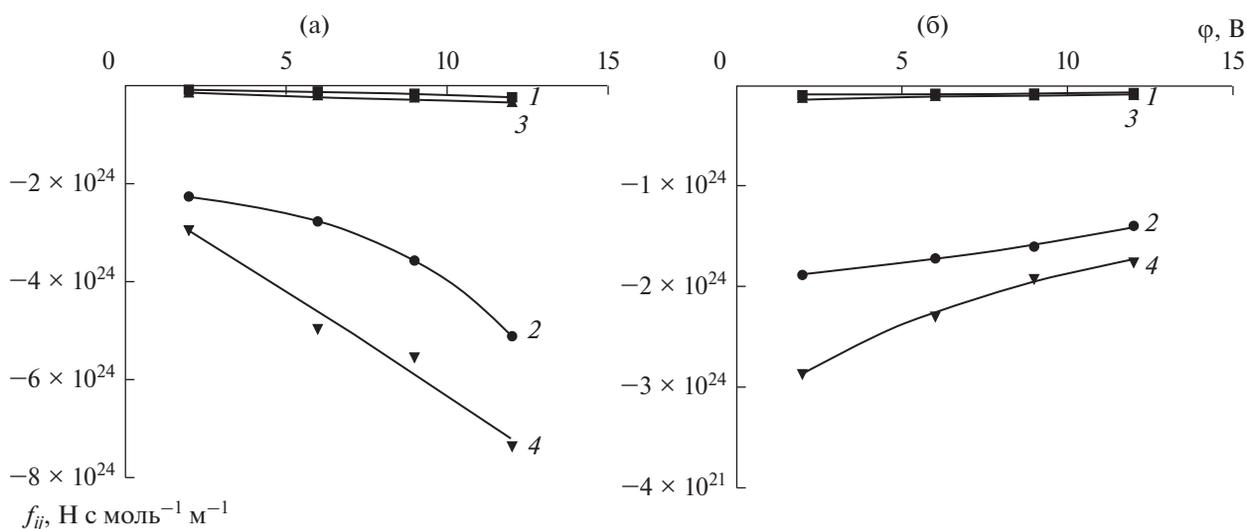


Рис. 5. Зависимости фрикционных коэффициентов f_{+m} и f_{+w} при разделении модельного водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ мембранами МГА-95 и МГА-100: (а) – прианодная мембрана; (б) – прикатодная мембрана; 1 – f_{+m} (МГА-95); 2 – f_{+w} (МГА-95); 3 – f_{+m} (МГА-100); 4 – f_{+w} (МГА-100).

Таблица 2. Эмпирические коэффициенты для расчета коэффициентов трения f_{+m} и f_{+w}

Марка мембраны	Тип мембраны	Коэффициент трения	Раствор	Коэффициенты		
				b	c	d
МГА-95	Прианодная	f_{+m}	CuSO_4	-1.64991×10^{19}	1.58936×10^{19}	0.16974
		f_{+w}		-3.53727×10^{19}	3.40749×10^{19}	0.16974
	Прикатодная	f_{+m}		1.13143×10^{20}	-1.18988×10^{20}	0.10749
		f_{+w}		2.42571×10^{20}	-2.55103×10^{20}	0.10749
МГА-100	Прианодная	f_{+m}		-7.98745×10^{19}	6.85462×10^{19}	-0.04682
		f_{+w}		-1.71246×10^{20}	1.46959×10^{20}	-0.04682
	Прикатодная	f_{+m}		1.28778×10^{20}	-1.40307×10^{20}	-0.06964
		f_{+w}		2.76093×10^{20}	-3.00809×10^{20}	-0.06964
МГА-95	Прианодная	f_{+m}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	-1.95792×10^{20}	-3.3706×10^{19}	0.24162
		f_{+w}		-5.85187×10^{20}	-1.00741×10^{20}	0.16754
	Прикатодная	f_{+m}		5.9148×10^{20}	-6.67202×10^{20}	0.01681
		f_{+w}		1.76783×10^{21}	-1.99415×10^{21}	0.01681
МГА-100	Прианодная	f_{+m}		-2.2699×10^{20}	-1.27077×10^{20}	0.16754
		f_{+w}		-6.78435×10^{20}	-3.7981×10^{20}	0.16754
	Прикатодная	f_{+m}		-2.2413×10^{20}	-1.40747×10^{18}	0.47672
		f_{+w}		-6.69884×10^{20}	-4.20669×10^{18}	0.47672
МГА-95	Прианодная	f_{+m}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	-9.70957×10^{22}	-1.08692×10^{22}	0.22357
		f_{+w}		-1.94191×10^{24}	-2.17385×10^{23}	0.22357
	Прикатодная	f_{+m}		-1.23477×10^{23}	2.6025×10^{22}	-0.11151
		f_{+w}		-2.46955×10^{24}	5.205×10^{23}	-0.11151
МГА-100	Прианодная	f_{+m}		1.56375×10^{24}	-1.67354×10^{24}	0.05943
		f_{+w}		3.12751×10^{25}	-3.34707×10^{25}	0.05943
	Прикатодная	f_{+m}		-5.94188×10^{22}	-1.05401×10^{23}	-0.11323
		f_{+w}		-1.18838×10^{24}	-2.10803×10^{23}	-0.11323

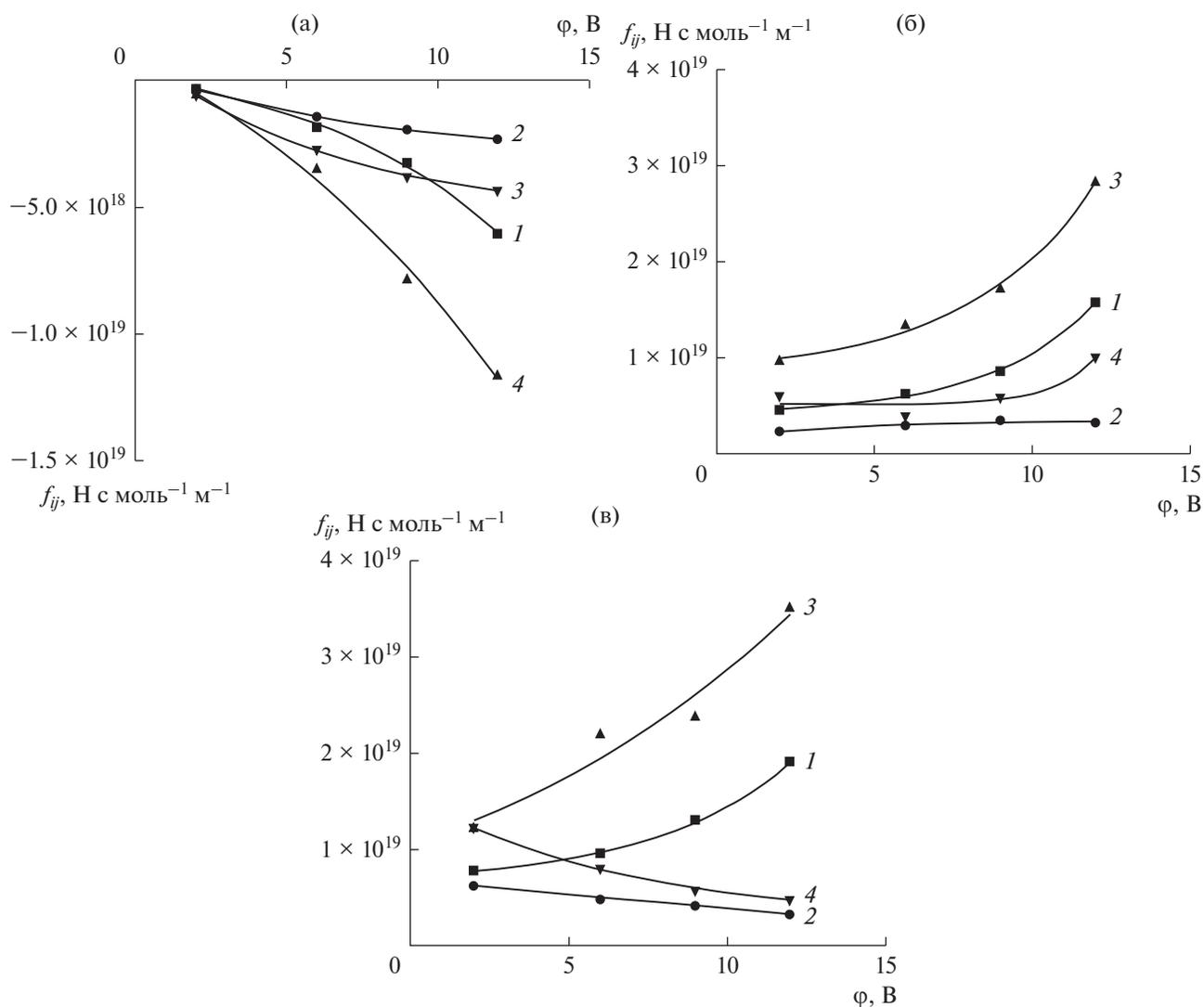


Рис. 6. Зависимости фрикционных коэффициентов f_{om} при разделении модельных водных растворов: (а) – CuSO_4 ; (б) – $\text{Ni(NO}_3)_2$; (в) – $\text{Fe(NO}_3)_3$; 1 – прианодная мембрана МГА-95; 2 – прикатодная мембрана МГА-95; 3 – прианодная мембрана МГА-100; 4 – прикатодная мембрана МГА-100.

Таблица 3. Эмпирические коэффициенты для расчета фрикционного коэффициента f_{om}

Марка мембраны	Тип мембраны	Раствор	Коэффициенты		
			<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
МГА-95	Прианодная	CuSO_4	1.28017×10^{18}	-1.24266×10^{18}	0.14745
	Прикатодная		-3.11251×10^{18}	3.60489×10^{18}	-0.12797
МГА-100	Прианодная		9.007×10^{18}	-8.08773×10^{18}	0.0787
	Прикатодная		-5.3771×10^{18}	6.56705×10^{18}	-0.15484
МГА-95	Прианодная	$\text{Ni(NO}_3)_2$	4.13351×10^{18}	2.96826×10^{17}	0.30554
	Прикатодная		3.45439×10^{18}	-1.94219×10^{18}	-0.2655
МГА-100	Прианодная		8.26647×10^{18}	9.82721×10^{17}	0.25069
	Прикатодная		5.11559×10^{18}	6.5528×10^{14}	0.74309
МГА-95	Прианодная	$\text{Fe(NO}_3)_3$	6.40931×10^{20}	8.45083×10^{19}	0.22559
	Прикатодная		-6.75726×10^{20}	1.36871×10^{21}	-0.02579
МГА-100	Прианодная		-3.5432×10^{20}	1.39779×10^{21}	0.08329
	Прикатодная		2.57726×10^{20}	1.32177×10^{21}	-0.15047

компонентов и последующая аппроксимация позволяют определить их изменение, вследствие чего возможно спрогнозировать кинетические характеристики электробаромембранного разделения растворов при желаемых исходных параметрах.

В работе представлен пример расчета фрикционных коэффициентов f_{+m} , $f_{+\omega}$, $f_{\omega m}$ между катионами и поверхностью мембраны, катионами и растворителем, растворителем и поверхностью мембраны соответственно. Выявлено увеличение абсолютных значений данных коэффициентов при повышении приложенного электрического потенциала практически во всех случаях. Исключением является массоперенос через прикатодные мембраны при разделении раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Наименьшие абсолютные значения фрикционных коэффициентов характерны для разделения раствора CuSO_4 , наибольшие — для $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-38-90024.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	химическая активность, моль м^{-3}
b, c, d	эмпирические коэффициенты
\bar{c}	концентрация частиц в единице объема системы, моль м^{-3}
F	постоянная Фарадея, Кл моль $^{-1}$
F_i	движущая сила к 1 молю частиц i , Н моль $^{-1}$
F_{ij}	сила внутреннего фрикционного взаимодействия между частицами i и j в единице объема, Н м^{-3}
f	коэффициент трения, Н с моль $^{-1}$ м^{-1}
J	плотность потока, моль м^{-2} с^{-1}
L	диагональный коэффициент проводимости, моль 2 с^{-1} Дж $^{-1}$ м^{-1}
M	молярная масса, г/моль
n	нормированный коэффициент, Н с м^2 моль $^{-2}$
p	трансмембранное давление, Па
R	универсальная газовая постоянная, м^2 кг с^{-2} К $^{-1}$ моль $^{-1}$
T	температура, К
V	мольный объем, м^3 моль $^{-1}$
z	заряд иона
ε	относительная диэлектрическая проницаемость растворителя
ε_0	электрическая постоянная, Ф м^{-1}
ζ_0	дзета-потенциал у стенок мембраны, В

η	динамическая вязкость растворителя, Н с м^{-2}
μ	электрохимический потенциал относительно растворенного вещества или растворителя, Н м моль $^{-1}$
v	абсолютная скорость движения, м с^{-1}
φ	электрический потенциал, В

ИНДЕКСЫ

i	частица i -го типа
j	частица j -го типа
m	мембрана
k	конечный
n	начальный
ω	растворитель
$+$	катионы
$-$	анионы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пушкарева Т.П.* Математическое моделирование как необходимый компонент математической подготовки // *Соврем. пробл. науки образ.* 2014. № 5. С. 796.
2. *Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Pourcelly G., Larchet C.* Моделирование явлений переноса в системах с ионообменными мембранами // *Мембраны и мембранные технологии* / Под ред. Ярославцева А.Б. М.: Научный мир, 2013. Гл. 7.
3. *Узденова А.М.* Моделирование электроконвекции в мембранных системах: анализ граничных условий у поверхности // *Фундам. исслед.* 2016. № 12 (5). С. 1010.
4. *Zabolotskii V.I., Bugakov V.V., Sharafan M.V., Chermit R.K.* Transfer of electrolyte ions and water dissociation in anion-exchange membranes under intense current conditions // *Russ. J. Electrochem.* 2012. V. 48. № 6. P. 650. [*Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарафан М.В., Чермит Р.Х.* Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах // *Электрохимия.* 2012. Т. 48. № 6. С. 721.]
5. *Miękisz J., Gomułkiewicz J., Miękisz S.* Mathematical models of ion transport through cell membrane channels // *Math. Appl.* 2014. V. 42. № 1. P. 39.
6. *Bhadauria R., Aluru N.R.* Multiscale modeling of electroosmotic flow: Effects of discrete ion, enhanced viscosity, and surface friction // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. № 18. P. 184106.
7. *Zabolotskii V.I., Lebedev K.A., Urtenov M.K., Nikonenko V.V., Vasilenko P.A., Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I.* Mathematical model describing voltammograms and transport numbers under intensive electro dialysis modes // *Russ. J. Electrochem.* 2013. V. 49. № 4. P. 369. [*Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Уртенов М.Х., Никоненко В.В., Василенко П.А., Шапошник В.А., Васильева В.И.* Математическая модель для описания вольт-амперных кривых и чисел переноса при ин-

- тенсивных режимах электродиализа // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 4. С. 416.]
8. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Vorotyntsev I.V. Mathematical modeling of the fine purification of gas mixtures by absorption pervaporation // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 2. P. 180. [Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В. Математическое моделирование процесса глубокой очистки газов методом абсорбционной первaporation // Теор. осн. хим. технол. 2011. Т. 45. № 2. С. 194.]
 9. Миголь В.Г., Хамизов Р.Х., Аскерния А.А., Корабельников В.М. Влияние намывной фильтрации и сорбции на массоперенос соединений кремния через обратноосмотические мембраны. I. Модель процесса // Сорбционные хроматогр. процессы. 2011. Т. 11. № 6. С. 865.
 10. Zabolotskii V.I., Lebedev K.A., Shel'deshov N.V. Ion-transfer across a membrane in the presence of a preceding slow homogeneous chemical reaction in the diffusion layer // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 9. P. 966. [Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шельдешов Н.В. Перенос ионов через мембрану в условиях предшествующей медленной гомогенной химической реакции в диффузионном слое // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 9. С. 1083.]
 11. Antipov S.T., Klyuchnikov A.I. Mathematical modeling of microfiltration in a rectangular channel // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 1. P. 83. [Антипов С.Т., Ключников А.И. Математическое моделирование процесса микрофильтрации в канале прямоугольного сечения // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 1. С. 87.]
 12. Turaev D. Yu. Use of membrane electrolysis for recovery of heavy metal ions // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. № 1. P. 83. [Тураев Д.Ю. Применение метода мембранного электролиза для извлечения ионов тяжелых металлов // Журн. прикл. хим. 2007. Т. 80. № 1. С. 84.]
 13. Vinther F., Pinelo M., Brøns M., Jonsson G., Meyer A.S. Statistical modelling of the interplay between solute shape and rejection in porous membranes // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 89. P. 261.
 14. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бузикова А.М. Регенерация раствора травления меди в производстве печатных плат методом мембранного электролиза // Гальванотех. обраб. поверхн. 2009. Т. 17. № 1. С. 59.
 15. Unije U.V., Mücke R., Baumann S., Guillon O. Comparison of the Simplification of the Pressure Profiles Solving the Binary Friction Model for Asymmetric Membranes // Membranes (Basel, Switz.). 2017. V. 7. № 4. P. 58.
 16. Metaiche M., Sanchez-Marcano J. Theoretical Considerations of Pressure Drop and Mass Transfer of Gas Flow in Spiral Wound Membrane Modules // Int. J. Membr. Sci. Technol. 2016. V. 3. № 1. P. 12.
 17. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
 18. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.
 19. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974.
 20. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991.
 21. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
 22. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980.
 23. Бадесса Т.С. Перенос многозарядных ионов через ионообменные мембраны при электродиализе. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2015.
 24. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж: Воронежский университет, 1984.
 25. Лазарев С.И., Ковалев С.В., Казаков В.Г. Исследования кинетических и структурных характеристик электробаромембранной очистки промывных вод производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида // Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол. 2016. Т. 59. № 2. С. 34.
 26. Ковалев С.В., Лазарев С.И., Лазарев К.С., Попов Р.В. Удельный поток и коэффициент задержания мембраны МГА-95 при электробаромембранном разделении водного раствора сульфата цинка // Вестн. Тамбов. гос. тех. унив. 2015. Т. 21. № 1. С. 112.

УДК 661.865:66.081.312.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ РЗЭ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ ИЗ АЗОТНО-ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В ПУЛЬСАЦИОННОЙ КОЛОННЕ

© 2021 г. Д. А. Елатонцев^а, *, А. П. Мухачев^б

^а Днепропетровский государственный технический университет, Каменское, Украина

^б Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины, Днепр, Украина

*e-mail: ya.nah2015@yandex.com

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Изучена кинетика и получены изотермы сорбции и регенерации как индивидуальных, так и суммы редкоземельных элементов (РЗЭ) из производственных азотно-фосфорнокислых растворов с помощью ионообменных смол типа КУ–2. Высокая скорость указанных процессов позволяет применять данные смолы в пульсационных колоннах с псевдооживленным слоем смолы. Показано, что эффективность сорбционных аппаратов может быть повышена за счет уменьшения объема аппаратуры и сокращения единовременной загрузки сорбента. Установлено, что удельная нагрузка по раствору ($10–12 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$) в пульсационной колонне примерно в 4–5 раз больше, чем в типовых колоннах со сплошным слоем сорбента. Использование пульсационных аппаратов дает возможность в 6–7 раз снизить единовременную загрузку сорбента. Полученные данные по сорбции РЗЭ на сульфокатионитах могут быть использованы при проектировании промышленных пульсационных колонн.

Ключевые слова: катионит, колонна, сорбция, десорбция, кинетика, РЗЭ

DOI: 10.31857/S0040357121050018

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционная схема получения концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) из азотно-фосфорнокислых растворов, получаемых при переработке фосфоритов месторождения Меловое (Казахстан), включает сорбцию РЗЭ сульфокатионитом КУ-2 непосредственно из растворов сложного солевого состава, десорбцию суммы оксидов РЗЭ ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$) азотной кислотой и осаждение товарного продукта из сорбционного регенерата после предварительной дезактивации [1–3]. Как показала практика, существенным недостатком аппаратного оформления процесса была сравнительно низкая производительность системы сорбционных колонн (700 т/год $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$), обусловленная малой скоростью выходящего потока растворов (3 м/ч) [4]. Увеличение скорости восходящего потока приводит к значительному уносу мелких фракций сорбента, образованию промоин в слое, переносу фронта сорбции и, следовательно, резкому снижению числа ступеней сорбции и десорбции.

В качестве более высокопроизводительных аппаратов была предложена пульсационная колонна с насадкой КРИМЗ [5–7]. Этот аппарат, используемый ранее для жидкостной экстракции,

представляет собой пульсационную колонну, насадка которой отличается от обычно принятых и широко известных (колец Рашига и др.) тем, что каждый ее элемент является распределителем потока обеих фаз. Кроме того, на каждом элементе такой насадки меняется направление движения потока. В колонне с насадкой КРИМЗ была достигнута равномерность распределения фаз в сечении на аппаратах промышленного масштаба (диаметром 600 мм и высотой 10 м), причем по всей высоте колонны эффективность процесса была одинаково высокой [8].

Было предложено использовать колонну такого типа для организации непрерывного процесса сорбционного извлечения $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$, причем смола подавалась в колонну в небольшом количестве и стекала по насадке вниз, как тяжелая жидкость [9]. Первоначальные опыты показали, что при содержании смолы в колонне порядка 10–25% от ее объема колонна может пропускать до $20–40 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ раствора в зависимости от разности плотностей смолы и выходящей водной фазы, и размера зерен сорбента [10]. Отмечалось, что смола равномерно распределялась по высоте и сечению аппарата и хорошо контактировала с раствором. По сравнению с существующими колон-

Таблица 1. Характеристики использованных ионитов

Тип	Содержание дивинилбензола, %	Фракционный состав, %				Удельный объем в Н-форме, см ³ /г	ρ , г/см ³
		+1.0 мм	0.5–1.0 мм	0.25–0.5 мм	–0.25 мм		
КУ–2	8	16	52	25	7	2.10	1.22
КУ–2–20	20	25	63	10	2	2.00	1.31
КУ–22	20	28	41	18	13	2.91	1.17

нами производительность пульсационного сорбционного аппарата возрастает в 4–5 раз, загрузка сорбента также уменьшается в несколько раз и резко увеличивается эффективность процесса, поскольку аппарат работает равномерно [11]. Положительным качеством процесса является малый объем загрузки смолы вследствие короткого времени ее пребывания в колонне. Однако в связи с этим возникает необходимость работать на смолах, быстро реагирующих с извлекаемыми компонентами. Смолы с медленной кинетикой процесса практически непригодны для испытываемой колонны [12].

В связи с этим целью первой части исследования была проверка физико-химических свойств ионитов типа КУ-2, определение кинетики процессов сорбции и десорбции, а также снятие кинетических характеристик смолы. Во второй части работы проводились гидравлические испытания сорбционной колонны на реальных сорбционных и десорбционных растворах с целью определения оптимальных режимов работы аппарата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента при проведении гидравлических и технологических испытаний были использованы сульфокатиониты марок КУ–2, КУ–22 и КУ–2–20, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1.

Исходный раствор характеризовался следующим составом, г/дм³: 18.2 Σ TR₂O₃; 0.005 U; 14.6 Fe; 57.3 P₂O₅; 2.3 Al; 15.4 CaO; 5.6 F; 153 HNO₃. Перед сорбцией раствор разбавлялся в два раза водопроводной водой, плотность раствора составляла 1.11 г/см³, вязкость – 1.26×10^{-3} Па с.

Для описания сорбции в колонне с псевдоожиженным слоем смолы процесс исследовался по так называемой схеме Альдерса [13], применяемой для изучения экстракционного процесса. Смысл такой проверки состоял в изучении процесса сорбции при протиточном кратковременном контактировании реагентов (смолы и раствора) в течение 1–5 мин. В таких условиях каждый контакт эквивалентен определенной доле равновесной (теоретической) ступени.

Методика гидравлических испытаний. При гидравлических испытаниях нужно было определить

скорость осаждения смолы, определяющую производительность аппарата и время ее нахождения в колонне, влияющее на эффективность процесса. Скорость осаждения смолы, время пребывания сорбента в аппарате и зависимость этих параметров от скорости подъема питающего раствора определялись визуально на колонне из органического стекла диаметром 200 мм и высотой 2 м по следующей методике. Колонна заполнялась исходным раствором (азотно-фосфорнокислый раствор РЗЭ или 5 М раствор HNO₃ в водопроводной воде), включался пульсатор, и в колонну подавалась определенная порция сорбента. В момент подачи смолы можно наблюдать опускающийся фронт сорбента и измерить скорость его движения (v_0^{\max}). После этого питатель выключался и замерялась скорость движения верхнего фронта смолы (v_0^{\min}). Скорость осаждения смолы в неподвижном растворе (v_0) определяли по формуле

$$v_0 = \frac{v_0^{\max} + v_0^{\min}}{2}. \quad (1)$$

Аналогично, предварительно установив скорость раствора в колонне, можно определить скорость осаждения смолы (v_c) при различных удельных нагрузках раствора.

При увеличении скорости подачи раствора смола в колонне начинает вначале “зависать”, а затем уносится из аппарата. Скорость раствора, при которой наступало зависание смолы, обозначена как удельная нагрузка “захлебывания” (W_3). Величина W_3 зависит от разности плотностей смолы и питающего раствора, размера зерен сорбента и вязкости раствора.

Величину рабочей нагрузки и скорость осаждения смолы при подаче питающего раствора определяли по уравнениям [15]

$$W = \eta v_0, \quad (2)$$

$$v_c = v_0 - W. \quad (3)$$

Эффективность колонны оценивалась на основании высоты, эквивалентной теоретической ступени, и производительности единицы объема аппарата, определяемой как отношение удельной нагрузки по раствору к высоте, эквивалентной теоретической ступени, H_3 [16]:

$$\theta = \frac{W}{H_3}. \quad (4)$$

Высота, эквивалентная теоретической ступени, рассчитывалась как отношение рабочей высоты аппарата (2 м) к числу теоретических ступеней контакта, определяемых по данным равновесного распределения суммы РЗЭ между смолой и раствором, и рабочей линией процесса. На основе полученных данных рассчитывали число теоретических ступеней, обеспечивающих заданное извлечение ΣTR_2O_3 (пример графического определения показан на рис. 2 для сорбции лантана на катионите КУ-2). При расчетах КПД колонны условно принимался равным 0.9.

Методика технологических испытаний колонны. Перед началом каждой операции (сорбции, промывки или десорбции) колонна заполнялась раствором (исходный раствор при сорбции, водопроводная вода при промывке, 5 М HNO_3 при десорбции), включался пульсатор на выбранный режим пульсации (500 мм/мин), одновременно подавалась смола (в набухшем состоянии) и питающий раствор. Интенсивность пульсации рассчитывали как произведение двойной амплитуды пульсации (мм) на ее частоту (1/мин). После 3–4-кратного обмена колонны по раствору в аппарате устанавливалось стационарное состояние. В этот момент отбирали пробы раствора и смолы для определения среднего содержания ΣTR_2O_3 . Смола во время опыта не выводилась из колонны, а собиралась в нижней отстойной зоне. После окончания опыта смола отделялась от раствора, а затем направлялась на следующие операции.

Сорбция РЗЭ на сульфокатионите КУ-2 в Н-форме осуществлялась непосредственно из азотно-фосфорнокислых растворов, полученных при переработке коллективного уран-редкоземельного концентрата. Одновременно с РЗЭ в смолу переходило некоторое количество примесей (Fe, Th, Al и др.), снижающих емкость сорбента по РЗЭ. Фосфор и фтор сульфокатионитами не сорбировались.

Промывка сорбента проводилась водопроводной водой при $T : Ж = 1.1–1.2$ с целью удаления захваченного смолой маточного раствора. Эта стадия процесса является важнейшей операцией, обеспечивающей успех проведения последующих процессов дезактивации регенератов и получения товарного продукта. При неудовлетворительной промывке фосфор и фтор могут попасть в регенерат и при дезактивации последнего приводят к значительным потерям РЗЭ [17].

Десорбция РЗЭ осуществлялась с помощью раствора 5 М HNO_3 при соотношении объемов раствора к набухшей смоле 3 : 1. Анализ исходных растворов и ионитов на содержание РЗЭ и сопут-

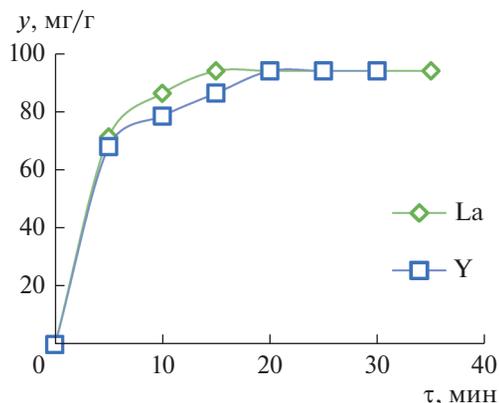


Рис. 1. Кинетика сорбции La и Y на катионите КУ-2.

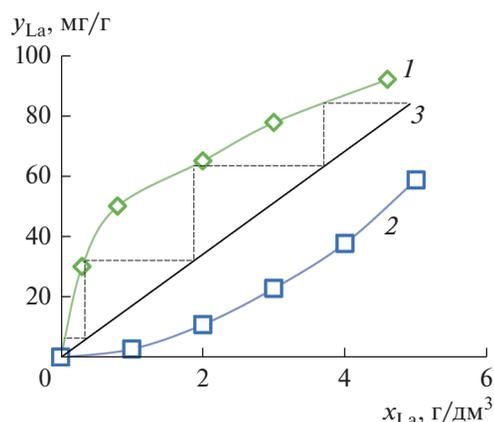


Рис. 2. Распределение La на катионите КУ-2 при сорбции. Время контактирования: 1 – 30 мин; 2 – 5 мин; 3 – рабочая линия.

ствующих элементов осуществлялся по стандартным методикам [18, 19].

Для определения оптимального времени контактирования при сорбции лантана и иттрия азотнокислый раствор, содержащий 10 г/дм³ La_2O_3 (Y_2O_3) и 1.5 М HNO_3 , перемешивался в колбе со смолой пропеллерной мешалкой при соотношении $T : Ж = 1 : 10$. Через каждые 5 мин контактирования отбирались пробы (1–2 см³) для определения содержания La и Y. Концентрация La, Y и ΣTR_2O_3 в катионите определялась по разности концентраций соответствующих элементов в исходном растворе и в растворе после сорбции на единицу массы смолы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Задачей лабораторных исследований было выяснение глубины сорбции при кратковременных контактах, характерных для процесса в пульсационных колоннах. Для этого изучались равновесие

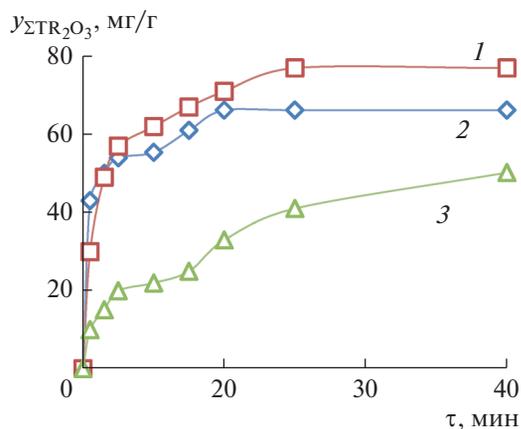


Рис. 3. Кинетика сорбции ΣTR_2O_3 : 1 – КУ-22; 2 – КУ-2; 3 – КУ-2-20.

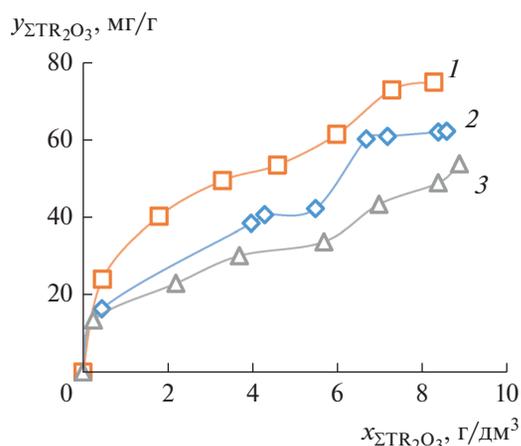


Рис. 4. Равновесное распределение ΣTR_2O_3 при сорбции: 1 – КУ-22; 2 – КУ-2; 3 – КУ-2-20.

и кинетика сорбции и десорбции (регенерации) РЗЭ – индивидуальных, извлекаемых из чистых азотнокислых растворов (на примере La и Y), а также суммы РЗЭ из производственных растворов.

Изучение процессов сорбции и регенерации индивидуальных РЗЭ. В качестве индивидуальных РЗЭ были выбраны лантан и иттрий. Результаты изучения кинетики сорбции лантана и иттрия на КУ-2 приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что основное количество La сорбируется за первые 5 мин, за следующие 10 мин смолой поглощаются остальные 30% La. Таким образом, время установления равновесия – 15 мин. При сорбции иттрия равновесие устанавливается несколько медленнее (20 мин).

На рис. 2 представлены данные по равновесному распределению La из азотнокислого раствора, содержащего 1.5 М HNO_3 ($T : Ж = 1 : 1$), при разном времени контактирования.

Результаты исследования кинетики показывают, что при контактировании в течение 5 мин на катионите КУ-2 сорбируется 70–75% от равновесного содержания La в смоле. Поэтому это время было принято оптимальным для проведения дальнейших экспериментов.

Из рис. 2 имеем число теоретических ступеней контакта, равное 4, откуда $H_3 \approx 0.5$ м. Аналогичным образом рассчитывали число теоретических ступеней при использовании других сульфокатионитов.

Из литературных данных известно, что оптимальное число ступеней при достижении равновесия при сорбции должно быть 4–6, при десорбции – 7–8 [20]. В настоящем исследовании эти выводы получили экспериментальное подтверждение.

Смола КУ-2 после сорбции, содержащая 70 мг/г La, направлялась на регенерацию, время контактирования на ступени 1 мин, $T : Ж = 1 : 2.6$. Для полного извлечения La при выбранных параметрах достаточно 4–5 ступеней, при этом содержание La в смоле достигает 70 мг/г. Регенерация La происходит медленнее: если для сорбции достаточно 4–5 ступеней, то для регенерации необходимо 7–8. При регенерации с помощью 5 М HNO_3 уже через 5 мин контактирования регенерируется до 70% La и Y от их равновесного содержания в смоле.

Изучение процессов сорбции и регенерации ΣTR_2O_3 . На рис. 3 представлены данные о кинетике сорбции ΣTR_2O_3 .

Из рис. 3 видно, что на катионитах КУ-2 и КУ-22 сорбция во времени почти одинакова: за 5 мин достигается насыщение до 60% от равновесной концентрации. Процесс сорбции на катионите КУ-2-20 более растянут: за 5 мин насыщение составляет 50% от равновесной концентрации. За последующие 15 мин для КУ-2 и КУ-22 достигается равновесие и при дальнейшем увеличении времени контактирования содержание ΣTR_2O_3 в катионитах не изменяется. Равновесие для КУ-2-20 достигается только через 1 ч. Равновесное распределение ΣTR_2O_3 представлено на рис. 4.

Катионит КУ-22 по сорбционным свойствам несколько лучше КУ-2 и КУ-2-20, но его применение в противоточных колоннах непрерывного действия затруднено из-за небольшого удельного веса ($1.16 \text{ см}^3/\text{г}$). Данные о равновесии при регенерации ΣTR_2O_3 исследуемых катионитов представлены на рис. 5.

Регенерация РЗЭ с катионитов КУ-2-20 и КУ-22 происходит менее эффективно, чем с КУ-2. Исследование кинетики процесса показало, что при контактировании катионита и раствора в течение 5 мин достигается насыщение смолы

КУ–2 по $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ на 70–75% от равновесного. Исходя из этого, время контактирования фаз на каждой ступени было принято равным 5 мин. При выбранном режиме сорбции достаточно 4 контактов (ступеней) для полного извлечения $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ из раствора. Содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в сбросном растворе составляет 0.6 г/дм³, в выходящем катионите – 52 мг/г. При сокращении времени контактирования до 1 мин аналогичный результат достигается за 6 ступеней. При сорбции из более концентрированного раствора (13 г/дм³ $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$) содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в выходящем катионите повышается до 70 мг/г, однако после 7 ступеней сбросный раствор содержит 2 г/дм³ $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$.

Концентрация железа в исходном растворе составляла 6 г/дм³, в сбросном – 4.6 г/дм³. Содержание железа в выходящем КУ–2 составляло 12.8 мг/г (или 20% от $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$), остаточное содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ – 7 мг/г.

Гидравлические испытания колонны. Сорбент КУ–22 обладает хорошими технологическими параметрами, но имеет небольшую плотность в набухшем состоянии (табл. 1). Это затрудняет его использование в противоточных ионообменных аппаратах, поскольку рабочие нагрузки будут относительно малы. Сульфокатиониты с большим количеством сшивки КУ–2 и КУ–2–20 имеют большую плотность в набухшем состоянии, поэтому для растворов данного состава более целесообразно применить сульфокатионит с 8% дивинилбензола (КУ–2). Результаты гидравлических испытаний представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с увеличением скорости раствора в колонне время пребывания смолы в аппарате существенно возрастает. При этом установлено, что увеличение W приводит к выносу из аппарата наиболее мелких зерен сорбента ($d_3 < 0.4$ мм). Повысить производительность сорбционной колонны можно, например, за счет

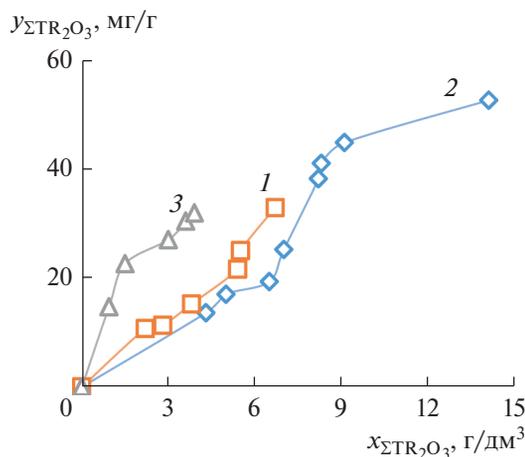


Рис. 5. Равновесное распределение $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ при регенерации: 1 – КУ–22; 2 – КУ–2; 3 – КУ–2–20.

использования катионита с большим удельным весом, чем у КУ–2.

Технологические испытания колонны. Для обеспечения высокой эффективности процесса целесообразно использовать высокую скорость подачи раствора, однако при этом процесс может лимитироваться временем пребывания в колонне не смолы, а раствора. Поэтому желательно подобрать такую скорость подачи раствора, при которой достигается примерно равное время пребывания обоих реагентов. Результаты исследования процесса сорбции $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, при нагрузке 12 м³/(м² ч) значения H_3 и θ несколько выше, чем при 10 м³/(м² ч). Процесс, проведенный при более высокой удельной производительности (15 м³/(м² ч)), был неустойчив по причине уноса мелких фракций смолы ($d_3 < 0.4$ мм). Поэтому, несмотря на то что эффективность работы аппарата в таком ре-

Таблица 2. Результаты гидравлических испытаний

Стадия	W , м ³ /(м ² ч)	v_0 , м/ч	Время пребывания, мин/м колонны	
			смолы	раствора
Сорбция	0	33	0	1.8
	5	27	12	2.2
	10	21	6.0	2.9
	15	15	4.0	4.0
	17	Унос	3.5	–
	0	30	0	2.0
Десорбция	5	24	12	2.5
	10	16	6.0	3.6
	14	Унос	4.3	–

Таблица 3. Результаты технологических испытаний пульсационной колонны при сорбции суммы РЗЭ сульфокатионитом КУ–2

W , м ³ /(м ² ч)	L , дм ³ /ч	Т : Ж	$y_{нач}$, мг/г	$y_{кон}$, мг/г	$x_{нач}$, г/дм ³	$x_{кон}$, г/дм ³	Fe(III), г/дм ³		H_3 , м	θ , 1/ч
							нач	кон		
8	250	1 : 1.5	0	32	8.92	0.24	0.70	6.10	1.0	8.0
10	320	1 : 2.9	8.0	47	8.75	3.0	0.65	7.20	1.8	5.62
12	375	1 : 3.0	5.0	46	8.34	2.64	0.56	4.72	1.6	7.28
15	470	1 : 3.1	0.5	40	8.92	3.60	0.40	4.50	2.4	6.25
17	535	1 : 4.7	6.0	54	8.34	3.91	0.60	4.85	1.5	11.3

Таблица 4. Результаты технологических испытаний пульсационной колонны при десорбции суммы РЗЭ сульфокатионитом КУ–2

W , м ³ /(м ² ч)	L , дм ³ /ч	Т : Ж	$y_{нач}$, мг/г	$y_{кон}$, мг/г	$x_{кон}$, г/дм ³	Содержание примесей в регенерате, г/дм ³			H_3 , м	θ , 1/ч
						P	F	Fe(III)		
6	188	1 : 1.75	53	34	4.5	0.21	0.14	0.43	3.8	1.6
7	220	1 : 2.2	32	10	1.9	0.02	0.013	0.04	2.0	3.5
9	278	1 : 3.0	48	13	5.0	0.22	0.13	0.64	1.5	5.9
10	314	1 : 3.0	28	12	2.3	0.018	0.018	0.065	2.3	4.4
12	375	1 : 4.3	23	6.5	1.4	0.033	0.014	0.019	2.0	6.0

жиме была сравнительно высокой, рекомендовать его нецелесообразно.

При нагрузках 10–12 м³/(м² ч) H_3 составляет 1.6–1.85 м. Как следует из результатов гидравлических испытаний (табл. 2), время пребывания смолы при указанных нагрузках составляет 2.8–3.0 мин на 1 м высоты аппарата. Следовательно, смола на одной ступени находится около 5.0–5.5 мин, что хорошо согласуется с результатами проведенных исследований (рис. 2).

Данные по равновесному распределению ΣTR_2O_3 (рис. 4) показывают, что при 6-минутном контакте для сорбции ΣTR_2O_3 из раствора с исходной концентрацией 10–12 г/дм³ до их содержания в сбросном растворе 0.4 г/дм³ при Т : Ж = 1 : 3 требуется 4 теоретических ступени контакта (рис. 5).

Принимая с некоторым запасом H_3 при сорбции 2 м, находим, что колонна высотой 6 м должна обеспечить нужное извлечение ΣTR_2O_3 . Из табл. 3 видно, что смола сорбировала примерно 4–5 мг/г железа, т.е. на каждые 8–10 мг ΣTR_2O_3 сульфокатионит поглощает из раствора примерно 1 мг Fe. Данное обстоятельство влияет на ход технологического процесса несущественно, однако в дальнейшем должно стать темой отдельного исследования.

Исследование процесса промывки. Эффективность отмывки зависит от времени обработки смолы промывным раствором и соотношения по-

токов фаз. Поскольку n и W , как правило, задаются технологической схемой, решающую роль играет время пребывания смолы в аппарате. Время пребывания раствора в этом случае не столь существенно [21].

Промывка сорбента проводится с целью отделения механически захваченных примесей (особенно от фтора и фосфора), которые при попадании в регенерат приводят к значительным потерям РЗЭ при последующей дезактивации. При этом фосфор отмывается водой несколько лучше, чем фтор, что, вероятно, объясняется его более прочной связью со смолой.

Конечное содержание примесей после отмывки составило: фтора – 0.38, фосфора – 1.39 мг/г воздушно-сухой смолы. Такое содержание не нарушает дальнейшие технологические операции [15].

Исследование процесса десорбции. Эффективность процесса десорбции также определяется временем контактирования реагентов и оценивается с помощью H_3 по экспериментальным равновесным данным. Влияние W на эффективность процесса десорбции показано в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что при соотношении Т : Ж = 1 : 3 и $W=10$ м³/(м² ч) H_3 изменяется в пределах 1.5–2.2 м. Десорбцию можно провести и с меньшим расходом кислоты при Т : Ж = 1 : 1.2–1.75, но в таком случае потребуется колонна большей высоты.

ИНДЕКСЫ

В случае вымывания РЗЭ из смолы, содержащей 60–70 мг/г $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$, до содержания 0.5–2.0 мг/г по данным равновесного распределения (рис. 4) необходимо 6–7 теоретических ступеней. Следовательно, принимая среднее значение $H_3 = 2$ м, для десорбции необходима колонна высотой 12–15 м.

В исследованной колонне высотой 2 м с насадкой КРИМЗ содержание фосфора в регенерате составило 0.21–0.26 г/дм³, что свидетельствует о высокой эффективности промывки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективность пульсационной колонны на стадиях сорбции, промывки и десорбции $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ значительно выше, чем у известных из литературы аппаратов периодического и непрерывного действия [4, 11, 15].

Короткое время пребывания смолы в аппарате и низкое содержание сорбента в колонне (15–25% вместо 60–70%) приводит к значительному уменьшению единовременной загрузки смолы (в 7–8 раз) по сравнению со стандартными аппаратами непрерывного действия.

Установлено, что удельная нагрузка по раствору в пульсационной колонне в 4–5 раз выше по сравнению с типовыми сорбционными аппаратами.

Показано, что H_3 на стадиях сорбции и десорбции при нагрузках 8–15 м³/(м² ч) составляет 1.5–2.0 м. Необходимая степень отмывки сорбента от фтора и фосфора обеспечивается в колонне высотой 2 м.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

d_3	диаметр зерна ионита, м
H_3	высота, эквивалентная одной теоретической ступени, м
I	интенсивность пульсации в колонне, мм/мин
L	производительность колонны по раствору, дм ³ /ч
W	удельная нагрузка колонны по раствору, м ³ /(м ² ч)
x	концентрация $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в растворе, г/дм ³
y	емкость ионита по $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$, мг/г
η	безразмерный коэффициент, зависящий от размера зерен и соотношения потоков в колонне ($\eta = 0.3–0.7$)
θ	производительность единицы объема колонны, 1/ч
μ	вязкость, Па с
ρ	плотность, г/см ³
v	скорость осаждения смолы (ионита), м/ч

кон	конечный
нач	начальный
max	максимальный
min	минимальный

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Полтавцев В.И.* Прогрессивные противоточные процессы десорбции с анионитов // Ат. энерг. 1996. Т. 80. № 1. С. 66.
2. *Нам Л.С., Смирнова Т.Ю., Дмитриев К.О.* Технология сорбционного извлечения урана из рудных пульп в пульсационных колоннах // Ат. энерг. 1996. Т. 80. № 1. С. 59.
3. *Нам Л.С.* Переработка урансодержащего сырья в пульсационных колоннах // Хим. нефтегазов. машиностр. 2003. № 11. С. 6.
4. *Нам Л.С., Быховцов В.Л., Смирнова Т.Ю., Дмитриев К.О., Воронина З.Г., Кислова Н.А., Захаров Е.И., Ладыженский М.М., Головнев В.П.* Методика расчета аппаратуры для отмывки ионитов в процессах сорбционного извлечения урана из пульп и растворов // Ат. энерг. 1987. Т. 63. № 3. С. 165.
5. *Сахаров И.А., Тарасов А.В., Шербаум В.М., Елишов В.З., Рагинский Л.С., Ройзман Д.Х.* Исследование гидравлических сопротивлений насадок типа КРИМЗ // Теор. осн. хим. технол. 1984. Т. 18. С. 255.
6. *Балакирев С.М., Медведев С.Ф., Рыбальченко А.А., Коростыпневский Н., Грабовский А.Б., Захаров Е.И.* Изучение продольного перемешивания в пульсационной колонне с насадкой КРИМЗ методом реакции на возмущение // Теор. осн. хим. технол. 1984. Т. 18. С. 117.
7. *Быков Е.Д., Мартынов В.Б., Сорокина Н.А., Кошкин В.Н.* Применение рециркуляционной модели для расчета пульсационных экстракционных колонн с насадкой КРИМЗ // Теор. осн. хим. технол. 1986. Т. 20. С. 247.
8. *Кривопустов С.И., Пищулин В.П., Брендаков В.Н., Теровский С.В.* Разработка математической модели экстракционного процесса // Цветн. мет. 2012. Т. 1. С. 50.
9. *Карпачева С.М.* Критерии выбора экстрактора // Ат. энерг. 1979. Т. 47. № 5. С. 324.
10. *Щелконогов А.А., Мальцев Н.А., Владимиров А.С., Басулин В.В., Муленков В.П., Костылев Ю.В.* Конструкция насадки для пульсационных колонн выщелачивания сырья нагретыми агрессивными кислотами. Пат. 2457897 РФ. 2010.
11. *Поляков А.С., Науменко Н.А., Полуэктов П.П.* Пульсационная техника: функциональность, эффективность, безопасность // Безоп. окруж. среды. 2006. № 1. С. 32.
12. *Кривопустов С.И., Пищулин В.П., Брендаков В.Н., Кладиев С.Н., Чешуяков С.А.* Диагностирование отклонений в процессе экстракционного аффинажа ядерного топлива // Цветн. мет. 2012. Т. 8. С. 90.

13. *Альдерс Л.* Жидкостная экстракция. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962.
14. *Захаров Е.И., Карпачева С.М.* О некоторых вопросах механизма дробления и массопередачи в пульсационных экстракционных колоннах // *Ат. энерг.* 1977. Т. 42. № 6. С. 473.
15. *Карпачева С.М., Рябчиков Б.Е.* Пульсационная аппаратура в химической технологии. М.: Химия, 1983.
16. *Захаров Е.И., Карпачева С.М.* Разработка методик расчета и моделирования пульсационных экстракционных колонн // *Ат. энерг.* 1978. Т. 45. № 5. С. 343.
17. *Натареев С.В.* Ионообменная адсорбция в противоточном аппарате с провальными тарелками // *Теор. осн. хим. технол.* 2007. Т. 41. № 4. С. 385.
18. *Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978.
19. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
20. *Шикерун Т.Г., Рябов А.С., Шамин В.И., Софронов В.Л., Чешуяков С.А., Кривоустов С.И.* Аффинаж урановых растворов в центробежных экстракторах // *Радиохимия.* 2014. Т. 56. № 2. С. 148.
21. *Карпачева С.М., Маймур О.К.* Влияние температуры растворов на гидродинамику экстракционной колонны // *Ат. энерг.* 1985. Т. 58. № 4. С. 246.

УДК 541.12

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

© 2021 г. Н. И. Кольцов*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

*e-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Описан метод решения обратной задачи химической кинетики (оценки значений констант скоростей элементарных стадий химических реакций) по данным нестационарных экспериментов в открытом изотермическом реакторе идеального вытеснения без использования оптимизационных алгоритмов. С помощью этого метода определены значения констант скоростей элементарных стадий и интервалы их изменений для реакций, протекающих по типовым нелинейным механизмам.

Ключевые слова: химическая кинетика, обратная задача, реактор идеального вытеснения, константы скоростей стадий, нестационарные данные, ошибки измерений

DOI: 10.31857/S0040357121050043

ВВЕДЕНИЕ

Оценка значений кинетических параметров сложных реакций относится к обратным задачам (ОЗ) химической кинетики, которые не имеют точного и однозначного решения. Точность оценок зависит от погрешностей экспериментальных измерений (шума), областей устойчивости выбранного метода расчета и используемых математических моделей. Для решения ОЗ с учетом этих особенностей используются сложные методы оптимизации (см., например, [1–12]), которые характеризуются множеством решений – несколькими наборами значений констант скоростей элементарных стадий химической реакции, описывающих экспериментальные данные практически с одинаковой точностью. Эти методы применяются вместе с различными алгоритмами аппроксимации при большом числе экспериментальных данных (полиномиальными, логарифмическими и др.). Известно, что наилучшим методом аппроксимации является кусочно-полиномиальная сплайн-интерполяция, которая гарантирует “захват” всех экспериментальных точек при минимальном числе параметров (кубический сплайн) и минимальной кривизне (см., например, [8, 10]). Теория сплайнов возникла из потребностей технических задач, но вскоре стала применяться практически везде. Эффективность применения сплайнов в химической кинетике отмечена, например, в [13–23]. Так, еще в работе [13] показано, что кубические сплайны позволяют определять скорости стадий с большей точностью по сравнению с другими метода-

ми. В статье [14] установлено, что сплайн-интерполяция позволяет достаточно точно оценивать параметры зависимости доза–эффект. Для автоматизации расчетов разработана компьютерная программа DOSE@EFF. В [15] обращено внимание на то, что сплайны позволяют аналитически рассчитывать мгновенные скорости потоков вещества простым дифференцированием сплайн-кривой. В [16] предложен и реализован численный сплайн-метод интегрирования жестких дифференциальных уравнений, адаптированный для решения задач химической кинетики. В [17] сплайн-методом найдены непрерывные зависимости объемов активации от давления в различных растворителях. В [18] разработан алгоритм сплайн-аппроксимации теплоемкости. Предложена процедура выбора параметра сглаживания, основанная на априорном указании количества точек перегиба в сглаживающей зависимости. В [19] показано, что для обработки кривых релаксации давления расплавов, которые могут включать несколько релаксационных процессов, целесообразно применять сплайны 4-го порядка. В [20] предложена новая сплайн-схема для моделирования физико-химических процессов, происходящих в замкнутых объемах в случае, когда можно пренебречь конвективной составляющей и ограничиться только учетом диффузии. Тестовые расчеты показали хорошую работоспособность сплайн-схемы. В [21, 22] описан метод анализа температурно-программируемых реакций с помощью кубических сплайнов для аппроксимации зависимости константы

скорости от конверсии, позволяющий найти кинетические параметры (энергии активации и предэкспоненты) всех стадий. Авторы справедливо отмечают, что форма сплайнов, описывающих изменение удельной поверхности неизвестна, но если существуют различные сплайны, хорошо описывающие процесс, возникает задача выбора “правильного” сплайна. Таким предполагается сплайн с минимальными вариациями относительной удельной поверхности. В [23] описаны технологии автоматизации сплайн-расчетов для химических предприятий с помощью термодинамических библиотек (“СТАРС”, Simulis Thermodynamics и др.). С усложнением оборудования число запросов к таким библиотекам достигает десятков тысяч, что приводит к замедлению скорости решения задач оптимизации на основе таких расчетов. Для ускорения решений предлагается заменить большинство обращений к библиотекам на результаты одномерной кубической сплайн-интерполяции по небольшому числу динамически насыщаемых точек. Проверка метода на нефтяной фракции хорошо аппроксимирует данные из термодинамической библиотеки.

Альтернативные, более простые подходы к решению ОЗ без использования алгоритмов оптимизации используются значительно реже, но часто позволяют найти достаточно точные (но не наилучшие в смысле какого-то критерия) оценки кинетических параметров и применимы даже при небольшом числе экспериментальных данных. В [24–30] апробирован подход, позволяющий получить однозначное, но необязательно наилучшее, решение ОЗ для реакций, протекающих в реакторе идеального смешения (РИС), по данным нестационарных экспериментов без использования алгоритмов оптимизации. В [24] этот подход применен к каталитическим реакциям, протекающим с участием основных веществ в каждой стадии в изотермическом РИС. В [25, 26] этот подход использован для оценки значений констант скоростей стадий адсорбции–десорбции диоксида углерода на различных катализаторах по линейным и нелинейным временам релаксации, а в [27] – по нестационарным значениям концентраций диоксида углерода. В [28–30] продолжено развитие данного подхода с использованием различных сплайнов (линейных и нелинейных), позволяющих повысить точность решения ОЗ за счет учета релаксационных особенностей различных участков переходного процесса.

Представляет теоретический и практический интерес развить этот подход для химических реакций, протекающих в реакторе идеального вытеснения (РИВ). Модели РИВ описываются системами дифференциальных уравнений в частных производных, исследование которых значительно сложнее, чем исследование моделей РИС, которые описываются системами обыкновенных дифференци-

альных уравнений. Не все известные свойства моделей РИС, в общем случае, применимы для описания аналогичных или близких свойств РИВ. В связи с этим предлагается метод решения ОЗ по определению значений констант скоростей стадий без использования оптимизационных алгоритмов на основе данных нестационарных экспериментов для реакций, протекающих в РИВ. Рассматривается модель РИВ с одномерной продольной диффузией с двумя независимыми переменными (время и длина реактора). Для повышения точности и учета особенностей различных пространственно-временных участков нестационарного процесса применена двумерная сплайн-интерполяция. Для повышения достоверности решения ОЗ использовано искусственное “зашумление” экспериментальных данных случайными погрешностями.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает по механизму, содержащему произвольное число стадий

$$\sum_j a_{ij} \mathbf{A}_j = \sum_j b_{ij} \mathbf{A}_j, \quad i=1, \dots, I, \quad (1)$$

где a_{ij}, b_{ij} – стехиометрические коэффициенты реагента $\mathbf{A}_j, j=1, \dots, J$ в прямом и обратном направлении протекания стадии; J – число независимых реагентов (зависит от стехиометрии и модели реактора). Динамика этой реакции в РИВ с учетом изменений концентраций реагентов во времени и по длине реактора с учетом влияния продольной диффузии описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных относительно двух независимых переменных [31–36]:

$$\begin{aligned} \partial A_j / \partial t + q A_j / \partial l = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + \\ + D_j \partial^2 A_j / \partial l^2, \quad j=1, \dots, J, \end{aligned} \quad (2)$$

где $A_j(l, t)$ – концентрации реагентов, мол. д.; t – время, с; l – безразмерная текущая длина реактора; q – линейная скорость потока, $1/c$; $r_i = k_{+i} \Pi A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \Pi A_j^{b_{ij}}$ – скорости стадий по закону действующих масс, $1/c$; $k_{+i} > 0$ и $k_{-i} \geq 0$ – константы скоростей прямых и обратных (могут отсутствовать) стадий, $1/c$; D_j – коэффициенты продольной диффузии реагентов, $1/c$. Зададим начальные ($t=0$), входные ($l=0$) и выходные ($l=1$) условия

$$A_j(l, 0) = A_j^0, \quad A_j(0, t) = A_j^0, \quad \partial A_j(l, t) / \partial l = 0. \quad (3)$$

Отметим, что при $q=0$ модель (2) описывает и закрытый РИВ, а при $D_j=0$ открытый и закрытый РИС, т.е. применима и для этих видов реакторов.

Обозначим экспериментально измеренные концентрации реагентов в моменты времени t_n в разрезах реактора l_n через $A_{nl}, j=1, \dots, J, n=1, 2, \dots, N, l=1, 2, \dots, N$ (квадратная решетка выбрана для упроще-

ния расчетов). Аппроксимируем их двумя способами кусочно-непрерывными многочленами, плавно проходящими через все узлы решетки в двух соответствующих направлениях (парами пересекающихся в узлах кубических сплайнов) [8, 10]:

$$A_{jnl}(t) = a_{jn}(t - t_n)^3 + b_{jn}(t - t_n)^2 + c_{jn}(t - t_n) + A_{jnl}, \quad n = 1, 2, \dots, N - 1, \quad (4)$$

$$A_{jnl}(l) = a_{jl}(l - l_n)^3 + b_{jl}(l - l_n)^2 + c_{jl}(l - l_n) + A_{jnl}, \quad l = 1, 2, \dots, N - 1, \quad (5)$$

где a_{jn} , b_{jn} , c_{jn} и a_{jl} , b_{jl} , c_{jl} – коэффициенты n -го полинома для реагента A_j во временном и продольном разрезах реактора. Для каждого реагента такие интерполяционные пары определяют непрерывную гладкую поверхность из $(N - 1)(N - 1)$ кусочков, которые позволяют рассчитать с высокой точностью концентрации, скорости их изменения и продольные ускорения в любой точке временного t^* и продольного l^* разрезов реактора:

$$A_{jnl}^* = A_{jnl}(t^*, l^*) = A_{jnl}(t^*) = A_{jnl}(l^*), \quad (6)$$

$$\frac{\partial A_{jnl}^*}{\partial t} = A'_{jnl}(t) = 3a_{jn}(t^* - t_n)^2 + 2b_{jn}(t^* - t_n) + c_{jn}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial A_{jnl}^*}{\partial l} = A'_{jnl}(l) = 3a_{jl}(l^* - l_n)^2 + 2b_{jl}(l^* - l_n) + c_{jl}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 A_{jnl}^*}{\partial l^2} = A''_{jnl}(l) = 6a_{jl}(l^* - l_n) + 2b_{jl}. \quad (9)$$

Выберем N^* опорных точек, отвечающих качественно различным (начальному, среднему и квазистационарному) режимам работы реактора. Вычислим по формулам (4)–(9) значения концентраций, скорости их изменения и продольные ускорения в этих точках, подставим найденные значения в (2)–(3) и получим систему линейных алгебраических уравнений для определения неизвестных констант скоростей стадий (1):

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij}) [k_{+i} \Pi_j (A_{jnl}^*)^{aj} - k_{-i} \Pi_j (A_{jnl}^*)^{bj}] = F_{jnl}^*, \quad (10)$$

где $F_{jnl}^* \equiv \frac{\partial A_{jnl}^*}{\partial t} + q \frac{\partial A_{jnl}^*}{\partial l} - D_j \frac{\partial^2 A_{jnl}^*}{\partial l^2}$; $i = 1, \dots, I$; $j = 1, \dots, J$; $n, l = 1, \dots, N^*$.

В зависимости от механизма (1) реакции и числа его необратимых стадий рассмотрим два качественно различных варианта решения этой системы.

Вариант 1. Однозначное решение, необходимым и достаточным условием (критерием) существования которого является

$$J \times N^* = I + I_-, \quad (11)$$

где I_- – число необратимых стадий. При выполнении условия (11) система (10) имеет единственное решение

$$k_{\pm i}^* = D_{\pm i} / D, \quad i = 1, \dots, I + I_-, \quad (12)$$

где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ – главный и вспомогательный определители системы (10). Найденные при этом точечные значения констант скоростей стадий будут физическими решениями ОЗ при $\Delta_{+i} \Delta > 0$, $\Delta_{-i} \Delta \geq 0$.

Вариант 2. Неоднозначное решение системы (10), которое существует при выполнении более слабого (необходимого) условия

$$J \times N^* < I + I_-. \quad (13)$$

Найденные при этом положительные значения констант скоростей стадий будут физическими решениями ОЗ с точностью до констант.

В обоих вариантах для полноты охвата исходных экспериментальных данных и повышения достоверности решения ОЗ точечные значения следует пересчитывать (повторно решать) с использованием нескольких различных опорных точек, расположенных (примерно) в серединах участков с разным темпом релаксации (быстрая, средняя, медленная). Минимальные и максимальные значения констант, найденных в результате пересчета, будем считать первичными интервальными оценками констант.

Границы интервалов изменения значений констант скоростей стадий и устойчивость метода уточним (скорректируем) повторными решениями ОЗ с “зашумленными” значениями концентраций реагентов A_{jnl}^s , вычисленными при различных случайных погрешностях измерений:

$$A_{jnl}^s = A_{jnl} [1 + SR_k \operatorname{sgn}(R_k - 0.5)], \quad (14)$$

где S – максимальный уровень шума (доли); R_k – случайные числа в интервале (0,1) с равновероятным выбором знака; sgn – функция “сигнум”. Верхнюю и нижнюю положительные границы интервалов изменения констант будем считать интервальными оценками их физических значений. Отрицательные значения констант свидетельствуют о попадании в область неустойчивости метода. Точность метода оценим по формулам

$$R_{Aj} = 100 \frac{\sum_{nl} [(A_{jnl} - A_{jnl}^*)^2 / A_{jnl}^2]^{0.5}}{N^*}, \quad (15)$$

$$E = 100 \frac{\sum_i [(k_{\pm i} - k_{\pm i}^*)^2 / \max k_{\pm i}^{*2}]^{0.5}}{(I + I_-)}, \quad (16)$$

где R_{Aj} (%) и E (%) – среднеквадратичные отклонения экспериментальных значений от расчетных концентраций реагентов. Исследуем точность и устойчивость описанного выше метода на примерах конкретных реакций.

Таблица 1. Значения констант скоростей стадий механизма (1.2) реакции (1.1) в зависимости от уровня шума и положения опорной точки

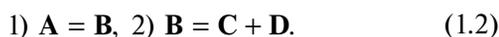
$S, \%$	Координаты точки (l, t)	Темп релаксации	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R_A, \%$	$E, \%$
0	(3.3)	Быстрая	0.7581	0.8546	1.4238	2.2637	1.2953	15.0464
0	(4.4)	Средняя	0.6274	0.7075	1.1411	1.8243	1.7087	13.1710
0	(5.5)	Медленная	0.6024	0.6794	0.9928	1.2236	1.8608	12.2849
20	(3.3)	Быстрая	0.6237	0.7189	1.4929	3.0100	2.0002	17.6262
20	(4.4)	Средняя	0.4919	0.5672	1.2001	2.4304	2.5244	16.3664
20	(5.5)	Медленная	0.4481	0.5169	1.0557	2.1445	2.7809	15.8601

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Пример 1. Пусть реакция



протекает последовательно по двухстадийной схеме



Для нее соотношения (2)–(3) в открытом РИВ запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t + q \partial A / \partial l &= -r_1 + D_A \partial^2 A / \partial l^2, \\ \partial B / \partial t + q \partial B / \partial l &= r_1 - r_2 + D_B \partial^2 B / \partial l^2, \\ \partial C / \partial t + q \partial C / \partial l &= r_2 + D_C \partial^2 C / \partial l^2, \\ \partial D / \partial t + q \partial D / \partial l &= r_2 + D_D \partial^2 D / \partial l^2, \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$A^0 = 1, \quad B^0 = C^0 = D^0 = 0, \quad (1.4)$$

где $r_1 = k_{+1}A - k_{-1}B$, $r_2 = k_{+2}B - k_{-2}CD$. Отсюда следует, что в таком реакторе все реагенты независимы, $J = 4$. Решим ОЗ для механизма (1.2) реакции (1.1) с помощью соотношений (4)–(16).

Предположим, что все стадии механизма (1.2) обратимы, $I = I_- = 2$. Смоделируем исходные данные для такого механизма, решая вначале прямую задачу. Зададим произвольно значения констант

скоростей стадий $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1$ (будем считать их “истинными”), скорость потока $q = 0.1$ и коэффициенты диффузии $D_A = D_B = D_C = 0.001, D_D = 0.01$. Проинтегрируем систему (1.3)–(1.4) в некоторой прямоугольной (соответствует геометрии пластины) области $t \in [0, t_{\max} = 20], l \in [0, 1]$ на сетке 10×10 и примем найденные значения концентраций за экспериментальные данные. В этом варианте согласно (11) для однозначного решения ОЗ необходимо и достаточно $N^* = (I + I_-) / J = 4 / 4 = 1$ опорной точки. Вычислим в этой точке с помощью соотношений (4)–(9) концентрации реагентов A^*, B^*, C^*, D^* ,

мгновенные скорости $\partial A^* / \partial t, \partial A^* / \partial l, \dots$ и продольные ускорения $\partial^2 A^* / \partial l^2, \dots$ для всех реагентов. Подставим эти значения в (1.3) и получим четыре уравнения вида (10) относительно четырех констант скоростей стадий:

$$\begin{aligned} -k_{+1}A^* + k_{-1}B^* &= \partial A^* / \partial t + \\ &+ q \partial A^* / \partial l - D_A \partial^2 A^* / \partial l^2, \\ k_{+1}A^* - k_{-1}B^* - k_{+2}B^* + k_{-2}C^* D^* &= \\ &= \partial B^* / \partial t + q \partial B^* / \partial l - D_B \partial^2 B^* / \partial l^2. \\ k_{+2}B^* - k_{-2}C^* D^* &= \partial C^* / \partial t + \\ &+ q \partial C^* / \partial l - D_C \partial^2 C^* / \partial l^2, \\ k_{+2}B^* - k_{-2}C^* D^* &= \partial D^* / \partial t + \\ &+ q \partial D^* / \partial l - D_D \partial^2 D^* / \partial l^2. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Решим эти уравнения относительно констант скоростей стадий по формулам (12). Повторим эти вычисления для трех одиночных точек, соответствующих серединам участков с разным темпом релаксации (быстрая, средняя, медленная). Полученные результаты в зависимости от уровня шума и координат опорной точки приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что метод устойчив и физическим решением ОЗ с учетом 20% шума являются интервалы $k_{+1} \in [0.4481, 0.7581], k_{-1} \in [0.5169, 0.8546], k_{+2} \in [0.9928, 1.4929], k_{-2} \in [1.2236, 3.0100]$, которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий. Экспериментальные и расчетные значения концентраций для реакции (1.1), протекающей по обратимому механизму (1.2), вычисленные при разном уровне шума, показаны в виде практически сливающихся двух объемных поверхностей на рис. 1 и 2.

Как отмечено выше, в отсутствие потока и диффузии модель (1.3) описывает закрытый РИВ, в котором число независимых реагентов $J = 2$. В этом случае согласно (11) для однозначного реше-

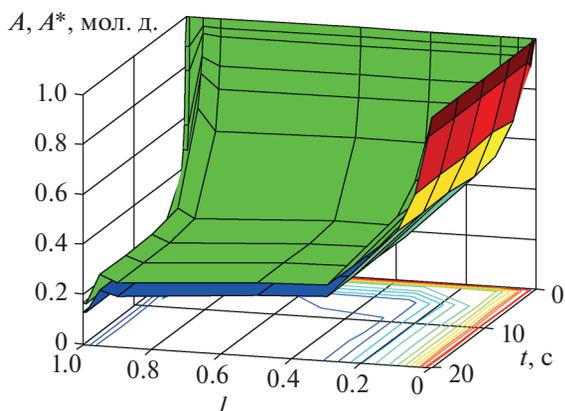


Рис. 1. Зависимости для реакции (1.1) при $S = 0$: верхняя поверхность – $A(t)$, нижняя поверхность – $A^*(t)$.

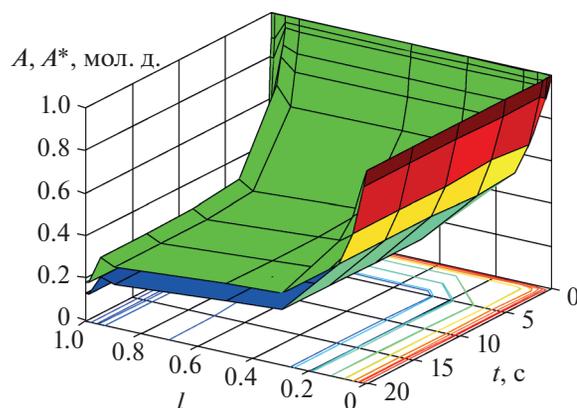
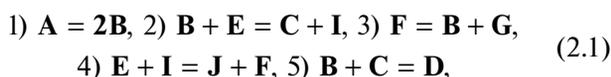


Рис. 2. Зависимости для реакции (1.1) при $S = 20$: верхняя поверхность – $A(t)$, нижняя поверхность – $A^*(t)$.

ния ОЗ требуется $N^* = (I + L_-)/J = 4/2 = 2$ опорных точек. При наличии потока и отсутствии диффузии модель (1.3) описывает открытый РИС. В этом случае $J = 3$ и условие (11) невыполнимо, но выполнимо условие (13) $N^* < (I + L_-)/J = 4/3$ при $N^* = 1$, т.е. возможно только неоднозначное решение ОЗ.

Пример 2. Гидроалюминирование диизобутилалюминийхлорида в закрытом безградиентном реакторе протекает по механизму [4]



где $\text{A} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]_2$, $\text{B} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]$, $\text{C} = \text{HAlBu}_2$, $\text{D} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]_2$, $\text{E} = \text{ClAlBu}_2$, $\text{F} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]$, $\text{G} = \text{C}_4\text{H}_8$, $\text{I} = [\text{Cp}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{ClAlBu}_2]$, $\text{J} = \text{Cl}_2\text{AlBu}_2$. Для этого механизма по данным нестационарных экспериментов были рассчитаны константы скоростей стадий $k_{+1}^* \approx 0.066$, $k_{-1}^* \approx 0.0829$, $k_{+2}^* \approx 0.0023$, $k_{-2}^* \approx 0.0$, $k_{+3}^* \approx 0.0013$, $k_{-3}^* \approx 0.0$, $k_{+4}^* \approx 0.0013$, $k_{-4}^* \approx 0.0$, $k_{+5}^* \approx 0.263$, $k_{-5}^* \approx 0.0287$ (1/с). Решим ОЗ для механизма (2.1) с помощью соотношений (4)–(16) и сравним полученные оценки со значениями констант, найденными в [4] экспериментально с использованием оптимизационных алгоритмов.

Уравнения (2) для механизма (2.1) в таком реакторе запишутся в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} = -r_1, \quad \frac{\partial D}{\partial t} = r_5, \\ \frac{\partial F}{\partial t} = -r_3 + r_4, \quad \frac{\partial G}{\partial t} = r_3, \quad \frac{\partial E}{\partial t} = -r_2 - r_4, \\ \frac{\partial B}{\partial t} = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_5, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = r_2 - r_5, \\ \frac{\partial I}{\partial t} = r_2 - r_4, \quad \frac{\partial J}{\partial t} = r_4, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где $r_1 = k_{+1}A - k_{-1}B^2$, $r_2 = k_{+2}BE - k_{-2}CI$, $r_3 = k_{+3}F - k_{-3}BG$, $r_4 = k_{+4}EI - k_{-4}JF$, $r_5 = k_{+5}BC - k_{-5}D$. Эта система из девяти уравнений включает четыре линейно зависимых уравнения, которые можно исключить без потери информативности. С учетом этого, согласно (13), для однозначного решения ОЗ достаточно любых пяти ($J = 9 - 4 = 5$) из этих уравнений и $N^* = (I + L_-)/J = 10/5 = 2$ опорных точек. Выберем, например, в качестве независимых первые пять из уравнений (2.2), которые соответствуют реагентам **A, D, F, G, E**. Исключим концентрации остальных реагентов с помощью стехиометрических законов сохранения в закрытом реакторе $E + I + 2J = 1$, $C + D + E + J = 1$, $F + G + I + E + J = 1$ и $2A + B + D + I + F = 3$. Выберем по экспериментальным данным [4] $N = 7$ моментов времени $t_n \approx (0; 150; 300; 450; 600; 750; 900)$, охватывающие все релаксационные периоды, и соответствующие им концентрации исходного вещества $A_n \approx (0.72, 0.5576, 0.5542, 0.5525, 0.5523, 0.5528, 0.5536)$, продукта $D_n \approx (0.28, 0.6178, 0.6299, 0.6385, 0.6448, 0.6493, 0.6525)$ и т.д. (см. рис. 3). Разделим эти данные на $N^* = 2$ фрагмента: F_1 – точки быстрой релаксации {1–2} и F_2 – остальные точки {2–7}. Выберем опорные точки t_1^* и t_2^* в середине этих фрагментов. Вычислим коэффициенты сплайнов (4)–(5) по всем реагентам, концентрации (6) реагентов $A_1^*, D_1^*, F_1^*, G_1^*, E_1^*, A_2^*, D_2^*, F_2^*, G_2^*, E_2^*$ и скорости (7) изменения реагентов $\frac{\partial A_1^*}{\partial t}, \frac{\partial D_1^*}{\partial t}, \frac{\partial F_1^*}{\partial t}, \frac{\partial G_1^*}{\partial t}, \frac{\partial E_1^*}{\partial t}, \frac{\partial A_2^*}{\partial t}, \frac{\partial D_2^*}{\partial t}, \frac{\partial F_2^*}{\partial t}, \frac{\partial G_2^*}{\partial t}, \frac{\partial E_2^*}{\partial t}$ в этих двух точках. Подставим эти значения в (2.2) и получим систему уравнений

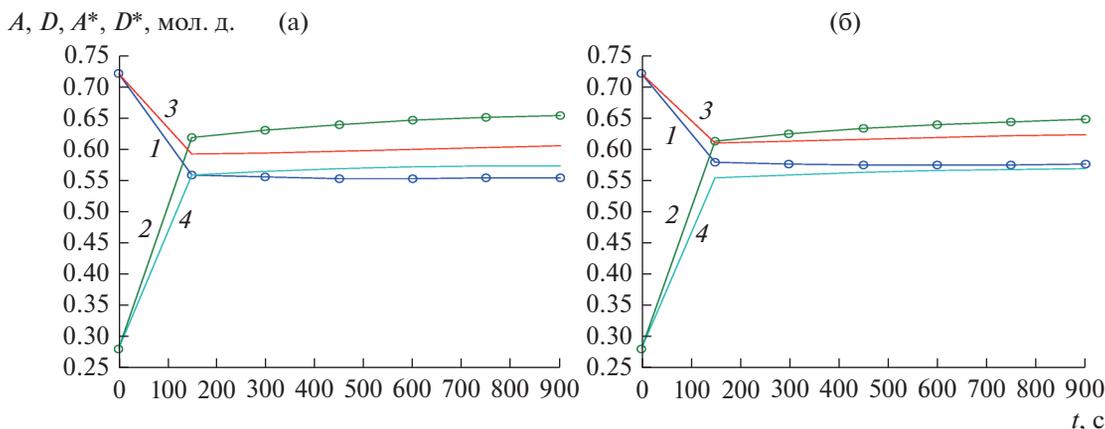


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и продукта (2, 4) реакции гидроалюминирования диизобутилалюминийхлорида при уровне шума $S = 0$ (а) и 4% (б).

$$\begin{aligned}
 \partial A_1^* / \partial t &= -k_{+1}A_1^* + k_{-1}B_1^{*2}B, \quad \partial A_2^* / \partial t = -k_{+1}A_2^* + k_{-1}B_2^{*2}, \\
 \partial D_1^* / \partial t &= k_{+5}B_1^*C_1^* - k_{-5}D_1^*, \quad \partial D_2^* / \partial t = k_{+5}B_1^*C_2^* - k_{-5}D_2^*, \\
 \partial F_1^* / \partial t &= -k_{+3}F_1^* + k_{-3}B_1^*G_1^* + k_{+4}F_1^*I_1^* - k_{-4}J_1^*F_1^*, \\
 \partial F_2^* / \partial t &= -k_{+3}F_2^* + k_{-3}B_2^*G_2^* + k_{+4}F_2^*I_2^* - k_{-4}J_2^*F_2^*, \\
 \partial G_1^* / \partial t &= k_{+3}F_1^* - k_{-3}B_1^*G_1^*, \quad \partial G_2^* / \partial t = k_{+3}F_2^* - k_{-3}B_2^*G_2^*, \\
 \partial E_1^* / \partial t &= -k_{+2}B_1^*E_1^* + k_{-2}C_1^*I_1^* - k_{+4}E_1^*I_1^* + k_{-4}J_1^*F_1^*, \\
 \partial E_2^* / \partial t &= -k_{+2}B_2^*E_2^* + k_{-2}C_2^*I_2^* - k_{+4}E_2^*I_2^* + k_{-4}J_2^*F_2^*,
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

где $J_1^* = F_1^* + G_1^*$, $C_1^* = 1 - D_1^* - E_1^* - J_1^*$, $I_1^* = 1 - E_1^* - 2J_1^*$, $B_1^* = 3 - 2A_1^* - D_1^* - I_1^* - F_1^*$, $J_2^* = F_2^* + G_2^*$, $C_2^* = 1 - D_2^* - E_2^* - J_2^*$, $I_2^* = 1 - E_2^* - 2J_2^*$, $B_2^* = 3 - 2A_2^* - D_2^* - I_2^* - F_2^*$. Результаты решения этой системы по формулам (12) в зависимости от уровня шума даны в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что физическим решением ОЗ с учетом 5% шума являются интервалы $k_{+1} \in [0.0571, 0.2801]$, $k_{-1} \in [0.0746, 0.4178]$, $k_{+2} \in [0.0015, 0.0016]$,

$k_{-2} \in [0.0003, 0.0003]$, $k_{+3} \in [0.0013, 0.0017]$, $k_{-3} \in [0.0004, 0.0005]$, $k_{+4} \in [0.0042, 0.0042]$, $k_{-4} \in [0.0024, 0.0024]$, $k_{+5} \in [0.0555, 0.0586]$, $k_{-5} \in [0.0100, 0.0105]$, которые близки к интервалам их изменений [4]: $k_{+1} \in [0.0248, 0.0737]$, $k_{-1} \in [0.0735, 0.2537]$, $k_{+2} \in [0.0007, 0.0027]$, $k_{-2} \in [0, 0]$, $k_{+3} \in [0, 0.0535]$, $k_{-3} \in [0, 0]$, $k_{+4} \in [0, 0.0357]$, $k_{-4} \in [0, 0]$, $k_{+5} \in [0.0720, 0.3130]$, $k_{-5} \in [0.0238, 0.1115]$. Динамика концентраций ключевых реагентов показана на рис. 3.

Отметим, что при наличии потока и отсутствии диффузии модель (2.3) описывает открытый РИС.

Таблица 2. Константы скоростей стадий механизма (3.1) реакции гидроалюминирования диизобутилалюминийхлорида с учетом шума

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	k_{+4}	k_{-4}	k_{+5}	k_{-5}	$R_A, \%$	$R_D, \%$	$E, \%$
0	0.0571	0.0746	0.0016	0.0003	0.0013	0.0004	0.0042	0.0024	0.0555	0.0100	1.53	2.50	2.08
1	0.0705	0.0951	0.0016	0.0003	0.0017	0.0004	0.0042	0.0024	0.0562	0.0101	1.51	2.50	2.08
2	0.0929	0.1297	0.0016	0.0003	0.0017	0.0004	0.0042	0.0024	0.0568	0.0102	1.50	2.49	2.14
3	0.1385	0.1997	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0574	0.0103	1.47	2.49	2.48
4	0.2801	0.4178	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0580	0.0104	1.45	2.49	4.47
5	—	—	0.0015	0.0003	0.0017	0.0005	0.0042	0.0024	0.0586	0.0105	—	—	—

В этом случае $J = 8$ и условие (11) невыполнимо, но выполнимо условие (13) $N^* < (I + I_-)/J = 10/8$ при $N^* = 1$, т.е. возможно только неоднозначное решение ОЗ. При наличии потока и диффузии модель (2.3) описывает открытый РИВ. В этом случае $J = 9$ и вновь выполнимо только условие (13) $N^* < (I + I_-)/J = 10/9$ при $N^* = 1$, т.е. тоже возможно только неоднозначное решение ОЗ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изложен метод решения обратной задачи по нестационарным экспериментальным данным для химических реакций, протекающих в открытом или закрытом изотермическом реакторе идеального вытеснения с учетом возможной продольной диффузии. Метод продолжает цикл работ по использованию сплайн-алгоритмов в химической кинетике и основан на интерполяции экспериментальных данных парами гладких пространственно-временных поверхностей минимальной кривизны, которые позволяют с высокой точностью рассчитывать недостающие значения данных в любые моменты переходного процесса и в любой точке реактора. Такой подход дает возможность с хорошей точностью аппроксимировать динамическую модель реактора системой линейных алгебраических уравнений. В результате, без использования алгоритмов оптимизации, удастся оценивать интервалы изменения значений констант скоростей элементарных стадий химических реакций, адекватно описывающих нестационарные экспериментальные данные. Устойчивость метода проверена вариацией погрешностей измерений на примерах нелинейных реакций.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за участие в обсуждении результатов работы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A_j	концентрации реагентов, мол. д.
A_j^0	концентрации реагентов на входе реактора, мол. д.
A_{jnl}	безразмерные экспериментальные значения концентраций реагентов
a_{ij}, b_{ij}	стехиометрические коэффициенты прямых и обратных стадий
D_j	коэффициенты продольной диффузии реагентов, 1/с
E	среднеквадратичное отклонение по константам скоростей стадий, %
I, I_-	число прямых и обратных стадий
J	число независимых реагентов
$k_{\pm i}$	константы скоростей прямых и обратных стадий, 1/с

l	безразмерная текущая длина реактора
N^*	число экспериментальных точек
q	текущая скорость потока, 1/с
R_{Aj}	среднеквадратичные отклонения по концентрациям реагентов, %
r_i	скорости стадий, 1/с
t	текущее время, с

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
i	номер стадии
j	номер реагента
l	номер точки в продольном направлении реактора
n	номер момента времени

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н.* Оптимизация в химической технологии. Казань: ФЭн, 2005.
2. *Кабанихин С.И.* Обратные и некорректные задачи. Новосибирск: Сибирское научное издательство, 2009.
3. *Kaipio J., Somersalo E.* Statistical and Computational Inverse Problems. New York: Springer, 2010.
4. *Исмаилова А.С., Спивак С.И.* Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lambert Academic, 2013.
5. *Pisarenko E.V., Pisarenko V.N.* Analysis and simulation of the nonlinear kinetics of reacting chemical systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 2. P. 128. [*Писаренко Е.В., Писаренко В.Н.* Анализ и моделирование нелинейной кинетики химических реагирующих систем // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 2. С. 173.]
6. *Shatalov M.Yu., Fedotov S.I., Shatalov Yu.M.* New methods of determination of kinetic parameters of theoretical models from experimental data // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 3. P. 207. [*Шаталов М.Ю., Федотов С.И., Шаталов Ю.М.* Новый метод определения кинетических параметров теоретических моделей на основе экспериментальных данных // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 3. С. 260.]
7. *Yablonsky G.S.* Decoding complexity of chemical reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 551.
8. *Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Тутаренко В.Н.* Обратные задачи и методы их решения. М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2014.
9. *Katsman E.A., Sokolova I.V., Temkin O.N.* Solution of the reverse kinetic problem for oscillatory reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 2. P. 175. [*Кацман Е.А., Соколова И.В., Темкин О.Н.* Решение обратной кинетической задачи для колебательных реакций // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 2. С. 190.]

10. *Леонов А.С.* Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком, 2015.
11. *Shatalov M. Yu., Demidov A.S., Fedotov I.A.* Estimating the parameters of chemical kinetics equations from the partial information about their solution // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 2. P. 148. [*Шаталов М.Ю., Демидов А.С., Федотов И.А.* Оценка параметров уравнений химической кинетики по частичной информации об их решении // *Теор. осн. хим. технол.* 2016. Т. 50. № 2. С. 153.]
12. *Sahibgareeva M.V.* Interval Algorithm for the Global Search of Uncertainty Domains in Simulating the Kinetics of Complex Chemical Reactions // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 3. P. 389. [*Сахибгареева М.В.* Интервальный алгоритм глобального поиска областей неопределенности при моделировании кинетики сложных химических реакций // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 3. С. 302.]
13. *Dunfield L.G., Read J.F.* Determination of Reaction Rates by the Use of Cubic Spline Interpolation // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 5. P. 2178.
14. *Гуревич К.Г.* Оценка параметров кривой “доза – эффект” методом сплайн-интерполяции // *Вестн. Моск. унив. Сер. 2: Хим.* 2000. Т. 41. № 1. С. 69.
15. *Парчевский К.В., Парчевский В.П.* Восстановление мгновенной скорости из экспериментальных данных с помощью аппроксимирующих кубических сплайнов // *Экол. моря.* 2000. Т. 53. С. 97.
16. *Крюков В.Г., Абдуллин А.Л., Дуригон А.* Применение метода сплайн-функции для решения задач химической кинетики // *Вестн. Казан. гос. тех. унив. им. А.Н. Туполева.* 2004. № 3. С. 8.
17. *Жулин В.М., Рудаков О.Б., Антоновский В.Л.* Расчет объемов активации термических превращений триметилсилил(кумил)пероксида методом сплайн-аппроксимации в различных растворителях // *Кинет. катал.* 2004. Т. 45. № 6. С. 836.
18. *Титов В.А., Чернявский Л.И., Воронин И.А., Корнилов А.Н.* О сплайн-аппроксимации данных низкотемпературной калориметрии // *Журн. физ. хим.* 2006. Т. 80. № 7. С. 1174.
19. *Глухов В.В., Волков И.В., Кимельблат В.И.* Развитие методики обработки кривой релаксации давления путем аппроксимации сплайнами // *Вестн. Казан. технол. унив.* 2010. № 10. С. 125.
20. *Моисеенков М.С., Русаков С.В.* Разностная сплайн-схема для расчета диффузии многокомпонентной реагирующей смеси // *Научно-тех. вестн. Поволжья.* 2012. № 5. С. 41.
21. *Portnyagin A.S., Golikov A.P., Drozd V.A., Avramenko V.A.* An alternative approach to kinetic analysis of temperature-programmed reaction data // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 3286.
22. *Portnyagin A., Golikov A., Papynov E.K., Avramenko V.* Rate Constant Approximation with Cubic Splines for Kinetic Analysis of Temperature-Programmed Reduction Data // *Key Eng. Mater.* 2019. V. 806. P. 87.
23. *Скрипаченко М.П., Корельштейн Л.Б.* Использование кубической интерполяции для ускорения тепловых и гидравлических расчётов // *Усп. хим. хим. технол.* 2020. Т. 34. № 6(229). С. 66.
24. *Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.* Method of Solving the Inverse Problem of Chemical Kinetics for Catalytic Reactions in Which Each Step Involves Main Reactants // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 10. № 5. P. 753. [*Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* Разработка метода решения обратной задачи химической кинетики для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии // *Хим. физ.* 2016. Т. 35. № 10. С. 9.]
25. *Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L.* Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 5. P. 719. [*Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Лapidус А.Л.* Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации // *Журн. прикл. хим.* 2016. Т. 89. № 5. С. 582.] <https://doi.org/10.1134/S1070427216050062>
26. *Кольцов Н.И.* Исследование адсорбции CO₂ на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам релаксации // *Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол.* 2018. Т. 61. № 2. С. 46.
27. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* Исследование адсорбции CO₂ на хромоксидном катализаторе по нестационарным концентрациям // *Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол.* 2018. Т. 61. № 7. С. 37.
28. *Kol'tsov N.I.* Method for Solving the Inverse Problem of the Chemical Kinetics of Multistage Reactions // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. № 6. P. 833. <https://doi.org/10.1134/S0023158420040096> [*Кольцов Н.И.* Метод решения обратной задачи химической кинетики многостадийных реакций // *Кинет. катал.* 2020. Т. 61. № 6. С. 783. <https://doi.org/10.31857/S0453881120040127>]
29. *Кольцов Н.И.* Решение обратной задачи химической кинетики с применением кубических сплайнов // *Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол.* 2020. Т. 63. № 7. С. 61. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206307.6204>
30. *Kol'tsov N.I.* Method for Determining the Rate Constants of Chemical Reaction Stages in an Enclosed Gradientless Reactor // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 10. P. 1544. <https://doi.org/10.1134/S1070427220100092> [*Кольцов Н.И.* Метод определения констант скорости стадий химических реакций в закрытом безградиентном реакторе // *Журн. прикл. хим.* 2020. Т. 93. № 10. С. 1474. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100096>]
31. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 2004.
32. *Франк-Каменецкий Д.А.* Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008.
33. *Ванаг В.К.* Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах. М.: ИКИ-РХД, 2008.
34. *Быков В.И., Цыбенкова С.Б.* Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011.
35. *Vukov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.* Chemical Complexity via Simple Models. Berlin: De Gruyter, 2018.
36. *Калиткин Н.Н.* Численные методы. М.: БХВ, 2011.

УДК 615.322:582.892:543.544.5.068.7:543.51

ТАНДЕМНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ГИНЗЕНОЗИДОВ В ФИТОАДАПТОГЕННОЙ КОМПОЗИЦИИ С ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2021 г. И. В. Казеев^{а, *}, О. А. Бочарова^а, В. Е. Шевченко^а, Р. В. Карпова^а, Е. В. Бочаров^а,
О. П. Шейченко^б, В. Г. Кучеряну^с, М. А. Барышникова^а, В. Б. Матвеев^а

^аНациональный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина Министерства здравоохранения
Российской Федерации, Москва, Россия

^бВсероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, Москва, Россия

^сНаучно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии, Москва, Россия

*e-mail: ilya_delta@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.

Представлены результаты анализа гинзенозидов в фитoadаптогенной композиции “Мультифито-адаптоген” (МФА) с противоопухолевыми свойствами методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС). Для идентификации гинзенозидов использовали коммерческие стандарты гинзенозидов, а также данные литературы. В составе МФА были выявлены гинзенозиды Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Rg₁, Rg₂, Re, Rf, Ro. Результаты могут быть использованы для стандартизации и контроля качества фитокомплексов, в состав которых входят тритерпеновые гликозиды.

Ключевые слова: женьшень, гинзенозиды, ВЭЖХ-МС/МС, фитoadаптоген, противоопухолевая активность

DOI: 10.31857/S0040357121050031

ВВЕДЕНИЕ

Классические фитoadаптогены (*Panax ginseng*, *Rhodiola rosea*, *Aralia mandshurica*, *Oplopanax elatus*, *Eleutherococcus senticosus*, *Leuzea carthamoides*, *Schisandra chinensis* и др.) обладают комплексным защитным действием на организм, повышая его противоопухолевую устойчивость. Однако к отдельным фитoadаптогенам может развиваться устойчивость. Ее можно преодолеть при использовании нескольких фитoadаптогенов в композиции. Поэтому разработка многокомпонентных фитoadаптогенных комплексов, основанных на принципе рационального сочетания биологически активных веществ, является актуальной и научно значимой. В последнее время становится очевидным перспективность применения нетоксичных фитoadаптогенов для профилактики, а также в составе комплексной терапии при злокачественных новообразованиях. Их действие направлено на восстановление защитных систем организма, в том числе адгезионных механизмов в ткани-мишени и в процессах иммунорективности [1–6].

Вместе с тем актуальным является обоснование фармакологической активности препаратов с учетом их химического состава. Важной остается и проблема стандартизации, особенно многокомпонентных фитокомплексов [7].

В связи с этим была разработана фармацевтическая композиция “Мультифитоадаптоген” (МФА). В ее состав входят компоненты 40 экстрактов лекарственных растений из Государственной фармакопеи Российской Федерации, включая женьшень *Panax ginseng*, *Eleutherococcus senticosus*, *Rhodiola rosea*, *Aralia mandshurica*, *Oplopanax elatus*, *Schizandra chinensis*.

In vitro на клетках дрожжей *S. cerevisiae* МФА проявил антимуtagenный эффект. Добавление препарата в среду культивирования снижало появление устойчивых к канаванину клеток в 6.4 раза, мутаций в локусах *ADE4–ADE8* – более чем в 100 раз. МФА также снижал частоту мутаций, индуцированных УФ-излучением и азотистой кислотой, в 3.7 и 33 раза соответственно. *In vivo* показана радиопротекторная активность МФА на мышцах и собаках при различных режимах γ-об-

лучения и применения препарата, средняя продолжительность жизни животных увеличилась от 26.7 до 40%. На модели спонтанного гепатоканцерогенеза у мышей-самцов СВА профилактическое и лечебное воздействие МФА приводило к долговременному усилению экспрессии лейкоцитарных интегрин LFA-1 и Mac-1, обеспечивающих контактные взаимодействия иммунных эффекторов и клеток-мишеней. Последнее способствовало инфльтрации спонтанных гепатокарцином лимфоцитами, а также деструкции опухолевой ткани. В результате получено снижение частоты возникновения (на 31%) количества и размеров наследственных опухолей, а также повышение средней продолжительности жизни (на 17 и 24% соответственно) и соматического статуса животных [7].

Эффективность МФА, вероятно, обусловлена комплексом биологически активных веществ, входящих в его состав. Ранее были определены компоненты фитомикса с использованием ЯМР-спектроскопии, установлен состав летучих веществ при использовании хромато-масс-спектрометрии, а также полифенольных соединений и аминокислот с применением обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектором [8–10]. С помощью ВЭЖХ-МС/МС анализа в МФА выявлены биологически активные вещества из аралии маньчжурской – аралозиды А, Б, С [11].

Для дальнейшего анализа химических компонентов МФА актуальным является определение гинзенозидов, группы биологически активных веществ женьшеня [12].

Учитывая многокомпонентность состава МФА, для идентификации гинзенозидов перспективным представляется применение тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС) [13].

Женьшень *Panax ginseng* С. А. Мей., “Корень жизни” (семейство Аралиевых), – многолетнее травянистое растение. Включает в себя 12 видов, произрастающих в Азии и Северной Америке. В традиционной китайской медицине женьшень используется около 5000 лет, благодаря его полезным и целебным свойствам. Обширные доклинические и клинические данные в мировой научной литературе за последние несколько лет подтвердили благотворное влияние женьшеня на центральную нервную систему, при метаболических, инфекционных и опухолевых заболеваниях. Традиционная китайская медицина утверждает, что препараты женьшеня продлевают жизнь и молодость. Фармакологическая активность обусловлена содержанием тритерпеновых гликозидов дам-маранного ряда, или сапонинов, которые называются гинзенозидами [12].

Таким образом, целью данного исследования является качественный и количественный анализ гинзенозидов в МФА методом ВЭЖХ-МС/МС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследовали образцы МФА и экстракта женьшеня, полученные одинаковым способом (удельный вес сырья, температурный и временной режим экстрагирования, состав экстрагента и т.п.). Образцы МФА и экстракта женьшеня были приготовлены с использованием высококачественного сертифицированного сырья. Анализ МФА и экстракта женьшеня проводили с использованием тройного квадрупольного масс-спектрометра TSQ Vantage (серии Thermo Scientific TSQ), соединенного с ВЭЖХ-хроматографом Accela, снабженного колонкой ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 мкм, 2.1 × 100 мм, Waters).

В работе использовали коммерческие стандарты гинзенозидов Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Rg₁, Rh₁ и Rh₂ (ChromaDex), стандарт ланатозид С (в качестве внутреннего стандарта), а также метанол (Sigma-Aldrich) и ацетонитрил (Reiden-deHaen) для ВЭЖХ.

Стандарты гинзенозидов Rg₁, Rc, Rb₁, Rb₂, Rd, Rh₁ и Rh₂ растворяли в метаноле, концентрация растворов 1.0 мг/мл. Из каждого раствора отбирали 100 мкл и переносили в чистую пробирку, затем доводили до объема 1 мл метанолом. Получали раствор смеси стандартов с концентрацией 0.1 мг/мл каждого стандарта.

Калибровочные растворы стандартов готовили на основе метанола с концентрациями 3.3, 5, 10, 12.5, 16.7, 20, 25, 50, 100, 125, 166.7, 200, 250 и 500 мкг/мл. Каждый образец содержал 1 мкг ланатозид С. Калибровочные кривые строили в координатах “отношение площади пика стандарта гинзенозида к площади пика внутреннего стандарта – концентрация стандарта гинзенозида”.

Растворы вводили в прибор трижды: на первый, второй и пятый день приготовления раствора смеси стандартов. Образцы хранили при температуре 4°C. Относительное стандартное отклонение для образцов, взятых в один день, составляло 0.5–2.7%, для разных дней – 0.4–3.2%. Общее количество снятых проб для каждого гинзенозида составило 18–20.

Образец экстракта женьшеня разводили метанолом в 100 раз, после чего пропускали через фильтр с диаметром пор 0.22 мкм. Образцы фитомикса смешивали с метанолом в соотношении 1 : 2 и центрифугировали в течение 5 мин при 13000 об/мин. Надосадочную жидкость пропускали через фильтр с диаметром пор 0.22 мкм и

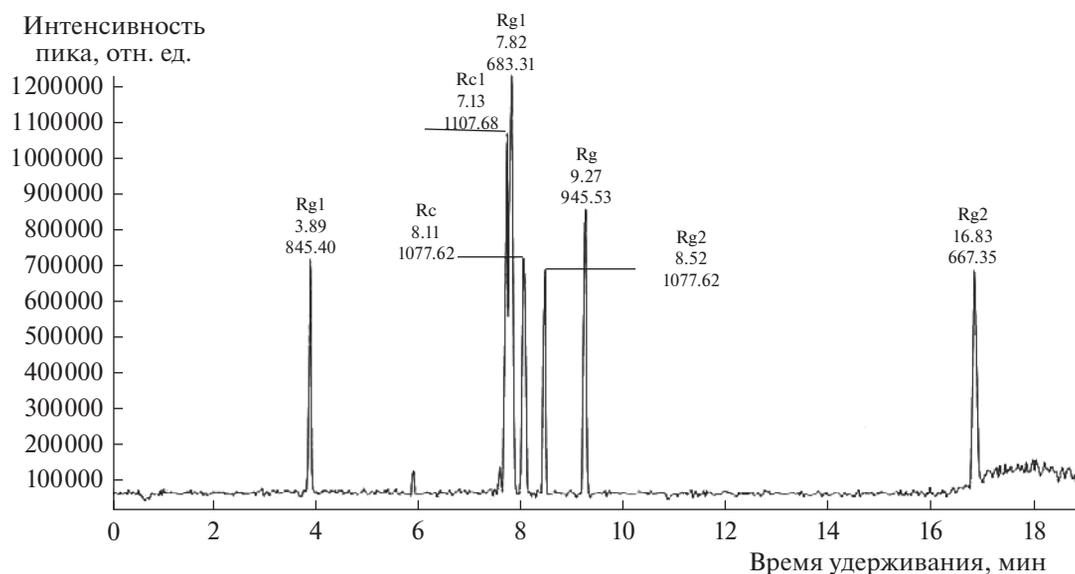


Рис. 1. Хроматограмма полного ионного тока смеси стандартов гинзенозидов. По оси абсцисс – время удерживания (мин); по оси ординат – интенсивность пика (отн. ед.).

центрифугировали при 13000 об/мин в течение 1 мин.

Условия хроматографирования: фаза А – 100% вода и 0.1% муравьиная кислота (FA); фаза В – 95% ацетонитрил, 5% вода и 0.1% FA.

Для анализа стандартов гинзенозидов, экстракта женьшеня и МФА использовали градиент подачи подвижной фазы 0–15 мин (21–60% фазы В), 15–18 мин (60–100% фазы В), 18–25 мин (100% фазы В), 25–33 мин (21% фазы В). Образцы в объеме 5 мкл вводили в петлю инжектора объемом 25 мкл (подвижная фаза – 20 мкл) со скоростью потока 450 мкл/мин.

Ионизацию осуществляли с помощью электроспрея. Условия ионизации: отрицательная полярность, напряжение капилляра спрея 4 кВ, газ (создающий спрей) – 60 фунтов на квадратный дюйм (1 фунт на квадратный дюйм = 6894.757 Па), обтекающий газ – 15 отн. ед., температура капилляра – 270°C. Спектры в режиме полного сканирования ионов и в выбранном режиме ионного мониторинга (SIM) были сняты в диапазоне 150–1500 Да, время сканирования – 0.1 с.

МС/МС-спектры стандартов и соединений в экстракте получали прямым вводом пробы через шприц со скоростью 5 мкл/мин; давление газа в камере соударений 0.9 мторр (1 торр = 1 мм рт. ст. = 133.322 Па). Напряжение в камере соударений было подобрано для каждого соединения отдельно.

Для количественного определения гинзенозидов анализировали образцы смеси стандартов, экс-

тракта женьшеня и МФА в режиме SIM-сканирования.

Идентификацию гинзенозидов в МФА также проводили с учетом данных литературы об их масс-спектрах и хроматографических свойствах.

Статистический анализ результатов проводили с использованием программы STATISTICA 6.0. Для результатов количественного определения гинзенозидов просчитывали среднее значение и относительное стандартное отклонение по выборке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена хроматограмма полного ионного тока смеси стандартов гинзенозидов Rg₁, Rb₁, Rh₁, Rc, Rb₂, Rd и Rh₂ (в соответствии с очередностью выхода). В табл. 1 и 2 для каждого гинзенозида приведены молекулярная и структурная формулы, молекулярный вес, время удерживания, масс-спектры для основного молекулярного иона, а также для фрагментов молекулярного иона, полученных в результате тандемной масс-спектрометрии.

Как следует из данных табл. 1, при первичной ионизации (в режиме регистрации отрицательных ионов) гинзенозиды с большим молекулярным весом (Rb₁, Rb₂, Rc, Rd) образовывали квазимолекулярные ионы [M-H]⁻, гинзенозиды с меньшим молекулярным весом (Rg₁, Rh₁ и Rh₂) – образовывали ионы-аддукты [M + FA-H]⁻ с муравьиной кислотой (FA), входящей в состав подвижной фазы.

Таблица 1. Хроматографическое и масс-спектрометрическое исследование стандартов гинзенозидов

№ пика	Молекулярная формула	Молекулярный вес, Да	Время удерживания, мин	Масс-спектр (m/z)
1	Rg ₁ (C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄)	801	3.89	845.5 [M + FA-H] ⁻ ; 799.5 [M-H] ⁻ ; 637.5 [M-H-Glc] ⁻ ; 475.3 Agl
2	Rb ₁ (C ₅₄ H ₉₂ O ₂₃)	1109.3	7.73	1107.78 [M-H] ⁻ ; 783.2 [M-H-2Glc] ⁻ ; 621.5 [M-H-3Glc] ⁻ ; 459.25 Agl
3	Rh ₁ (C ₃₆ H ₆₂ O ₉)	639	7.82	683.35 [M + FA-H] ⁻ ; 637.4 [M-H] ⁻ ; 475.2 Agl
4	Rc (C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂)	1079.3	8.11	1077.62 [M-H] ⁻ ; 945.6 [M-H-Araf] ⁻ ; 783.2 [M-H-Araf-Glc] ⁻ ; 621.3 [M-H-Araf-2Glc] ⁻ ; 455.2 Agl
5	Rb ₂ (C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂)	1079.3	8.52	1077.62 [M-H] ⁻ ; 945.6 [M-H-Arap] ⁻ ; 783.2 [M-H-Arap-Glc] ⁻ ; 621.3 [M-H-Arap-2Glc] ⁻ ; 455.2 Agl
6	Rd (C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈)	947.2	9.27	945.34 [M-H] ⁻ ; 783.19 [M-H-Glc] ⁻ ; 621.6 [M-H-2Glc] ⁻ ; 459.4 Agl
7	Rh ₂ (C ₃₆ H ₆₂ O ₈)	623	16.83	667.43 [M + FA-H] ⁻ ; 621.49 [M-H] ⁻ ; 459.04 Agl

Примечание. Araf – арабиноза (фураноза); Arap – арабиноза (пираноза); Glc – глюкоза; Agl – агликон; FA – муравьиная кислота.

Полученные данные МС/МС (при вторичной ионизации и фрагментации молекулярных ионов) хорошо согласуются с молекулярными и структурными формулами гинзенозидов. Результаты анализа фрагментов ионов и сопоставление их с молекулярной и структурной формулами для каждо-

го гинзенозида также приведены в табл. 1 и 2. Фрагменты гинзенозидов образуются в основном за счет последовательного отщепления молекул сахаров (глюкозы, арабинозы). Конечные фрагменты соответствуют агликонам 20(S)-протопанаксадиолу (для гинзенозидов Rb₁, Rb₂, Rc, Rd,

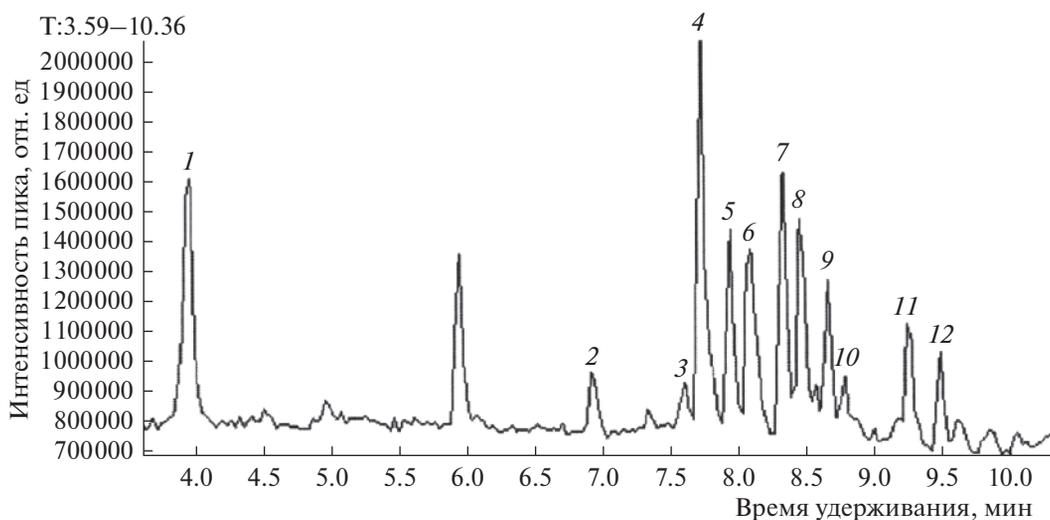
**Рис. 2.** Хроматограмма полного ионного тока экстракта женьшеня.

Таблица 2. Молекулярные и структурные формулы стандартов гинзенозидов

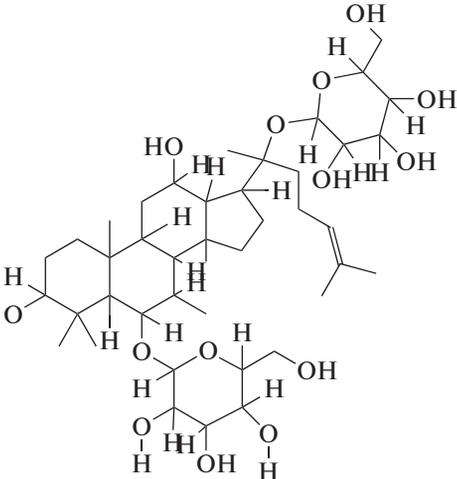
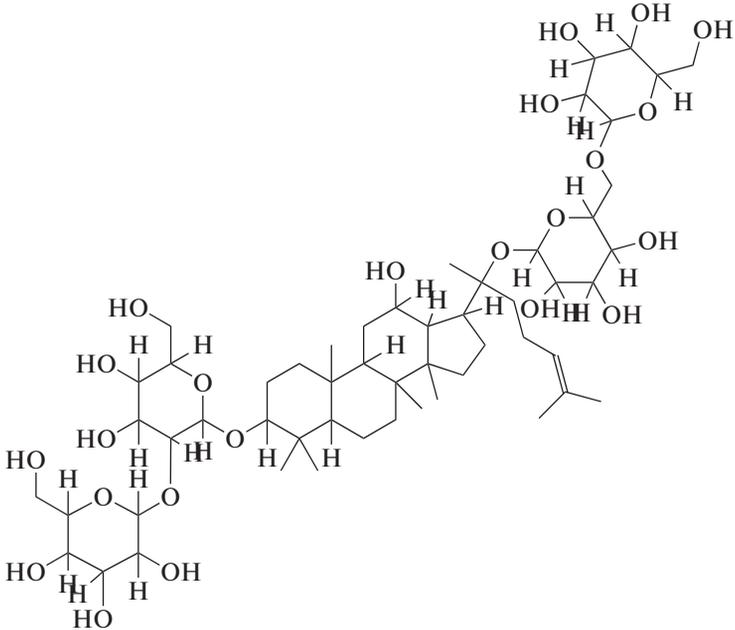
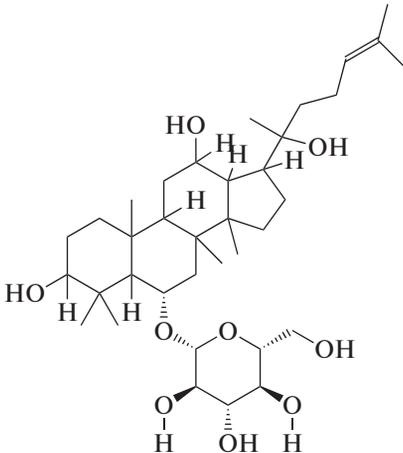
№ пика	Молекулярная формула	Структурная формула
1	Rg ₁ (C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄)	
2	Rb ₁ (C ₅₄ H ₉₂ O ₂₃)	
3	Rh ₁ (C ₃₆ H ₆₂ O ₉)	

Таблица 2. Продолжение

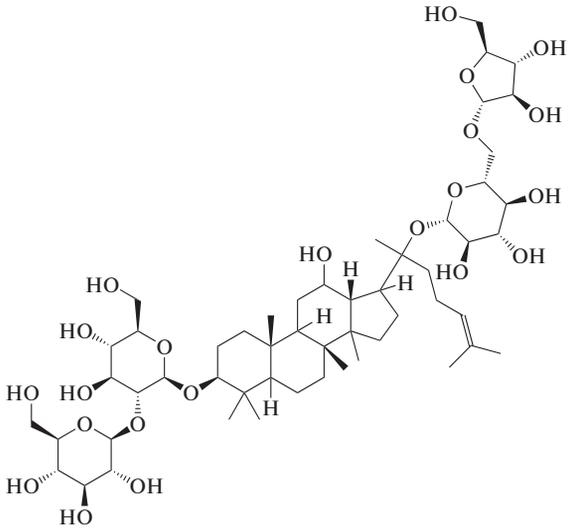
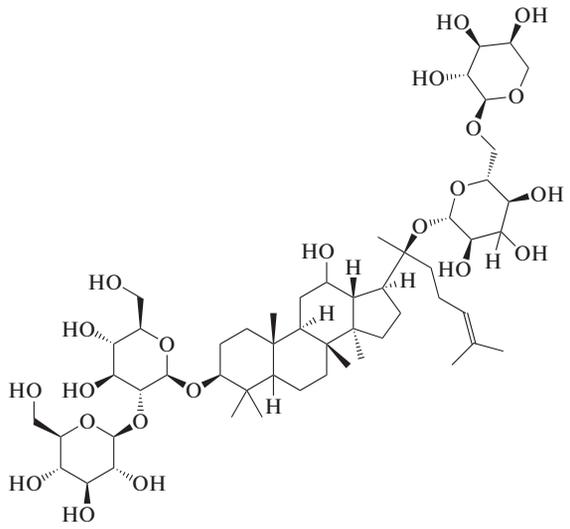
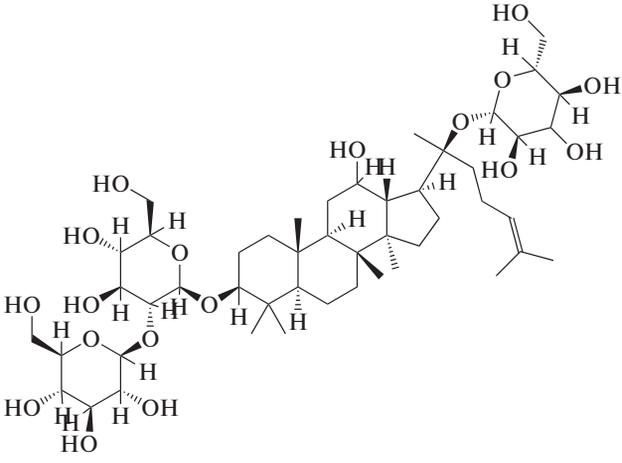
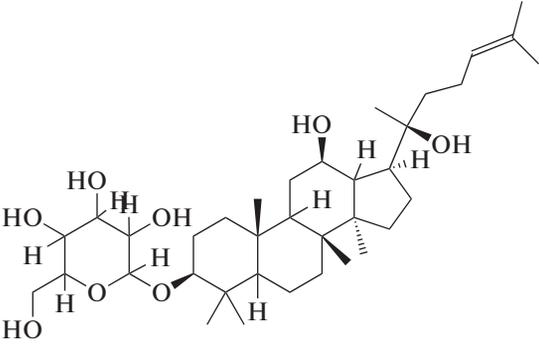
№ пика	Молекулярная формула	Структурная формула
4	Rc (C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂)	
5	Rb ₂ (C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂)	
6	Rd (C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈)	

Таблица 2. Окончание

№ пика	Молекулярная формула	Структурная формула
7	Rh ₂ (C ₃₆ H ₆₂ O ₈)	

Rh₂) и 20(*S*)-протопанаксатриолу (для гинзенозидов Rg₁, Rh₁).

На рис. 2 представлена хроматограмма полного ионного тока экстракта женьшеня, полученная в режиме SIM. Она содержит не менее 12 пиков, которые можно отнести к гинзенозидам. Пик со временем удерживания 6 мин соответствует внутреннему стандарту ланатозиду С. В экстракте женьшеня при сопоставлении времени удерживания и масс-спектров со стандартами гинзенозидов были идентифицированы гинзенозиды Rg₁, Rb₁, Rc, Rb₂, Rd (пики 1, 4, 6, 8 и 11 соответственно). Гинзенозиды Rh₁ и Rh₂ выявлены не были.

Хроматограмма полного ионного тока МФА получена в режиме полного сканирования ионов (рис. 3), а также в режиме SIM-сканирования. Их массы соответствовали массам молекулярных ионов гинзенозидов: 1) 845–846 (Rg₁); 2) 945–946 (Rd); 3) 1077–1078 (Rc и Rb₂); 4) 1107–1108 (Rb₁) (рис. 4).

В результате сопоставления времени удерживания и масс-спектров со стандартами в составе МФА были идентифицированы гинзенозиды Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Rg₁, такие же, как и в экстракте женьшеня.

Для количественного содержания гинзенозидов в препаратах для каждого гинзенозида были

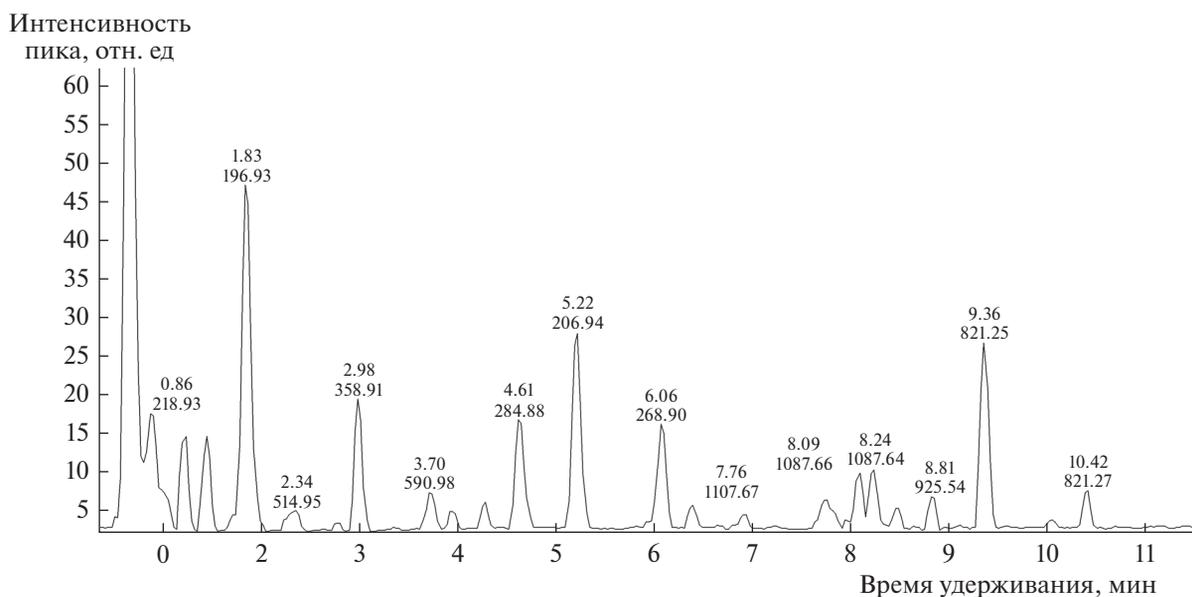


Рис. 3. Хроматограмма полного ионного тока МФА. Ось абсцисс – время удерживания (мин); ось ординат – интенсивность пика (отн. ед.).

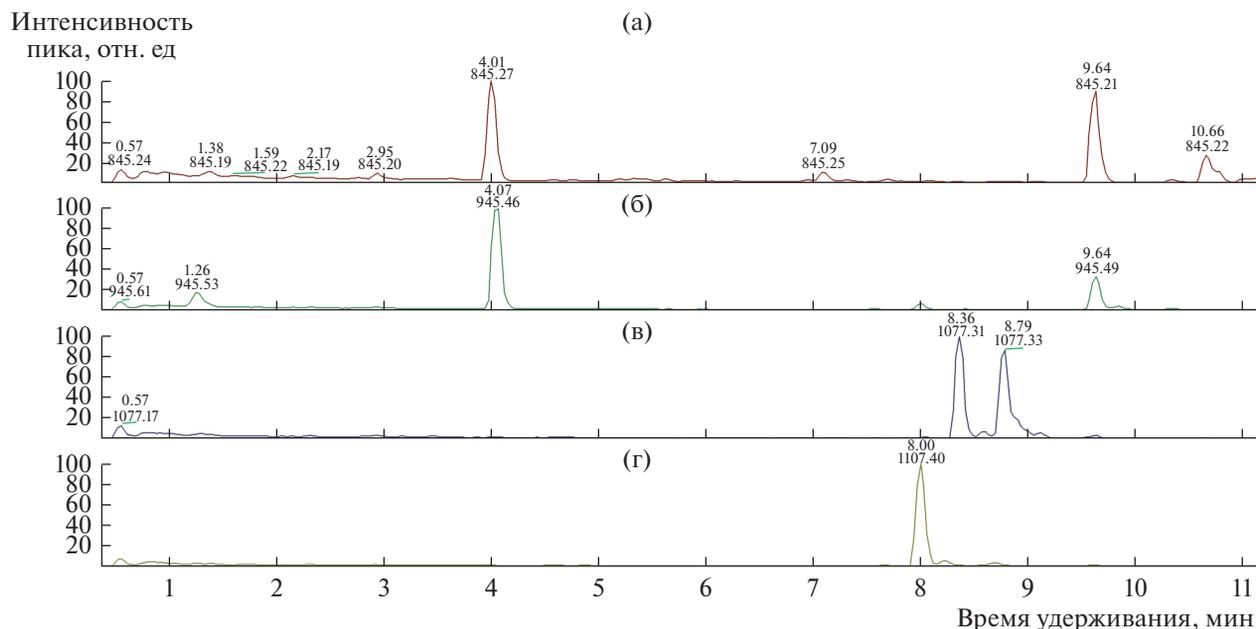


Рис. 4. Хроматограммы МФА в режиме SIM-сканирования отдельных ионов с массами 845–846 (а), 945–946 (б), 1077–1078 (в) и 1107–1108 (г). Ось абсцисс – время удерживания (мин); ось ординат – интенсивность пика (отн. ед.).

построены калибровочные кривые с использованием в качестве внутреннего стандарта ланатозида С (табл. 3). Как видно из табл. 3, коэффициент корреляции r для всех полученных калибровочных кривых превышал 0.98.

По результатам качественного и количественного анализа (с использованием коммерческих стандартов) в МФА определены следующие гинзенозиды: Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Rg₁ (табл. 4).

Вместе с тем данные научной литературы, посвященной составу экстрактов женьшеня [14–19], указывают на наличие в МФА гинзенозидов, представленных в табл. 5–7.

Сравнение литературных и полученных нами экспериментальных данных позволило (по дан-

ным МС/МС) с высокой степенью вероятности определить гинзенозиды Re, Rf, Rg₂ и Ro в экстракте женьшеня (см. табл. 5–7), а также оценить их присутствие в МФА (по соответствию масс-ионов и времен удерживания на хроматограммах экстракта женьшеня и МФА).

Так, с использованием коммерческих стандартов и данных научной литературы основные биологически активные соединения женьшеня были идентифицированы в фитоформуле МФА: гинзенозиды Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₁, Rg₂ и Ro.

Обсуждая полученные результаты, следует отметить, что среди выявленных гинзенозидов Rb₁ и Rb₂, как известно из научной литературы, проявляют иммуномодулирующую активность [20], что также показано и для МФА в наших работах

Таблица 3. Калибровочные кривые и коэффициенты корреляции для стандартов гинзенозидов

Гинзенозид	Уравнение калибровочной кривой	Коэффициент корреляции r
Rb ₁	$y = 0.0202x + 0.1484$	0.9900
Rb ₂	$y = 0.0091x - 0.0255$	0.9897
Rc	$y = 0.0108x - 0.0112$	0.9918
Rd	$y = 0.0220x + 0.0985$	0.9907
Rg ₁	$y = 0.0122x - 0.0322$	0.9902

Таблица 4. Качественный и количественный состав гинзенозидов МФА

№	Гинзенозид	Количественное содержание, мкг/мл ($x_{cp} \pm \Delta x_{cp}$)
1	Rb ₁	339.801 ± 2.324
2	Rb ₂	432.531 ± 3.162
3	Rc	279.293 ± 1.898
4	Rd	112.462 ± 0.841
5	Rg ₁	278.343 ± 1.717

[7, 21]. Нейропротекторные и антиоксидантные свойства по литературным данным присущи как гинзенозидам Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₁, Rg₂ [22, 23], так и МФА [7]. Радиопротекторная и антимуtagenная активность показана в научной литературе, например, для гинзенозида Rb₁ [24], также она выявлена и для МФА [7]. Противоопу-

холевая активность гинзенозида Rd при раке желудка продемонстрирована в [25], аналогичные исследования проведены и для МФА [26]. Противоопухолевая активность в отношении рака легких, в частности, и при метастазировании показана для гинзенозидов Rb₁, Rb₂, Rd, Rg₁ и Ro [27–29], а также и для МФА [7]. Таким образом, биологическая активность, продемонстрированная в научной литературе для идентифицированных гинзенозидов Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₁, Rg₂ и Ro, совпадает с выявленной для МФА в наших работах, что позволяет обосновать доказанные свойства препарата.

В то же время научная литература свидетельствует о том, что гинзенозиды, идентифицированные в МФА, обладают противоопухолевой активностью в отношении глиобластомы (Rd) [30], колоректального (Rd) [28] и рака молочной железы (Rd) [31]. Данные литературы также демонстрируют, что Ro заметно подавляет опухолевый рост экспериментальной B16 *in vivo* и проявляет антиангиогенную активность в отношении опухоли [32]. Гинзенозид Rd подавляет лекарственную устойчивость к цитостатикам при лечении рака легкого,

Таблица 5. ВЭЖХ-МС-определение гинзенозидов в экстракте женьшеня на основании данных литературы [19–24] (номера пиков соответствуют данным рис. 2)

№ пика	Время удерживания, мин	Гинзенозид	[M-H] ⁻	[M + FA-H] ⁻	[M-CO ₂ -H] ⁻
1	3.95	Re	945	–	–
2	6.91	Rf	799	845	–
4	7.79	Rg ₂	783	–	–
5	7.94	Malonyl-Rb ₁	–	–	1149
7	8.33	Ro	955	–	–
12	9.48	Malonyl-Rd	–	–	987

Таблица 6. Хроматографические и масс-спектрометрические данные изучения гинзенозидов в экстракте женьшеня с учетом данных литературы (номера пиков соответствуют данным рис. 2)

№ пика	Молекулярная формула гинзенозида	Молекулярный вес, Да	Масс-спектр (<i>m/z</i>)
1	Re (C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈)	947.15	945.3 [M-H] ⁻ ; 799.1 [M-H-Rha] ⁻ ; 783.2 [M-H-Glc] ⁻ ; 637.1 [M-H-Glc-Rha] ⁻ ; 475.1 Agl
2	Rf (C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄)	801.01	845.5 [M + FA-H] ⁻ ; 799.5 [M-H] ⁻ ; 637.5 [M-H-Glc] ⁻ ; 475.3 Agl
4	Rg ₂ (C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃)	785.01	783.2 [M-H] ⁻ ; 636.8 [M-H-Rha] ⁻ ; 621.1 [M-H-Glc] ⁻ ; 475.1 Agl
7	Ro (C ₄₈ H ₇₆ O ₁₉)	957.1	955.3 [M-H] ⁻ ; 793.1 [M-H-Glc] ⁻ ; 631.1 [M-H-2Glc] ⁻ ; 613.2 [M-H-2Glc-H ₂ O] ⁻

Таблица 7. Молекулярные и структурные формулы гинзенозидов в экстракте женьшеня с учетом данных литературы [19–24] (номера пиков соответствуют данным рис. 2)

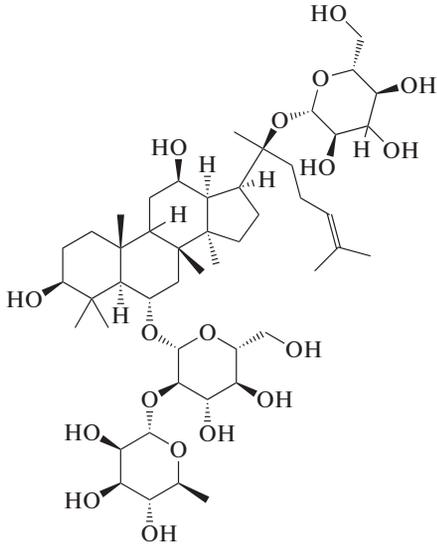
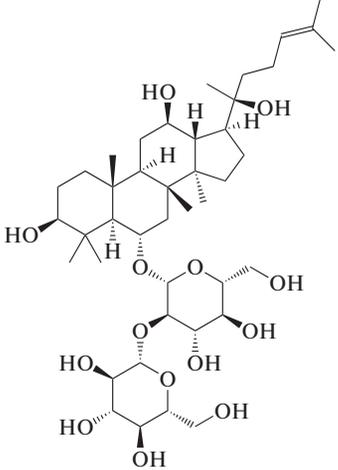
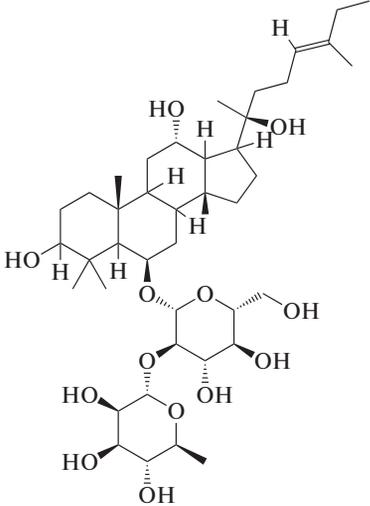
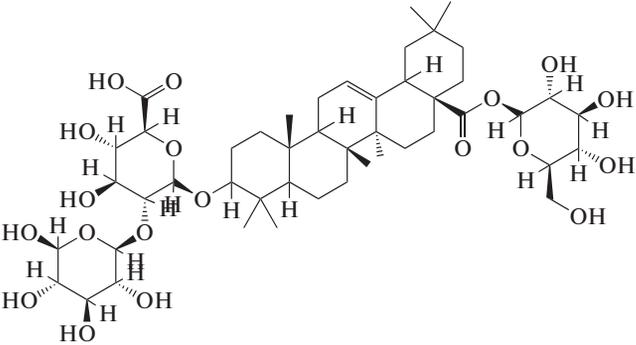
№ пика	Молекулярная формула гинзенозида	Структурная формула
1	Re (C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈)	
2	Rf (C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄)	
4	Rg ₂ (C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃)	

Таблица 7. Окончание

№ пика	Молекулярная формула гинзенозида	Структурная формула
7	Ro (C ₄₈ H ₇₆ O ₁₉)	

повышая эффективность противоопухолевой терапии [33]. В научной литературе также рассматриваются защитные эффекты гинзенозидов Rb1, Rb2, Rc, Rd, Rg1 и Re на ишемию миокарда [34] и антидиабетические свойства [35] гинзенозидов Rb1 и Rg1. Поэтому есть основания полагать, что МФА, содержащий идентифицированные гинзенозиды, может обладать аналогичными свойствами. Последнее может стать предметом будущих исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод тандемной масс-спектрометрии ВЭЖХ/МС-МС был успешно применен для определения Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Rg₁, Rg₂, Re, Rf, Ro гинзенозидов в качестве составляющих оригинальной фармацевтической композиции “Мультифитоадаптоген”. Хроматограммы и спектры, полученные в ходе исследования, могут быть использованы для стандартизации МФА. Результаты также важны для обоснования биологической активности МФА с учетом составляющей группы гинзенозидов. Кроме того, на основе известной биологической активности идентифицированных гинзенозидов могут быть предсказаны новые свойства МФА, что может служить предметом будущих исследований. Вместе с тем показана возможность стандартизации комплексных фитопрепаратов, в состав которых входят соединения из группы тритерпеновых гликозидов.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов Комиссии по биомедицинским инновациям и технологиям Министерства науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочарова О.А., Карпова Р.В., Бочаров Е.В., Вершинская А.А., Барышникова М.А., Казеев И.В., Кучеряну В.Г., Киселевский М.В. и др. Фитоадаптогены в биотерапии опухолей и гериатрии (часть 1) // Росс. биотерапевтический журн. 2020. Т. 19. № 2. С. 13. [Bocharova O.A., Karpova R.V., Bocharov E.V., Verzhinskaya A.A., Baryshnikova M.A., Kazeev I.V., Kucheryanu V.G., Kiselevsky M.V. et al. Phytoadaptogens in biotherapy of tumors and geriatrics (Part 1) // Russ. Biother. J. 2020. V. 19. № 2. P. 13.]
2. Бочарова О.А., Карпова Р.В., Бочаров Е.В., Вершинская А.А., Барышникова М.А., Казеев И.В., Кучеряну В.Г., Киселевский М.В. Фитоадаптогены в биотерапии опухолей и гериатрии (часть 2) // Росс. биотерапевтический журн. 2020. Т. 19. № 3. С. 12. [Bocharova O.A., Karpova R.V., Bocharov E.V., Verzhinskaya A.A., Baryshnikova M.A., Kazeev I.V., Kucheryanu V.G., Kiselevsky M.V. Phytoadaptogens in biotherapy of tumors and geriatrics (Part 2) // Russ. Biother. J. 2020. V. 19. № 3. P. 12.]
3. Liu T., Zhao L., Hou H. et al. Ginsenoside 20(S)-Rg3 suppresses ovarian cancer migration via hypoxia-inducible factor 1 alpha and nuclear factor-kappa B signals // Tumor Biol. 2017. V. 39. № 5. <https://doi.org/10.1177/1010428317692225>
4. Vinh L.B., Park J.U., Duy L.X. et al. Ginsenosides from Korean red ginseng modulate T cell function via the regulation of NF-AT-mediated IL-2 production // Food Sci. Biotechnol. 2019. V. 28. № 1. P. 237. <https://doi.org/10.1007/s10068-018-0428-8>
5. Meng Q., Pan J., Liu Y. et al. Anti-tumour effects of polysaccharide extracted from *Acanthopanax senticosus* and cell-mediated immunity // Exp. Ther. Med. 2018. V. 15. № 2. P. 1694. <https://doi.org/10.3892/etm.2017.5568>
6. Le H.T., Nguyen H.T., Min H.Y., Hyun S.Y., Kwon S., Lee Y., Van Le T.H., Lee J., Park J.H., Lee H.-Y. Panaxynol, a natural Hsp90 inhibitor, effectively targets both lung cancer stem and non-stem cells // Cancer Lett. (N. Y., NY, U. S.). 2018. V. 412. P. 297. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2017.10.013>

7. Бочарова О.А., Карпова Р.В., Бочаров Е.В., Вершинская А.А., Барышников М.А., Казеев И.В., Кучеряну В.Г., Киселевский М.В., Матвеев В.Б. Изыскание фитоадаптогенов и возможности использования фитокомплексов // Росс. биотерапевтический ж. 2020. Т. 19. № 4. С. 35. [Bocharova O.A., Karpova R.V., Bocharov E.V., Verzhinskaya A.A., Baryshnikova M.A., Kazeev I.V., Kucheryanu V.G., Kiselevsky M.V., Matveev V.B. Research of new phytoadaptogens and possibilities of herbal formulas application // Russ. Biother. J. 2020. V. 19. № 4. P. 35.]
8. Шейченко В.И., Бочарова О.А., Шейченко О.П., Бочаров Е.В., Быков В.А. Аналитические возможности метода ЯМР для определения компонентов препарата Фитомикс-40 // Завод. лаб. Диагн. матер. 2006. Т. 72. № 8. С. 15. [Sheychenko V.I., Bocharova O.A., Sheychenko O.P., Bocharov E.V., Bykov V.A. Analytical capabilities of the NMR method for determining the components of Phitomix-40 // Ind. Lab. Diagn. Mater. 2006. V. 72. № 8. P. 15.]
9. Шейченко О.П., Бочарова О.А., Шейченко В.И., Толкачев О.Н., Бочаров Е.В., Карпова Р.В., Быков В.А. Возможность использования электронных спектров поглощения для стандартизации многокомпонентного препарата “Фитомикс-40” // Вопр. биол., мед. фарм. хим. 2007. Т. 5. № 2. С. 20. [Sheychenko O.P., Bocharova O.A., Sheychenko V.I., Tolkaichev O.N., Bocharov E.V., Karpova R.V., Bykov V.A. Possibility of using electronic absorption spectra for standardization of the multicomponent preparation “Phytomix-40” // Probl. Biol., Med. Pharm. Chem. 2007. V. 5. № 2. P. 20.]
10. Шейченко О.П., Бочарова О.А., Крапивкин Б.А., Уютова Е.В., Карпова Р.В., Казеев И.В., Бочаров Е.В., Быков В.А. Исследование комплексного фитоадаптогена методом ВЭЖХ // Вопр. биол., мед. фарм. хим. 2012. Т. 10. С. 52. [Sheychenko O.P., Bocharova O.A., Kravivkin B.A., Uyutova E.V., Karpova R.V., Kazeev I.V., Bocharov E.V., Bykov V.A. Investigation of complex phytoadaptogen by HPLC // Probl. Biol., Med. Pharm. Chem. 2012. V. 10. P. 52.]
11. Казеев И.В., Бочарова О.А., Шевченко В.Е., Карпова Р.В., Бочаров Е.В., Уютова Е.В., Шейченко О.П., Кучеряну В.Г., Барышников М.А. Тандемная масс-спектрометрия в технологии определения аралозидов композиции фитоадаптогенов // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 6. С. 733. [Kazeev I.V., Bocharova O.A., Shevchenko V.E., Karpova R.V., Bocharov E.V., Uyutova E.V., Sheychenko O.P., Kucheryanu V.G., Baryshnikova M.A. Tandem mass spectrometry in the technology of determining aralosides of phytoadaptogene compositions // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 6. P. 1242.]
12. Mancuso C., Santangelo R. *Panax ginseng* and *Panax quinquefolius*: From pharmacology to toxicology // Food Chem. Toxicol. 2017. V. 107. Part A. P. 362. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.07.019>
13. Taira S., Uematsu K., Kaneko D., Katano H. Mass spectrometry imaging: applications to food science // Anal. Sci. 2014. V. 30. № 2. P. 197.
14. Liu Z., Li Y., Li X., Ruan C.-C., Wang L.-J., Sun G.-Z. The effects of dynamic changes of malonyl ginsenosides on evaluation and quality control of *Panax ginseng* C.A. Meyer // J. Pharm. Biomed. Anal. 2012. V. 64–65. P. 56.
15. Morinaga O., Uto T., Yuan C.S. et al. Evaluation of a new eastern blotting technique for the analysis of ginsenoside Re in American ginseng berry pulp extracts // Fitoterapia. 2010. V. 81. № 4. P. 284.
16. Zhao Q., Zheng X., Jiang J. et al. Determination of ginsenoside Rg3 in human plasma and urine by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry // J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci. 2010. V. 878. № 24. P. 2266.
17. Lee S.M., Bae B.-S., Park H.-W., Ahn N.-G. et al. Characterization of Korean Red Ginseng (*Panax ginseng* Meyer): History, preparation method, and chemical composition // J. Ginseng Res. 2015. V. 39. № 4. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.jgr.2015.04.009>
18. Lv W.J., Liu C., Li Y.F., Chen W.Q. et al. Systems Pharmacology and Microbiome Dissection of Shen Ling Bai Zhu San Reveal Multiscale Treatment Strategy for IBD // Oxid. Med. Cell. Longevity. 2019. V. 2019. Article number 8194804. <https://doi.org/10.1155/2019/8194804>
19. Shi Z.Y., Zeng J.Z., Wong A.S.T. Chemical Structures and Pharmacological Profiles of Ginseng Saponins // Molecules. 2019. V. 24. № 13. P. 2443. <https://doi.org/10.3390/molecules24132443>
20. Nguyen N.H., Nguyen C.T. Pharmacological effects of ginseng on infectious diseases // Inflammopharmacology. 2019. V. 27. № 5. P. 871. <https://doi.org/10.1007/s10787-019-00630-4>
21. Bocharova O.A., Bocharov E.V., Karpova R.V., Il'Enko V.A., Kazeev I.V., Baryshnikov A.Y. Integrins LFA-1 and Mac-1 and cytokines IL-6 and IL-10 in high-cancer mice under influence of phytoadaptogen // Bull. Exp. Biol. Med. 2014. V. 157. № 2. P. 258. <https://doi.org/10.1007/s10517-014-2539-4>
22. Kim D.H., Kim D.W., Jung B.H., Lee J.H., Lee H., Hwang G.S., Kang K.S., Lee J.W. Ginsenoside Rb2 suppresses the glutamate-mediated oxidative stress in neuronal cell // J. Ginseng Res. 2019. V. 43. № 2. P. 326. <https://doi.org/10.1016/j.jgr.2018.12.002>
23. Chen J., Li M., Qu D., Sun Y. Neuroprotective Effects of Red Ginseng Saponins in Scopolamine-Treated Rats and Activity Screening Based on Pharmacokinetics // Molecules. 2019. V. 24. № 11. P. 2136. <https://doi.org/10.3390/molecules24112136>
24. Alessio N., Capasso S., Di Bernardo G., Cappabianca S., Casale F., Calarco A., Cipollaro M., Peluso G., Galderisi U. Mesenchymal stromal cells having inactivated RB1 survive following low irradiation and accumulate damaged DNA: Hints for side effects following radiotherapy // Cell Cycle. 2017. V. 16. № 3. P. 251. <https://doi.org/10.1080/15384101.2016.1175798>
25. Tian Y.Z., Liu Y.P., Tian S.C., Ge S.Y., Wu Y.J., Zhang B.L. Antitumor activity of ginsenoside Rd in gastric cancer via up-regulation of Caspase-3 and Caspase-9 // Pharmazie. 2020. V. 75. № 4. P. 147. <https://doi.org/10.1691/ph.2020.9931>
26. Bocharova O.A., Davydov M.I., Klimenkov A.A., Baryshnikov A.Y., Karpova R.V., Chulkova S.V., Gorozhanskaya E.G., Ilyenko V.A. Prospects of using

- phytoadaptogen in the treatment of diffuse stomach cancer // *Bull. Exp. Biol. Med.* 2009. V. 148. № 1. P. 82.
27. *Lee D.G., Jang S.I., Kim Y.R., Yang K.E., Yoon S.J., Lee Z.W., An H.J., Jang I.S., Choi J.S., Yoo H.S.* Anti-proliferative effects of ginsenosides extracted from mountain ginseng on lung cancer // *Chin. J. Integr. Med.* 2016. V. 22. № 5. P. 344.
<https://doi.org/10.1007/s11655-014-1789-8>
28. *Phi L.T.H., Sari I.N., Wijaya Y.T., Kim K.S., Park K., Cho A.E., Kwon H.Y.* Ginsenoside Rd Inhibits the Metastasis of Colorectal Cancer via Epidermal Growth Factor Receptor Signaling Axis // *IUBMB Life.* 2019. V. 71. № 5. P. 601.
<https://doi.org/10.1002/iub.1984>
29. *Zhou X., Liu H., Zhang M., Li C., Li G.* Spectrum-effect relationship between UPLC fingerprints and anti-lung cancer effect of *Panax ginseng* // *Phytochem. Anal.* 2020. V. 32. № 3. P. 339.
<https://doi.org/10.1002/pca.2980>
30. *Liu G.M., Lu T.C., Sun M.L., Jia W.Y., Ji X., Luo Y.G.* Ginsenoside Rd Inhibits Glioblastoma Cell Proliferation by Up-Regulating the Expression of miR-144-5p // *Biol. Pharm. Bull.* 2020. V. 43. № 10. P. 1534.
<https://doi.org/10.1248/bpb.b20-00338>
31. *Zhang E., Shi H., Yang L., Wu X., Wang Z.* Ginsenoside Rd regulates the Akt/mTOR/p70S6K signaling cascade and suppresses angiogenesis and breast tumor growth // *Oncol. Rep.* 2017. V. 38. № 1. P. 359.
<https://doi.org/10.3892/or.2017.5652>
32. *Zheng S.W., Xiao S.Y., Wang J., Hou W., Wang Y.P.* Inhibitory Effects of Ginsenoside Ro on the Growth of B16F10 Melanoma via Its Metabolites // *Molecules.* 2019. V. 24. № 16. P. 2985.
<https://doi.org/10.3390/molecules24162985>
33. *Chian S., Zhao Y., Xu M., Yu X., Ke X., Gao R., Yin L.* Ginsenoside Rd reverses cisplatin resistance in non-small-cell lung cancer A549 cells by downregulating the nuclear factor erythroid 2-related factor 2 pathway // *Anti-Cancer Drugs.* 2019. V. 30. № 8. P. 838.
<https://doi.org/10.1097/CAD.0000000000000781>
34. *Wang J., Wang H., Mou X., Luan M., Zhang X., He X., Zhao F., Meng Q.* The Advances on the Protective Effects of Ginsenosides on Myocardial Ischemia and Ischemia-Reperfusion Injury // *Mini-Rev. Med. Chem.* 2020. V. 20. № 16. P. 1610.
<https://doi.org/10.2174/1389557520666200619115444>
35. *Bai L., Gao J., Wei F., Zhao J., Wang D., Wei J.* Therapeutic Potential of Ginsenosides as an Adjuvant Treatment for Diabetes // *Front. Pharmacol.* 2018. V. 9. P. 423.
<https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00423>