

СОДЕРЖАНИЕ

Том 56, номер 3, 2022

Аналитический обзор материалов международного научно-технического симпозиума “Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского

М. К. Кошелева, В. С. Белгородский, Н. Н. Кулов 267

Описание работы биохимического реактора диффузионной моделью

Л. Ю. Александрова, А. И. Мошинский 273

Оптимизация процесса парового риформинга метана в водородофильтрующем мембранном модуле с никелевым катализатором и фольгой из палладиевых сплавов

В. Н. Бабак, Л. П. Диденко, Л. А. Семенцова, Ю. П. Квурт 282

Получение порошков вольфрама, титана, молибдена при их диспергировании в импульсных разрядах в водных растворах

Р. К. Байрамов, М. Ю. Григорьев, Г. П. Панасюк, И. В. Козерожец, И. В. Татарина 300

Интенсификация процесса разделения нефтяных эмульсий воздействием ультразвукового излучения

Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин, Л. И. Фазуллина 305

Закономерности применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации

П. С. Клаузнер, Д. Г. Рудаков, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко 313

Анализ процессов экстракционного разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии

А. Е. Костянян, Ю. А. Клычевских, Н. А. Милевский, Т. С. Сафонов, А. А. Вошкин 326

Новый класс точных решений уравнений Обербека–Буссинеска, описывающих несжимаемую жидкость

В. В. Привалова, Е. Ю. Просвиряков 337

Расчет межфазного тепломассообмена в факеле распыла форсунки с учетом кризиса сопротивления и тепломассообмена

Н. Н. Симаков 345

Сравнение процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств топлива маловязкого судового

Ж. Н. Артемьева, С. Г. Дьячкова, Т. Н. Гершпигель, Е. В. Прудникова 358

Изучение кинетики растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном водном растворе

С. В. Добрыднев, О. А. Александрова, Ю. Г. Резвов 369

Применение математического моделирования в технологии выделения каучука из латекса в магнитном поле

Ю. Е. Грядунова, С. С. Никулин, Л. Н. Стадник 374

Применение физически обоснованной математической модели массообменного технологического процесса для повышения точности оценивания качества конечного продукта

С. А. Самотылова, А. Ю. Торгашов 379

УДК 66.02(06)

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МАТЕРИАЛОВ МЕЖДУНАРОДНОГО НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО СИМПОЗИУМА “ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ И СМЕЖНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ”, ПОСВЯЩЕННОГО 110-ЛЕТИЮ А.Н. ПЛАНОВСКОГО

© 2022 г. М. К. Кошелева^а*, В. С. Белгородский^а, Н. Н. Кулов^б

^аРоссийский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: oxtpaxt@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.01.2022 г.

После доработки 26.01.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Анализируемые в статье материалы представлены в докладах ведущих ученых в области процессов и аппаратов химической технологии и опубликованы в трудах Международного научно-технического симпозиума “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского, состоявшегося в РГУ имени А.Н. Косыгина. Рассматриваются вопросы развития процессов и аппаратов химической технологии как науки и учебной дисциплины, основные направления теории инжиниринга энергоэффективных химико-технологических систем в условиях цифровой экономики, возможности повышения эффективности массообменных процессов за счет применения современных методов математического моделирования и кинетического расчета аппаратов, интенсификации и энергоэкономии, вопросы развития систем вычислительной гидродинамики применительно к пространственным расчетам процессов и аппаратов, инновационные методы получения волокнистых и наноматериалов, фундаментальные основы методов интенсификации основных процессов различных промышленных технологий, научные основы создания энергоэффективных химико-технологических и других процессов, вопросы экологической безопасности технологических процессов и оборудования, эффективные системы повышения техноферной безопасности.

Ключевые слова: процессы, аппараты, химическая технология, теория инжиниринга, энергоэффективность, техноферная безопасность, цифровизация, моделирование, кинетические расчеты, интенсификация

DOI: 10.31857/S0040357122030083

ВВЕДЕНИЕ

Международный научно-технический симпозиум (МНТС) “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности” организован Российским государственным университетом имени А.Н. Косыгина, Российским Союзом научных и инженерных общественных объединений, Российской инженерной академией, РАН, РХО имени Д.И. Менделеева, Всекитайской Ассоциацией по науке и технике совместно с ведущими университетами, общественными и научными организациями и проведен 21 октября 2021 года в рамках Третьего

Международного Косыгинского Форума в Российском государственном университете имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). МНТС проходил в год 155-летнего юбилея создания Русского Технического Общества в соответствии с решением о проведении Годов российско-китайского научно-технического и инновационного сотрудничества в 2020–2021 годах, принятом лидерами России и Китая.

Первые международные Косыгинские чтения по тематике, связанной с современными задачами инженерных наук, успешно прошли в РГУ имени А.Н. Косыгина в 2017 г. при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

исследований (проект № 17-08-20544) [1]. МНТС “Вторые международные Косыгинские чтения “Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование”, приуроченные к 100-летию РГУ имени А.Н. Косыгина”, прошли в рамках второго Международного Косыгинского Форума. Симпозиум проходил под эгидой ЮНЕСКО и Всемирной федерации инженерных организаций (WFEO) при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-20053/19). Направления работы Симпозиумов и анализ представленных на них материалов приведены в [1–3].

МНТС “Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности” посвящен 110-летию со дня рождения выдающегося ученого в области процессов и аппаратов химической технологии профессора А.Н. Плановского, внесшего огромный вклад в развитие процессов и аппаратов химической технологии как науки и учебной дисциплины. Советская и Российская школы процессов и аппаратов химической технологии, созданные такими известными учеными как А.Г. Касаткин, А.Н. Плановский, П.Г. Романков, Н.И. Гельперин, В.В. Кафаров и другие, были представлены на Симпозиуме.

В состав научного оргкомитета Симпозиума, президентом которого является член Президиума РАН, академик РАН Ю.В. Гуляев, а председателем – Вице-президент РХО имени Д.И. Менделеева, профессор Н.Н. Кулов, наряду с известными Российскими учеными, вошли академики Китайской академии наук. Около 500 участников МНТС из России, КНР и других стран заявили более 300 докладов, представили более 170 статей. Участники из России представляют 22 региона и 32 города, почти 100 научных, производственных и образовательных центров.

Одной из актуальных целей Симпозиума является активизация международного сотрудничества в области повышения энергоресурсоэффективности и безопасности для окружающей среды и для людей промышленных производств, в области экологически чистой энергетики, развитие современных высокоэффективных технологий, способствующих обеспечению экологических ориентиров, приоритетных для всех стран, повышение инженерного образовательного уровня в области процессов и аппаратов химической и других технологий и др.

ОБЗОР МАТЕРИАЛОВ СИМПОЗИУМА

Генеральный секретарь Европейской федерации национальных инженерных ассоциаций (FEANI), Вице-Президент Европейской сети ак-

кредитации инженерного образования (ENAEЕ) профессор Dirk Vochar (Брюссель, Бельгия) принял участие в обсуждении вопросов подготовки инженерных кадров в ведущих технических университетах. Он отметил, что в рамках ООН была выработана концепция устойчивого развития, нацеленная на комплексное рассмотрение экологических, экономических и социальных проблем развития во взаимодействии общества с окружающей средой. Цели устойчивого развития ООН носят общечеловеческий характер и предназначены для всех стран, особенно они важны для стран с технологическим отставанием по многим направлениям [4].

В докладе [5] рассматриваются вопросы развития инженерной химии в России и роль в этом школы А.Н. Плановского, тенденции развития химической технологии и проблемы химико-технологического образования. Особое внимание в докладе уделено яркой и многогранной личности профессора А.Н. Плановского. Автор отмечает, что именно А.Н. Плановскому принадлежит широкая постановка проблемы перехода от периодических к непрерывным процессам и инженерное решение основных вопросов этой проблемы. А.Н. Плановский блестяще осуществил теоретический анализ структуры потоков в аппарате оригинальный по подходу и глубокий по содержанию, разработав модели полного вытеснения и полного перемешивания. Работы А.Н. Плановского по теории непрерывных процессов вызвали огромный резонанс, началось детальное изучение гидродинамической структуры потоков в аппаратах, разрабатывались новые математические модели, результаты этих работ использовали при проектировании аппаратуры химической, нефтехимической, пищевой отраслей промышленности. В годы руководства А.Н. Плановского кафедрой процессов и аппаратов химической технологии в Московском институте химического машиностроения курс ПАХТ приобретает характер общетехнической дисциплины. Методология преподавания этой дисциплины отражена в его учебниках, переведенных на английский и китайский языки.

В [6] рассмотрены основные направления теории инжиниринга энергоресурсоэффективных химико-технологических систем в условиях цифровой экономики. Изложены способы интенсификации химико-технологических процессов и химико-технологических систем; методы цифровизованного физико-химического инжиниринга и компьютерного моделирования текстуры нанокompозитов. Описаны способы энергоресурсосбережения в химико-технологических системах, изложены основные концепции логистики ресурсоэнергосбережения. Предложены основные актуальные приоритетные направления научных исследований по инжинирингу энергоресурсоэффективных экологически безопасных

химико-технологических систем. В условиях цифровой экономики для обеспечения успешной реализации целей устойчивого развития и повышения энергоэффективности производств, предприятий и цепей поставок нефтегазохимического комплекса необходимо широко использовать современные методы теории инжиниринга энергоэффективности химико-технологических систем, включающие методы цифровизированного физико-химического инжиниринга и компьютерного моделирования текстуры эффективных композитов; методы интенсификации химико-технологических процессов и химико-технологических систем; методы обеспечения энергоэффективности; методы цифровизации химико-технологических систем и цепей поставок; методы эколого-экономической оптимизации химико-технологических систем и цепей поставок; методы логистического управления обращением с отходами; методы автоматизированного синтеза оптимальных энергоэффективных химико-технологических систем; методы логистики ресурсоэнергосбережения. Подчеркивается, что проектирование и логистическое управление эксплуатации энергоэффективных экологически безопасных производств и цепей поставок нефтегазохимического комплекса могут осуществлять только высококвалифицированные кадры инженеров химиков-технологов, которые в результате обучения должны приобретать широкие компетентности на основе владения знаниями, навыками и умениями активное применение современных инструментов цифровизированного инжиниринга энергоэффективных химико-технологических систем.

В докладе [7] предложено новое видение структурирования химических элементов в виде объемной матрицы. Это позволяет прогнозировать новые элементы с обозначением ядерных масс и электронным строением оболочек. Сформулированы новые закономерности по цикличности (блочности) строения горизонтальных рядов, уточнено строение вертикальных групп и их физическое осмысление.

Недостатки традиционных макромасштабных методов растворного синтеза наноразмерных частиц рассмотрены в [8]. Обозначены пространственные и временные масштабы процесса гетерогенной нуклеации. Продемонстрированы преимущества милли- и микромасштабных подходов к поточному синтезу наноразмерных частиц, как в однофазных, так и в двухфазных потоках. Приведены примеры микрореакторного синтеза оксидных и фторидных наноразмерных материалов. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-63-47016.

Целью работы [9] является демонстрация того, как математический аппарат теории цепей Маркова может эффективно использоваться для моделирования широкого спектра процессов в химической инженерии. Показано, что теория цепей Маркова является эффективным инструментом моделирования химико-технологических процессов. Она предлагает универсальный алгоритм моделирования разнообразных процессов, понятный и доступный инженеру-проектировщику, позволяет легко подключать модели составляющих основного процесса и эффективно проводить численные эксперименты и оптимизацию, используя стандартные программы для операций с матрицами. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-48-370001.

В [10] на конкретных примерах рассмотрены возможности повышения на современном этапе эффективности (в широком смысле слова) таких массообменных процессов как сушка, адсорбция, экстрагирование за счет применения современных методов математического моделирования и кинетического расчета аппаратов, интенсификации, энерго- и ресурсосбережения, сохранения или даже улучшения качественных показателей обрабатываемых материалов, решения экологических задач.

Результаты изучения аминэфиров борной и ортофосфорной кислот (АЭБК и АЭФК) как потенциальных экстрагентов для разделения азетропных водно-спиртовых смесей экстрактивной ректификацией представлены в [11]. Исследованы условия паро-жидкостного равновесия в водных растворах этанол-вода, изопропанол-вода в присутствии АЭБК и АЭФК. В рамках модели UNIFAC предложено разбиение молекул АЭБК на групповые составляющие и определены неизвестные ранее геометрические и энергетические параметры. На основе АЭБК и АЭФК получены и исследованы полиуретановые иономеры в качестве материала для селективного слоя пермеационных мембран для разделения смеси этанол-вода, изопропанол-вода. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-00315-20-01 “Энергосберегающие процессы разделения жидких смесей для регенерации промышленных растворителей”.

В работе [12] рассматриваются математические аспекты явлений переноса теплоты и массы вещества в системе “газ (жидкость)–твердое” в пограничном слое, примыкающем к твердой плоской поверхности. Показаны особенности основных моделей пограничного слоя в движущейся сплошной среде. Сформулированы краевые задачи теплопроводности и диффузии в пограничном слое, приведены выражения для плотностей потоков

теплоты и массы вещества в пределах и на границах ламинарного и турбулентного пограничных слоев.

Результаты исследования развития систем вычислительной гидродинамики (CFD) применительно к пространственным расчетам процессов и аппаратов представлены в [13]. Установлена причина недостаточных прогнозирующих возможностей CFD пакетов. Показаны возможности выявления принципиально новых явлений процессов, имеющих значение при проектировании аппаратов. Намечены направления, необходимые для развития пространственного компьютерного проектирования процессов и аппаратов.

В докладе [14] рассмотрены физико-химические процессы, составляющие основе традиционных методов формирования волокон из растворов биополимеров, и возможности управления структурой и свойствами химических волокон, полученных по сухому способу формирования или коагуляции в осадительной ванне. Проанализированы перспективы технологии электроформования для создания инновационных материалов биомедицинского назначения. Показано, что передовые волоконные технологии вступают в новую фазу развития. Достижения в понимании взаимосвязи структура – свойства материалов и связанных с ними технологий переработки сделали возможным создание новых “умных” материалов на основе природных полиэлектролитов (белков, полисахаридов) для удовлетворения конкретных инженерных и человеческих потребностей лучше, чем природные материалы. Подобно тому, как искусственные волокна произвели революцию в том, что люди носят, системы волокнистых материалов с использованием аддитивных технологий и биомиметики произведут революцию в том, как люди проектируют и создают системы, которые смогут заменить определенные ткани и даже функции живого организма.

Новый подход к разработке способов энергосбережения при ректификации рассмотрен в [15]. Теоретически обоснован новый подход к разработке способов энергосбережения при ректификации бинарных и многокомпонентных смесей, доказана необходимость учета отношения потоков жидкости и пара и места расположения тарелки питания, приведена количественная оценка внутреннего энергосбережения при ректификации; сформулировано правило поиска оптимальных схем разделения многокомпонентных смесей.

Значительная часть работ, представленных на МНТС, посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям процессов тепло- и массопереноса в химико-технологических системах, направленным на создание новых и совершенствование имеющихся технологий сушки и экстрагирования для волокнообразующих поли-

меров, волокон, плоских волокнистых материалов и др.

Анализ тематики докладов показывает, что в настоящее время вектор разработки новых интенсивных и безопасных технологий сушки и экстрагирования во многом направлен на комплексное использование физических полей. Представлены современные разработки по интенсификации тепломассообменных процессов химической технологии волокнистых, пищевых и других материалов физическими полями (ультразвуковым, магнитным, электрическим и др.). Уделено внимание обоснованному выбору методов интенсификации тепломассообменных процессов с твердой фазой осциллирующими физическими полями, научным основам создания энергоресурсоэффективных безопасных процессов химической технологии.

Рассмотрены математические методы кинетического расчета тепломассообменных процессов с твердой фазой, результаты численного моделирования энергоресурсоэффективных процессов на основе полученных моделей. Большой интерес представляют работы, в которых показано то, как математические модели могут давать реальный выход на новые конструкции аппаратов.

Одним из современных методологических подходов к моделированию процессов сушки волокнистых материалов и других систем является изучение процессов тепло- и массообмена в многофазных системах. Однако, несмотря на несомненное преимущество математических моделей, созданных на основе механики гетерогенных систем, которые могут отражать сложный характер взаимодействия фаз, учитывать современные знания смежных наук, у них пока нет столь же широкого применения и популярности, как у гомогенных моделей. Это связано, вероятно, как со сложностью их создания с учетом междисциплинарных связей, так и со сложностью их анализа, который в большинстве случаев может быть проведен только с использованием численных методов. Исследования авторов, связанные с моделированием процесса сушки волокнистых и других материалов, позволяют сделать вывод о возможности проведения, в рамках данного фундаментального подхода, более глубокого анализа тех механизмов переноса, которые определяют энергоэффективность химических технологий, включающих в себя операции сушки и термовлажностной обработки. Новые экспериментальные исследования эффективности контактной ультразвуковой сушки капиллярно-пористых материалов (волокнистые материалы и др.) с одновременным нагревом, показали принципиальную возможность существенного ускорения процесса сушки по сравнению с нагревом без ультразвука.

На заседаниях секции МНТС “Современные экологически чистые инновационные технологии получения новых функциональных полимерных и наноматериалов” были представлены доклады в области инновационных технологий переработки полимеров: электроформования волокнистых материалов, твердофазных процессов, мембранных технологий, разработки новых гетерофункциональных комплексов, хемосорбционных, антиадгезионных, негорючих и антимикробных материалов. Разрабатываемые технологии направлены на решение задач устойчивого развития общества: инновационных медицинских технологий, защиты и реабилитации окружающей среды, создание биodeградируемых медицинских и упаковочных материалов, полимерных композиционных материалов. Участники подтвердили необходимость создания материалов нового поколения для сложных технологических систем, используя основополагающие принципы: неразрывность материалов и технологий, использование “зеленых” технологий при разработке инновационных материалов и комплексных систем защиты.

Проведение Симпозиума будет способствовать развитию процессов и аппаратов химической технологии как науки и учебной дисциплины, разработке теории инжиниринга энергоресурсоэффективных химико-технологических систем в условиях цифровой экономики, развитию современных направлений повышения эффективности массообменных процессов за счет применения современных методов математического моделирования и кинетического расчета аппаратов, интенсификации и энергоресурсосбережения, развитию систем вычислительной гидродинамики применительно к пространственным расчетам процессов и аппаратов, развитию инновационных методов получения волокнистых и наноматериалов, развитию фундаментальных основ методов интенсификации основных процессов различных промышленных технологий, научных основ создания энергоресурсоэффективных химико-технологических и других процессов, решению вопросов экологической безопасности технологических процессов и оборудования в различных производствах, созданию эффективных систем повышения техносферной безопасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Симпозиум рекомендовал Президиуму Комитета РосСНИО по проблемам энергоресурсоэффективных химических технологий и РХО имени Д.И. Менделеева:

Проводить работу по организации временных творческих научных коллективов, в состав которых должны входить теоретики и экспериментаторы, работающие в различных учебных и науч-

ных центрах РФ, заинтересованные в решении современной актуальной научной проблемы в области исследования процессов и аппаратов химических технологий и готовые работать на общественных началах.

Провести работу по организации межведомственного научного семинара по актуальным вопросам изучения и разработки энергоресурсоэффективных аппаратов с непрерывными процессами.

Инициировать включение в учебные планы аспирантуры и магистратуры по химической технологии и экологии дисциплин, обеспечивающих изучение и практическое использование современных платформ численного моделирования мультифизических процессов, востребованных при проектировании новых энергоресурсоэффективных и экологически безопасных технологий химической и смежных отраслей промышленности.

Проводить работу, направленную на увеличение количества часов на контактную работу по курсу процессов и аппаратов химической технологии, в том числе в рамках лабораторного практикума, на возврат к существовавшей многие годы производственной практике по процессам и аппаратам химической технологии.

Участники Симпозиума высоко оценили создание Косыгинского консорциума для достижения целевых задач Программы стратегического академического лидерства (программа “Приоритет-2030”), направленной на поддержку программ развития образовательных организаций высшего образования, и выразили признательность РосСНИО, РХО имени Д.И. Менделеева, РИА за большую научно-организационную работу и важную роль в развитии техники и технологий, инженерного образования.

Подробная информация о МНТС и о Косыгинском Форуме размещена на сайтах <http://www.eeste.org>, <http://chem-com.ru>, <http://www.kosygin-rgu.ru>, <http://www.rusea.info>. Научные труды МНТС размещены на сайте <http://www.eeste.org>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Review of papers presented at the “Second international Kosygin readings: energy- and resource-efficient environmentally safe technologies and equipment”, an international scientific and technical symposium celebrating the 100th anniversary of the Kosygin state university of Russia. *Gulyaev Y.V., Belgorodskii V.S., Koshcheleva M.K.* // Theor. Found. of Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. P. 522-527.
2. Формирование научных направлений и отражение научных достижений в области повышения эффективности тепломассообменных процессов, экологической и производственной безопасности текстильных производств в разделе “Экологическая и производственная безопасность. Промтеплоэнергетика” *Сажин Б.С., Федосов С.В., Кошелева М.К.* // Изв. ву-

- зов. Технология текстильной промышленности. 2018. № 4(376). С. 116–122.
3. *Gulyaev Y.V., Belgorodskii V.S., Kosheleva M.K.* State-of-the-art review of papers presented at the symposium “Modern energy- and resource-saving technologies merst-2017” Held within the international scientific and technical forum “First international Kosygin readings “Current topics in engineering sciences”” // Theor. Found. of Chem. Eng. 2018. V. 52. № 3. P. 412.
 4. *Dirk G. Bochar.* Actual tasks of engineering // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 19.
 5. *Кулов Н.Н.* Вклад школы А.Н. Плановского в становление и развитие процессов и аппаратов химической технологии как науки и учебной дисциплины // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А.Н. Косыгина”, 2021. С. 43.
 6. *Мешалкин В.П.* Основные направления теории инжиниринга энергоэффективных химико-технологических систем в условиях цифровой экономики // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 34.
 7. *Гусев Б.В.* Новая модель структурирования химических элементов // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 22.
 8. *Абиев Р.Ш.* Мини- и микромасштабные реакторы: современное состояние и перспективы применения для синтеза наноразмерных частиц // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 70.
 9. *Мизонов В.Е., Berthiaux H.* Применение теории цепей Маркова в химической инженерии // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 65.
 10. *Рудобашта С.П.* Эффективность массообменных процессов в системах с твердой фазой (сушка, адсорбция, экстрагирование) // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А.Н. Косыгина”, 2021. С. 80.
 11. *Клинов А.В.* Борорганические и фосфорорганические полиолы в процессах разделения жидких смесей (экстрактивная ректификация, первопарация) // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 98.
 12. *Федосов С.В.* О некоторых особенностях математического моделирования явлений тепломассопереноса на границах двухфазных сред // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 56.
 13. *Белоусов А.С.* Моделирование процессов и аппаратов на основе систем вычислительной гидродинамики – новые возможности и проблемы // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 89.
 14. *Кильдеева Н.Р.* Инновационные методы получения волокнистых и наноматериалов – развитию инновационных технологий в медицине и технике // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 49.
 15. *Захаров М.К.* Новый подход к энергосбережению при ректификации // Материалы пленарной сессии МНТС “Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности”, посвященного 110-летию А.Н. Плановского / М.: ФГБОУ ВО “РГУ им. А. Н. Косыгина”, 2021. С. 109.

УДК 577.1:576.8

ОПИСАНИЕ РАБОТЫ БИОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ДИФФУЗИОННОЙ МОДЕЛЬЮ

© 2022 г. Л. Ю. Александрова^а, *, А. И. Мошинский^а^а Санкт-Петербургский химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: pisce-capricorn@inbox.ru

Поступила в редакцию 04.02.2022 г.

После доработки 08.02.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Исследуется работа проточного биохимического реактора в режиме идеального перемешивания в нестационарном варианте. Также рассматриваются нелинейные краевые задачи, описывающие работу подобных реакторов. Разыскиваются нетривиальные решения при однородных граничных условиях. За основу анализа взяты уравнения диффузионной модели. Анализируется смена режимов работы реакторов при наличии нескольких решений уравнений процесса.

Ключевые слова: реактор, устойчивость, логистический закон, число Пекле, закон Олли, диффузионная модель, конвективный перенос

DOI: 10.31857/S0040357122030022

ВВЕДЕНИЕ

Диффузионная модель и ее предельные случаи: модели идеального перемешивания и идеального вытеснения часто используются для анализа работы реакторов в химической технологии и других приложениях. Основную трудность в описании процессов в данной модели вносят источники массы (тепла и т.п.), которые зачастую имеют сложную нелинейную структуру. Специфические источники возникают при описании биохимических процессов в реакторах и экологических системах.

Логистическое уравнение для описания размножения популяций организмов: $W(C) = AC(1 - C/K)$ получило широкое распространение не только в биологических проблемах [1 с. 157, 2 с. 182]. Т.е. оно приобрело, в известном смысле, фундаментальное значение. Биологические популяции ведут себя заметно сложнее типичных физических систем. Тут все реагирует на мелкие возмущения среды обитания и биосистемы постоянно перестраиваются. На данном этапе исследований качественные характеристики подобных систем выдвигаются на передний план. В этой связи предложен ряд коррекций логистической модели, приближающий ее выводы к практическим наблюдениям. Отмеченные уточнения вносят в модель дополнительные параметры, которые хотя и приближают модель к реальности, делают ее анализ более сложным. Здесь мы используем формулу (Олли для популяции с критическим порогом плотности [3]), актуальную, в частности, для экологических проблем

$$W(C) = AC(1 - C/K)(C - B), \quad 0 < B < K. \quad (1)$$

Здесь C — концентрация особей, A, B, K — постоянные, неотрицательные параметры модели. Величина B как раз и определяет порог плотности (концентрацию), ниже которого ростом организмов можно пренебречь.

Целью работы является исследование смены режимов работы биохимического реактора при изменении параметров математической модели, в основу которой положен закон роста популяций микроорганизмов Олли. Рассмотрены несколько вариантов структуры потоков, на основе диффузионной модели и ее предельных случаев. Второй (вспомогательной) целью предстает демонстрация поиска удобных приближенных аналитических соотношений для описания зависимостей от двух переменных, полученных на основе анализа труднообозримых выражений, в частности, полученных численными методами.

ПРОТОЧНЫЙ БИОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Уравнение для описания эволюции популяции вытекает из материального баланса и имеет вид

$$V \frac{dC}{d\tau} = AC(1 - C/K)(C - B) - QC, \quad B < K, \quad (2)$$

где τ — размерное время. Предполагается, что поток жидкости на входе в биохимический реактор не содержит микроорганизмов. Для анализа про-

блемы целесообразно привести уравнение (2) к безразмерному виду, например, так

$$G = \frac{C}{K}, \quad t = \frac{AK\tau}{V}, \quad b = \frac{B}{K}, \quad q = \frac{Q}{AK}. \quad (3)$$

Из соотношений (2), (3) следует, что параметр b меняется в пределах: $0 \leq b < 1$. При $b = 0$ получим закон роста, названный в работе [3] гиперболическим.

В экологических проблемах уравнение (2) следует трактовать не как описание работы реактора, а как уравнение эволюции некоторой популяции внутри ареала ее обитания. Это же замечание относится и к другим уравнениям работы, так, что полученные ниже результаты будут интересны и для экологов.

В переменных (3) уравнение (2) переписывается следующим образом:

$$\frac{dG}{dt} = G(1-G)(G-b) - qG. \quad (4)$$

Основной интерес для практики представляют стационарные решения уравнения (4), которые будут зависеть от двух параметров b и q . Какое из стационарных решений будет реализовано, зависит от дополнительного (обычно начального) условия для уравнения (4). Для практических целей важно также, чтобы стационарное решение было устойчивым. Решение уравнения с разделяющимися переменными легко находится в аналитическом виде и поэтому здесь подобными вопросами мы заниматься не будем.

Приравняв в (4) dG/dt нулю, находим уравнение для определения стационарных состояний системы:

$$G[(1-G)(G-b) - q] = 0. \quad (5)$$

Очевидно, что (5) имеет тривиальное решение $G = 0$. Два других решения, имеющих физический смысл, находятся из квадратного уравнения

$$G^2 - (1+b)G + q + b = 0, \quad (6)$$

при условии положительности детерминанта этого уравнения. Равенство нулю отмеченного детерминанта происходит при:

$$q = (1-b)^2/4, \quad (7)$$

(линия в плоскости b, q) и отделяет вариант с тремя вещественными корнями уравнения (5), от случая одного (тривиального) корня. Первый случай реализуется при $q < (1-b)^2/4$, второй — при противоположном знаке неравенства. На линии (7) имеет место вырожденный случай кратности корня уравнений (5) и (6).

При положительном детерминанте уравнения (6) ($q < (1-b)^2/4$) имеем два вещественных положительных корня

$$G_{\pm} = \frac{1+b \pm \sqrt{(1-b)^2 - 4q}}{2}. \quad (8)$$

В нашем распоряжении находится параметр Q или q [в безразмерном виде, см. (3)]. Важен вопрос, при каком значении q из реактора выводится максимальное количество особей (массу) в единицу времени. Т.е. когда величина QC (или qG) достигает максимума. В стационарных условиях имеем:

$$P = \max(qG) = \max[G(1-G)(G-b)]. \quad (9)$$

Методами дифференциального исчисления легко устанавливается, что максимум правой части (9) реализуется в физически интересном интервале $G \in (b, 1)$, когда

$$G(b) = \frac{1+b + \sqrt{1-b+b^2}}{3}. \quad (10)$$

Из соотношения (9) вытекает соответствующее значение параметра q :

$$q(b) = [1-G(b)][G(b)-b] = \frac{1}{9} \left[1 - 4b + b^2 + (1+b)\sqrt{1-b+b^2} \right]. \quad (11)$$

Максимальное значение производительности реактора равно:

$$P(b) = q(b)G(b) = \frac{1}{9} \left[2G(b)(1-b+b^2) - b(1+b) \right]. \quad (12)$$

Ситуацию иллюстрирует рис. 1, где приведены случаи графического решения уравнения (5). Стационарные решения уравнения (4) соответствуют точкам пересечения линий $G(1-G)(G-b)$ с прямыми линиями qG .

Прямая линия 1 пересекается с кривой 5 только при $G = 0$, т.е. в этом случае имеется единственное тривиальное решение. Заметим, что точка $G = 0$ принадлежит линии 5, а не имеющая физического смысла часть кривой 5 ниже оси абсцисс на рис. 1 не показана. Линия 2 соответствует вырожденному (структурно неустойчивому) варианту (катастрофе). При этом параметры b и q связаны зависимостью (7). Прямая 3 проходит через максимальное значение функции $G(1-G)(G-b)$, т.е. связана с оптимизацией процесса. Значение q определяется формулой (11). Линия 4 — типичная, когда существует три стационарных решения уравнения (5). Она, в отличие от прямой 2, трансверсально пересекает линию $G(1-G)(G-b)$. Внизу рис. 1 показаны направления движения точки G , когда она отклонилась от стационарного значения. Стрелки (векторное поле) свидетельствуют (выражают), что решение G_+ будет устойчивым, тогда как G_- — неустойчивым. Данный вывод следует из знака производной dG/dt , который определяется дифференциальным уравнением

(4). Знак производной будет положительным при $G_- < G < G_+$ и отрицательным при $G < G_-$ и $G > G_+$.

С ростом параметра q (в размерном виде управляющего параметра объемного расхода Q) из рис. 1 видно, что устойчивая стационарная концентрация G_+ уменьшается по величине и в определенный момент (линия 2) происходит “катастрофа типа складка” [4]: решение G_+ исчезает и в системе остается только одно устойчивое тривиальное решение $G = 0$. В таком случае говорят, что популяция вымывается из реактора. Отмеченный переход происходит скачком. Величина скачка, как следует из зависимости (8) при $q = (1 - b)^2/4$ равна $(1 + b)/2$.

При конкретной реализации процесса соответствующего линии 4 на рис. 1, величина G_- служит пороговым значением. Если начальное условие удовлетворяет неравенству $G(0) < G_-$, то интенсивности зарождения популяции микроорганизмов по закону Олли (1) будет недостаточно для ее выживания в реакторе. Со временем придем к стационарной точке $G = 0$ (популяция вымывается из системы). Если же $G(0) > G_-$, то при $t \rightarrow \infty$ реализуется стационарное значение концентрации $G = G_+$. Если задать $G(0) = G_-$, то ситуация в системе будет неустойчивой и в зависимости от возмущений параметров она придет либо к точке $G = 0$, либо к точке $G = G_+$.

Отмеченный выше скачок можно описать при помощи уравнения (4) если принять в нем, что параметры b и q (обычно в нашем распоряжении только q) медленно, в определенном масштабе, меняются со временем (квазистационарное приближение). В таком случае система быстро придет к равновесию и далее будет отслеживать какую-нибудь равновесную ветвь. В нашем примере целесообразно использовать ветвь $G_+(b, q)$ (8). Уравнение (4), в соответствии со сказанным, преобразуем к виду

$$\varepsilon \frac{dG}{dt} = G(1 - G)(G - b) - q(\varepsilon t)G, \quad (13)$$

$$b = \text{const}, \quad q(\varepsilon t) = 0.1 + 0.4[1 - \exp(-\varepsilon t)],$$

характерному для описания релаксационных колебаний и пограничных слоев [5, 6], при $0 < \varepsilon \ll 1$. Здесь форма функции $q(\varepsilon t)$ выбрана в иллюстративных целях и изменен масштаб времени.

Для случая $b = 0.15$ ситуацию иллюстрирует рис. 2. При отмеченном выборе функции $q(t)$ и $\varepsilon = 0.01$, практически до точки, определяемой

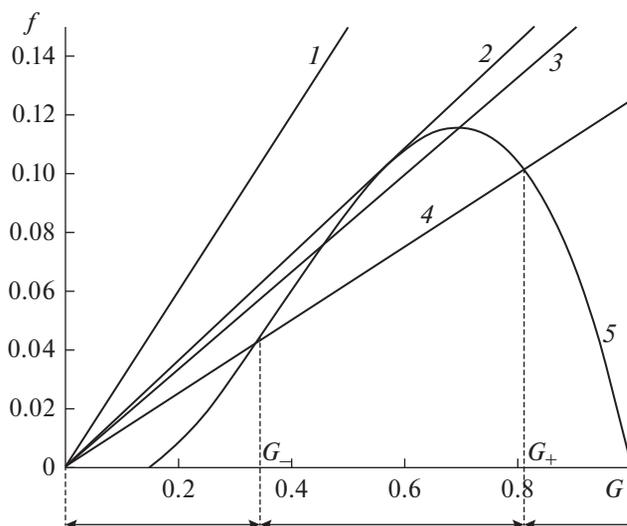


Рис. 1. Графики функций: $f = qG$, $1 - q = 0.3$; $2 - q = 0.181$; $3 - q = 0.166$; $4 - q = 0.1$, $f = G(1 - G)(G - b)$ — линия 5 при $b = 0.15$.

уравнением (7) численное решение (кривая 3) практически совпадает с линией G_+ (кривая 1). По достижении отмеченной точки численное решение быстро переходит к другому устойчивому состоянию — тривиальному решению $G = 0$.

На рис. 3 представлены характеристики оптимального вылова популяции из биохимического реактора (10)–(12).

НЕПРОТОЧНЫЙ РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ПРИ УДАЛЕНИИ ПОПУЛЯЦИИ С ПОСТОЯННОЙ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ

Рассматриваемый случай аналог задачи размножения, скажем, рыбы в пруду при постоянной квоте отлова. Анализ варианта размножения особей по логистическому закону, проведен, например, в работах [7, 8]. Там отметили опасность оптимизации процесса, которая может привести к вымиранию популяции.

Обозначим интенсивность “вылова” особей из системы (пруда, биохимического реактора и т.п.) R . Поскольку извлекать особи из системы можно лишь тогда, когда они там имеются, следует уточнить формулу для интенсивности так: $RH(C)$. Здесь $H(C) = 1$ при $C > 0$ и $H(C) = 0$ при $C \leq 0$ — функция Хевисайда. Впрочем, отрицательное

Таблица 1. Значения функций $g0(a)$ и $g1(a)$ в выбранных точках

a	7	7.5	8	8.5	9	9.5	10	10.5	11
$g0(a)$	0.467	0.511	0.539	0.562	0.58	0.596	0.61	0.622	0.633
$g1(a)$	0.756	0.81	0.843	0.856	0.885	0.899	0.911	0.921	0.93

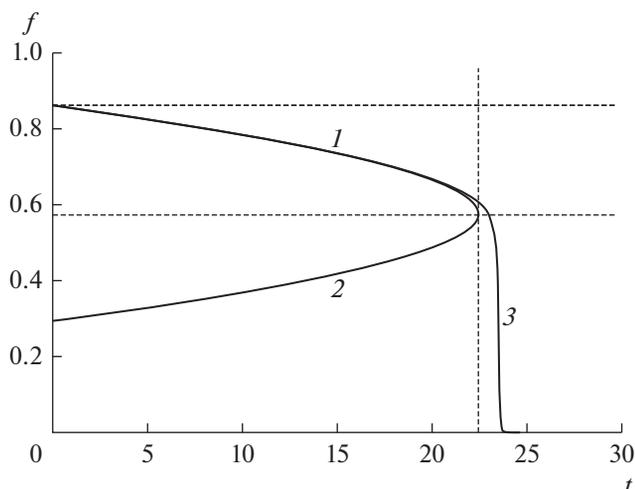


Рис. 2. Графики функций при $b = 0.15$: 1 – $G_+(b, q)$, 2 – $G_-(b, q)$, 3 – решение уравнения (13) для начального условия $G(0) = 0.85$.

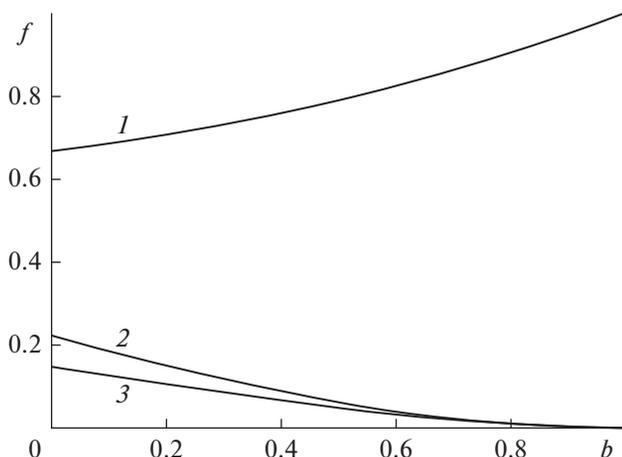


Рис. 3. Функции параметра b , характеризующие максимальную производительность биореактора. 1 – $G(10)$, 2 – $q(11)$, 3 – $P(12)$.

значение R [функцию $H(C)$ исключаем] можно трактовать как добавление в систему особей с постоянной интенсивностью. В случае интенсивности, определяемой зависимостью $RH(C)$ вместо (2) будем рассматривать следующее уравнение:

$$V \frac{dC}{d\tau} = AC(1 - C/K)(C - B) - RH(C). \quad (14)$$

При приведении уравнения (14) к безразмерному виду можно использовать первые три зависимости (3), а вместо параметра q ввести следующий:

$$r = R/(AK^2) = \text{const}. \quad (15)$$

В безразмерных переменных основное уравнение проблемы примет вид

$$\frac{dG}{dt} = G(1 - G)(G - b) - rH(G). \quad (16)$$

Из уравнения (16) при $dG/dt = 0$ получаем уравнение для определения стационарных режимов “отлова” популяции

$$G(1 - G)(G - b) = r, \Rightarrow G^3 - (1 + b)G^2 + bG + r = 0, \quad (G > 0). \quad (17)$$

Ясно, что согласно определению функции Хевисайда, стационарным решением уравнения (16) будет также $G = 0$. Однако правая часть (16) разрывна, поэтому третий (отрицательный) корень (17) будет посторонним. Как известно, кубическое уравнение имеет три корня. При вещественных значениях параметров в (17) реализуется два варианта: 1) три вещественных корня (в частном случае два из них совпадают) и 2) один вещественный и два комплексно сопряженных корня. Один из вещественных корней (17) всегда будет отрицательным. Это вытекает из того, что при $G = 0$ левая часть (17) меньше правой: ($r > 0$), а при $G \rightarrow -\infty$ левая часть неограниченно возрастает, а значит, с определенного значения G , станет больше правой. Непрерывность функций в (17) доказывает сформулированное утверждение.

Наибольший интерес представляют значения параметров, которые разделяют области с тремя и одним вещественными корнями уравнения (17). Это произойдет при слиянии двух корней, т.е. при наличии кратного корня у уравнения (17). Кратный корень, кроме (17), должен удовлетворять и уравнению, полученному из (17) дифференцированием:

$$3G^2 - 2(1 + b)G + b = 0. \quad (18)$$

Основной интерес для нас представляет корень квадратного уравнения (18), который определяется формулой (10), поскольку при вычислении максимума выражения (9) использовалась функция, совпадающая с постоянной r в (17). Подставляя выражение (10) в соотношение (17), получим уравнение “критической линии”. Достаточно очевидно, что при этом будем иметь выражение (12). Таким образом две рассмотренные задачи имеют общие характеристики.

График функции $r(b)$ представлен на рис. 3 (линия 3). Два вещественных положительных решения уравнения (17) будут, когда параметры r и b находятся внутри криволинейного клина, образованного отрезками осей координат и линией 3. Выше этой линии положительных корней у уравнения (17) не будет, а на самой линии реализуется вырожденный случай совпадения двух корней.

На рис. 4 представлены некоторые возможные варианты реализации стационарных процессов в биохимическом реакторе. Прямые линии 1, 2 на рис. 4 пересекают кривую 5 в двух точках, т.е.

определяют два стационарных режима: устойчивый и неустойчивый. Эти режимы отмечены на рис. 4 для случая линии 2. Для значения параметра r , соответствующего линии 4 на этом рисунке положительных стационарных решений нет. В этом случае реализуется только тривиальное решение $G = 0$. Стрелки внизу рис. 4 имеют тот же смысл, что и для рис. 1.

Оптимальное значение “отлова” в этом случае будет также определяться соотношением (12). При соответствующем выводе в формулу (9) следует вместо qG подставить r . Теперь линии с разным значением параметра r будут параллельными прямыми (см. рис. 4) (в предельном случае это ось G). В предыдущем варианте (см. рис. 1) прямые линии определялись тангенсом угла наклона к оси G , равным q . Максимальное значение “отлова” реализуется для прямой, касающейся вершины горба [максимум функции $G(1 - G)(G - b)$]. На рис. 4 это линия 3.

Если стратегия оптимального вывода популяции из системы в случае моделирования уравнением (4) отделена определенным интервалом концентрации популяции от “катастрофического” значения, то в варианте уравнения (16) оптимум непосредственно связан с бифуркационным поведением системы. Поэтому в случае уравнения (4) максимальный “отлов” микроорганизмов будет устойчивым в отличие от варианта с уравнением (16), когда небольшое возмущение в системе может привести к полному вымиранию популяции. В работах [7, 8] при логистическом законе размножения популяции, слагаемое qG в уравнении (4) трактуют как обратную связь, позволяющую при сохранении максимальной производительности системы добиться устойчивости выведения из нее, по сравнению с жесткой квотой “отлова” r в уравнении (16). В нашем случае эти выводы сохраняются при трактовке массообменной системе как биохимического реактора.

Отметим также, что небольшое отклонение коэффициента q от оптимального значения (11) приводит не к самоуничтожению системы [как это было при небольшом отклонении (возрастании параметра r) от оптимального плана в модели (16)], а лишь к небольшому уменьшению производительности реактора.

УЧЕТ ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ И КОНВЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСА

Будем рассматривать стационарную задачу о диффузионном массопереносе в биохимическом реакторе, записанную в безразмерном виде. Уравнение

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 G}{dz^2} - \frac{dG}{dz} + W(G) = 0, \quad (19)$$

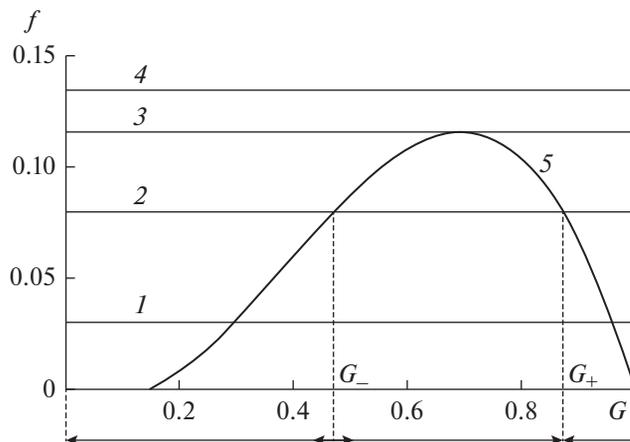


Рис. 4. Графики функций: $f = r$, $1 - r = 0.03$; $2 - r = 0.08$; $3 - r = 0.116$; $4 - r = 0.135$, $f = G(1 - G)(G - b)$ — линия 5 при $b = 0.15$.

и граничные условия Данквертса [9]

$$dG/dz|_{z=0} = Pe \times G, \quad dG/dz|_{z=1} = 0. \quad (20)$$

Такая задача рассматривалась в работе [10] для случая логистического закона роста популяции. Здесь используется закон роста Олли (1), причем переменные и параметры задачи (19), (20) приведены к безразмерному виду следующим образом:

$$z = x/L, \quad G = C/K, \quad (21)$$

$$Pe = UL/D, \quad a = AKL/(UV) = 1/q,$$

где D — коэффициент дисперсии, G — безразмерная концентрация микроорганизмов в реакторе; L — длина реактора, Pe — число Пекле; U — скорость переноса биомассы, x и z — размерная и безразмерная координаты вдоль оси реактора соответственно.

Условия (20) относятся к частному случаю распространенных граничных условий Данквертса, применяемых, как правило, для описания диффузионного продольного перемешивания веществ в реакторе. Первое выражение (20) определяет условие, при котором отсутствует приток массы (в рассматриваемом случае микроорганизмов) в реактор, а второе указывает на равенство потоков на выходе из реактора, когда за его пределами коэффициент дисперсии равен нулю ($D = 0$) [9].

БОЛЬШИЕ ЗНАЧЕНИЯ ЧИСЛА ПЕКЛЕ

Рассмотренный выше режим идеального перемешивания является предельным вариантом задачи (19), (20) (при учете нестационарного слагаемого), когда $Pe \rightarrow 0$ [9, 11]. Противоположный предельный вариант $Pe \rightarrow \infty$ называют режимом идеального вытеснения. Выполнив этот предельный переход в соотношениях (19) и (20), получаем, приняв для функции W закон Олли (1):

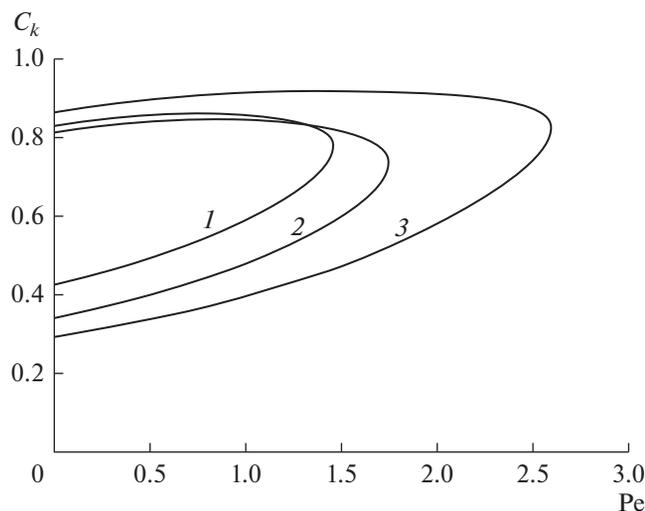


Рис. 5. Концентрация на выходе из реактора как функция числа Pe . 1 – $a = 10$, $b = 0.25$; 2 – $a = 8$, $b = 0.15$; 3 – $a = 10$, $b = 0.15$.

$$\frac{dG}{dz} = aG(1-G)(G-b), \quad G(0) = 0. \quad (22)$$

Отметим, что с точностью до обозначения независимой переменной, уравнение (22) совпадает с (4) при $q = 0$ ($t \rightarrow az$). Задача (22) имеет единственное тривиальное решение $G(z) = 0$.

Следует заметить, что предельный переход $Pe \rightarrow \infty$ понижает порядок уравнения (19), что является признаком сингулярности соответствующего разложения [5, 6]. Поэтому второе граничное условие (20) опущено. Однако в окрестности точки $z = 1$ при $Pe \rightarrow \infty$ появляется пограничный слой, согласующий решения “внешних” задач типа (22) с нетривиальным решением приближения пограничного слоя при граничном условии $dG/dz|_{z=1} = 0$ [12]. При тривиальном решении “внешней” задачи, решение “внутренней” задачи (приближение пограничного слоя) также будет тривиальным.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЧИСЛА ПЕКЛЕ

Устойчивость работы проточных химических реакторов на основе диффузионной модели рассматривалась в ряде работ (напр. [11–14]). Этому фактору уделяется серьезное внимание в литературе. Из предыдущего анализа следует, что при фиксированных значениях параметров a и b , с ростом числа Пекле нетривиальное устойчивое решение (которое только и имеет практическое значение) может исчезнуть [в тех случаях, когда при $Pe \rightarrow 0$ оно имелось (см. рис. 1)], т.е. естественно предположить, существование граничного значе-

ния $Pe_*(a, b)$ такого, что при $Pe > Pe_*(a, b)$ задача имеет только тривиальное решение.

Для проверки вышесказанных положений и определения параметров, характеризующих процесс, были проведены расчеты нелинейной задачи (19), (20) для функции $W(G) = aG(1-G)(G-b)$. Использовался метод пристрелки [15]. Для рассматриваемой задачи “стрельбу” целесообразно вести от точки $z = 1$ до точки $z = 0$, поскольку при “прямом” направлении интегрирования (от точки $z = 0$ до точки $z = 1$) ошибки округления нарастают быстрее, что отмечалось, в частности в работе [16 с. 295]. Для удобства введем новую независимую переменную $y = 1 - z$ и сведем уравнение второго порядка (19) к системе обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Пусть $T = dG/dy$, тогда задача (19), (20) принимает вид

$$\begin{cases} dT/dy = -Pe[aG(1-G)(G-b) + T] \\ dG/dy = T \end{cases}, \quad (23)$$

$$\begin{cases} T|_{y=0} = 0 \\ T + PeG|_{y=1} = 0 \end{cases}$$

При реализации метода пристрелки естественно и целесообразно в качестве параметра стрельбы [недостающего (пробного) граничного условия при $z = 1$] использовать концентрацию микроорганизмов в выходном сечении биохимического реактора ($z = 1$): $G(1) = C_k$. Часто именно эта величина представляет основной интерес для практики.

На рис. 5 представлены типичные кривые, демонстрирующие зависимость концентрации на выходе из реактора C_k , как функцию числа Пекле. В случае $q > (1-b)^2/4$ при любых значениях Pe реализуется только тривиальное решение. Заметим также, что потеря нетривиальных решений происходит скачком.

Характер изменения концентрации микроорганизмов вдоль реактора, описываемый нетривиальным решением задачи (19), (20) при $W(G) = aG(1-G)(G-b)$ или задачи (23) показан для различных параметров на рис. 6.

АППРОКСИМАЦИЯ (ОПИСАНИЕ) НЕКОТОРЫХ ЛИНИЙ А ПРОСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ

Одной из проблем (недостатком) решений задач, полученных сложными, в частности численными алгоритмами, для использования в приложениях является нахождение решения при не приведенных в соответствующих источниках значений параметров. Для инженерной практики обычно привлекательны простые расчетные формулы. Особенно это полезно, когда необходимо использовать функции двух и более переменных. В целях удобной аппроксимации эксперимен-

тальных данных в работах [17, 18] предложен так называемый метод асимптотических координат. Суть метода [17, 18] сводится к построению ряда функций одной переменной для аппроксимации двумерной поверхности путем выбора рациональных для этой цели координат и преобразований. Как правило, метод не является точным, а основан на схожем поведении серий кривых типа приведенных у нас на рис. 6. Ясно, что идеи работ [17, 18] могут быть перенесены на аппроксимацию двумерных поверхностей, полученных расчетным (теоретическим) путем. Это полезно, когда расчетные формулы труднообозримы или расчеты достаточно трудоемки.

В иллюстративных целях покажем, как можно получить простую аналитическую формулу для аппроксимации функции $G(z, a, b, Pe)$ в некотором диапазоне независимых параметров. Для конкретности двумерную поверхность будем строить при $b = 0.15$, $Pe = 1$. Несколько модифицируя метод [17, 18], построим две функции $G(0, a, 0.15, 1) = g_0(a)$ и $G(1, a, 0.15, 1) = g_1(a)$, для чего вычислим по алгоритму (23) значения приведенных функций в ряде точек. Результаты представлены в табл. 1.

Аппроксимируем в рассматриваемом диапазоне переменной $a \in (7, 11)$ функции g_0 и g_1 выражениями

$$\begin{aligned} g_0(a) &= 0.104(a - 6.8)^{1/2} + 0.424; \\ g_1(a) &= 0.108(a - 6.8)^{1/2} + 0.719. \end{aligned} \quad (24)$$

Визуально о точности аппроксимации табличных значений функций g_0 и g_1 можно судить по данным рис. 7.

Теперь, следуя [17, 18] построим вспомогательную функцию

$$F(z, a) = \frac{G(z, a, 0.15, 1) - g_0(a)}{g_1(a) - g_0(a)}. \quad (25)$$

Сущность методики [17, 18] заключается в том, что функции типа $F(z, a)$ во многих случаях с практически приемлемой точностью не зависят от переменной a и могут быть легко аппроксимированы функциями единственной переменной z .

На рис. 8 представлены некоторые кривые, выражающие функцию $F(z, a)$, а также функция одной переменной $g(z)$, близкая к представленным линиям. Функцию $g(z)$ представляет выражение

$$F(z, a) = g(z) = 1.98 \ln(1 + z) - 0.375z^2. \quad (26)$$

Не достаточно точная аппроксимация, представленная второй функцией g_1 (24), приводит к тому, что не выполняется условие $F(1, a) = 1$ при любых значениях a , вытекающая из определения этой функции (25). Несколько лучше обстоит дело с аппроксимацией, выраженной функцией g_0 , точнее условие $F(0, a) = 0$ можно считать вы-

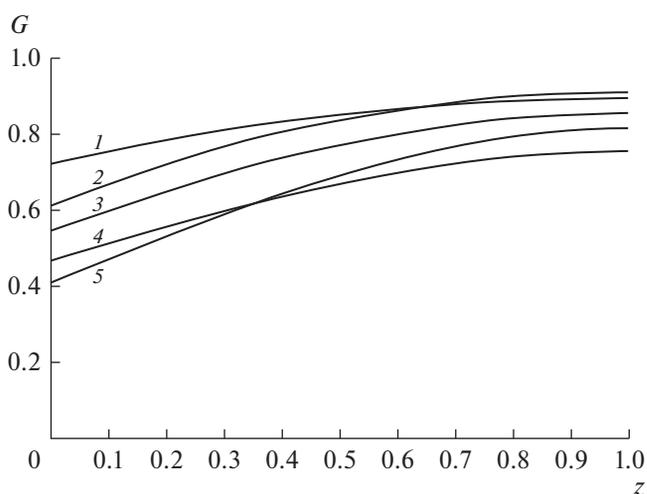


Рис. 6. Распределение концентрации популяции вдоль реактора. 1 – $a = 10$, $b = 0.15$, $Pe = 0.5$; 2 – $a = 10$, $b = 0.15$, $Pe = 1$; 3 – $a = 10$, $b = 0.25$, $Pe = 1$; 4 – $a = 7$, $b = 0.15$, $Pe = 1$; 5 – $a = 8$, $b = 0.15$, $Pe = 1.5$.

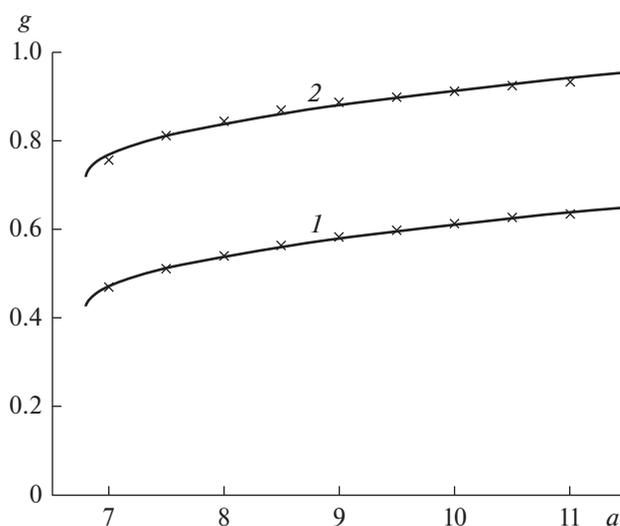


Рис. 7. Функции: 1 – g_0 , 2 – g_1 , \times – табличные данные.

полненным. Ясно, что, улучшив аппроксимацию (например, путем включения в зависимости (24) дополнительных параметров) можно добиться более близкого друг к другу расположения кривых на рис. 8.

Фактически мы заменили серию близких кривых на рис. 8 одной кривой в соответствующих координатах. Она определяется формулой (26), представляющей собой функцию одной переменной. Мы по существу свели описание двумерной поверхности решения задачи в области $z \in (0, 1)$, $a \in (7, 11)$ тремя функциями одной (24), (26). В результате из зависимости (25) находим

$$G(z, a, 0.15, 1) \approx g(z)[g_1(a) - g_0(a)] + g_0(a).$$

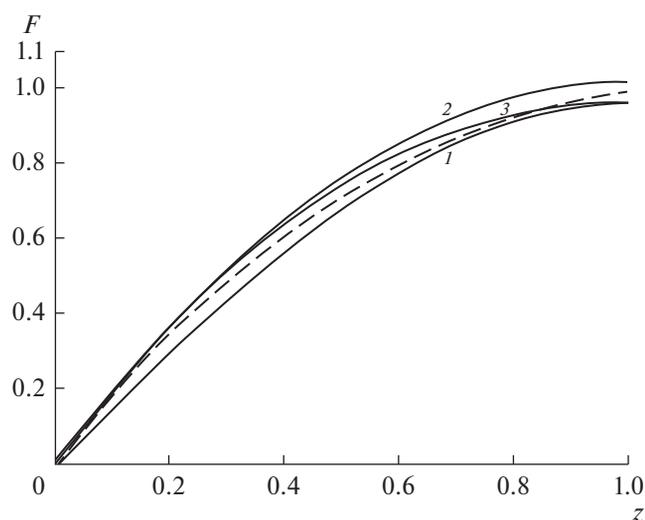


Рис. 8. Отдельные кривые функции $F(z, a)$: 1 – $a = 7$, 2 – $a = 9$, 3 – $a = 11$. Пунктирная линия – функция $g(z)$.

Успех методики, предлагаемой здесь и в [17, 18] зависит от такого выбора вспомогательных функций и переменных, что функция типа $F(z, t)$ (25) с приемлемой точностью зависит только от одной переменной, в идеале, эта зависимость точная (в работах [17, 18] приведен пример такой реализации метода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные варианты моделирования биохимических реакторов на основе диффузионной модели и ее предельных случаев показали важность анализа качественной перестройки решений соответствующих уравнений, которые встречаются и в экологических проблемах. Исчерпывающему исследованию рассмотренных вопросов, имеющих также значение для экологии, мешает большое количество параметров, влияющих на качественное поведение системы. Например задача (23) содержит три безразмерных параметра a , b , и Pe .

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	параметр в законе Олли, $m^6/(кг \cdot с)$
a	безразмерный параметр
B	параметр в законе Олли, $кг/м^3$
b	безразмерный параметр, определен в (3)
C	концентрация особей, $кг/м^3$
D	коэффициент дисперсии, $м^2/с$
F	функция, определена в (25)
G	безразмерная концентрация особей
$H(C)$	функция Хевисайда

K	параметр в законе Олли, $кг/м^3$
L	длина реактора, $м$
P	безразмерная максимальная производительность реактора
Q	объемный расход через реактор, $м^3/с$
q	безразмерный объемный расход, определен в (3)
R	массовый расход особей, $кг/с$
r	безразмерный массовый расход особей $T = dG/dy$
t	безразмерное время, определено в (3)
V	объем реактора, $м^3$
W	интенсивность производства особей, $кг/с$
x	координата в диффузионной модели, $м$
$y = 1 - z$	
z	безразмерная координата в диффузионной модели
ε	безразмерный малый параметр
τ	время, $с$
Pe	число Пекле
\pm	два значения величины G определено в (8)
$*$	граничное значение числа Пекле

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордин В.А. Дифференциальные и разностные уравнения. Какие явления они описывают и как их решать. Учебное пособие. М.: Изд. Дом Высшей школы экономики, 2016.
2. Трубецков Д.И. Введение в синергетику. Хаос и структуры. Изд. 2-е испр. и доп. М.: Едиториал УРСС, 2004.
3. Свирежев Ю.М. Нелинейные волны, диссипативные структуры и катастрофы в экологии. М.: Наука, 1987.
4. Алексеев Ю.К., Сухоруков А.П. Введение в теорию катастроф: учебное пособие. Изд. 2-е, доп. М.: Книжный дом "Либроком", 2009.
5. Коул Дж. Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972.
6. Найфэ А. Методы возмущений. М.: Мир, 1976.
7. Арнольд В.И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. Издание 3-е, перераб. и доп. Москва: Наука, 1984.
8. Арнольд В.И. "Жесткие" и "мягкие" математические модели. Изд. 4-ое, стереотипное. М.: Изд-во МЦНМО, 2013.
9. Мошинский А.И. Моделирование тепломассообменных процессов на основе обобщенных диффузионных уравнений. М.: Изд-во КНОРУС, 2019.
10. Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. Моделирование биохимических реакторов. М.: Лесная промышленность, 1979.

11. *Мошинский А.И.* Описание стационарной работы биохимического реактора диффузионной моделью // Инж.-физ. журн. 2017. Т. 90. № 4. С. 814.
12. *Мошинский А.И.* О влиянии релаксационных процессов на устойчивость стационарных режимов работы изотермического проточного химического реактора // Инж.-физ. журн. 1991. Т. 61. № 1. С. 129.
13. *Берман В.С., Курдюмов В.Н., Рязанцев Ю.С.* Об устойчивости стационарных режимов изотермического проточного химического реактора // Известия АН СССР, серия Механика жидкости и газа. 1985. № 2. С. 179.
14. *Бучин В.А., Ларин О.Б.* Стабилизация неустойчивых режимов работы химического реактора вытеснения // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 6. С. 1440.
15. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений / Под ред. Холл Дж. и Уатт Дж. М.: Мир. 1979.
16. *Арис Р.* Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия. 1967.
17. *Полянин А.Д., Альварес-Суарес В.А., Дильман В.В., Рязанцев Ю.С.* Метод асимптотической интерполяции экспериментальных данных // Теорет. основы хим. технологии. 1986. Т. 20. № 5. С. 584.
18. *Дильман В.В., Полянин А.Д.* Методы модельных уравнений и аналогий в химической технологии. М.: Химия, 1988.

УДК 66.094.3.097.66.081.6

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА В ВОДОРОДОФИЛЬТРУЮЩЕМ МЕМБРАННОМ МОДУЛЕ С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ И ФОЛЬГОЙ ИЗ ПАЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2022 г. В. Н. Бабак^а, *, Л. П. Диденко^а, Л. А. Семенцова^а, Ю. П. Квурт^а^аИнститут проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия

*e-mail: tabor47@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2021 г.

После доработки 08.02.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Предложена модель парового риформинга метана в каталитическом реакторе, рабочая часть которого – две цилиндрические камеры, разделенные фольговой палладиевой мембраной составов Pd, Pd–23% Ag, Pd–6% Ru, Pd–10% Ru, Pd–6% In–0.5% Ru, Pd–6% In. Верхняя камера вакуумирована, а в нижней поддерживается атмосферное давление. При равномерной подаче сырья в нижнюю камеру проблема сведена к нахождению потоков CH_4 , H_2O , CO_2 , CO и H_2 из решения системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Показано, что 100% конверсия метана достигается только при условии, когда отношение входных потоков водяного пара и метана больше двух. Расчеты проводили в интервале температур $700 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$ при отношениях входных потоков пар/метан, принадлежащих интервалу [2, 10]. Найдены оптимальные значения потоков сырья на входе, при которых выход водорода и конверсия метана достигают 100%. Показано, что при оптимальных расходах и фиксированной температуре максимальный поток водорода через мембрану наблюдается при минимально допустимых значениях отношений входных потоков пара и метана.

Ключевые слова: каталитический реактор, паровой риформинг метана, палладиевая фольга, оптимальные режимы

DOI: 10.31857/S0040357122030034

ВВЕДЕНИЕ

Современная экономика испытывает острую потребность в водороде из-за его широкого потребления в химической промышленности, нефтехимии, металлургии и других отраслях. Водород является экологически чистым моторным топливом, применяется в топливных элементах и т.д. [1, 2].

В настоящее время H_2 получают из природного сырья, среди которого ~50% приходится на природный газ, ~30% – на тяжелые попутные нефтяные газы, ~20% – на газификацию угля [3, 4].

Во многих процессах с использованием H_2 предъявляются высокие требования к его чистоте, поэтому получаемый различными способами водород должен подвергаться дальнейшей очистке, которую чаще всего осуществляют методом абсорбции–десорбции при переменном давлении с помощью криогенной дистилляции или селективных мембран [4, 5].

Основной промышленный способ получения H_2 – это паровой риформинг природного газа, состоящего в зависимости от месторождения из метана (~90–85% по объему) и примесей более высоких гомологов C_{2+} (этан, пропан, бутан). Так как высокую конверсию метана удается достичь только при температурах ~1000 K, то предварительно смесь превращают с помощью процесса предриформинга при более низких температурах ($\leq 700 \text{ K}$) в нормализованный газ, состоящий из метана, водорода и окислов углерода [5]. Процессы чаще всего проводят в трубчатых аппаратах, используя катализаторы. Стенки аппаратов – это водородопроводящие, высокоселективные мембранные элементы.

При паровой конверсии углеводородов в качестве катализаторов используют такие металлы, как Pt, Rh, Ru, Ni, нанесенные на оксидные носители (Al_2O_3 , ZnO_2 , Cr_2O_3). Большинство из этих металлов дороги, поэтому более экономично их использовать (для повышения активности и

устойчивости к примесям) в виде добавок к более дешевым никелевым катализаторам.

Идея совмещения каталитических и мембранных процессов была предложена академиком В.Я. Грязновым в последней четверти прошлого столетия [6]. Первые мембраны, используемые для дегидрирования углеводородов, — это тонкостенные палладиевые трубки [7]. Стоимость таких трубок даже при минимально допустимой толщине (~100 мкм) достаточно велика. Поэтому были начаты поиски более дешевых, но и более сложных в изготовлении, так называемых композитных мембран, основу которых составляют подложки толщиной в несколько миллиметров. В качестве подложек используют пористое стекло [8], керамические материалы (оксиды Al, Cr) [9], пористые металлы (сталь, ниобий, ванадий, тантал и т.д.) [10–13]. На поверхность подложек наносятся тонкие слои Pd (5–20 мкм) различными методами (электрохимическое покрытие, химическое нанесение из паровой фазы, магнетронное напыление). Уменьшая толщину подложки, удается получать мембраны с высокой водородопроницаемостью, но при этом снижается механическая прочность. К недостаткам композитных мембран можно отнести трудности с обеспечением сплошности нанесенных слоев как при изготовлении, так и в процессе эксплуатации, что снижает селективность по отношению к H_2 . Существуют проблемы с термостойкостью этих мембран и их утилизацией, так как извлечение дорогостоящего Pd — это сложная и многостадийная операция. Проводимость композитных мембран зависит как от проводимости Pd-слоев, так и подложек. Однако чистый палладий для изготовления мембран не используют, так как при $T \leq 600$ К и давлении менее 20 ат он не устойчив из-за разрушения его решетки (переход α -фазы в β -фазу). Замечено, что сплавление Pd с Ag (Pd–23% Ag) уменьшает критическую температуру перехода и, кроме того, увеличивает проницаемость по водороду и улучшает механическую прочность [14]. Однако сплавы с благородными металлами удорожают стоимость изделия. Поэтому особый интерес представляют палладиевые сплавы, не содержащие Ag и Au. Легирующими добавками к Pd, увеличивающими водородопроницаемость, являются Pt, Y, Ru, In, Cu, которые образуют с ним двойные или тройные твердые растворы [15–17]. При этом увеличивается термостойкость, время эксплуатации и снижается охрупчивание мембраны в среде водорода. Коммерческий интерес представляют сплавы Pd с более дешевыми добавками (медью, Ru). Максимальная водородопроницаемость сплавов Pd с медью наблюдается при весовой доли Cu порядка 40% [18–20].

В природном газе и попутных нефтяных газах кроме метана и его высших гомологов, как правило, присутствуют в небольших количествах так называемые яды — газообразные соединения, способные дезактивировать мембрану и катализатор. Это могут быть сульфиды (H_2S , SO_2), хлориды, окислы углерода и т.д. Например, сероводород при контакте с чистым Pd образует на его поверхности тонкую пленку Pd_4S , препятствующую проникновению H_2 . На поверхности сплавов Pd/Cu, Pd/Ru подобные процессы не наблюдаются [21–23].

Паровую конверсию углеводородов обычно проводят в традиционных трубчатых аппаратах, стенки которых не проницаемы для H_2 или изготовлены из пористого материала с нанесенным тонким слоем палладия (~2–5 мкм). В отделение ретантата засыпают чаще всего никелевый катализатор, а в отделении пермиата для увеличения движущей силы используют отгонные газы (N_2 , Ar) или же понижают давление (~1–3 мм рт. ст.).

Для достижения необходимой мощности (по водороду) из-за ограниченности пропускной способности мембран габариты таких установок могут быть внушительными (~5–10 м). Все это осложняет расчет аппаратов, так как требуется решение уравнений гидродинамики, конвективной диффузии и теплопередачи для пористой среды [24, 25]. Даже при равномерной подаче сырья и пренебрежении концентрационными эффектами в поперечном направлении в промышленных установках необходим учет изменения температуры из-за тепловых эффектов каталитических реакций [26, 27]. Учитывая, что природные газы представляют из себя смеси метана с небольшими примесями его гомологов, паровому риформингу чистого метана в литературе уделяется особое внимание [28–30].

Проводились исследования по паровому риформингу чистых C_{2+} алканов [31–35]. Это дает возможность понять основные закономерности, которые наблюдаются при паровом риформинге природных газов.

В лабораторной практике находят широкое применение каталитические реакторы небольших размеров (до одного метра) с высокопроводящими палладиевыми мембранами, в которых легко поддерживать постоянную температуру и давление. Они позволяют исследовать при фиксированных p и T водородопроницаемость мембран, влияние на них продуктов парового риформинга (CO , CO_2 , CH_4), водяного пара [36–38], а также кинетику реакций на различных катализаторах [39].

Несмотря на широкое применение композитных мембран и успехи в области технологии их получения всегда существовал спрос и на фольго-

вые палладиевые мембраны. Преимущество последних — это термостойкость (они выдерживают температуру ~ 1200 К), высокая селективность по водороду, продолжительное время эксплуатации, а также простота утилизации: отработанная фольга просто отправляется на переплавку.

Минимальная толщина фольговых мембран (~ 7 – 15 мкм) получена с помощью осаждения ионов из раствора на металлические поверхности с последующим удалением этих поверхностей [40]. Основным разработчиком фольговых палладиевых сплавов в России является Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН). Фольга изготавливается методом холодного проката с промежуточным отжигом в инертной среде. Минимальная толщина фольги составляет ~ 10 мкм [41].

В Институте проблем химической физики (ИПФХ) РАН разработан многофункциональный мембранный модуль (ММ), рабочей частью которого являются две цилиндрические камеры, разделенные перегородкой (фольговая водородопроницаемая мембрана или не проницаемая для H_2 пластина) [36].

С помощью ММ были изучены разделительные свойства фольговых мембран из сплавов Pd–6% Ru, Pd–10% Ru, Pd–6% In, Pd–6% In–0.5% Ru, а также влияние продуктов парового риформинга (CO , CO_2 , CH_4 и водяного пара) на скорость проникновения H_2 через мембрану [17].

Засыпая в нижнюю камеру ММ никелевый катализатор, был исследован риформинг чистого метана с фольгой состава Pd–6% Ru при $m = 3$. Сравнивая расчеты с экспериментальными данными, была обоснована предложенная теоретическая модель процесса [42].

В настоящей работе проведено исследование парового риформинга метана в ММ с фольговыми мембранами Pd–6% Ru, Pd–10% Ru, Pd–6% In, Pd–6% In–0.5% Ru в широкой области изменения температур ($700 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$) при различных допустимых значениях отношения потоков пара и метана на входе ($m > 2$). При фиксированных T и m найдены объемные скорости подачи сырья (смесь метана и паров воды), характерные для данного реактора, при которых конверсия метана и выход водорода достигают 100%. Эти режимы парового риформинга будем называть оптимальными. При более высоких скоростях на выходе нижней камеры будут присутствовать водород и метан.

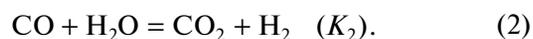
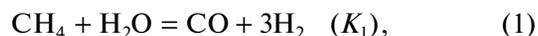
ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Установка представлена на рис. 1. Мембранный модуль (ММ) выполнен из нержавеющей стали марки 12x18H10T. Реакционная ячейка находится

внутри ММ и представляет из себя две одинаковые цилиндрические камеры (высота 3.5 мм), разделенные фольговой мембраной из палладиевого сплава, избирательно пропускающей только молекулы H_2 . Фольга (диск площадью 15.2 cm^2 , толщиной 30 мкм) помещалась между стальными сетками тонкого плетения для механической прочности. В нижней камере поддерживали постоянное давление (~ 1 ат). Верхнюю камеру вакуумировали (~ 2 – 4 мм рт. ст.) с помощью безмасляного диафрагменного мембранного вакуумного насоса марки MZ 2CNT (Германия). В нижнюю камеру помещали 2 cm^3 (3.35 г) промышленного никелевого катализатора марки НИАП-03-01. Мембранный модуль помещали внутри металлического кожуха с электрическим обогревом (внешний диаметр 17.6 см, высота 41.5 см). Водяной пар (температура $\sim 200^\circ C$) смешивали с метаном, поддерживая отношение мольных потоков пар/метан равное m (~ 2 – 10). Контроль за температурой внутри кожуха осуществляли с помощью хромель-алюмелевых термопар. Продукты риформинга из нижней камеры отводили через центральное отверстие (радиус ~ 1 мм) и пропускали через холодильный (змеевик), где при комнатной температуре из смеси удаляли непрореагировавшую воду. Объемную скорость “сухих” газов (CO , CO_2 , CH_4 , H_2) после холодильника измеряли пенным расходомером и подавали в хроматограф (Кристалл – 5000 с ПИД и детектором по теплопроводности). Содержание H_2 в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13X (2 мм \times 2 м, газ-носитель – аргон). Углеродородный состав (CH_4) продуктов определяли на колонке HP-Al/KCl (0.5 мм \times 30 м, газ-носитель – гелий). Содержание CO и CO_2 определяли на колонке с активированным углем (2 мм \times 2 м, газ-носитель – гелий). Расходы газовых потоков контролировали регуляторами РРГ-12 (“Электроприбор”, г. Зеленоград).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА

При достаточно высоких температурах на никелевой поверхности протекают следующие обратимые химические реакции [43–45]:



При равномерной подаче сырья (смесь CH_4 и H_2O) по периметру нижней камеры концентрации компонентов смеси зависят только от радиальной координаты r' (рис. 1). Пренебрегая диффузией по оси r' и интегрируя уравнения конвективной диффузии по вертикальной координате

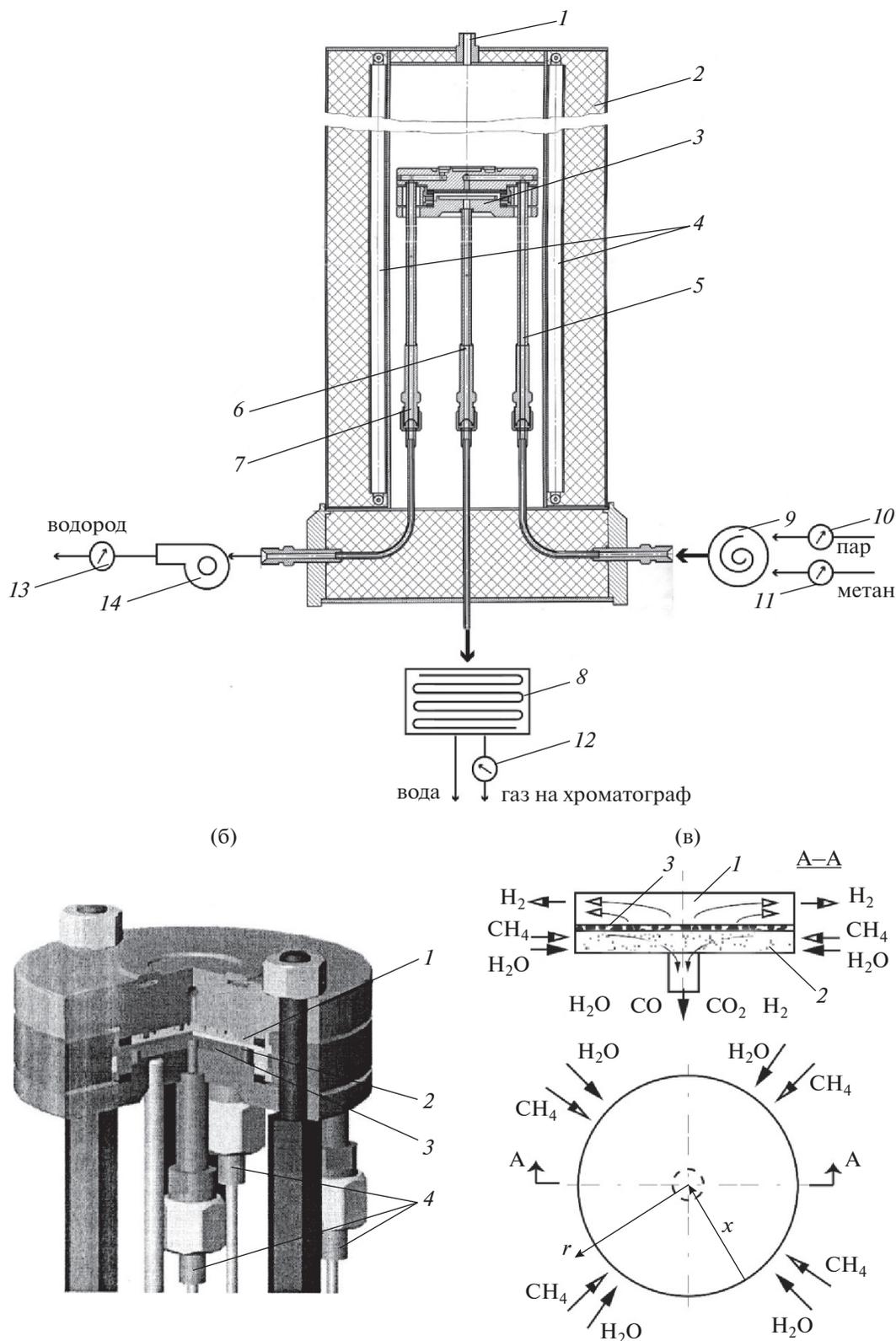


Рис. 1. Экспериментальная установка. (а) Вертикальное сечение. 1 – отверстие для трубки с термопарой, 2 – внешняя стенка, 3 – мембранный модуль, 4 – электронагреватель, (5–7) – стальные трубки для подачи сырья и выхода продуктов из нижней и верхней камер, 8 – холодильник, 9 – смеситель, (10–13) – ротаметры, 14 – вакуумный насос. (б) Мембранный модуль. 1 – верхняя камера, 2 – мембрана, 3 – нижняя камера, 4 – трубки для подвода сырья и выхода продуктов реакций. (в) Схема реакционной ячейки. 1 – верхняя вакуумированная камера, 2 – нижняя камера с катализатором, 3 – мембрана. Крадиальная координата, x , y – безразмерные координаты в радиальном направлении.

z' , для расчета мольных интегральных потоков N'_i получаем уравнение [42]:

$$\frac{dN'_i}{dr'} = (2\pi r')\rho_{\text{КАТ}}\phi_i - (2\pi r')I_{i,\text{П}}, \quad (3)$$

где $I_{i,\text{П}} = \varepsilon v'_{\text{П}} c'_{i,\text{П}} - D \left. \frac{\partial c'_i}{\partial z'} \right|_{\text{П}}$, $N'_i = \varepsilon u' c'_i$, $N_i = 2\pi r' \int_0^h N'_i dz'$.

Выше обозначено: $I_{i,\text{П}}$ – потоки компонентов у поверхности мембраны, N'_i – мольные потоки по оси r' , N_i – интегральные потоки через цилиндрические поверхности ($r' = \text{const}$) в нижней камере, ϕ_i – источник (сток) i -го компонента. Индекс “П” – поверхность фольги, $i = 1$ – метан, 2 – H_2O , 3 – CO , 4 – CO_2 , 5 – H_2 .

Если ввести безразмерные координаты y и x , отсчитываемые от внешней границы фольги:

$r' = r'_{\text{max}}(1 - y)$, $x = 2y - y^2$, то уравнения для расчета потоков N_i примут вид:

$$\frac{d(-N_i)}{dx} = w_{\text{КАТ}}\phi_i - SI_{i,\text{П}}. \quad (4)$$

Считается, что $I_{i,\text{П}} = 0$ для всех частиц, кроме H_2 . Для потока водорода на поверхности фольги выполняется закон Сиверта [46]:

$$I_{\text{H}_2,\text{П}} = \frac{Q}{\delta} \exp(-E/RT)(\sqrt{p_{\text{НК}}} - \sqrt{p_{\text{ВК}}}), \quad (5)$$

где $p_{\text{НК}}$, $p_{\text{ВК}}$ – парциальные давления H_2 в нижней и верхней камерах у поверхности фольги, Па.

Функции источников для газов имеют вид (см. (1), (2)):

$$\begin{aligned} \phi_{\text{CH}_4} &= -b_1, \quad \phi_{\text{H}_2\text{O}} = -b_1 - b_2, \quad \phi_{\text{CO}} = b_1 - b_2, \\ \phi_{\text{CO}_2} &= b_2, \quad \phi_{\text{H}_2} = 3b_1 + b_2, \end{aligned}$$

где скорости реакции (1, 2) равны [43–45]:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{\tilde{k}_1(p_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^3p_{\text{CO}}/K_1)}{p_{\text{H}_2}^{2.5}(1 + k_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + k_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^2}, \quad (6) \\ b_2 &= \frac{\tilde{k}_2(p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}p_{\text{CO}_2}/K_2)}{p_{\text{H}_2}(1 + k_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + k_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^2}. \end{aligned}$$

Температурные зависимости кинетических констант \tilde{k}_1 , \tilde{k}_2 , констант равновесия K_1 , K_2 реакций (1), (2) и коэффициентов Лэнгмюра k_i известны [43–45].

Потоки компонентов в нижней камере находим из системы пяти дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= -b_1 \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right), \quad \frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} = -(b_1 + b_2) \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right), \\ \frac{dn_{\text{CO}}}{dx} &= (b_1 - b_2) \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right), \quad \frac{\partial n_{\text{CO}_2}}{\partial x} = b_2 \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right), \quad (7) \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} &= (3b_1 + b_2) \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) - S I_{\text{H}_2,\text{П}}/N_{\text{ВХ}}. \end{aligned}$$

Условия на входе ($x = 0$) равны:

$$n_{\text{CH}_4} = 1, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m, \quad n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = 0. \quad (8)$$

Выше введены безразмерные потоки $n_i = N_i/N_{\text{ВХ}}$, $N_{\text{ВХ}}$ – интегральный поток CH_4 при $x = 0$, m – отношение входных потоков водяного пара и метана.

Используя начальные условия (8), комбинируя уравнения системы (7), можно показать, что потоки n_{CO} и n_{CO_2} линейно зависят от n_{CH_4} и $n_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= 2(1 - n_{\text{CH}_4}) - (m - n_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (9) \\ n_{\text{CO}_2} &= (m - n_{\text{H}_2\text{O}}) - (1 - n_{\text{CH}_4}). \end{aligned}$$

Для нахождения n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и n_{H_2} получаем следующую систему из трех дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= -\alpha_1 F_1, \quad \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} = -\alpha_1 F_1 - \alpha_2 F_2, \quad (10) \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} + 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= -\beta \sqrt{X_{\text{H}_2}} \end{aligned}$$

Здесь $n_{\text{CH}_4} = 1$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = m$, $n_{\text{H}_2} = 0$ при $x = 0$.

Функции F_1 , F_2 , учитывая равенства (6) и зависимости

$$\begin{aligned} X_i &= n_i/n_{\Sigma}, \quad n_{\Sigma} = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + \\ &+ n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} = 1 + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2}, \quad (11) \end{aligned}$$

можно выразить через потоки n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и n_{H_2} [42]:

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{X_{\text{CH}_4}X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{H}_2}^3X_{\text{CO}}(p_{\text{АТ}}/K_1)}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2X_{\text{H}_2}^{1/2}[1 + \dots]^2} = \\ &= \frac{\sqrt{n_{\Sigma}} [n_{\text{CH}_4}n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2}^3n_{\text{CO}}(p_{\text{АТ}}/K_1)/n_{\Sigma}^2]}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2\sqrt{n_{\text{H}_2}}[1 + \dots]^2}, \quad (12) \\ F_2 &= \frac{X_{\text{H}_2} [X_{\text{CO}}X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{H}_2}X_{\text{CO}_2}(1/K_2)]}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2[1 + \dots]^2} = \\ &= \frac{n_{\text{H}_2} [n_{\text{CO}}n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2}n_{\text{CO}_2}(1/K_2)]}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2n_{\Sigma}[1 + \dots]^2}. \end{aligned}$$

Таблица 1. К расчету безразмерных параметров и равновесных констант

T, K	673	773	823	873	973	1073
$\alpha_1 N_{\text{ВХ}} p_{\text{АТ}}^{1/2}$, моль/с	1.95×10^{-3}	7.13×10^{-3}	1.35×10^{-2}	2.27×10^{-2}	5.27×10^{-2}	0.107
$\alpha_2 N_{\text{ВХ}} / p_{\text{АТ}}$, моль/с	20.46	1.61	0.58	0.22	0.047	0.013
$(\alpha_2 / \alpha_1) p_{\text{АТ}}^{3/2}$	1.05×10^4	2.4×10^2	46.3	10.44	0.895	0.121
$(\beta N_{\text{ВХ}}) / p_{\text{АТ}}^{1/2}$, моль/с	0.8×10^{-4}	1.15×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.1×10^{-4}
$(\beta / \alpha_1) / p_{\text{АТ}}$	0.46×10^{-1}	0.14×10^{-1}	0.05×10^{-1}	0.64×10^{-2}	0.32×10^{-2}	0.2×10^{-2}
$1/K_2$	8.4×10^{-2}	0.20	0.29	0.39	0.67	1.03
$p_{\text{АТ}}^2 / (K_1 K_2)$	1.4×10^3	20	3.63	0.78	0.06	6.8×10^{-3}

Безразмерные параметры α_1 , α_2 , β в системе уравнений (10) определяются следующим образом:

$$\alpha_1 = \frac{\tilde{k}_1}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) \frac{1}{p_{\text{АТ}}^{1/2}},$$

$$\alpha_2 = \frac{\tilde{k}_2}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{КАТ}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) p_{\text{АТ}}, \quad (13)$$

$$\beta = S \left[\frac{Q \exp(-E/RT)}{\delta} \right] \times 10^2 \sqrt{10} p_{\text{АТ}}^{1/2} / N_{\text{ВХ}}.$$

Квадратная скобка в знаменателях функций F_1 и F_2 равна:

$$[1 + \dots] = \left[1 + \left(\frac{1}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} + p_{\text{АТ}} \left(\frac{k_{\text{CO}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\Sigma}} \right) + p_{\text{АТ}} \left(\frac{k_{\text{CH}_4}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\Sigma}} \right) \right].$$

Численные значения некоторых параметров при различных температурах для рассматриваемого ММ ($w_{\text{КАТ}} = 3.5$ г, $S = 15.2$ см², $\delta = 30$ мкм) для фольги состава Pd–6% Ru можно получить из табл. 1.

При фиксированном давлении в нижней камере параметрами, от которых зависит распределение потоков n_i , являются температура (T), поток CH_4 на входе $N_{\text{ВХ}}$ и отношение m .

Обычно катализатор засыпают на $1/3$ – $1/2$ объема камеры (в наших экспериментах объем засыпки ~ 2 см³, камеры ~ 5.3 см³). Процесс протекает при хаотическом движении частичек катализатора для поддержания постоянной температуры и выравнивания концентраций по высоте при любом r' . После каждого эксперимента проверяли равномерность засыпки катализатора в нижней камере.

Объемную скорость подачи сырья (смесь CH_4 и H_2O) на входе в нижнюю камеру определим следующим образом [47]:

$$G \equiv \dot{V}_{\Sigma} / V_{\text{КАТ}} = 30 \dot{V}_{\Sigma} [1/\text{ч}], \quad (14)$$

$$\dot{V}_{\Sigma} = (1 + m) \dot{V}$$

где \dot{V}_{Σ} и \dot{V} – скорости подачи сырья и метана, см³/мин; $V_{\text{КАТ}}$ – объем засыпки катализатора, см³.

Учитывая, что газовые смеси являются идеальными, поток метана $N_{\text{ВХ}}$ и объемная скорость G связаны соотношением ($T \cong 300$ К):

$$N_{\text{ВХ}} = \left[p_{\text{АТ}} \frac{G V_{\text{КАТ}}}{900(1 + m)} \right] \times 10^{-5} \text{ (моль/с)} =$$

$$= \left[p_{\text{АТ}} \frac{G}{450(1 + m)} \right] \times 10^{-5} \text{ (моль/с)}. \quad (15)$$

Распределения безразмерных потоков $n_i(x)$ внутри нижней камеры зависят от трех параметров α_1 , α_2 и β (табл. 1).

Ниже будет показано, что в рассматриваемой области изменения температур и при допустимых значениях отношений m ($m > 2$) кинетические параметры α_1 , α_2 намного больше единицы. Последнее означает, что в нижней камере существуют два участка изменения потоков: короткий начальный и основной [42].

Решение системы уравнений (10) на начальном участке. Разделив уравнения системы (10) на α_1 и вводя безразмерную продольную координату $z = \alpha_1 x$, преобразуем эту систему следующим образом:

$$\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = -F_1, \quad \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = -F_1 - \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right) F_2, \quad (16)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dz} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} + 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = - \left(\frac{\beta}{\alpha_1} \right) \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}}.$$

Начальные условия равны:

$$n_{\text{CH}_4} = 1, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m, \quad n_{\text{H}_2} = 0, \quad \text{при } z = 0. \quad (17)$$

При фиксированном значении давления в нижней камере ($p_{\text{АТ}} = 1$) коэффициенты системы

(16), а следовательно и распределение потоков $n_i(z)$ зависят только от температуры. Интегрирование этой системы при $m = 3$ было проведено численно, используя схему Рунге–Кутты четвертого порядка [46, 51].

Было показано, что в правой части последнего уравнения системы (16) на ограниченном участке z членом $(\beta/\alpha_1)\sqrt{n_{H_2}/n_\Sigma}$ можно пренебречь (таблица 1), а следовательно, используя начальные условия (17), поток водорода (также как ранее потоки n_{CO} и n_{CO_2} (9)) можно выразить через потоки n_{CH_4} и n_{H_2O} :

$$n_{H_2} = (m - n_{H_2O}) + 2(1 - n_{CH_4}). \quad (18)$$

Потоки $n_{H_2O}(z)$ и $n_{CH_4}(z)$ являются убывающими функциями, а $n_{H_2}(z)$ – возрастающей функцией координаты z . При достаточно больших z (практически при $z \geq 10$) производные dn_{H_2O}/dz , dn_{CH_4}/dz , dn_{H_2}/dz , а также функции $F_1(z)$ и $F_2(z)$ стремятся к нулю. Последнее означает, что реакции (1), (2) достигают равновесия, то есть скорости прямых и обратных процессов (см. числители в уравнениях (11)) становятся соизмеримыми. Участок $x \leq x_{нач} = 10/\alpha_1$ будем называть начальным. В дальнейшем будет показано, что размеры этого участка намного меньше единицы ($x_{нач} \ll 1$). Следовательно в расчетах распределений потоков $n_i(x)$ на начальном участке нет необходимости, так как этот участок не оказывает

практически влияния на переход H_2 через мембрану.

Для расчета распределений $n_i(x)$ на основном участке необходимо иметь информацию о потоках n_i на выходе начального участка при $x = x_{нач}$.

Эти потоки обозначим звездочкой n_i^* . Последние можно получить с помощью условия (18) и равенств $F_1 = F_2 = 0$ (см. (9) и (12)):

$$\begin{aligned} n_{CH_4}^* n_{H_2O}^* - n_{H_2}^{*3} \left[2(1 - n_{CH_4}^*) - (m - n_{H_2O}^*) \right] \times \\ \times \left(p_{AT}^2 / K_1 \right) / n_\Sigma^{*2} = 0, \\ \left[2(1 - n_{CH_4}^*) - (m - n_{H_2O}^*) n_{H_2O}^* - n_{H_2}^* \right] \times \\ \times \left[(m - n_{H_2O}^*) - (1 - n_{CH_4}^*) \right] (1/K_2) = 0, \\ n_{H_2}^* = (m - n_{H_2O}^*) + 2(1 - n_{CH_4}^*). \end{aligned} \quad (19)$$

Приведем алгоритм для численного решения этой системы алгебраических уравнений. Второе уравнение системы (19) представим в виде:

$$n_{CH_4}^* = 1 - \Delta^* \left(\frac{m - \Delta^* + (1/K_2)n_{H_2}^*}{2m - 2\Delta^* + (1/K_2)n_{H_2}^*} \right), \quad (20)$$

где $\Delta^* = (m - n_{H_2O}^*)$ – отклонение потока H_2O от начальной величины. Подставляя (20) в первое и третье уравнения системы (9), получим:

$$n_{CH_4}^* = \frac{\left[p_{AT}^2 / (K_1 K_2) \right] n_{H_2}^{*4} \Delta^*}{(m - \Delta^*) \left[2m - 2\Delta^* + (1/K_2)n_{H_2}^* \right] \left[1 + n_{H_2}^* + m - \Delta^* \right]^2}, \quad (21)$$

$$n_{H_2}^* = \left[\frac{4m - 4\Delta^* + 3n_{H_2}^* (1/K_2)}{2m - 2\Delta^* + n_{H_2}^* (1/K_2)} \right] \Delta^*. \quad (22)$$

Из уравнения (22) нетрудно найти аналитическую зависимость отклонения потока пара Δ^* от потока водорода $n_{H_2}^*$:

$$\Delta^* = \frac{2m + n_{H_2}^* \left[1 + 3/2(1/K_2) \right]}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\left\{ 2m + n_{H_2}^* \left[1 + 3/2(1/K_2) \right] \right\}^2}{4} - n_{H_2}^* \left[2m + (1/K_2)n_{H_2}^* \right]}. \quad (23)$$

Знак (–) перед радикалом выбран из условия: $\Delta^* \rightarrow 0$ при $n_{H_2}^* \rightarrow 0$ (см. (20), (21)). Равновесные значения Δ^* , $n_{CH_4}^*$ и $n_{H_2}^*$ находим из условия пересечения кривых $n_{CH_4}^*(n_{H_2}^*)$ (формулы (20), (21)), в которых $\Delta^*(n_{H_2}^*)$ – зависимость (23). Переменная

$n_{H_2}^*$ “пробегает” значения от нуля с достаточно мелким шагом до точки пересечения кривых (20), (21). Потоки n_{CO}^* и $n_{CO_2}^*$ находим по формулам (9). Расчетами было показано, что решение дифференциальных уравнений (10) при $\beta = 0$ стремится к n_i^* при достаточно больших z ($z \geq 5 - 10$) [42].

Таблица 2. Результаты расчета потока $n_{H_2}^*$ на выходе начального участка

m	T, K							
	673	773	823	873	923	973	1023	1073
2	0.60	1.30	1.75	2.25	2.72	3.0	3.1	3.18
2.5	0.70	1.30	2.0	2.54	3.0	3.2	3.24	3.25
3	0.80	1.70	2.24	2.78	3.17	3.3	3.32	3.34
4	0.95	2.0	2.63	3.13	3.40	3.45	3.44	3.4
5	1.12	2.33	2.93	3.37	3.54	3.54	3.5	3.5
7	1.40	2.80	3.35	3.64	3.68	3.66	3.63	3.6
10	1.80	3.24	3.68	3.78	3.78	3.75	3.7	3.7

Физически это означает, что если палладиевую фольгу заменить на непроницаемую для H_2 перегородку, что третье уравнение системы (16) становится эквивалентным равенству (18) при любом x , а следовательно в таком немембранном процессе за пределами начального участка потоки газов остаются постоянными и равными n_i^* . При наличии мембраны на основном участке из-за проникновения H_2 в верхнюю камеру потоки $n_i(x)$ будут отклоняться в ту или иную сторону от n_i^* . В частности, поток $n_{H_2}(x)$ при $x \equiv x_{нач}$ проходит через максимум и в дальнейшем, по мере удаления от входа, уменьшается. Результаты расчетов потоков n_i^* по указанному выше алгоритму в широкой области изменения температур (673–973 К) представлены в табл. 2 для ряда значений отношения m из интервала 2–10. Соответствующие значения Δ^* , n_{CO}^* , $n_{CO_2}^*$, $n_{CH_4}^*$ приведены на рис. 2. Ниже будет показано, что параметр m в случае парового риформинга метана не должен быть меньше двух.

Решение за пределами начального участка ($x > x_{нач}$). Предполагая, что на основном участке производные dn_i/dx ограничены (это будет показано ниже), при больших значениях параметров α_1 и α_2 должны выполняться неравенства $F_1 \sim 1/\alpha_1 \ll 1$, $F_2 \sim 1/\alpha_2 \ll 1$ см. (10)). Физически это означает, что равновесия реакций, установившиеся на выходе начального участка, не нарушаются на основном участке несмотря на отвод водорода через мембрану. Зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$, $n_{H_2O}(n_{H_2})$ находим с помощью тех же формул (20), (21), в которых необходимо произвести замену $n_{H_2}^* \rightarrow n_{H_2}$, $n_{CH_4}^* \rightarrow n_{CH_4}$, $\Delta^* \rightarrow \Delta$: для любого фиксированного $n_{H_2} < n_{H_2}^*$ переменная $\Delta \equiv (m - n_{H_2O})$ с достаточно малым шагом “пробегает” значения от Δ^* до пересечения функций $n_{CH_4}(\Delta)$ (формулы (20),

(21)). Потоки $n_{CO}(n_{H_2})$ и $n_{CO_2}(n_{H_2})$ после нахождения $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $n_{H_2O}(n_{H_2}) = m - \Delta(n_{H_2})$ определяем по общим формулам (9). Зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $\Delta(n_{H_2})$ дают возможность рассчитать распределения потока водорода и других компонентов газовой смеси в нижней камере как функции переменной x . С этой целью последнее уравнение системы (10) преобразуем следующим образом:

$$\int_{n_{H_2}}^{n_{H_2}^*} \frac{\left(2 \frac{dn_{CH_4}}{dn_{H_2}} + \frac{\partial \Delta}{\partial n_{H_2}} + 1 \right) \sqrt{(1 + n_{H_2} + m - \Delta)}}{\sqrt{n_{H_2}}} dn_{H_2} = (24)$$

$$= \beta(x - x_{нач}).$$

Производные dn_{CH_4}/dn_{H_2} и $\partial \Delta/\partial n_{H_2}$ находим в результате численного дифференцирования зависимостей $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $\Delta(n_{H_2})$ на основном участке. В качестве примера эти функции для случая $m = 3$ приведены на рис. 3 для ряда значений T из интервала 673–973 К. Как видно, в результате перехода H_2 через мембрану потоки n_{CH_4} уменьшаются, а отклонение потока водяного пара от первоначального значения $m = 3$ продолжает увеличиваться ($\Delta \geq \Delta^*$). При $n_{H_2} \rightarrow 0$ потоки $n_{CH_4} \rightarrow 0$, а $\Delta \rightarrow 2$ (см. (20)). Последнее означает, что при паровом риформинге метана поток водяного пара на входе как минимум вдвое должен превышать поток метана. В противном случае поток пара ($n_{H_2O} = m - \Delta$) обращается в нуль (пар полностью расходуется) внутри камеры, реакции (1), (2) прекратятся и на выходе нельзя будет достичь 100% конверсии метана.

За пределами температурного интервала 773–973 К зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $\Delta(n_{H_2})$ при любом $m > 2$ можно получить аналитически. Покажем это для температур $T > 1000$ К. В этой области потоки $n_{CH_4}^*$ на выходе начального участка при любом допустимом m стремятся к нулю (рис. 2б), а

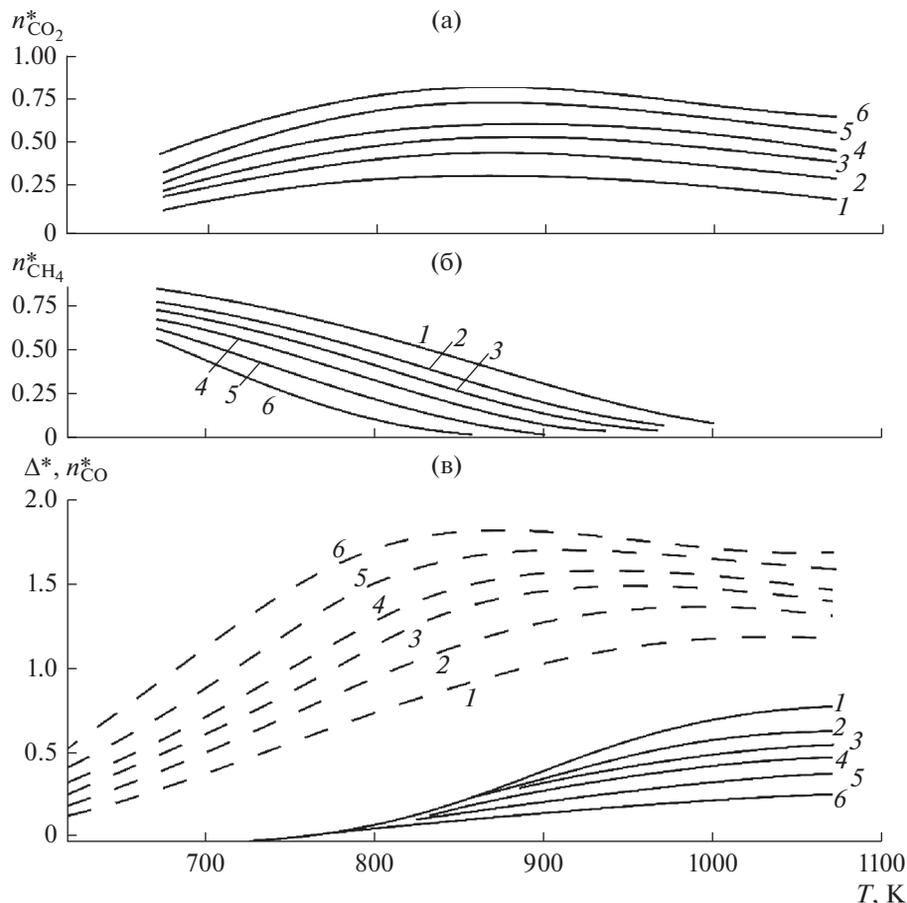


Рис. 2. Равновесные значения потоков на выходе начального участка при различных T и m . (а) – потоки $n_{\text{CO}_2}^*$; (б) – потоки $n_{\text{CH}_4}^*$; (в) – потоки Δ^* (штриховые линии), потоки n_{CO}^* (сплошные линии). Кривые 1 – $m = 2$, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5, 5 – 7, 6 – $m = 10$.

произведение $p_{\text{AT}}^2 / (K_1 K_2) \ll 1$ (см. табл. 1). Следовательно, как это видно из уравнения (21), на основном участке сохраняется равенство $n_{\text{CH}_4} \cong 0$. Функцию $\Delta(n_{\text{H}_2})$ можно найти из уравнения (20), где необходимо произвести замену $\Delta^* \rightarrow \Delta$. В результате это уравнение сводится к квадратному относительно Δ :

$$\Delta(n_{\text{H}_2}) = \frac{m + 2 + (1/K_2)n_{\text{H}_2}}{2} - \sqrt{\frac{[m + 2 + (1/K_2)n_{\text{H}_2}]^2}{4} - (2m + (1/K_2))n_{\text{H}_2}}, \quad (25)$$

где $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$.

Знак (–) перед радикалом выбран из условия: $\Delta \rightarrow 2$ при $n_{\text{H}_2} \rightarrow 0$ (см. (20)). Равновесные значения $n_{\text{H}_2}^*$ находим с помощью (25), где необходимо произвести замену $\Delta \rightarrow \Delta^*$, $\Delta^* = n_{\text{H}_2}^* - 2$, так как

$n_{\text{CH}_4}^* \cong 0$ (см. (18)). В результате для $n_{\text{H}_2}^*$ при высоких T получаем квадратное уравнение:

$$n_{\text{H}_2}^{*2} (1/K_2 - 1) + n_{\text{H}_2}^* [m + 6 - 3(1/K_2)] - 4(m + 2) = 0. \quad (26)$$

Нетрудно проверить, что решение уравнения (26) совпадает с численными расчетами $n_{\text{H}_2}^*$ при $T > 973$ К (см. табл. 2).

Получим зависимости $\Delta(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ при температурах ($T < 700$ К). В этой области константа равновесия $K_2 \gg 1$ (табл. 1), следовательно $n_{\text{CH}_4} \cong 1 - \Delta/2$ (см. (20)). Приравнявая потоки $n_{\text{CH}_4}(\Delta)$ (формулы (20) и (21)), получим аналитическую зависимость n_{H_2} от Δ в области $\Delta \geq \Delta^*$:

$$\left(\frac{2 - \Delta}{\Delta}\right)^{1/4} (m - \Delta)^{1/2} (m + 1 - \Delta)^{1/2} = \left(\frac{p_{\text{AT}}}{K_1 K_2}\right) n_{\text{H}_2}. \quad (27)$$

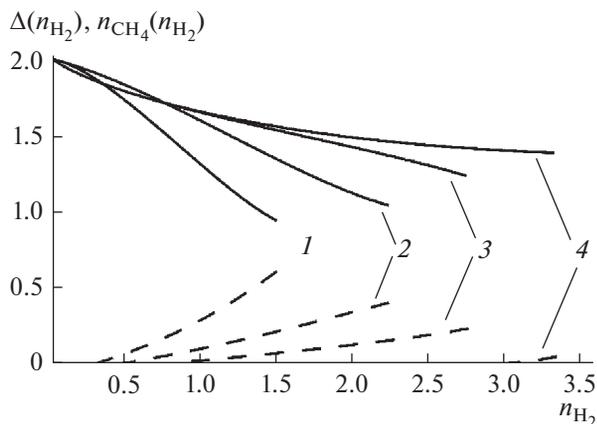


Рис. 3. Функции $n_{CH_4}(n_{H_2})$ (штриховые линии) и $\Delta(n_{H_2})$ на основном участке при $m = 3$ и различных T . Кривые 1 – $T = 973$ К, 2 – 873 К, 3 – 823 К, 4 – 773 К.

Равновесное значение Δ^* находим из (27), где необходимо провести замену $\Delta \rightarrow \Delta^*$, $n_{H_2} \rightarrow n_{H_2}^* = 2\Delta^*$ (см. (18)):

$$\left(\frac{2 - \Delta^*}{\Delta^*}\right)^{1/4} \left(\frac{m - \Delta^*}{\Delta^*}\right)^{1/2} \left(\frac{m + 1 - \Delta^*}{\Delta^*}\right)^{1/2} = 2 \left(\frac{p_{AT}}{K_1 K_2}\right). \quad (28)$$

Нетрудно проверить, что решение уравнения (28) совпадает с численными расчетами при $T \leq 673$ К (рис. 2а).

Зависимости $\Delta(n_{H_2})$ и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ в области $n_{H_2} \leq n_{H_2}^*$ для $T = 673$ и 973 К и ряда значений m (2, 3, 5, 7, 10) показаны на рис. 4а ($T = 673$ К) и рис. 4б (973 К). При $T = 673$ К поток $n_{CH_4} = 1 - \Delta(n_{H_2})/2$, а при $T = 973$ К, соответственно, $n_{CH_4} \cong 0$. Используя равновесные значения $\Delta^*(m, T)$ и $n_{H_2}^*(m, T)$ (см. (26), (28)), по формулам (25), (27) нетрудно рассчитать $\Delta(n_{H_2})$ и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ на основном участке нижней камеры за пределами температурного интервала 673–973 К. Внутри этого интервала, как об этом сказано выше, необходимы численные расчеты, используя таблицы 1, 2, рис. 2в, а также формулы (20), (21), в которых заменяем $n_{H_2}^* \rightarrow n_{H_2}$, $n_{CH_4}^* \rightarrow n_{CH_4}$, $\Delta^* \rightarrow \Delta$.

При фиксированной температуре по мере увеличения параметра m поток метана n_{CH_4} как функция n_{H_2} уменьшается (см. рис. 4). Увеличение T также способствует уменьшению этой зависимости, причем при $T \geq 1000$ К при любом $m > 2$ поток $n_{CH_4} \cong 0$. Аналогичные закономерности наблюдались и на выходе начального участка (см. рис. 2б). Отклонение потока водяного пара $\Delta(n_{H_2})$ от вход-

ной величины m увеличивается при возрастании m . Очевидно, это связано с ростом скорости химического взаимодействия при увеличении избытка водяного пара (см. рис. 4а, 4б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Продифференцировав зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $n_{H_2O}(n_{H_2})$ по переменной n_{H_2} , из уравнения (24) находим распределение потока водорода внутри нижней камеры $n_{H_2}(x)$. Для примера результаты таких расчетов представлены на рис. 5 для температуры 823 К при $m = 3$. Потоки $n_{H_2}(x)$ на основном участке в отличие от начального зависят не только от температуры, но и от объемной скорости подачи сырья G (см. (13), (15), (24)).

Поток водорода $n_{H_2}(x)$ достигает своего максимального значения на выходе начального участка [42] и в дальнейшем монотонно уменьшается. Потоки $n_{CH_4}(x)$ и $n_{H_2O}(x)$ на основном участке ($x > x_{нач}$) также монотонно отклоняются от соответствующих значений $n_{CH_4}^*$ и $n_{H_2O}^*$ (см. рис. 4а, 4б) в сторону уменьшения.

В качестве характеристики работы реактора используют конверсию метана α – отношение разности потоков CH_4 на входе и выходе нижней камеры к его потоку на входе:

$$\alpha = \frac{N_{ВХ} - N_{ВЫХ}}{N_{ВХ}} = 1 - n_{CH_4} \quad (1), \quad (29)$$

где $n_{CH_4}(1)$ – безразмерный поток метана на выходе нижней камеры ($x = 1$).

Другой важной характеристикой реактора является отвод водорода φ – отношение потока H_2 через мембрану к суммарному его потоку на выходе из верхней камеры (I_S) и нижней $N_{ВХ}n_{H_2}(1)$:

$$\varphi = \frac{I_S}{I_S + N_{ВХ}n_{H_2}(1)} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\beta}\right) \frac{n_{H_2}(1)}{\int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx}}, \quad (30)$$

где $I_S = 2\pi \int_0^{r'_{max}} r' I_{H_2} dr' = \beta N_{ВХ} \int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx$, $n_{H_2}(1)$ – поток H_2 на выходе нижней камеры (при $x = 1$).

При $\alpha \rightarrow 1$ метан полностью расходуется внутри реактора, при $\varphi \rightarrow 1$ водород, получаемый в результате реакций, весь удаляется через мембрану.

При фиксированных T и m , если объемный поток сырья G “достаточно мал”, то H_2 полностью

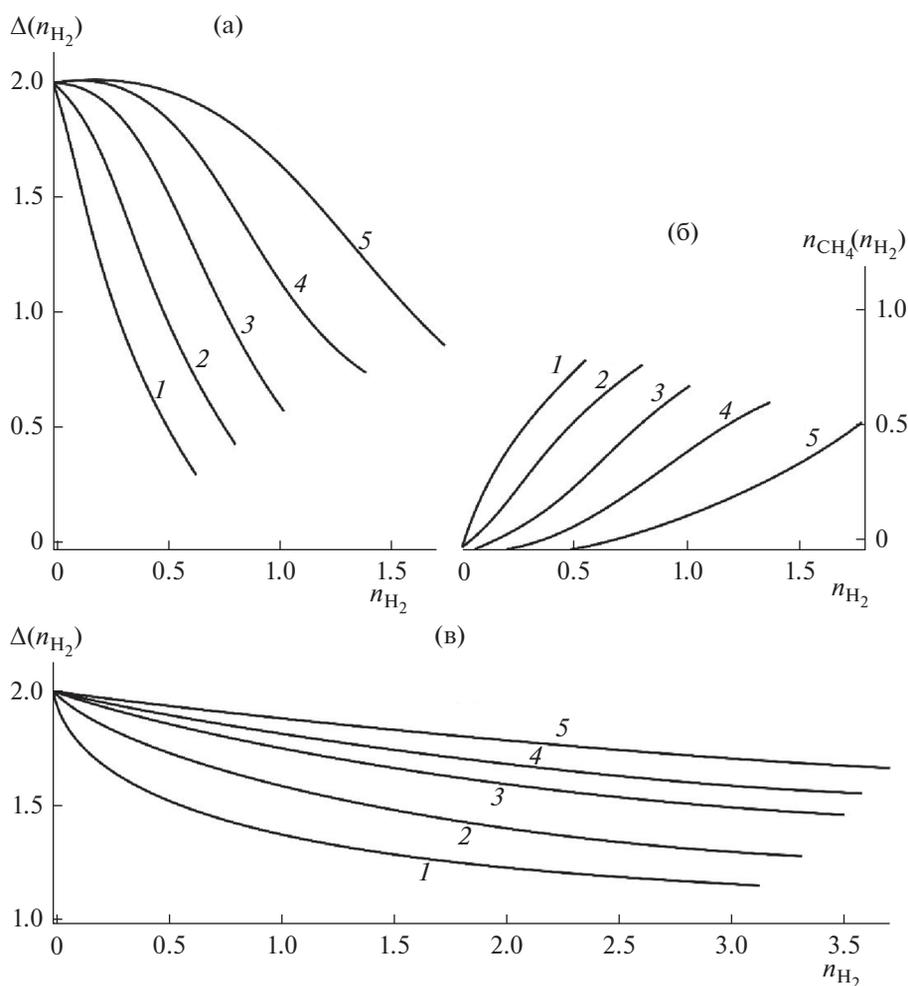


Рис. 4. Зависимости $\Delta(n_{H_2})$ (а) и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ (б) на основном участке при $T = 673$ К; то же при $T = 973$ К, $n_{CH_4}(n_{H_2}) \equiv 0$ (в). Кривые 1 – $m = 2$, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – $m = 10$.

расходуется внутри нижней камеры на некотором расстоянии от входа x_0 , при этом потоки $n_{H_2}(x_0)$ и $n_{CH_4}(x_0)$ в точке x_0 обращаются в нули (21). В этих случаях выход водорода φ и конверсия метана α равны единице (29), (30). С ростом G заполнение камеры водородом увеличивается (рис. 5) и поток I_S через мембрану растет. При некотором G (в дальнейшем обозначим эту величину $G_{\text{опт}}$) потоки n_{H_2} и n_{CH_4} обращаются в нули на выходе нижней камеры (при $x = 1$). При данной температуре при дальнейшем увеличении G ($G \geq G_{\text{опт}}$) потоки метана и водорода на выходе становятся больше нуля, а следовательно, конверсия α и выход φ уменьшаются, то есть эффективность реактора ухудшается (см. (29), (30)). Решение парового риформинга при $G = G_{\text{опт}}$ будем называть оптимальным. Сравнение расчетных и эксперимен-

тальных значений потоков I_S , выходов φ , а также конверсий α при $m = 3$ для мембраны Pd–6% Re приведены в табл. 3 [42]. В скобках указаны экспериментальные значения соответствующих величин. Несмотря на некоторые расхождения теории и эксперимента основные закономерности процесса риформинга получили теоретическое обоснование. Экспериментальные значения потоков H_2 через мембрану (I_S) всегда занижены по сравнению с теоретическими (ошибка может достигать 20%). Основная причина, по-видимому, связана с дезактивацией мембраны окислами углерода и особенно водяными парами, как это отмечено ранее [38].

В общем случае при любом $m > 2$ оптимальное значение $G_{\text{опт}}$ находится следующим образом (см. (13), (15)):

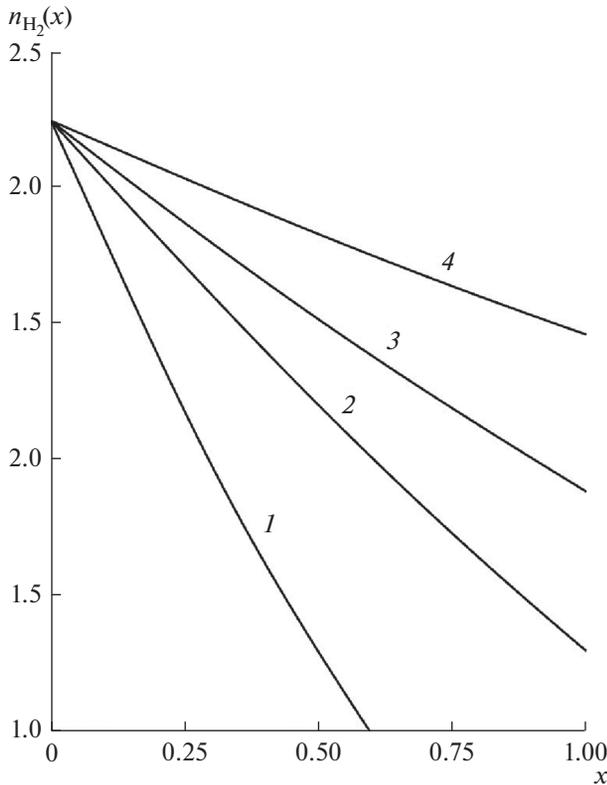


Рис. 5. Распределение потока H₂ внутри нижней камеры n_{H₂}(x) при m = 3 и T = 823 К. Кривая 1 – G = 1800, 2 – 3600, 3 – 5400, 4 – G = 9600.

$$\left(\frac{G_{\text{ОПТ}}}{10^3}\right)_{\text{ОПТ}} = 4.5(1 + m) \times \left[\frac{Q \exp(-E/RT) \times 10^6 \sqrt{10}}{\delta} \right] / \beta_{\text{ОПТ}}, \quad (31)$$

где оптимальное значение параметра β равно (см. (24)):

$$\beta_{\text{ОПТ}} = \int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left(2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1 \right) \times \left(\sqrt{1 + n_{\text{H}_2} + m - \Delta} \right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}. \quad (32)$$

Распределение потока водорода в нижней камере n_{H₂}(x) находим из уравнения (см. (24)):

$$\frac{\int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left(2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1 \right) \left(\sqrt{1 + n_{\text{H}_2} + m - \Delta} \right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}}{\int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left(2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1 \right) \left(\sqrt{1 + n_{\text{H}_2} + m - \Delta} \right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}} = (x - x_{\text{нач}}). \quad (33)$$

Оптимальные значения β_{ОПТ} и соответствующие распределения n_{H₂}(x) зависят только от температуры и отношения m, так как от этих величин зависят n_{H₂}^{*} и распределения n_i(n_{H₂}) (см. таблицу 2 и (20), (21)). В табл. 4 приведены расчеты β_{ОПТ} в широкой области температур (673–1073 К) при m = 2, 3, 5, 10.

Распределения n_{H₂}(x) при оптимальных режимах для трех температур 673, 823 и 973 К представлены на рис. 6. Нетрудно заметить, что безразмерные потоки водорода n_{H₂}(x) в нижней камере увеличиваются при возрастании температуры и потока сырья, что, по-видимому, связано с увеличением скоростей каталитических реакций (см. (12), (13)).

Оптимальные потоки H₂ через мембрану I_S (на выходе верхней камеры) рассчитываются по формулам:

$$I_S = (N_{\text{ВЫХ}}\beta) \int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx = S \left[\frac{Q \exp(-E/RT) \times 10^2 \sqrt{10} \sqrt{p_{\text{АТ}}}}{\delta} \right] \times \left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx \right), \quad (34)$$

где средняя движущая сила при оптимальных режимах $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx \right)_{\text{ОПТ}}$, так же как и β_{ОПТ}, зависит только от T и m. Расчеты этой величины представлены в таблице 5.

При увеличении температуры (постоянное m) движущая сила увеличивается, что связано с ростом потока водорода в камере. В свою очередь, при увеличении m (постоянная температура) движущая сила падает из-за увеличения избытка пара в смеси, так как в этом случае уменьшается мольная доля водорода X_{H₂}. Оптимальная величина потока сырья G_{ОПТ}, в отличие от β_{ОПТ} и $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx \right)_{\text{ОПТ}}$, зависит от водородопроницаемости мембраны.

Для мембраны Pd–6% Ru в табл. 6 приведены расчеты G_{ОПТ} в рассматриваемых интервалах температур и отношений m. При фиксированном m с ростом температуры водородопроницаемость мембраны и движущая сила увеличиваются, что позволяет увеличить подачу сырья на входе в нижнюю камеру.

Соответствующие потоки на выходе верхней камеры для этой мембраны представлены на рис. 7.

Таблица 3. Сравнение теории и эксперимента для мембраны Pd–6% Ru при $m = 3$ [43]

T , К	G , л/ч	$I_S \times 10^4$, моль/с	ϕ	α
973	1800	0.43 (0.33)	1 (0.82)	1 (1)
	3600	0.77 (0.62)	1 (0.81)	1 (1)
	5400	0.9 (0.7)	0.92 (0.8)	1 (0.98)
	9600	1.2 (0.95)	0.65 (0.76)	1 (0.96)
823	1800	0.4 (0.33)	1 (0.77)	1 (0.99)
	3600	0.7 (0.56)	0.92 (0.72)	1 (0.78)
	5400	0.79	0.75	0.9
	9600	0.84	0.52	0.8
773	1800	0.35 (0.3)	1 (0.79)	1 (0.75)
	3600	0.57 (0.46)	0.87 (0.68)	0.92 (0.7)
	5400	0.60	0.73	0.82
	9600	0.63	0.54	0.7

С ростом температуры (постоянное m) потоки I_S увеличиваются как за счет увеличения водородопродимости мембраны, так и движущей силы. При фиксированной температуре потоки I_S уменьшаются с увеличением m , так как уменьшается движущая сила переноса H_2 через мембрану.

Из рис. 7 следует, что процесс парового риформинга необходимо проводить при достаточно высоких температурах, порядка 900–1000 К, и при как можно меньших отношениях m ($\sim 2-3$). При низких температурах поток на выходе верхней камеры становится достаточно малым, а более высокие T являются энергозатратными и не приводят к заметному увеличению I_S .

При оптимальных режимах парового риформинга метана на выходе нижней камеры мы получаем газовую смесь CO_2 и H_2O , при этом безразмерные потоки компонентов смеси равны (см. (9) и (20)):

$$n_{CO_2}(l) \cong 1, \quad n_{H_2O}(l) = m - 2.$$

Соответствующий мольный состав равен:

$$X_{CO_2} = 1/(m - 1), \quad X_{H_2O} = (m - 2)/(m - 1).$$

После прохождения смеси на выходе нижней камеры через холодильник мы получаем практически чистый углекислый газ. На выходе в верхней камере присутствует только водород. Пред-

ставленные выше экспериментальные и расчетные величины относятся к фольговой мембране состава Pd–6% Ru, для которой предэкспоненциальный фактор и энергия активации перехода H_2 через мембрану равны $Q_{Ru} = 6.1 \times 10^8$ [моль/м с Па] и $E_{Ru} = 13.9$ [кДж/моль], соответственно [17]. В работе [17] были приведены подобные характеристики для ряда палладиевых мембран (точнее пластов Pd с Ru, In, Ag). Соответствующие предэкспоненты Q и энергии активации E представлены в табл. 7. Относительные водородопродимости этих фольговых мембран по отношению к мембране состава Pd–6% Ru в интервале температур 573–1073 К, то есть отношение $Q_{exp}(-E/RT)/Q_{Ru} \exp(-E_{Ru}/RT)$ заключено в интервале (0.3–3) (см. табл. 7), где первые значения относятся к 573 К, а вторые – к 1073 К. Эти отношения монотонно зависят от температуры. Основные предположения, положенные в основу построения приближенной модели парового риформинга метана, остаются верными для всех представленных в таблице 7 мембран. В частности, можно проверить (см. таблицы 1, 4), что параметры α_1 и α_2 при $m > 2$ в интервале температур (673–1073 К) в районе оптимальных потоков подачи сырья G намного больше единицы, а $\beta/\alpha_1 \ll 1$. Например, минимальное значение α_1 для всех представленных выше мембран достигается при

Таблица 4. Расчеты β_{Opt} при различных T и m

T , К	673	773	823	873	923	973	1023	1073
$m = 2$	13.51	9.43	8.26	7.46	7.19	6.99	6.62	6.62
$m = 3$	14.81	10.42	9.26	8.62	8.20	7.87	7.81	7.81
$m = 5$	16.5	11.63	10.31	9.9	9.71	9.52	9.52	9.52
$m = 10$	17.86	13.51	13.16	12.98	12.99	12.99	12.99	12.99

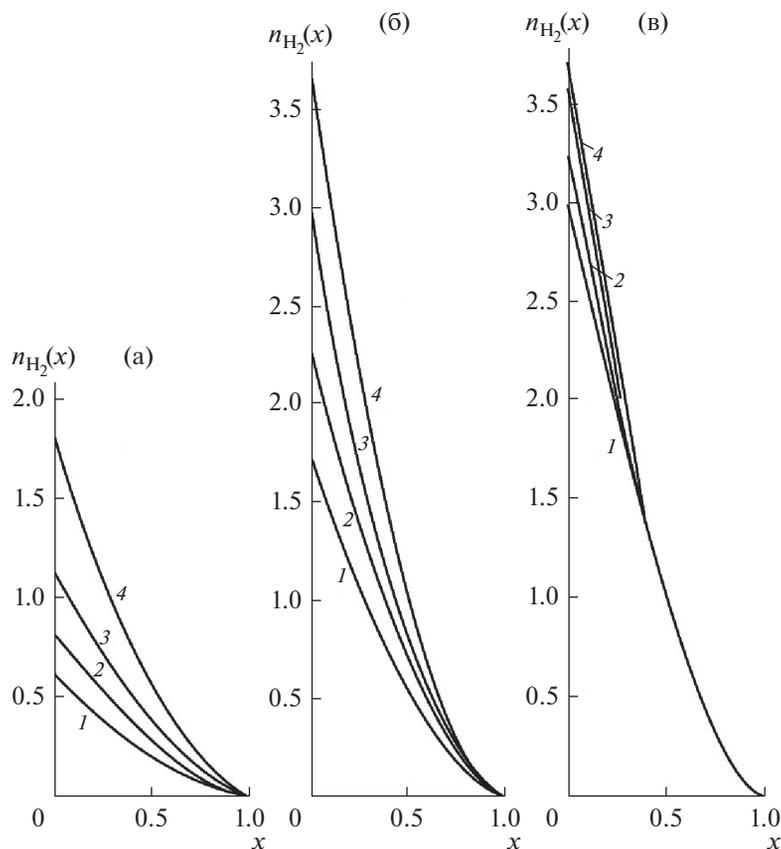


Рис. 6. Распределения $n_{H_2}(x)$ при оптимальных режимах для различных T и m . (а) температура 673 К, (б) 823 К, (в) 973 К. Кривые 1 – $m = 2$, 2 – 3, 3 – 5, 4 – $m = 10$.

Таблица 5. Средняя движущая сила $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx \right)$ при различных T и m

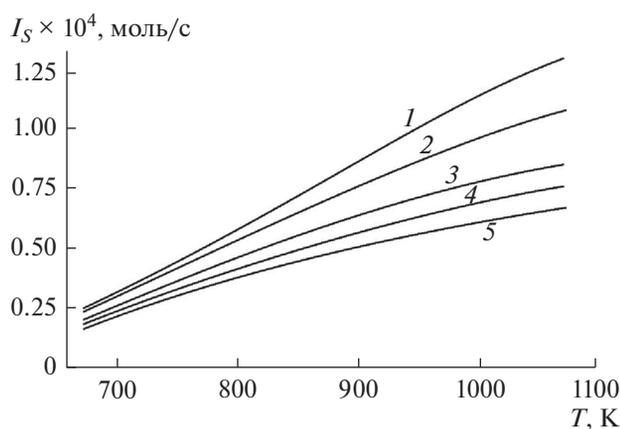
T , К	673	773	823	873	923	973	1023	1073
$m = 2$	0.296	0.427	0.478	0.515	0.564	0.594	0.60	0.607
$m = 3$	0.285	0.415	0.403	0.467	0.48	0.509	0.509	0.509
$m = 5$	0.245	0.335	0.308	0.40	0.4	0.4	0.4	0.4
$m = 7$	0.29	0.3	0.35	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
$m = 10$	0.197	0.265	0.315	0.316	0.316	0.316	0.316	0.316

Таблица 6. Расчет оптимального потока сырья $G_{\text{ОПТ}}$ [1/ч] для мембраны состава Pd–6% Ru при различных T и m

T , К	673	773	823	873	923	973	1023	1073
$m = 2$	800	1650	2140	2660	3060	3460	3980	6620
$m = 3$	970	1990	2550	3070	3580	4090	4530	4880
$m = 5$	1310	2670	3430	4000	4530	5070	5370	5840
$m = 10$	2220	4210	4930	5600	6210	6820	7430	8000

Таблица 7. Предъэкспоненты Q и энергии активации E для различных мембран

Состав мембраны	$Q \times 10^8$, моль/(м с Па)	E , кДж/моль	$Q \exp(-E/RT)/Q_{Ru} \exp(-E_{Ru}/RT)$
Pd	0.88	10	0.3–0.2
Pd–23% Ag	1.5	10	0.5–0.4
Pd–6% Ru	6.1	13.9	1
Pd–10% Ru	13.4	15.4	1.7–1.9
Pd–6% In	9.5	11	2.8–2
Pd–6% In–0.5% Ru	23.1	16.7	2–2.8

**Рис. 7.** Поток на выходе верхней камеры при оптимальных режимах для различных T и m . Кривые 1 – $m = 2$, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – $m = 10$.

$m \cong 2$ и увеличивается с температурой. При $T = 673$ К это минимальное значение $\sim 10^2$, а при $T = 1073$ К – порядка 10^3 . Следовательно, предположения о коротком начальном и основном участках имеют место для всех исследованных мембран, при этом на выходе начального участка равновесные потоки n_i^* остаются без изменения, так как они зависят только от температуры и отношения m (см. табл. 2).

Оптимальные значения подачи сырья и потока на выходе верхней камеры для представленных в табл. 7 мембран равны:

$$\begin{aligned} (G/10^3)_{\text{опт}} &= \\ &= 4.5 \left[\frac{SQ \exp(-E/RT)}{\delta} \times 10^6 \sqrt{10} \sqrt{p_{AT}} \right] \times \\ &\quad \times (1+m) \left(\frac{1}{\beta} \right)_{\text{опт}}, 1/4, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{S,\text{опт}} &= \left[SQ \exp(-E/RT) \times 10^2 \sqrt{10} \sqrt{p_{AT}} \right] \times \\ &\quad \times \int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx, \text{ моль/с.} \end{aligned}$$

Учитывая, что $\beta_{\text{опт}}$ и $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx \right)_{\text{опт}}$ зависят только от T и m , то оптимальные значения потоков сырья на входе и потоков водорода на выходе верхней камеры для мембран состава Pd–10% Ru, Pd–6% Ru–0.5% In и Pd–6% In в два и более раз превышают соответствующие значения для мембраны Pd–6% Ru и на порядок больше, чем для мембраны из чистого Pd (табл. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование парового риформинга метана в ММ с использованием фольговых палладиевых мембран различного состава (Pd, Pd–23% Ag, Pd–6% Ru, Pd–6% Ru–0.5% In, Pd–6% In). Доказано, что в нижней камере ММ, заполненной никелевым катализатором, существуют два несоизмеримых участка – начальный, размеры которого намного меньше радиуса камер, и основной. На начальном участке мембраны не оказывают влияние на протекающие химические процессы, причем на выходе этого участка реакции приходят к равновесию, а поток водорода максимален.

Влияние мембраны становится заметной на основном участке, где из-за слабого оттока водорода через мембрану химические равновесия практически не нарушаются.

Доказано, что при паровом риформинге метана отношение входных потоков H_2O и CH_4 не должно быть менее двух. В противном случае водяной пар полностью расходуется внутри камеры, в дальнейшем реакция метана с водой не протекает и невозможно достичь 100% конверсии CH_4 на выходе.

Расчеты были проведены в интервале температур $\sim 700\text{--}1000$ К при отношениях потока воды и метана на входе 2–10.

Найдены оптимальные значения потока сырья на входе, при которых выход водорода и конверсия метана достигают 100%. Показано, что при оптимальных режимах и при фиксированной температуре максимальный поток H_2 на выходе верхней камеры достигается при минимально допустимых отношениях входных потоков пара и метана равных двум.

При оптимальных режимах на выходе нижней камеры смесь практически состоит из водяных паров и CO_2 . После охлаждения (удаления H_2O) мы получаем чистый углекислый газ. В верхней камере присутствует только водород.

Поток водорода на выходе верхней камеры при фиксированной температуре можно увеличить за счет увеличения площади фольги, утоньшения ее, а также применяя мембраны с более высокой проницаемостью для водорода.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (номер госрегистрации АААА-А19-119022690098-3).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

b_1, b_2	скорости реакций 1. и 2., моль/кг _{КАТ} с
c_i	концентрации компонентов газа, моль/м ³
D	коэффициент диффузии в зернистом слое, м ² /с
$d_{\text{КАТ}}$	диаметр частиц катализатора, м
E	энергия активации в уравнении Сивертса, Дж/моль
G	объемная скорость подачи сырья, л/ч
h	высота камер, м
$I_{\text{H}_2, \text{П}}$	локальный поток H_2 через мембрану, моль/м ² с
$I_{\text{П}}$	суммарный поток H_2 через мембрану, моль/с
K_1	константа равновесия реакции (1), ат ²
K_2	константа равновесия реакции (2)
\tilde{k}_1	кинетическая константа скорости реакции (1), моль ат ^{1/2} /кг _{КАТ} с
\tilde{k}_2	кинетическая константа скорости реакции (2), моль/ат кг _{КАТ} с
k_i	константа равновесия Лэнгмюра для CO , CH_4 , H_2 , ат ⁻¹

$k_{\text{H}_2\text{O}}$	константа равновесия Лэнгмюра для пара H_2O
m	отношение входных интегральных потоков пара и CH_4
N_i'	локальный мольный поток компонентов газа, моль/с м ²
N_i	интегральный мольный поток компонентов, моль/с
n_i	безразмерный локальный поток компонента i
n_{Σ}	безразмерный поток газовой смеси
n_i^*	равновесные потоки компонентов газа на выходе начального участка
$N_{\text{ВХ}}, N_{\text{ВЫХ}}$	интегральные потоки CH_4 на входе и выходе нижней камеры, моль/с
$p_{\text{АТ}}$	давление в нижней камере, ат
p_i	парциальные давления компонентов смеси, ат
Q	предэкспоненциальный множитель в законе Сивертса, моль/м ^{1/2} кг ^{1/2}
r', z'	цилиндрические координаты, м
$r'_{\text{max}}, r'_{\text{min}}$	радиусы мембраны и выходного отверстия, м
R	универсальная газовая постоянная, Дж/моль град
r	безразмерная координата, отсчитываемая от центра фольги
S	площадь фольги, м ²
T	температура, К
v', u'	компоненты скорости смеси, м/с
$V_{\text{КАТ}}$	объем засыпки катализатора, см ³
$w_{\text{КАТ}}$	масса засыпки катализатора, кг
x, y	безразмерные координаты, отсчитываемые от периферии фольги
X_i	мольная доля i -го компонента смеси
z	безразмерная координата на начальном участке
α	конверсия метана
α_1, α_2	безразмерные кинетические константы реакций (1) и (2)
β	безразмерный параметр, учитывающий поток H_2 через мембрану
ε	порозность
$\rho_{\text{КАТ}}$	плотность катализатора, кг/м ³
φ	отвод водорода
ϕ_i	источник (сток) компонента i , моль/кг _{КАТ} с

- Δ отклонение безразмерного потока H_2O от его значения на входе
- δ толщина мембраны, м

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramachandran R., Menon R.K.* An overview of industrial uses of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. V. 23. P. 593.
2. *Kirillov V.A., Meshcheryakov V.D., Brizitskii O.F., Terent'ev V.Ya.* Analysis of a power system based on low-temperature fuel cells and a fuel processor with a membrane hydrogen separator // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. № 3. P. 227.
3. *Saeidi S., Fazlollahi F., Najari S., Iranshahi D., Klemes I.I., Baxter L.L.* Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review // *J. Ind. and Bugin. Chem.* 2017. V. 49. P. 1
4. *Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A., Tohiolian T., Mohebi S.* Palladium membranes applications in reaction system for hydrogen separation and purification: A review // *Chem. Eng. Proc.: Process Intensification*. 2017. V. 121. P. 24.
5. *Кириллов В.А., Амосов Ю.И., Шигаров А.Б., Кузин Н.А., Киреевков В.В., Пармон В.Н., Аристович Ю.В., Грицай М.А., Светов А.А.* Экспериментальное и теоретическое исследование переработок попутного нефтяного газа в нормализованный газ посредством мягкого паравого риформинга // *Теорет. основы хим. технол.* 2017. Т. 51. № 1. С. 15. (*Kirillov V.A., Amosov Y.I., Shigarov A.B., Kireenkov V.V., Parmon V.N., Kuzin N.A., Aristovich Y.V., Gritsay M.A., Svetov A.A.* Experimental and theoretical study of associated petroleum gas processing into normalized gas by soft steam reforming // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. V. 51. № 1. P. 12.)
6. *Gryaznov V.M.* Hydrogen permeable palladium membrane catalyst. An aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals // *Platinum Met. Rev.* 1986. V. 36. P. 68.
7. *Itoh N.* Inorganic membranes for reaction and separation // *AIChE J.* 1987. V. 33. P. 1576.
8. *Mazali I.O., Filho A.G., Viana B.C., Filho I.M., Alves O.L.* Sizecontrollable synthesis of nanorized-TiO anatase using porous Vycor glass as template // *J. Nanopart. Res.* 2006. V. 8. P. 141.
9. *Pizzi D., Worth R., Baschetti M.G., Sarfi G.C., Noda K.* Hydrogen permeability of 2.5 μm palladium-silver membranes deposited on ceramic supports // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 325. N 1. P. 446.
10. *Tong I., Shirai R., Kashima Y., Matsumura Y.* Preparation of a pinhole-free Pd-Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 260. № 1. P. 84.
11. *Brenner I.R., Bhagat G., Vasa P.* Hydrogen purification with palladium and palladium alloys on porous stainless steel membranes // *Int. J. Oil, Gas and Coal Techn.* 2008. V. 1. № 1–2. P. 109.
12. *Tong I., Matsumura Y., Suda H., Hazaya K.* Thin and dense Pd/CeO₂/MPSS composite membrane for hydrogen separation and steam reforming of methane // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 46. P. 1.
13. *Shirasaki Y., Tsuneki T., Seki T., Yasuda I., Sato T., Itoh N.* Improvement in hydrogen permeability of palladium membrane by alloying with transition metals // *J. Chem. Eng.* 2018. V. 51. P. 123.
14. *Holleck G.L.* Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 503.
15. *Fort D., Farr I., Hurris I.A.* A comparison of palladium-silver and palladium-yttrium alloys as hydrogen separation membranes // *J. Less-Common Met.* 1975. V. 39. P. 293.
16. *Sakamoto Y., Chen F., Furukawa H., Noguchi M.* Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y(Cd)-Ag ternary alloys // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 185. P. 191.
17. *Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Бабак В.Н., Савченко В.И.* Разделительные свойства фольги из сплавов Pd-(6%) In-(0.5%) Ru, Pd-(6%) Ru, Pd-(10%) Ru и влияние CO₂, CO, CH₄ и водяного пара на скорость потока H₂ через исследуемые мембраны // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2016. № 8. С. 1997. (*Didenko L.P., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Babak V.N., Savchenko V.I.* Separation performance of foils from Pd-In (6%)–Ru (0.5%), Pd–Ru (6%), and Pd–Ru (10%) alloys and influence of CO₂, CH₄, and water vapor on the H₂ flow rate through the test membranes // *Russian Chemical Bulletin*. 2016. V. 65. № 8. P. 1997–2003.)
18. *Decaux C., Nyameni R., Solas D., Grigoriev S., Hiller P.* Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 4883.
19. *Howard H., Killmeyer R., Rothenberger K., Cugini A.* Hydrogen permeance of palladium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressure // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 841. P. 207.
20. *Acha E., Regnes I., Barrio V.I., Cambra I.F., Guezmez M.R., Arias P.I., et al.* PdCu membrane integration and lifetime in the production of hydrogen from methane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 7659.
21. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* Permeation hysteresis in Pd-Cu membranes // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 12692.
22. *Haws H.W., Paglieri S.N., Marris C.C., Harall A., Way I.D.* Application of Pd–Ru composite membrane to hydrogen production in a high temperature membrane reactor // *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 147. P. 388.
23. *Kamakati P., Morreale B.D., Ciocco M.V. et al.* Prediction of hydrogen flux through sulfur-tolerant binary alloy membranes // *Science*. 2005. V. 507. P. 569.
24. *Coroneo H., Houtante G., Catalane I., Paglianti A.* Modelling the effect of operating conditions on hydrodynamics and mass transfer in Pd–Ag membrane module for H₂ purification // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 343. P. 34.
25. *Tiemersma T.P., Patie C.S., Annalong M.S., Kuipers I.A.M.* Modelling of packed bed reactors for production of ultrapure hydrogen // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. P. 1602.

26. *Falco M., Paola L.D., Harrelli L.* Heat transfer and hydrogen permeability in modelling industrial membrane reactors for methane steam reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. P. 2902.
27. *Gallici F., Comite A., Capannelli G., Basill A.* Steam reforming of methane in a membrane reactor: An industrial case study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 2994.
28. *Caravella A., Mario F.P., Renzo A.* Optimization of membrane area and catalyst distribution in a permeative – stall membrane reactor for methane steam reforming // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 321. P. 209.
29. *Wilde I., Fromet G.F.* Computation fluid dynamics in chemical reactor analysis and design: Application to the zone flow reactor for methane steam reforming // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 48.
30. *Kim Ch.-H., Han I.-H., Lim H.-K., Kim D.-H., Ryi S.-K.* Methane steam reforming in membrane reactor using high-permeable and low-selective Pd–Ru membrane // *Korean J. Chem. Eng.* 2017. V. 34. P. 1260.
31. *Schädel B.T., Duisberg M., Deutschmann O.* Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catalysis Today*. 2009. V. 142. P. 42.
32. *Rakib M.A., Grade I.R.* Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 6276.
33. *Didenko L.P., Sementsova L.A., Babak V.N., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V., Kvurt Yu.P.* Steam reforming of a n-butane in membrane reactor with industrial nickel catalyst and foil made of Pd–Ru alloy // *Membrane and Membrane Technol.* 2020. V. 10. № 2. P. 99. (*Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Бабак В.Н., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В., Квурт Ю.П.* Паровая конверсия н-бутана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru сплава // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. Т. 10. № 2. С. 85.)
34. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В.* Паровая конверсия пропана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 1. С. 103. (*Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Steam conversion of propane in a membrane reactor with industrial nickel catalyst // *Petroleum chemistry*. 2021. V. 61. № 1. P. 92)
35. *Asci A.K., Trimm D.L., Arsoylu A.E., Önsan Z.I.* Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt–Ni catalysts // *App. Catal. A Gen.* 2004. V. 258. P. 255.
36. *Didenko L.P., Voronetsky M.S., Sementsova L.A., Barelco V.V., Bikov L.A. et al.* Technical characteristics of the hydrogen-filtering module on a base of the palladium foil // *Int. Scientific J. Altern. Energy Ecol.* 2010. № 10. P. 154.
37. *Boeltken T., Wunsch A., Gietzelt T., Pfeifer P., Dittmeyer R.* Ultra-compact microstructured methane steam reforming with integrated palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 30. P. 18058.
38. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П., Семенцова Л.А.* Извлечение водорода из бинарных газовых смесей с помощью мембранного модуля на основе палладиевой фольги с учетом дезактивации мембраны // *Теорет. основы хим. технол.* 2018. Т. 52. № 3. С. 318. (*Babak V.N., Didenko L.P., Kvurt Y.P., Sementsova L.A.* The recovery of hydrogen from binary gas mixtures using a membrane module based on a palladium foil taking into account the deactivation of the membrane // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 3. P. 371–385.)
39. *Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Иконников И.С.* Моделирование процесса производства водорода из метана // *Теорет. основы хим. технол.* 2013. Т. 47. № 6. С. 634. (*Dubinina A.M., Tuponogov V.G., Ikonnikov I.S.* Modeling the process of producing hydrogen from methane // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. № 6. P. 697–701.)
40. *Gratl S.R., Thoen P.M., Way I.D.* Unsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 316. P. 112.
41. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Chistov E.M.* Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V. 55. № 1. P. 3.
42. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П.* Исследование паровой конверсии метана в каталитическом реакторе с мембраной из палладиевой фольги // *Материалы международной конференции “Математические методы в технике и технологиях” (ММТТ-33)*. Казань. 2020. Т. 4. С. 65.
43. *Xu I., Fromet G.F.* Methane steam reforming. Methanation and water-gas shift, intrinsic kinetics // *AIChE J.* 1989. V. 35. № 1. P. 88.
44. *Lin Y.M., Liu Sh.I., Chuang Ch.H., Chu Y.T.* Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on conversion of methane steam reforming: Experimental and modelling // *Catalysis Today*. 2003. V. 82. № 1. P. 127.
45. *Falko M., Marrelli P.L.* Heat transfer and hydrogen permeability in modelling industrial membrane reactors for methane steam reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. P. 2094.
46. *Sieverts A., Krumbhaar W.* Über die Löslichkeit von Gasen in metallen und liqie Rungen // *Ber. Deut. Chem. Ges.* 1910. V. 43. S. 893.
47. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
48. *Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалов Э.З.* Численные методы анализа. М.: ГИФМЛ, 1963.

УДК 546.05

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА, ТИТАНА, МОЛИБДЕНА ПРИ ИХ ДИСПЕРГИРОВАНИИ В ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. Р. К. Байрамов^а*, М. Ю. Григорьев^б, Г. П. Панасюк^с,
И. В. Козерожец^с, И. В. Татарина^б

^аООО “Олимпия”, Транспортная улица, 26, г. Новомосковск, Тульская область, 301650 Россия

^бАО “АК “Туламашзавод”, ул. Мосина, 2, г. Тула, Тульская область, 300041 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: rbairamovintech@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.10.2021 г.

После доработки 28.11.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Продолжены исследования процесса диспергирования металлов в импульсных разрядах в растворах азотной и серной кислоты. Выявлено, что основным продуктом, образующимся при диспергировании вольфрама, титана, молибдена являются порошки металлов. Обнаружено существенное влияние на производительность процесса частоты импульсов тока, подаваемого на электроды. Термодинамическими расчетами показано, что получающийся в процессе атомарный кислород окисляет диспергированные частицы металла с образованием на их поверхности пленки, содержащей устойчивые формы оксидов металлов. Полученные результаты подтверждают высказанные ранее предположения: образование атомарного кислорода при терморазложении рабочего раствора в зоне искрового разряда, его участие в окислении диспергированных частиц металла с образованием на поверхности защитной оксидной пленки, которая предохраняет металл от взаимодействия с окружающей средой.

Ключевые слова: диспергирование, импульсный разряд, атомарный кислород, вольфрам, титан, молибден

DOI: 10.31857/S0040357122030046

ВВЕДЕНИЕ

В промышленности порошки вольфрама, титана, молибдена получают восстановлением прекурсоров, что представляет собою многостадийный, сложный технологический процесс [1]. При получении порошков вольфрама и молибдена в качестве исходного сырья применяют триоксиды этих металлов, которые восстанавливают с помощью водорода. В литературе упоминается об использовании в процессе восстановления также оксида углерода (II). В качестве исходного сырья при получении порошка титана используют оксид титана, который восстанавливают с помощью кальция. Для полного восстановления диоксида титана восстановитель берут в количестве в 1.2–2.0 раза больше, чем требуется по реакции $TiO_2 + 2Ca = Ti + 2CaO$ [1].

В работе [2] при получении порошка вольфрама в качестве исходного сырья используют паравольфрамат аммония, который сначала восстанавливают с помощью газообразного аммиака с

последующей обработкой промежуточного продукта водородом. При этом получают кристаллиты вольфрама с размерами до ~30 нм. Паравольфрамат применяют также в процессе восстановления с образованием оксида вольфрама [3], который обрабатывают в кислом растворе и далее восстанавливают его сухим водородом до получения вольфрамового порошка. Полученный порошок с хорошими физико-механическими свойствами используют при изготовлении вольфрамовой проволоки. Интересный способ получения порошка вольфрама был предложен в [4], по которому осуществляют плазменное восстановление триоксида вольфрама (WO_3). Были оценены три конфигурации плазмы: полый катод с порошком, погруженным в плазму, полый катод без прямого контакта между плазмой и порошком и реактор с псевдооживленным слоем. Опыты проводились в сухом водороде при давлении 700 Па, при температуре 800–1000°C с использованием плазмы, генерируемой постоянным током. Быстрое восстановление WO_3 наблюдалось при погру-

жении порошка в плазму. В отсутствие прямого контакта между порошком и плазмой требовалось длительное время восстановления. Опыты с плазмой в псевдооживленном слое с коротким временем обработки приводили к тому, что частицы показывали различные уровни восстановления. В [5, 6] при получении порошка вольфрама в качестве исходного сырья используют шеелитовый концентрат. Из шеелитового концентрата [5] после его кислотного выщелачивания с добавлением хелатов осаждают соли вольфрама, затем оксид вольфрама восстанавливают водородом до порошка металла. В работе [6] изучены условия получения порошка вольфрама разложением шеелитового концентрата в среде солевых расплавов и восстановлением образующегося вольфрамата натрия алюминием. Установлено, что выход порошка вольфрама составляет 95%, при чистоте вольфрама – 97%.

Порошок молибдена получают восстановлением парамолибдата аммония в две стадии. На первой стадии его восстанавливают газообразным аммиаком с получением промежуточного соединения, которое на второй стадии восстанавливают водородом. При этом в порошке молибдена примеси не превышают 0.05% [7]. Авторами работы [8] разработан процесс получения микрокристаллических порошков молибдена $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ и рения $[\text{NH}_4\text{ReO}_4]$ высокой чистоты путем прямого одностадийного восстановления соединений молибдена и рения в водородно-азотных средах. Выявлено влияние технологических параметров на качество целевых продуктов. Определен оптимальный режим процесса восстановления, обеспечивающий производство микрокристаллических порошков молибдена и рения. При получении порошков металлов в [9, 10] используют металлотермический метод. В [9] исследованы условия восстановления оксида молибдена до металлического порошка с использованием алюминия и магния в расплаве хлорида натрия. Установлено, что для достижения выхода порошка молибдена 95–97% необходимо превышение восстановителя ~ на 30% по отношению к расчетному. В работе [10] реактор с загруженным NaCl нагревают с образованием хлоридного расплава и растворяют в нем вольфрамат натрия. Далее в реактор добавляют порошок магния, который взаимодействует с оксидным соединением вольфрама и восстанавливает его до металла в расплаве хлорида натрия. Затем расплав сливают, отстоявшийся порошок вольфрама отмывают от солей до нейтрального состояния и сушат. В [11, 12] при получении порошков металлов используют электролитический метод. При получении порошков молибдена и рения в завершающей стадии технологического процесса применяют электролитический метод разложения фторидов этих металлов в фторидных солях щелочных металлов. Порошки титана в [12]

получают электролизом тетрафторида титана во фторидном расплаве. По мнению авторов работ [11, 12] применение данных способов в промышленности позволит исключить загрязнение окружающей среды.

В работе [13] подготовлен обзор по традиционным и перспективным методам получения порошков титана. Традиционные методы производства титана имеют высокие производственные затраты. Целью обзора является анализ современных методов производства порошка титана и изучение новых методов непрерывного прямого синтеза, который в настоящее время разрабатывается и расширяется.

По мере накопления экспериментальных данных, полученных при исследовании диспергирования алюминия, выявлены основные закономерности этого процесса [14]. В зоне искрового разряда, как известно, развивается высокая температура, при которой, происходит не только диспергирование металла, но и термическое разложение рабочего раствора с образованием, в том числе атомарного кислорода (АК). Авторами работы [14] показано, что на состав продуктов диспергирования существенное влияние оказывает природа и концентрация рабочего раствора, электропараметры используемого в процессе импульсов тока. При образовании в процессе АК в небольших количествах, АК взаимодействует с диспергированными частицами металла с получением промежуточного продукта, который в объеме реагирует с водой с образованием двух модификаций гидроксида алюминия: байерита [15–17] и бемита [17–19]. В случае получения АК в значительных количествах, АК окисляет металлические частицы с образованием на поверхности защитной оксидной пленки, которая предохраняет металл от взаимодействия с окружающей средой. В этих условиях в процессе получают порошок металла, не обладающий пирофорными свойствами [20].

В настоящей работе исследован процесс диспергирования вольфрама, титана, молибдена в импульсных разрядах в водных растворах азотной и серной кислоты с получением порошков металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили на установке и по методике, описанной ранее в [14]. Диспергирование металла с использованием генератора импульсов тока (мощностью 1 кВт) позволяет получать в течение одного часа порошки металлов от нескольких десятков до сотен граммов. Необходимо отметить, что производительность диспергирования металлов существенно зависит от поверхности электродов, участвующих в процессе диспергирования. В опытах применяли электроды с поверхностью равной 12 см². После диспергирования металла, полу-

ченная в процессе пульпа (смесь рабочего раствора и диспергированного металла) подвергалась фильтрации. Фильтрат возвращался в емкость исходного рабочего раствора, а отфильтрованный осадок высушивался на воздухе. Далее с помощью дифрактометра (ДРОН – 3) определялся фазовый состав полученного осадка. Форма и размеры диспергированных частиц металла определялись с помощью электронного микроскопа (ЭВМ – 100ЛМ). Предварительно порошки исследуемых металлов суспендировали в изопропиловом спирте, затем суспензию диспергировали на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1 и далее наносили на органическую пленку-подложку. Фотографирование образцов проводили при разных увеличениях. По полученным снимкам определяли форму и размеры исследуемых кристаллитов. Чтобы не внести примеси в полученный продукт в процессе диспергирования применяли электроды из искомого металла. Как отмечалось, в зоне искрового разряда развивается высокая температура, достигающая $\sim 10000^\circ\text{C}$. В объеме реактора, за счет регулирования скорости подачи рабочего раствора, температура не превышала 40°C . Вследствие большой разницы температур в зоне искрового разряда и в объеме реактора, происходило сверхбыстрое охлаждение диспергированного металла, приводящего к образованию частиц ультрадисперсной структуры.

Большой интерес, проявляемый исследователями к данному способу получения металлических порошков, способствовал разработке и созданию новых конструкций реакторов и генераторов импульса тока. Конструкции реакторов, описанные в [21, 22], позволят резко повысить производительность процесса диспергирования металлов. Авторами [23] разработан и создан генератор импульсов тока мощностью 20 кВт, который прошел испытания. Продолжаются работы по разработке генераторов еще большей мощности (50–80 кВт). Применение в производстве разработанных реакторов в сочетании с генераторами большей мощности приведут к получению сотни–тысячи килограмм порошка в течение одного часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что частицы диспергированных металлов имеют шарообразную форму, размеры которых, в зависимости от природы металлов колеблются в пределах 20–100 нм. Со временем кристаллиты металлов коагулируют во вторичные агрегаты (зерна порошков металла) и достигают размеров 0.3–5.0 мкм. Вторичные агрегаты содержат в небольших количествах некоагулированные кристаллиты металла (15–20%). В связи с чем их часто называют наноструктурированные порошки металлов.

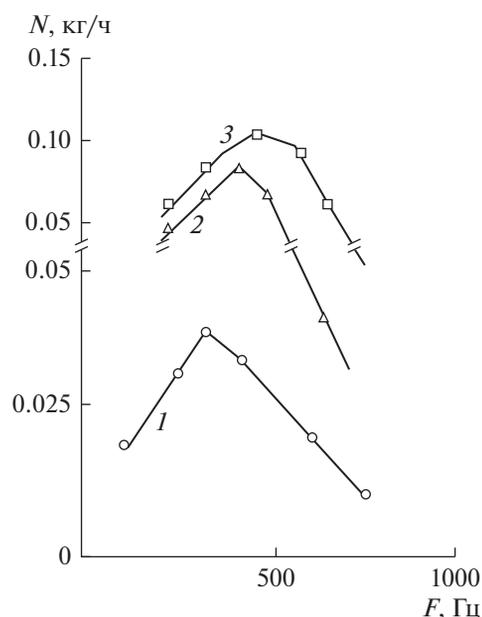


Рис. 1. Зависимость производительности процесса (N) вольфрама (1), молибдена (2), титана (3) при диспергировании их в растворе кислоты от частоты импульса тока, подаваемого на электроды. Рабочий раствор: 1 – 0.12 М H_2SO_4 , 2, 3 – 0.09 М HNO_3 .

Отфильтрованный из пульпы осадок сушат на воздухе, как при комнатной температуре, так и при температуре (до $+80^\circ\text{C}$). Состав полученного металлического порошка практически не зависит от температуры просушивания. Это может свидетельствовать о том, что диспергированные металлические частицы уже в зоне искрового разряда окисляются АК с образованием на поверхности оксидной пленки, предохраняющей взаимодействие кристаллитов металла с окружающей средой.

Применением при диспергировании алюминия импульсов тока с частотой (F) равной 1000 Гц достигалось протекание процесса с оптимальной производительностью [14]. В противоположность этому при подаче на электроды импульсов тока $F = 1000$ Гц производительность диспергирования исследуемых металлов (молибдена, титана, вольфрама) оказывалась небольшой, а иногда процесс вовсе прекращался. В естественных условиях исследуемые металлы образуют на поверхности оксидные пленки с низким контактным сопротивлением. Вследствие этого возникает необходимость определения оптимальных параметров импульсов тока, подаваемых на электроды в процессе диспергирования. Данные по влиянию подаваемого на электроды частоты импульсов тока на производительность процесса диспергирования металлов приведены на рис. 1.

Из рис. 1. видно, что с повышением частоты импульсов тока производительность диспергирования металлов сначала растет, достигает макси-

Таблица 1. Изменение стандартной энергии Гиббса для реакций взаимодействия диспергированных металлических частиц с кислородом

№ п/п	Реакция	Изменение стандартной энергии Гиббса (ΔG), кДж/моль
1	$W_{(кр.)} + 2O_{(г.)} = WO_{2(кр.)}$	-972.4
2	$W_{(кр.)} + 3O_{(г.)} = WO_{3(кр.)}$	-1456.3
3	$W_{(кр.)} + 1.5O_{2(г.)} = WO_{3(кр.)}$	-764.0
4	$Ti + O_{(г.)} = TiO_{(кр.)}$	-716.8
5	$Ti + 2O_{(г.)} = TiO_{2(кр.)}$	-1362.3
6	$Ti + O_{2(г.)} = TiO_{2(кр.)}$	-885.3
7	$Mo + 2O_{(г.)} = MoO_{2(кр.)}$	-997.9
8	$Mo + 3O_{(г.)} = MoO_{3(кр.)}$	-1371.5
9	$Mo + 1.5O_{(г.)} = MoO_{3(кр.)}$	-676.3

мального значения, а затем падает. Такой ход зависимости N–F кривых при диспергировании металлов, по-видимому, связан, как с разным распределением поступающей энергии на поверхности и в объеме металла, так и с утечкой тока по не эродирующим контактам. Наблюдаемое некоторое смешение производительности процесса диспергирования, может быть вызвано, как с природой самих металлов, так и с образующейся на их поверхности оксидной пленкой. При этом в процессе диспергирования получают порошки металлов. В отличие от существующей в литературе точки зрения о трудности диспергирования металлов, образующих на поверхности оксидные пленки с низким контактным сопротивлением при использовании в процессе электродов из рассматриваемых металлов, полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что при условии подачи на электроды импульса тока оптимальной частоты эти металлы также подвергаются диспергированию.

В [14] было высказано предположение, что получение порошков металлов при их диспергировании в слабых растворах кислот происходит вследствие образования в процессе большего количества атомарного кислорода (АК). Ранее расчетами было показано, что энергия образования атомарного кислорода (ΔE) при терморазложении ионов гидроксония имеет гораздо меньшее значение ($\Delta E_{H_3O^+} = 210$ кДж/моль) по сравнению с ΔF_{H_2O} равной 910 кДж/моль. Другими словами, терморазложение ионов гидроксония будет идти легче с получением большего количества АК, окисляющего диспергированные металлические частицы с образованием на поверхности защитной оксидной пленки, с получением порошков металлов.

Для выяснения степени окисления диспергированных металлических частиц были определе-

ны термодинамические возможности протекания этих реакций с образованием оксидов. Как отмечалось в [14] окисление частиц алюминия происходит атомарным кислородом. При расчетах были применены данные, взятые из [24, 25]. По аналогии, описанной в [26] методике расчеты проводили с использованием в реакциях атомарного кислорода. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что, более вероятным является протекание реакций 2, 5, 8 для которых при стандартных условиях изменение стандартной энергии Гиббса значительно меньше, чем для реакций 1, 4, 7. Из таблицы также следует, что во всех случаях окисление диспергированных металлических частиц происходит с образованием устойчивых форм оксидов металлов.

Для выяснения в какой форме кислород участвует в окислении диспергированных металлических частиц с образованием на их поверхности оксидной пленки показано, что термодинамическая вероятность протекания реакций окисления частиц металла имеет следующие значения, которые представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, изменение энергии Гиббса имеет отрицательную величину для всех реакций, в которых в процессе окисления участвуют, как атомарный, так и молекулярный кислород. Однако наиболее вероятно протекание реакций 2, 5, 8 для которых ΔG имеет гораздо меньшее значение, чем для реакций 1, 4, 7. Образующиеся в процессе диспергированные частицы металла реагируют только с атомарным кислородом (АК) и подтверждают ранее высказанные предположения участия в окислении диспергированных металлических частиц атомарного кислорода [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментальные и расчетные данные показывают, что при диспергировании вольфрама, титана, молибдена в импульсных разрядах в водных растворах кислот в процессе образуются в основном порошки этих металлов. Полученные результаты подтверждают ранее высказанные предположения об образовании на поверхности металлических частиц защитной оксидной пленки, предохраняющей частицы от взаимодействия с окружающей средой и приводящей в конечном итоге к получению порошков металлов, не обладающих пирофорными свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. Т. 1. Производство металлических порошков. М.: МИСИС, 2001. 368 с.
2. Патент RU 2448809. Воробьева М.В., Едренникова Е.Е., Иванов В.В. и др. Способ получения порошка вольфрама. Опубликовано 27.04.2012.
3. Патент RU 2362654. Калмыкова Л.П., Довженко Н.Н., Ковтун О.П. и др. Способ получения вольфрамового порошка. Опубликовано 27.07.2009.
4. Silva da G.G., Alves C., Hajek V. et al. Production of tungsten powder by plasma reduction of WO₃: Structure and morphology. // INT J POWDER METALL. 2005. V. 41. № 4. P. 43–50.
5. Gurmen S., Orhan C., Timur S. Tungsten powder production from scheelite concentrates // Met. 2003. V.57. № 12. P.789–793.
6. Гостищев В.В. Физико-химические аспекты получения порошка вольфрама металлотермией шеелитового концентрата в ионных расплавах // Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. № 3. С. 22–24.
7. Патент RU 2367543 Воробьева М.В., Едренникова Е.В., Иванов В.В. и др. Способ получения нанодисперсных порошков молибдена. Опубликовано 20.09.2009.
8. Rakova N.N., Edrennikova E.E., Vorob'eva M.V. et al. Production of high purity microcrystalline molybdenum and rhenium powders by reduction in hydrogen – nitrogen media. // RUSS J NON-FERR MET+. 2011. V. 52. № 6. P. 532–537. <https://doi.org/10.3103/S1067821211060113>
9. Gostishev V.V., Khosen R.I., Khimukhin S.N. et al. Obtaining molybdenum powder metallothermy of its compounds in sodium chloride melt // RUSS J NON-FERR MET+. 2010. V.51. № 6. P. 490–493. <https://doi.org/10.3103/S1067821210060106>
10. Гостищев В.В., Бойко В.Ф. Получение порошков молибдена и вольфрама. // Химическая технология. 2006. № 8. С. 15–17.
11. Карелин В.А., Ковалев С.В. Синтез высокочистого порошка молибдена электролитическим методом из фторидных расплавов. // Изв. Томск. Политех. Унив. 2005. Т. 308. № 3. С. 97–100.
12. Сорокина Е.А., Карелин В.А. Применение фторидных расплавов для получения титана из фторидных расплавов. // Успехи современного естествознания. 2014. № 8. С. 82–87.
13. McCracken C.G., Motchenbacher C., Barbis D.P. Review of titanium powder production methods. // INT J POWDER METALL. 2010. V. 46. № 5. P. 19–26.
14. Bayratov R.K., Somova Yu.Yu. Mechanism of electric spark dispersion of aluminum in aqueous solutions. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 5. № 4. P. 368–372. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040020>
15. Байрамов Р.К., Ведерникова Н.Р., Ермаков А.И. Электроискровое диспергирование алюминия и его последующая гидратация // Журн. прикладной химии. 2001. Т. 74. № 7. С. 1703–1705.
16. Ishibashi W., Araki N., Kishimoto K. et al. Method of producing Pure Alumina by Spark Discharge process at the Characteristics Thetoret // Ceramics Jap. 1971. V. 6. P. 461–463.
17. Ishibashi W. The Reaction between Powder and Liquid Medium at Spark Discharge Point // J. Jap. Soc. Powd. and Powd. Met. 1977. V. 24. P. 113–117. <https://doi.org/10.2497/JJSPM.24.113>
18. Патент СССР 919278. Байрамов Р.К., Сабанин А.В., Горожанкин Э.В. и др. Способ получения псевдобемитной гидроокиси алюминия. Опубликовано 07.12.81.
19. Патент СССР 592753. Цой А.Д., Петренко Б.Я., Асанов У.А. и др. Способ получения гидроокиси алюминия. Опубликовано 15.02.78.
20. Патент СССР 1548950. Байрамов Р.К. Способ получения алюминиевого порошка. Опубликовано 08.11.89.
21. Патент RU 2255837. Магницкий Я.Ю., Козярук О.И., Журавель С.Н. Устройство для электроэрозионного диспергирования металлов. Опубликовано 07.10.2005.
22. Патент RU 2200589. Тарасов В.И., Козярук О.И., Фоминский Л.П. Устройство для электроэрозионного диспергирования металлов. Опубликовано 15.11.93.
23. Патент СССР 1197066. Миях А.Н., Шерба А.А., Муратов В.А. и др. Генератор импульсов для электроэрозионного диспергирования токопроводящих материалов. Опубликовано 12.07.85.
24. Справочник химика. Т. 1. М. 1982. ГНТИХЛ. 1071 с.
25. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. Л. Химия. 1983. 231 с.
26. Байрамов Р.К., Бугров А.В. Термодинамическая вероятность протекания возможных реакций в зоне искрового разряда // Цветные металлы. 2009. № 12. С. 87–90.

УДК 66.081.63;66.081.6-278

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2022 г. Д. Д. Фазуллин^а, *, Г. В. Маврин^а, Л. И. Фазуллина^а^аКазанский федеральный университет, Набережные Челны

*e-mail: denr3@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2021 г.

После доработки 21.11.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Для интенсификации процесса мембранного разделения нефтяных эмульсий мембранный элемент подвергали постоянному воздействию ультразвуковых колебаний частотой 35 кГц. При разделении нефтяной эмульсии установлено снижение производительности мембран от 22 до 40 раз, вследствие накопления частиц нефти в примембранном слое. В результате воздействия ультразвука на мембраны наблюдается увеличение удельной производительности до 30% для мембран микрофильтрации и до 45% для мембран ультрафильтрации. Воздействие ультразвука не позволяет агрегации частиц нефти и предотвращает образование гелевого слоя. После разделения нефтяной эмульсии полимерными мембранами концентрация нефтепродуктов снижается. Задерживающая способность микрофильтрационных мембран по нефтепродуктам составила от 79 до 88%, задерживающая способность ультрафильтрационных мембран составила от 91 до 99%. Под воздействием ультразвука между частицами нефти и дисперсионной среды возникают силы трения, что приводит к уменьшению размеров частиц, что увеличивает вероятность проскока частиц через поры мембраны. Снижение задерживающей способности для мембран микрофильтрации в среднем составила 3%, для мембран ультрафильтрации на 0.6%.

Ключевые слова: микрофильтрация, ультрафильтрация, мембрана, политетрафторэтилен, полисульфонамид, полиэфирсульфон, нефть, эмульсия

DOI: 10.31857/S0040357122030058

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение воды нефтью и нефтепродуктами наносит ущерб, превышающий другие виды воздействия на природу. Они образуют пленку на поверхности водных объектов, что уменьшает испарение воды на 60%. При этом изменяется запах, вкус, вязкость воды, уменьшается количество кислорода, появляются вредные органические вещества, вода приобретает токсические свойства. Наличие нефти и нефтепродуктов в водоемах может привести к отравлению водных организмов с летальным исходом, серьезным нарушениям их физиологической активности.

Нефть и ее компоненты в окружающей среде вызывают изменение физических, химических и биологических свойств и характеристик природной среды обитания, нарушают ход естественных биохимических процессов. При трансформации углеводородов нефти могут образоваться стойкие к микробиологическому расщеплению еще более токсичные соединения, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами.

Нефтесодержащие сточные воды представляют собой сложную гетерогенную полидисперсную систему, и состоят из загрязнений минерального и органического происхождения.

Большое количество нефтесодержащих стоков образуются на предприятиях, напрямую не связанных с нефтепереработкой. Учитывая большое количество этапов, проходящих от нефтедобычи до получения конечных продуктов, сточные воды нефтепереработки отличаются довольно большим разнообразием.

Пластовые воды – это нефтяная вода, которая находится в нефтяном пласте. Данная вода обычный спутник нефтяных месторождений. В месторождении она залегает в тех же пластах, что и нефть, а также в собственно водоносных горизонтах. После отстоя в резервуарах сырой нефти, эта вода сбрасывается из нижней части резервуара и содержит весьма существенные количества сырой нефти и взвешенных веществ. Состав воды, колеблется в широких пределах, после отстоя в резервуарах сырой нефти, содержание собственно нефти достигает от 50–100 мг/дм³ до 10–20 г/дм³ по нефтепродуктам, по взвесям различного характера от

10 до 500 мг/дм³ и более. Такая вода, как правило, не содержит специфических загрязнителей нефтепереработки. Учитывая такие объемы и состав, использовать ее в производственном цикле или сбрасывать подобную воду или без дополнительной очистки невозможно.

Образуются нефтесодержащие сточные воды в результате производственных процессов переработки нефти и на каждом из таких этапов образуются сточные воды со своим специфическим составом и подчас наличием специфических компонентов. К наиболее частым стокам нефтепереработки можно отнести: воду после обессоливания нефти, конденсаты перегонки, конденсаты каталитического крекинга и гидрокрекинга, пиролизные стоки.

Для очистки нефтесодержащих сточных вод применяются множество методов, это – механические методы: отстойники, нефтеловушки; физико-химические методы: коалесценция, флотация, коагуляция, электрокоагуляция, сорбция, мембранные методы; химические: деэмульгация, разложение неорганическими кислотами, реагентами, термическое разложение, дистилляция; биологические методы [1–4].

Наиболее эффективным и экологически чистым методом являются мембранные методы. В процессе мембранного разделения образуются фильтрат – водная фаза и концентрат – нефтепродукты. Преимущества мембранного метода по сравнению с классическими методами очистки заключается в высокой эффективности и селективности разделения, низком расходе энергоресурсов, отсутствие необходимости применения химических реагентов, отсутствие сложного оборудования и движущихся частей.

Для разделения и очистки нефтесодержащих сточных вод в зависимости от размера частиц дисперсной фазы используют процессы микрофльтрации и ультрафльтрации [5, 6]. Сами же мембранные элементы изготавливаются из пористой керамики, стекла, из сплавов металлов и полимерных материалов [7, 8]. Больше всего распространены полимерные мембранные элементы из ацетата целлюлозы, полиамидов, полиакриламида, полисульфона и политетрафторэтилена [9–11].

К основным недостаткам мембранного метода можно отнести снижение удельной производительности мембран из-за явления концентрационной поляризации на поверхностном слое мембраны, которое приводит к образованию гелевого слоя. Для восстановления производительности или снижения явления концентрационной поляризации проводят ряд мероприятий. Во первых это предварительная очистка сточных вод и предварительная обработка сточной воды для предотвращения блокирования мембран нерастворимыми или осадкообразующими компонентами, для

этого используются механические фильтры, адсорбционные колонны, коагулянты [12]. Во вторых замена тупикового способа фльтрации на тангенсальный, создание турбулентных потоков жидкости над поверхностью мембран, применение вращающихся мембранных элементов [13]. Так же имеются работы, в которых на мембрану воздействуют вибрацией, ультразвуком и т.д. [14, 15]. В третьих, регенерация мембран промывкой моющими растворами [16]. Обычно процедура мойки многоступенчата и занимает довольно продолжительное время. Поэтому целесообразно предотвращать образование гелевого слоя.

Целью работы является интенсификация процесса разделения нефтяных эмульсий путем исследования влияния ультразвука на параметры мембранного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание и исследование свойств мембран. Разделение нефтяных эмульсий мембранными методами провели с помощью мембран микрофльтрации марок МФФК-3Г и МФФК-1Г, мембран ультрафльтрации марок УПМ-100, ПЭС-100, ПЭС-300 производства ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир.

Микрофльтрационные фторопластовые композиционные гидрофильные мембраны МФФК-1Г и МФФК-3Г представляет собой пористый пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л на подложке из нетканых материалов с размером пор 0.15 и 0.45 мкм соответственно, общей пористостью 80–85%.

Ультрафльтрационная мембрана УПМ-100 представляет собой пористую полимерную пленку на основе ароматического полисульфонамида “Сульфон – 4Т” на подложке нетканый лавсан, размер отсекаемых частиц составляет 100 КДа.

Ультрафльтрационные мембраны марок ПЭС-100, ПЭС-300 из полиэфирсульфона (ПЭС) гидрофильны, имеют высокие скорости потока благодаря своей симметричной структуре, имеют низкую неспецифичную адсорбцию белка и химически устойчивы во всем диапазоне рН 1–14. Размер отсекаемых частиц составляет 100 и 300 КДа, соответственно.

Размер частиц дисперсной фазы эмульсии, определили методом динамического светорассеяния, а ζ -потенциал частиц дисперсной фазы суспензии методом PALS (светорассеяние с анализом фаз) в методе детектируется сдвиг фазы рассеянного света, с помощью анализатора марки “Nano Brook Omni”.

Методом сидячей капли с использованием аппарата “Kruss DSA 20E” проводили измерение краевого угла смачивания исследуемых образцов мембран каплей дистиллированной воды.

Общая пористость мембран измерялась путем пропитки образца дистиллированной водой и определением массы до и после пропитки. По полученным данным рассчитывалась общая пористость по формуле:

$$P = \frac{(m_k - m_0)}{V \rho_{ж}} \times 100\% = \frac{\frac{m_k - m_0}{\rho_{ж}}}{\frac{m_k - m_0}{\rho_{ж}} + \frac{m_0}{\rho_m}} \times 100\%,$$

где: $\rho_{ж}$ – плотность жидкости; ρ_m – плотность мембраны; m_0 – масса исходной мембраны; m_k – масса мембраны после пропитки дистиллированной водой.

Определение водопоглощения мембран проведена с помощью анализатора влажности марки ML-50, в котором реализован принцип термобариметрического анализа. При данном анализе происходит высушивание образца с помощью галогеновой лампы и определение содержания влаги (в %), вычисляемой на основе разности между влажным и сухим весом.

Свойства нефтяных эмульсий. Процесу ультрафильтрации подвергали модельные нефтяные 0.01, 0.1 и 1% эмульсии, которые получили диспергированием карбоновой нефти в дистиллированной воде с добавлением додецилсульфата натрия. Для приготовления эмульсии применялась нефть карбонового отложения, добытая НГДУ “Лениногорскнефть”, свойства которой приведены в табл. 1.

Сначала получили концентрат эмульсии: в 500 см³ дистиллированной воде растворили 15 г додецилсульфата натрия и добавили 50 г нефти. Потом концентрат эмульсии перемешивали с помощью автоматической мешалки, скорость вращения мешалки составила 3000 об/мин, время перемешивания 15 мин. Для получения 0.01, 0.1 и 1% нефтяной эмульсии концентрат разбавили дистиллированной водой.

В качестве основных показателей процесса ультрафильтрации нефтяной эмульсии рассматривалась удельная производительность и степень разделения модельной нефтяной эмульсии, которая вычислялась как отношение содержания нефтепродуктов в эмульсии до и после разделения, определяемых с помощью концентрата марки “КН-3”.

Мембранное разделение эмульсии. Процесс разделения нефтяной эмульсии проводили на лабораторной установке мембранного разделения. Для разделения нефтяной эмульсии динамической мембраной прилагалось рабочее давление 0.7 МПа, температура жидкости составляла 25°C. Исходная нефтяная эмульсия насосом подается на мембранный модуль. Под действием рабочего давления происходит разделение потока на две

Таблица 1. Физико-химические свойства нефти карбонового отложений

№	Наименование показателя	Значение
1	ρ , (при $T = 20^\circ\text{C}$), г/см ³	883
2	М воды, %	0.08
3	М механических примесей, %	0.009
4	М серы, %	3.47
5	М асфальтенов, %	4.85
6	М парафинов, %	2.60
7	М силикатных смол, %	20.4
8	μ (при $t = 20^\circ\text{C}$), мПа с	19.0

части: частично очищенный от нефти фильтрат, который собирается в приемную емкость, и концентрат, который постоянно возвращается в исходную емкость. В процессе работы происходит постепенное концентрирование примесей до максимально возможных значений. При разделении эмульсии под действием ультразвука герметичный мембранный модуль помещали в ультразвуковую ванну марки “Сапфир – 9.5 ТТЦ”, наполненную дистиллированной водой. Технические характеристики ультразвуковой ванны:

Рабочая частота, ν – 35 кГц;

Объем, V – 9.5 дм³;

Потребляемая мощность, N – 640 Вт;

Мощность генератора, N – 200 Вт;

Количество излучателей, n – 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования состава и свойств нефтяных эмульсий. Результаты исследования состава и свойств, модельных 0.01% нефтяных эмульсий представлены в табл. 2.

По результатам исследования состава эмульсий, установлено высокое содержание нефтепродуктов и выявлена щелочная реакция среды. Концентрации поллютантов в составе эмульсии сравнили с предельно допустимой концентрацией загрязняющих веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного значения, в связи с тем, что все водные объекты республики Татарстан рыбохозяйственного значения. Установлены превышения нормативов по показателям: нефтепродукты, БПК₅, ионы алюминия, железа, селена и цинка.

Далее исследовали распределение размеров частиц дисперсной фазы эмульсии и ξ -потенциал эмульсий. Результаты исследований представлены на рис. 1–2.

По данным представленным на рис. 1 выявлено, что нефтяные эмульсии из нефти девонского

Таблица 2. Состав и свойства 0.01% модельных нефтяных эмульсий

№ п/п	Показатель	Нефтяная эмульсия		С _{пдк} , мг/дм ³ *
		из нефти девонского отложения	из нефти карбонового отложения	
1	C _{Al} , мг/дм ³	0.072	0.004	0.04
2	C _{Ba} , мг/дм ³	0.030	<0.001	0.74
3	C _{Fe} , мг/дм ³	0.143	0,061	0.1
4	C _{Mn} , мг/дм ³	0.003	<0.001	0.01
5	C _{Se} , мг/дм ³	0.002	<0.001	0.002
6	C _{Sr} , мг/дм ³	0.015	<0.001	0.4
7	C _{Zn} , мг/дм ³	0.331	0.100	0.01
8	C _{Ag} , мг/дм ³	<0.001	0.044	–
9	C _{Ca} , мг/дм ³	5.62	1.92	180
10	C _{Mg} , мг/дм ³	0.763	0.405	40.0
11	C _{SO₄} , мг/дм ³	142	169	100
12	C _{Cl} , мг/дм ³	39.5	51.2	300
13	C _{HCO₃} , мг/дм ³	48.8	61.0	–
13	ХПК, мгО/дм ³	214	257	–
14	БПК ₅ , мгО/дм ³	86.0	108	2.1
15	C _{Нефтепродукты} , мг/дм ³	93,2	110	0.05
16	κ_j , мксм/см	373	438	–
17	C _{Минерализация} , мг/дм ³	209	177	–
18	pH, ед. pH	10.1	10.2	–

* Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, по приказу Минсельхоза России от 13 декабря 2016 года N 552.

отложения являются полидисперсной системой с двумя пиками. При снижении концентрации нефти в эмульсии установлено увеличение размеров частиц дисперсной фазы. Значение ξ -потенциала эмульсий составила -79.5 мВ

Размеры частиц дисперсной фазы 0.1% полидисперсной эмульсии из нефти карбонового отложения распределены в диапазонах 191–458 и 3600–7500 нм, а размеры частиц более разбавленной эмульсии распределены в диапазонах 99–183 и 6305–8574 нм, ξ -потенциал эмульсии составляет -69.3 мВ. Таким образом, для полного удаления частиц нефти из эмульсии требуется мембрана со средним размером пор менее 0.1 мкм.

Свойства мембран и параметры мембранного разделения эмульсий. Свойства мембран микрофильтрации и ультрафильтрации использованные для разделения нефтяных эмульсий представлены в табл. 3.

Представленные в таблице мембраны способны работать в агрессивных средах с высокой температурой разделяемой жидкости и в широком диапазоне водородного показателя. В связи с тем, что минимальные размеры частиц дисперсной фазы нефтяных эмульсий установлены от 0.1 мкм, при разделении эмульсии с помощью мембран марок УПМ-100, ПЭС-100 и ПЭС-300 ожидается высокая степень разделения эмульсии.

Основные параметры процессов мембранного разделения это удельная производительность и задерживающая способность мембран. Результаты исследований удельной производительности мембран по дистиллированной воде и по модельной эмульсии карбонового отложения представлены в табл. 4.

По данным табл. 4 удельная производительность мембран по дистиллированной меняется в зависимости от размеров пор. При разделении нефтяной эмульсии установлено снижение производительности мембран от 22 до 40 раз, вследствие накопления

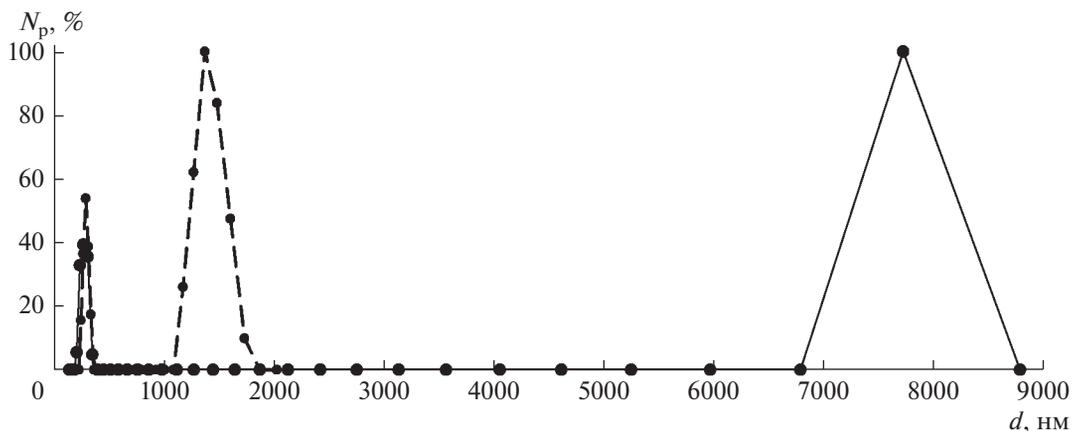


Рис. 1. График распределения размера частиц дисперсной фазы нефтяных эмульсий из нефти девонского отложения: сплошная линия – 0.01% эмульсия; прерывистая линия – 0.1% эмульсия.

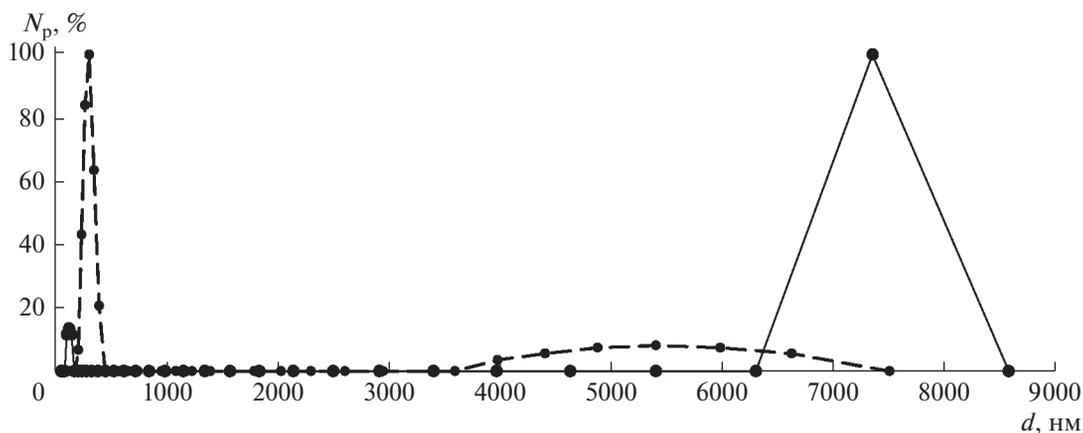


Рис. 2. График распределения размера частиц дисперсной фазы нефтяных эмульсий из нефти карбонового отложения: сплошная линия – 0.01% эмульсия; прерывистая линия – 0.1% эмульсия.

частиц нефти в примембранном слое. Из сопоставления данных по производительности исследованных мембран с литературными сведениями видно, что производительность мембран также интенсивно снижается при разделении эмульсий.

В табл. 5 представлены результаты влияния ультразвукового воздействия на производительность мембран в процессе разделения нефтяных эмульсий.

По данным табл. 5 установлено, что с увеличением содержания нефтепродуктов происходит не прерывное снижение удельной производительности мембран, что связано с явлением концентрационной поляризации, чем выше концентрация, тем интенсивнее процесс. В последующем процесс концентрационной поляризации приводит к образованию сорбции частиц нефти в порах мембраны и образованию гелевого слоя на поверхности мем-

Таблица 3. Свойства мембран

Мембрана	$M_{H_2O}, \%$	$\theta, ^\circ$	$d, \text{мкм}$	$t, ^\circ\text{C}$	pH, pH
МФФК-ЗГ	48.5	80.6°	0.45	80	1–12
МФФК-1Г	43.4	60.0°	0.15	100	2–12
УПМ-100	52.7	75.3°	≈0.006	85	1–14
ПЭС-100	49.6				
ПЭС-300	50.2		≈0.01		

Таблица 4. Удельная производительность мембран

Мембрана	$G, \text{дм}^3/\text{м}^2 \text{ч}$	
	по дистиллированной воде ($P = 0.35 \text{ МПа}$)	по 1% нефтяной эмульсии ($P = 0.6 \text{ МПа}$)
МФФК-3Г	12507	298
МФФК-1Г	3747	130
УПМ-100	907	37.5
ПЭС-100	698	29.0
ПЭС-300	1153	52.1

Таблица 5. Удельная производительность мембран по модельным эмульсиям из нефти карбонового отложения

Мембрана	$C_{\text{нефть}}, \%$	$G, \text{дм}^3/\text{м}^2 \text{ч}$ ($P = 0.6 \text{ МПа}$)	
		без УЗ	с УЗ
МФФК-3Г	0.01	2506	2644
	0.1	2001	2078
	1	298	329
МФФК-1Г	0.01	1748	2508
	0.1	1180	1802
	1	130	142
УПМ-100	0.01	980	1790
	0.1	768	1384
	1	37.5	59.3
ПЭС-100	0.01	696	980
	0.1	541	821
	1	29.0	46.9
ПЭС-300	0.01	1154	1402
	0.1	850	1094
	1	52.1	87.5

Таблица 6. Задерживающая способность мембран по нефтепродуктам из модельных эмульсий

Мембрана	$C_{\text{нефть}}, \%$	$\phi, \%$	
		без УЗ	с УЗ
МФФК-3Г	0.01	80.5	78.3
	0.1	79.2	77.0
	1	78.9	73.6
МФФК-1Г	0.01	88.3	86.6
	0.1	85.0	85.7
	1	83.5	80.6
УПМ-100	0.01	96.2	95.5
	0.1	96.7	95.3
	1	95.9	94.4
ПЭС-100	0.01	98.9	98.6
	0.1	98.0	98.1
	1	97.4	97.0
ПЭС-300	0.01	95.1	94.9
	0.1	93.4	93.2
	1	91.2	90.7

браны. Для удаления гелевого слоя стандартно проводят промывку мембраны моющими растворами, что требует остановки мембранного процесса разделения. Одним из способов выхода из данной ситуации является использование ультразвукового воздействия на мембранный модуль. Результаты, представленные в табл. 4 показали эффективность данного способа, в результате воздействия ультразвука на мембраны наблюдается увеличение удельной производительности до 30% для мембран микрофльтрации и до 45% для мембран ультрафльтрации. Воздействие ультразвука не позволяет проявлению явления агрегации частиц нефти и предотвращает образование гелевого слоя.

Далее исследовали влияние ультразвукового воздействия на задерживающую способность мембран по показателю нефтепродукты. Результаты исследования представлены в табл. 6.

Концентрация нефтепродуктов в исходной 1% нефтяной эмульсии составила $8620 \text{ мг}/\text{дм}^3$, в 0.1% эмульсии – $903 \text{ мг}/\text{дм}^3$, в 0.01% эмульсии – $95 \text{ мг}/\text{дм}^3$. После разделения нефтяной эмульсии полимерными мембранами концентрация нефтепродуктов снижается. Задерживающая способность микрофльтрационных мембран по нефтепродуктам составила от 79 до 88%, задерживающая способность ультрафльтрационных мембран составила от 91 до 99%. По результатам исследования установлено снижение задерживающей способности мембран с увеличением концентрации нефтепродуктов в исходной эмульсии. Высокая степень разделения эмульсии достигается с помощью мембран из полиэфирсульфона с размером отсекаемых частиц 100 КДа. При воздействии на мембраны ультразвука в процессе разделения эмульсии наблюдается незначительное снижение задерживающей способности по нефтепродуктам (табл. 5), что связано диспергированием частиц нефти в эмульсии. Под воздействием ультразвука между частицами нефти и дисперсионной среды возникают силы трения, что приводит к уменьшению размеров частиц, что увеличивает вероятность проскока частиц через поры мембраны. Снижение задерживающей способности для мембран микрофльтрации в среднем составила 3%, для мембран ультрафльтрации на 0.6%.

ВЫВОДЫ

Для интенсификации процесса мембранного разделения нефтяных эмульсий мембранный элемент подвергали постоянному воздействию ультразвуковых колебаний частотой 35 кГц. Исходные эмульсии с содержанием нефти от 0.01 до 1% являются полидисперсными системами с размером частиц от 100 до 8000 нм. Для разделения частиц с соответствующими размерами использовали мик-

рофилтрационные и полимерные мембраны устойчивые к агрессивным средам.

При разделении нефтяной эмульсии установлено снижение производительности мембран от 22 до 40 раз, вследствие накопления частиц нефти в примембранном слое. В результате воздействия ультразвука на мембраны наблюдается увеличение удельной производительности до 30% для мембран микрофилтрации и до 45% для мембран ультрафилтрации. Воздействие ультразвука не позволяет агрегации частиц нефти и предотвращает образование гелевого слоя.

После разделения нефтяной эмульсии полимерными мембранами концентрация нефтепродуктов снижается. Задерживающая способность микрофилтрационных мембран по нефтепродуктам составила от 79 до 88%, задерживающая способность ультрафилтрационных мембран составила от 91 до 99%. Под воздействием ультразвука между частицами нефти и дисперсионной среды возникают силы трения, что приводит к уменьшению размеров частиц, что увеличивает вероятность проскока частиц через поры мембраны. Снижение задерживающей способности для мембран микрофилтрации в среднем составила 3%, для мембран ультрафилтрации на 0.6%.

Результаты лабораторных исследований показывают, что воздействие ультразвуковых колебаний на процессы мембранного разделения в жидких средах позволяет изменить скорость процессов, протекающих между двумя неоднородными средами. Так же постоянное воздействие ультразвука на мембрану во время мембранного процесса экспериментально доказывает возможность увеличения периода непрерывной эксплуатации.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация вещества в жидкости, мг/дм ³
d	средний диаметр пор мембран, мкм
G	удельная производительность, дм ³ /м ² ч
m	масса, г
M	массовая доля вещества, %
n	количество, шт.
N	мощность, Вт
N_p	количество частиц дисперсной фазы, %
ρ	плотность, г/см ³
P	давление, МПа
pH	водородный показатель, pH
t	температура, °C
V	объем, дм ³
ζ	дзета потенциал, мВ
ν	частота, Гц

ϕ	задерживающая способность мембран, %
θ	краевой угол смачивания мембран каплей воды, °
μ	динамическая вязкость, мПа с
κ_j	удельная электрическая проводимость, мкСм/см

ИНДЕКСЫ

УЗ	ультразвук
ХПК	химическое потребление кислорода
БПК ₅	биологическое потребление кислорода установленное за 5 суток

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров В.Г., Шумилова М.А., Столов В.В., Марков А.В.* Использование коагулянтов для обезвреживания водно-масляных, водно-нефтяных и водно-жировых эмульсий в отходах производства // Вестник КИГИТ. 2014. № 14. С. 43.
2. *Варламова С.И., Варламова И.С., Климов Е.С.* Разложение кислотами отработанной эмульсии "ВЕЛС-1" // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 4. С. 68.
3. *Каратун О.Н., Морозов А.Ю., Федулаева Т.Н., Якушева Е.О., Танаянц О.В., Шардыко В.В.* Результаты испытаний различных деэмульгаторов для подготовки высокосернистого стабильного конденсата астраханского газоконденсатного месторождения // Технологии нефти и газа. 2020. № 6. С. 11.
4. *Fazullin D.D., Mavrin G.V.* Effect of the pH of Emulsion on Ultrafiltration of Oil Products and Nonionic Surfactants // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. № 11. P. 969.
5. *Каширин А.О., Копылова Л.Е., Свитцов А.А., Каширина О.В.* Гибридная технология разделения водно-масляных эмульсий, сочетающая коалесцентную филтрацию и микрофилтрацию // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 8. С. 130.
6. *Yu L., Kanazashi M., Nagasawa H., Tsuru T.* Phase inversion / sintering-induced porous ceramic microsheet membranes for high-quality separation of oily wastewater // J. Membrane Science. 2020. V. 595. P. 117477.
7. *Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Nizameev I.R.* Ultrafiltration of Oil-in-Water Emulsions with a Dynamic Nylon—Polystyrene Membrane // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. № 2. P. 145.
8. *Zhu L., Chen M., Dong Y., Tang C. Y., Huang A., Li L.* A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion // Water Research. 2016. V. 90. P. 277.
9. *He N., Li L., Chen J.* Extraordinary Superhydrophobic Polycaprolactone-Based Composite Membrane with an Alternated Micro-Nano Hierarchical Structure as an Eco-friendly Oil / Water Separator // Acs applied materials & interfaces. 2021. V. 13. Issue 20. P. 24117.

10. *Fazullin D.D., Mavrin G.V.* Separation of Water-Oil Emulsions Using Composite Membranes with a Cellulose Acetate Surface Layer // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2019. V. 55. Issue 7–8. P. 649.
11. *Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G.* Effect of MW Radiation on Thin-Film Polymer Membranes // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020. V. 56. P. 105.
12. *Jamaly S., Giwa A., Hasan S. W.* Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities // *Journal of environmental sciences*. 2015. V. 37. P. 15.
13. *Sarkar B., De S.* Prediction of permeate flux for turbulent flow in cross flow electric field assisted ultrafiltration // *Journal of Membrane Science*. 2011. V. 369. P. 77.
14. *Zhang R.Y., Huang Y., Wang Z.J.* Study on ultrasonic techniques for enhancing the separation process of membrane // *Ultrasonic s sonochemistry*. 2019. V. 55. P. 341.
15. *Ostasevicius V., Golinka E. Gaidys R.* High frequency separation of suspended micro/nanoparticles // *Mechanika*. 2017. V. 23. P. 408.
16. *Menne D., Uzum C., Wessling M.* Regenerable polymer/ceramic hybrid nanofiltration membrane based on polyelectrolyte assembly by layer-by-layer technique // *Journal of membrane science*. 2016. V. 520. P. 924.

УДК 660:51.001.57+66

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ В ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

© 2022 г. П. С. Клаузнер^а, *, Д. Г. Рудаков^а, Е. А. Анохина^а, А. В. Тимошенко^а^аМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

*e-mail: klauzner@mirea.ru

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 21.12.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Рассмотрено применение тепловых насосов в экстрактивной ректификации смесей изобутиловый спирт–изобутилацетат и аллиловый спирт–аллилацетат, как в комплексах, состоящих из двухотборных колонн, так и комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Показано, что применение тепловых насосов в комплексах из двухотборных колонн в ряде случаев позволяет снизить приведенные энергетические затраты более чем на 30%, а в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками – до 50% по сравнению с традиционной схемой. Также рассмотрено применение внутренних тепловых насосов, с размещением компрессора между секциями экстрактивной колонны. Показано, что такое решение позволяет снизить приведенные энергетические затраты более чем на 40%, однако его эффективность сильно зависит от физико-химических особенностей смеси. Проведена оценка экономической эффективности рассмотренных схем по критерию полных годовых затрат. На основе полученных результатов сформулирован ряд условий эффективности применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, тепловые насосы, комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками, внутренний тепловой насос, энергосбережение

DOI: 10.31857/S0040357122030071

ВВЕДЕНИЕ

Экстрактивная ректификация (ЭР) – один из основных специальных методов разделения азеотропных смесей и смесей компонентов с близкими летучестями, применяемый в технологии органического синтеза. Во многих случаях, экстрактивная ректификация характеризуется более низкими энергетическими затратами по сравнению с другими методами [1–6]. Поскольку экстрактивная ректификация главным образом применяется в крупнотоннажных технологиях, повышение ее энергетической эффективности является важной задачей [7].

Среди методов, которыми можно повысить энергетическую эффективность ЭР, можно выделить традиционные – к ним относится выбор разделяющего агента с высокой селективностью [8, 9], параметрическая и структурная оптимизация [7] схем разделения. Другие методы можно назвать специальными – к ним относятся различные способы снижения энергетических затрат, которые могут быть применены как к обычной, так и экстрактивной ректификации: различные варианты теплоинтеграции [10–13], методы, основанные на приближении процесса ректифика-

ции к термодинамически обратимому [14], в том числе применение комплексов с частично [7, 15] и полностью [14, 16] связанными тепловыми и материальными потоками. При практической реализации, как правило, применяют колонны с перегородками, являющихся их термодинамическими эквивалентами [17–20]. Еще одним перспективным способом, позволяющим снизить энергетические затраты на ЭР, является применение тепловых насосов [21].

Методы, основанные на приближении процесса ректификации к термодинамически обратимому в настоящее время достаточно хорошо исследованы как для обычной, так и для экстрактивной ректификации. Например, ряд работ посвящен применению комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП). Так, исследовано применение таких комплексов в ЭР различных смесей [22–24], предложен эмпирический критерий для предварительной оценки энергетической эффективности комплексов с ЧСТМП в экстрактивной ректификации [25] и алгоритмы их оптимизации [26].

Применение тепловых насосов (ТН) для ректификационных процессов в целом проработано

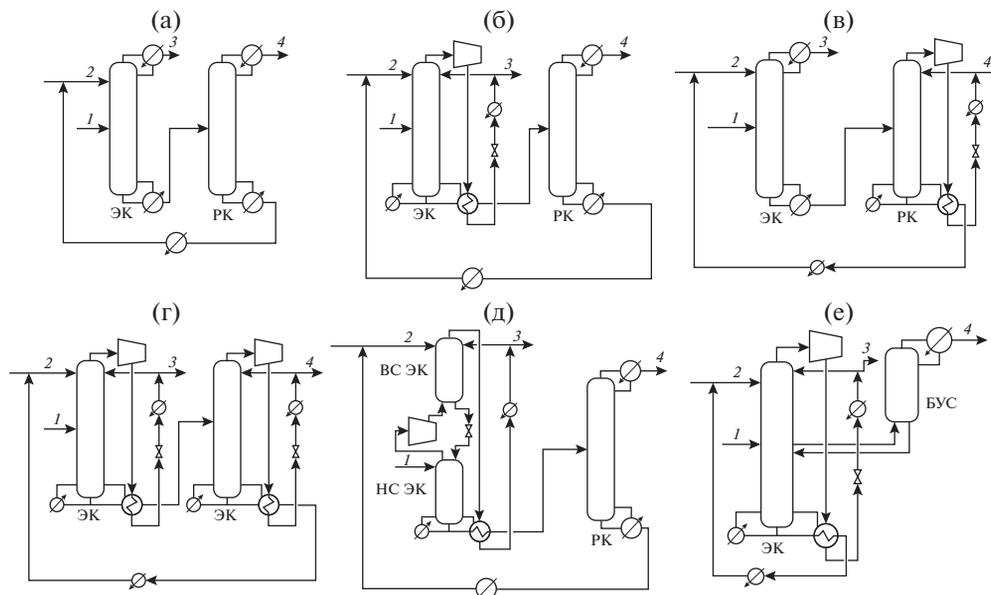


Рис. 1. Варианты организации процесса экстрактивной ректификации: (а) – традиционная схема, (б)–(г) – схемы с тепловыми насосами открытого типа, (д) – схема с внутренним тепловым насосом, (е) – схема с совместным применением комплекса ЧСТМП и теплового насоса. ЭК – колонна экстрактивной ректификации, РК – колонна регенерации РА, ВС ЭК – верхняя секция ЭК, НС ЭК – нижняя секция ЭК, БВС – боковая укрепляющая секция, 1 – исходная смесь; 2 – ЭА; 3 – дистиллят колонны ЭК; 4 – дистиллят колонны РК.

весьма подробно [27–30], однако для случая экстрактивной ректификации в настоящее время эта тема рассмотрена явно недостаточно. Существует относительно небольшое количество работ, посвященных, в основном, применению тепловых насосов при экстрактивной ректификации конкретных смесей [31–34], в которых не сформулированы закономерности применения тепловых насосов в ЭР.

Ранее нами в работах [35–37] была проведена оценка эффективности применения тепловых насосов в некоторых процессах ЭР, в том числе рассмотрено совместное применение ТН и комплексов ЧСТМП. Был рассмотрен ряд схем: традиционная схема экстрактивной ректификации (Рис. 1а), схемы с тепловыми насосами – открытого типа (рис. 1б–1г), с внутренним тепловым насосом (ВТН) (рис. 1д) и с одновременным применением комплексов ЧСТМП и ТН (рис. 1е).

Авторами [35–37] рассмотрено разделение смеси изобутиловый спирт (ИБС)–изобутилацетат (ИБА) с разделяющими агентами (РА) диметилформамидом (ДМФА) и *n*-бутилпропионатом (БП) и смеси алиловый спирт (АС)–аллилацетат (АА) с разделяющим агентом БП. Известно, что применение тепловых насосов эффективно при разделении компонентов с близкими температурами кипения [27–30]. Рассмотренные в [35–37] системы в целом удовлетворяли этому требованию, поскольку разница температур кипения между веществами разделяемой смеси и РА со-

ставляла 30–40°С. Однако, для большинства процессов экстрактивной ректификации характерна значительная разница температур между веществами разделяемой смеси и РА, поэтому было необходимо проверить эффективность применения тепловых насосов в ЭР и для таких случаев. Например, авторами [38] для ЭР смеси АС–АА предложен разделяющий агент этиленгликоль (ЭГ) и показано, что он обладает высокой селективностью. Разница температур кипения в этом случае составляет около 100°С.

Целью данной работы является обобщение полученных ранее результатов и выявление условий эффективности применения тепловых насосов (открытого типа и внутреннего теплового насоса, ВТН) в процессах экстрактивной ректификации, в том числе в схемах с ЧСТМП. Для реализации поставленной цели работы необходимо дополнительно провести моделирование, оптимизацию и определение полных годовых затрат: а) схемы ЭР смеси ИБС–ИБА с БП в комплексе ЧСТМП и тепловым насосом открытого типа; б) схемы ЭР смеси АС–АА с БП с внутренним тепловым насосом; в) традиционной схемы ЭР смеси АС–АА с ЭГ с тепловым насосом открытого типа.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования. В качестве основного метода исследования применяли математическое мо-

Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия

Источник	UNIQUAC			NRTL				
	<i>Aspen</i>	[4]	[4]	[40]	[40]	[40]	UNIFAC	UNIFAC
Комп. <i>i</i>	ИБС	ИБС	ИБА	АС	АС	АА	АС	АА
Комп. <i>j</i>	ИБА	БП	БП	АА	ЭГ	ЭГ	БП	БП
A_{ij}	0	0	0	0	0	0	0.535	0.475
A_{ji}	0	0	0	0	0	0	-0.534	-0.408
B_{ij}	1.3501	-17.787	-65.929	294.1	169.58	415.25	-129.43	22.36
B_{ji}	-45.3251	-24.77	64.567	-77.2	95.95	541.66	437.17	63.372
α	—	—	—	0.37	0.3	0.2	0.3	0.3

делирование, все расчеты производили с использованием программного комплекса *AspenPlus*.

В качестве критерия оптимизации схем ЭР использовали минимальную суммарную тепловую нагрузку на кипятильники Q_{sum} . В общем виде этот критерий имеет вид:

$$Q_{\text{sum}} = \sum_{i=1}^N Q_{\text{reb}}^i \quad (1)$$

где N – общее число ректификационных колонн, i – номер колонны в схеме, Q_{reb}^i – нагрузка на кипятильник i -той колонны.

Технологические схемы с тепловыми насосами существенно отличаются от традиционных, поскольку в них присутствуют “горячие” компрессоры, а также дополнительное теплообменное оборудование. Для оценки энергетических затрат в схемах с применением тепловых насосов в процессах ректификации авторы [39] предложили простую формулу определения приведенных энергетических затрат (Q_{red}):

$$Q_{\text{red}} = Q_{\text{sum}} + 3W_{\text{comp}} \quad (2)$$

где Q_{sum} – суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн, кВт, а W_{comp} – потребляемая компрессором мощность, кВт.

Для более полного сопоставления вариантов организации процесса, включающего разнородное технологическое оборудование, обычно используют экономический критерий полных годовых затрат (TAC):

$$TAC = OC + \frac{CC}{OT} \quad (3)$$

где OT – срок эксплуатации установки в годах, CC – капитальные затраты, USD, OC – эксплуатационные затраты, USD/год.

Поскольку изменение сроков эксплуатации существенно влияет на величину TAC , то расчеты критерия проводили для 10 и 20 летнего периодов.

Для вычисления капитальных и эксплуатационных затрат были использованы средства *Aspen Process Economic Analyzer v.10.1*. При расчетах использовались следующие цены энергоносителей: электричество – 0.0775 USD/кВт, оборотная вода – 0.03 USD/т., греющий пар – 0.017 USD/кг.

На основании рекомендаций в литературе для описания парожидкостного равновесия (ПЖР) в системе ИБС–ИБА–БП была выбрана модель описания *UNIQUAC*, а для систем АС–АА–ЭГ и АС–АА–БП была выбрана модель *NRTL*. Параметры моделей представлены в табл. 1.

Традиционные схемы ЭР. Для случая разделения АС–АА с ЭГ в качестве разделяющего агента рассматривалась исходная смесь с концентрацией алилового спирта 62.9 мас. %, скоростью подачи – 1000 кг/ч, концентрацию АС и АА в продуктовых потоках поддерживали постоянной и равной 99.5 мас. %, концентрацию разделяющего агента этиленгликоля – 99.9%. При использовании ЭГ наблюдается обращение летучестей и как дистиллят колонны экстрактивной ректификации (ЭК) отбирается алилацетат, а как дистиллят колонны регенерации разделяющего агента (РК) – алиловый спирт.

Давление вверху колонн было выбрано равным 101.3 кПа [38], рассматривались теоретические тарелки с перепадом давления по тарелке, равным 0.1013 кПа. Моделирование и оптимизация проводили по алгоритму, предложенному в [23]. Оптимизации по такому алгоритму предшествует несколько подготовительных этапов:

На первом этапе при помощи инструмента *NQ Curve* при закреплённом соотношении $F : PA = 1 : 4.5$ [38] было определено общее число теоретических тарелок в колоннах – 30 и 13 в колоннах ЭК и РК соответственно.

Далее была исследована зависимость нагрузок на кипятильник и конденсатор и флегмового числа первой колонны от температуры разделяющего агента (рис. 2).

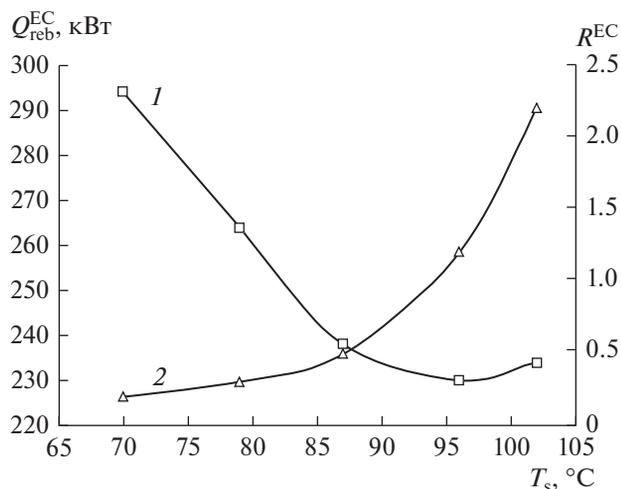


Рис. 2. Зависимость параметров ЭК от температуры подачи ЭА: 1 – $Q_{\text{reb}}^{\text{ЭК}}$, 2 – $R^{\text{ЭК}}$.

Видно, что наблюдается достаточно сильная зависимость $Q_{\text{reb}}^{\text{ЭК}}$ от температуры подачи разделяющего агента в колонну, следовательно, этот параметр невозможно закрепить при оптимизации схемы. Дальнейшие расчеты проводили для следующего ряда T_s : 90, 100, 110 и 120°C.

Для каждого значения T_s были установлены пределы варьирования количества разделяющего агента. Для этого для ряда положений тарелок по-

Таблица 2. Влияние расхода РА на оптимальное положение тарелки питания в колонне регенерации

$S, \text{кг/ч}$	$N_F^{\text{ПК}}$	$Q_{\text{reb}}^{\text{ПК}}, \text{кВт}$	$Q_{\text{cond}}^{\text{ПК}}, \text{кВт}$	$R^{\text{ПК}}$
$T_s = 90^\circ\text{C}$				
2300	8	234	244	0.2
2650	8	230	246	0.2
2920	8	237	245	0.2
$T_s = 100^\circ\text{C}$				
2310	8	249	247	0.2
2650	8	252	246	0.2
3170	8	260	248	0.2
$T_s = 110^\circ\text{C}$				
2310	8	258	249	0.2
2590	8	246	251	0.2
2880	8	253	252	0.2
$T_s = 120^\circ\text{C}$				
2330	8	249	250	0.2
2650	8	244	251	0.2
2860	8	250	253	0.2

дачи питания N_F и агента N_S было определено как минимальное необходимое количество разделяющего агента, так и оптимальное для ЭК, при котором $Q_{\text{reb}}^{\text{ЭК}}$ достигает минимального значения. При этом значение расхода РА меняется: чем больше протяженность экстрактивной секции, тем при более низком расходе РА возможно получение продуктов заданного качества. В рассматриваемом случае было выявлено совпадение значений минимального и оптимального для ЭК расхода РА.

Исходя из полученных данных, для различных температур подачи разделяющего агента были определены границы варьирования количества подаваемого разделяющего агента:

- 1) при $T_s = 90^\circ\text{C}$ – 2300–2920 кг/ч.
- 2) при $T_s = 100^\circ\text{C}$ – 2310–3170 кг/ч.
- 3) при $T_s = 110^\circ\text{C}$ – 2310–2880 кг/ч.
- 4) при $T_s = 120^\circ\text{C}$ – 2330–2860 кг/ч.

На следующем этапе исследовали влияние количества подаваемого РА на оптимальное положение тарелки питания в РК. Установлено, что такое влияние в рассматриваемых пределах варьирования отсутствует (табл. 2).

Согласно алгоритму [23] далее для ряда N_S/N_F необходимо определять оптимальный расход РА, при котором достигается минимальное значение Q_{sum} . Но так как в данном случае минимальный и оптимальный расход разделяющего агента совпадают, оптимальный расход РА для схемы в целом при закрепленных N_S/N_F также совпадает с минимальным расходом РА для индивидуальной колонны ЭР.

Наименьшая Q_{sum} наблюдается при $T_s = 100^\circ\text{C}$. Оптимальные параметры, полученные для этой T_s примем как итоговые.

В табл. 3 приведены оптимальные рабочие параметры схемы в сравнении с оптимальными рабочими параметрами традиционных схем из предыдущих работ.

Применение тепловых насосов открытого типа. Далее нами было рассмотрено применение тепловых насосов открытого типа. Такой вариант был выбран, так как по данным ряда авторов именно тепловые насосы открытого типа отличаются наибольшей эффективностью [41].

Для предварительной оценки эффективности мы использовали критерий, предложенный авторами [42], выражаемый как C_{ef} :

$$C_{\text{ef}} = \frac{Q_{\text{reb}}}{A} = \frac{T_{\text{reb}}}{(T_{\text{reb}} - T_{\text{cond}})},$$

где Q_{reb} – нагрузка на кипятильник колонны, A – термодинамическая работа, T_{cond} и T_{reb} – абсолют-

Таблица 3. Рабочие параметры традиционных схем экстрактивной ректификации

Смесь	ИБС-ИБА				АС-АА			
	БП [35]		ДМФА [36]		БП [37]		ЭГ	
РА								
Колонны	ЭК	РК	ЭК	РК	ЭК	РК	ЭК	РК
N_{sum}	66	48	64	35	52	38	30	13
N_F	53	22	41	11	38	17	18	8
N_S	13	—	13	—	12	—	4	—
Q_{reb} , кВт	618	394	656	426	598	280	232	246
Q_{cond} , кВт	−620	−390	−650	−433	−609	−265	−155	−147
R	5.4	4.1	6.8	3.0	4.1	6.6	3.2	0.2
T_{cond} , °C	107.7	116.2	69.7	69.6	96.9	103.1	103.1	96.9
T_{reb} , °C	137.5	146.5	99.6	104.5	139.5	146.2	131.5	197.2
S , кг/ч	2671		2541		5420		2310	
T_S , °C	146		102		145		100	
Q_{sum} , кВт	1012		1082		869		478	

ные температуры в конденсаторе и кипятильнике ректификационной колонны, соответственно.

Критерий C_{ef} получен исходя из уравнения для определения количества теплоты, требуемой для разделения, и выражения для КПД тепловой машины Карно. Авторы отмечают, что применение тепловых насосов может быть целесообразно при $C_{\text{ef}} > 5$. При выводе выражения (4) авторами был сделан ряд допущений, в частности, данный подход был предложен для оценки эффективности применения тепловых насосов при ректификации зеотропных смесей. Однако в работах [32–34] он был использован для оценки эффективности применения тепловых насосов в процессах разделения азеотропных смесей, в том числе и в экстрактивной ректификации.

Исходя из данных моделирования и оптимизации традиционных схем ЭР, были оценены значения C_{ef} для разделения смеси АС–АА с ЭГ. Для колонны ЭК $C_{\text{ef}}^{\text{ЭК}} = 14.4$, а для колонны $C_{\text{ef}}^{\text{РК}} = 4.7$.

Такие значения C_{ef} позволяют предположить достаточно высокую эффективность применения ТН на колонне ЭК, а целесообразность применения на колонне РК вызывает сомнения. Тем не менее, на основе традиционной схемы ЭР были смоделированы три варианта схем с тепловыми насосами открытого типа – схема I (рис. 1б.) с размещением ТН на колонне ЭК, схема II (рис. 1в) с размещением ТН на колонне РК, и схема III (рис. 1г) – с ТН на обеих колоннах схемы.

Во всех случаях ТН полностью использует паровой поток, выходящий сверху колонны, на которой он установлен. После сжатия в компрессо-

ре с потребляемой мощностью W_{comp} со степенью сжатия P_2/P_1 и адиабатического нагрева паровой поток направляется в теплообменник, обеспечивая частичный обогрев куба колонны (количество переданного в этом теплообменнике тепла обозначено Q_{HE}). Далее паровой поток направляется в дроссель, где давление снижается до значения давления верха колонны. Для полной конденсации потока используется вспомогательный конденсатор, после которого поток разделяется на продуктовый и флегмовый.

Степень сжатия P_2/P_1 выбирали исходя из того, что согласно литературным источникам [27] максимальная эффективность теплового насоса реализуется при минимальной степени сжатия, при которой достигается достаточная для обогрева куба температура. В рассматриваемом случае P_2/P_1 для компрессора на паровом потоке колонны ЭК составило 4, а на колонне РК – 13. В табл. 4 представлены итоговые параметры схем с ТН открытого типа в сравнении со схемами из предыдущих работ.

ΔQ_{red} , в таблице рассчитывается в сравнении с Q_{sum} соответствующей традиционной схемы ЭР. Как можно видеть, использование тепловых насосов в рассматриваемых схемах ЭР позволяет снижать энергетические затраты. При этом достаточно высокой энергетической эффективностью обладают схемы, где ТН установлен на колонне ЭК, или на обеих колоннах схемы. Применение же теплового насоса только на колонне РК, а также на обеих колоннах в случае разделения смеси АС–АА с ЭГ нецелесообразно.

Таблица 4. Рабочие параметры схем ЭР с тепловыми насосами открытого типа

Смесь	ИБС–ИБА				АС–АА			
	БП [35]		ДМФА [36]		БП [37]		ЭГ	
Схема I								
Колонны	ЭК	РК	ЭК	РК	ЭК	РК	ЭК	РК
Q_{reb} , кВт	64.8	394	93.3	426	35.3	280	86.7	246
Q_{HE} , кВт	569	–	564	–	556	–	126	–
Q_{cond} , кВт	–164	–390	–195	–433	–151	–265	–122	–224
W_{comp} , кВт	106	–	116	–	107	–	24.7	–
P_2/P_1	5	–	5,9	–	5	–	4	–
Q_{red}	777		867		638		408	
ΔQ_{red} , %	28		20		27		14	
Схема II								
Колонны	ЭК	РК	ЭК	РК	ЭК	РК	ЭК	РК
Q_{reb} , кВт	618	91.5	656	17.5	598.2	69.1	232	237
Q_{HE} , кВт	–	299	–	411	–	207.4	–	9
Q_{cond} , кВт	–620	–150	–650	–98.7	–609	–103	–253	180
W_{comp} , кВт	–	65.9	–	90.1	–	51.6	–	42.3
P_2/P_1	–	4,5	–	9	–	5	–	13
Q_{red}	908		944		822		596	
ΔQ_{red} , %	16		13		6.4		–24	
Схема III								
Колонны	ЭК	РК	ЭК	РК	ЭК	РК	ЭК	РК
Q_{reb} , кВт	64.8	91.5	93.3	17.5	35.3	РК	86.7	237
Q_{HE} , кВт	569	299	564	411	556.1	69.1	126	9
Q_{cond} , кВт	–164	–150	–195	–98.7	–152	–207	–122	180
W_{comp} , кВт	106	65.9	116	90.1	107	51.6	24.7	42.3
P_2/P_1	5	4.5	5.9	9	5	5	4	13
Q_{red}	673		729		581		525	
ΔQ_{red} , %	38		33		34		–9	

Схемы с внутренним тепловым насосом. Тепловой насос при экстрактивной ректификации может быть размещен не только на паровых потоках дистиллятов колонн, но и на паровых потоках между отдельными секциями колонн. Решение с размещением компрессора ТН между секциями колонны, так называемый внутренний тепловой насос, ранее предлагалось в литературе [43], но практически не подвергалось сравнительному анализу с другими вариантами организации процесса.

В этой схеме колонна экстрактивной ректификации разделена на две отдельные секции, работающие под разным давлением (рис 1д). Давление в верхней части колонны (**ВС**), включающей укрепляющую и экстрактивную секции, выше, чем в нижней исчерпывающей секции (**НС**). Питание подается на первую тарелку НС, а обогрев кипятильника НС обеспечивается паровым потоком дистиллята ВС. Для обеспечения теплопередачи давление в секциях должно быть выбрано таким

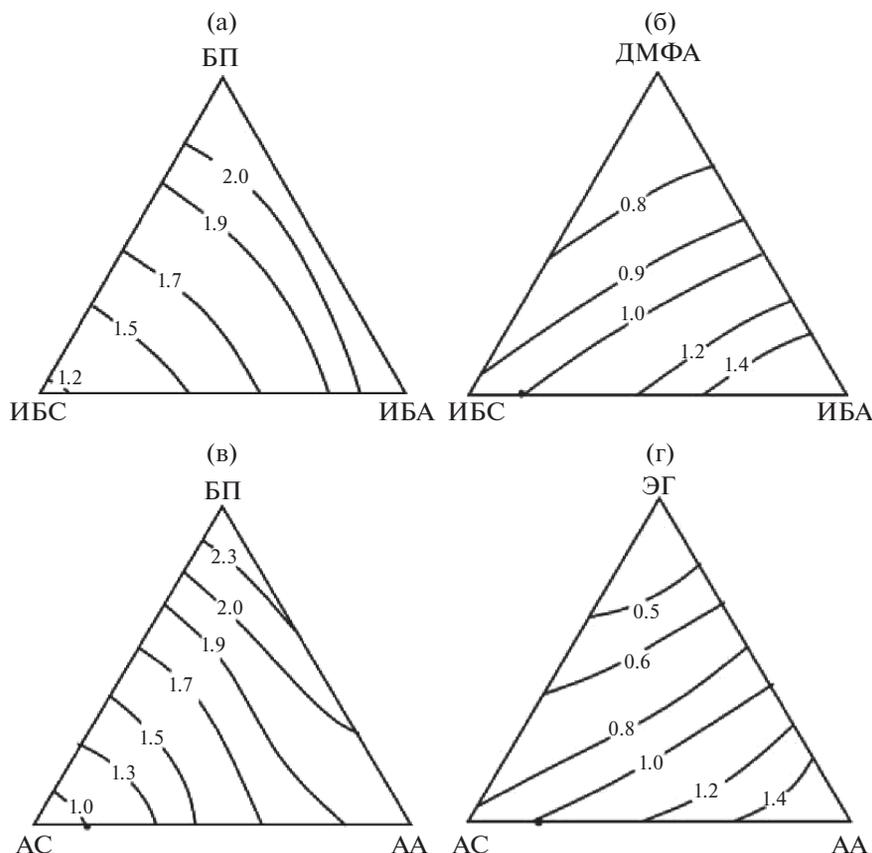


Рис. 3. Диаграммы линий относительной летучести α_{12} в присутствии РА при повышенном давлении. (а) – ИБС–ИБА–БП при 506.0 кПа, (б) – ИБС–ИБА–ДМФА при 101.3 кПа, (в) – АС–АА–БП при 506.0 кПа, (г) – АС–АА–ЭГ при 506.0 кПа.

образом, чтобы температура парового дистиллята ВС была достаточной для обогрева куба НС.

Понятно, что особенности применения схемы, в которой происходит изменение рабочего давления, и ее возможная эффективность связаны с тем, какие изменения претерпевают физико-химические свойства смеси при изменении давления. В рассматриваемых системах относительная летучесть α_{12} при увеличении давления возрастает, следовательно, разделение облегчается и требует меньшего количества разделяющего агента. Такое изменение относительной летучести для системы ИБС–ИБА подтверждается имеющимися в литературе экспериментальными данными о ПЖР [44]. Диаграммы хода α -линий в рассматриваемых системах при повышенном давлении приведены на рис. 3.

Следует отметить, что схема с внутренним тепловым насосом для случая ИБС–ИБА с ДМФА неосуществима, так как при повышении давления появляется тангенциальная азеотропия ИБА–ДМФА [38]. В системе АС–АА–ЭГ повышение давления мало влияет на относительную летучесть АС–АА в присутствии разделяющего агента и соответственно на его селективность, что

вместе с, как показано выше, достаточно низкой эффективностью ТН открытого типа в данной схеме делает рассмотрение ВТН нецелесообразным.

Ранее нами была рассмотрена схема с ВТН для ЭР смеси ИБС–ИБА с БП [32]. По результатам оценки ТАС их снижение по сравнению с традиционной схемой ЭР составило 44%. Рассмотрим применение аналогичного решения для случая АС–АА с БП. В качестве исходной традиционной схемы использовали схему ЭР, смоделированную нами в работе [34].

Для моделирования схемы с ВТН потребовалось определить оптимальные рабочие параметры традиционной схемы экстрактивной ректификации, в которой колонна ЭК работает при повышенном давлении, обеспечивающем температуру потока парового дистиллята достаточную для обогрева куба колонны традиционной схемы ЭР, работающей при атмосферном давлении. В рассматриваемом случае это давление равно 506.6 кПа. Такая схема была смоделирована и ее рабочие параметры подвергнуты оптимизации по алгоритму [26]. Параметры схемы представлены в табл. 5.

На основе параметров схемы с ЭК, работающей при повышенном давлении, и традиционной

Таблица 5. Рабочие параметры колонн схемы экстрактивной ректификации смеси АС–АА с БП при давлении в колонне ЭК 506.6 кПа

Колонны	ЭК	РК
N_{sum}	57	34
N_F	47	17
N_S	14	
Q_{reb} , кВт	454	133
Q_{cond} , кВт	–315	–278
R	2.1	6.6
T_{cond} , °С	149.9	103.1
T_{reb} , °С	201.8	146.2
P_{cond} , кПа	506.6	101.3
P_{reb} , кПа	512.3	105.0
S , кг/ч		2903
T_S , °С		145
Q_{sum} , кВт		587

схем ЭР было проведено моделирование схемы с внутренним тепловым насосом.

Параметры схемы с внутренним тепловым насосом, а также параметры схемы из работы [34] представлены в табл. 6.

Видно, что применение ВТН позволяет отказаться от дополнительного подвода тепла в куб

колонны ЭК и исключить вспомогательный кипятильник. Снижение приведенных энергозатрат относительно традиционной схемы ЭР при этом составляет для ИБС–ИБА с БП 42%, а для АС–АА с БП – 47%.

Совместное использование тепловых насосов и комплексов с ЧСТМП. В работах [36, 37, 46] мы рассматривали совместное применение комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП) и тепловых насосов для случаев ЭР смеси ИБС–ИБА с ДМФА и АС–АА с БП и получили значительный энергетический эффект от их применения.

Авторами [25] предложен критерий, позволяющий предварительно оценивать эффективность применения комплекса с ЧСТМП, которым определяется, что при значениях R^{PK} значительно меньше 1 применение комплексов с ЧСТМП нецелесообразно. Таким образом, рассматривать комплекс с ЧСТМП для случая ЭР смеси АС–АА с ЭГ нецелесообразно. Для случая ЭР смеси ИБС–ИБА с БП не изученное ранее совместное применение комплекса с ЧСТМП и ТН может быть целесообразно, поскольку эффективность применения комплекса с ЧСТМП при ЭР этой смеси (без теплового насоса) подтверждена в работе [45].

При моделировании схем с ЧСТМП и тепловым насосом в качестве рабочего тела для ТН был выбран паровой поток основной колонны, так как его теплосодержание больше, чем у верхнего парового потока БУС. В работе [46] показано, что

Таблица 6. Параметры схем с внутренним тепловым насосом

Смесь, РА	ИБС–ИБА, БП [35]		АС–АА, БП	
	ЭК	РК	ЭК	РК
Колонны				
N_{sum}	56	50	56	34
$N_{\text{ВС ЭК}}$	43	–	46	–
$N_{\text{НС ЭК}}$	13	–	13	–
N_F	44	23	47	17
N_S	13	–	14	–
Q_{reb} , кВт	0	214	0	170
Q_{HE} , кВт	404	–	245	–
Q_{cond} , кВт	–84.3	–311	–117	–154
R	4.2	3.1	2.1	3.1
P_{cond} , кПа	506.6	101.3	506.6	101.3
S , кг/ч	1312	–	2903	–
T_S , °С	146	–	146	–
W_{comp} , кВт	124	–	97.8	–
P_2/P_1	5.1	–	5.1	–
Q_{red} , кВт		586		464
ΔQ_{red} , %		42		47

Таблица 7. Ключевые рабочие параметры комплекса с ЧСТМП и ТН

Смесь, НА	ИБС–ИБА, ДМФА [36]		АС–АА, БП [37]		ИБС–ИБА, БП	
	Колонны	ЭК	БУС	ЭК	БУС	ЭК
Q_{reb} , кВт	306	–	128	–	317	–
Q_{HE} , кВт	496	–	542	–	480	–
Q_{cond} , кВт	–175	–187	–143	–77.2	–224	–187
W_{comp} , кВт	103	–	105	–	112	–
P_2/P_1	6	–	5	–	6	–
N_{sum}	88	11	73	17	92	22
N_F	41	–	38	–	52	–
N_V	71	–	58	–	72	–
N_S	13	–	12	–	13	–
T_S , °C	102	–	145	–	146	–
Q_{red} , кВт	614		441		654	
ΔQ_{red} , %	43		50		35	

наибольший энергетический эффект от применения теплового насоса в комплексе ЧСТМП достигается при тех же режимах бокового отбора, что и минимум энергозатрат в комплексе с ТН. Моделирование схемы с ТН на основе комплекса с ЧСТМП аналогично моделированию схемы с ТН на основе традиционных схем ЭР. C_{ef} в рассматриваемом случае составляет 10.7, а необходимая степень сжатия $P_2/P_1 = 6$. Результаты в сравнении с полученными в предыдущих работах приведены в табл. 7.

Как можно видеть, схемы с одновременным применением комплекса с ЧСТМП и теплового насоса показывают значительное, вплоть до 50 процентов, снижение энергетических затрат по сравнению с традиционными схемами ЭР.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, применение тепловых насосов в рассмотренных схемах экстрактивной ректификации позволяет добиться снижения энергетических затрат, выраженных через Q_{red} .

Как уже упоминалось, в схемах с тепловыми насосами используется разнородное оборудование, в том числе дорогостоящие “горячие” компрессоры. Существует эмпирическое правило [27], согласно которому высокая экономическая эффективность тепловых насосов достигается при значе-

ниях $P_2/P_1 \leq 3$, поэтому для адекватной оценки эффективности рассмотренных схем сравнения только по критерию приведенных энергетических затрат может быть недостаточно, и для более адекватного сравнения результата необходима экономическая оценка полных годовых затрат.

Следует отметить, что в настоящей работе экономический анализ проводился в целях общей оценки и сравнения эффективности рассмотренных схем, без привязки к конкретным предприятиям и реальным установкам.

Экономическая оценка проводилась при помощи инструментов *Aspen Process Economic Analyzer*, при этом полные годовые затраты рассчитывались по формуле (3). Подробно экономическая оценка рассмотрена нами в работах [36, 37, 46]. Результаты произведенной экономической оценки представлены в табл. 8–11.

Таким образом, для ЭР смеси ИБС–ИБА с обоими рассмотренными разделяющими агентами применение различных типов тепловых насосов в том числе вместе с комплексами с ЧСТМП позволяет значительно снизить энергозатраты и ТАС по сравнению с традиционными вариантами схем. Для экстрактивной ректификации смеси АС–АА с разделяющим агентом БП применение ТН и комплекса с ЧСТМП также может значительно повысить экономическую эффективность. Следует отметить, что применение более селективного

Таблица 8. Экономическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ИБС–ИБА с БП

Схема	Трад. [35]	ТН [35]			ВТН [35]	ЧСТМП [35]	ЧСТМП + ТН
		I	II	III			
ОС [USD/Год]	334 155	248 718	291 574	201 721	187 266	256 631	157 053
ΔОС, %	0	25.6	12.7	39.6	44.0	23.2	53.0
СС [USD]	1 363 800	2 061 400	2 027 100	2 555 800	1 881 700	1 282 660	2 090 230
ТАС (10 лет)	470 535	454 858	494 284	457 301	375 436	384 897	366 076
ТАС (20 лет)	402 345	351 788	392 929	329 511	281 351	321 474	277 618
ΔТАС (10 лет), %	0	3.3	–5.1	2.8	20.2	18.2	22.2
Δ ТАС (20 лет), %	0	12.6	2.3	18.1	30.1	20.1	31.0

Таблица 9. Экономическая эффективность схем экстрактивной ректификации смеси ИБС–ИБА с ДМФА [36]

Схема	Трад.	ТН			ЧСТМП	ЧСТМП + ТН
		I	II	III		
ОС [USD/Год]	357 434	273 461	300 375	216 461	281 185	200 759
ΔОС, %	0	23.5	16.0	39.4	21.3	55.7
СС [USD]	973 500	1 690 800	1 709 800	2 427 100	926 700	1 612 300
ТАС (10 лет)	454 784	442 541	471 355	459 171	373 855	361 989
ТАС (20 лет)	406 109	358 001	385 865	337 816	327 520	281 374
ΔТАС (10 лет), %	0	2.7	–3.6	–1	17.8	20.4
Δ ТАС (20 лет), %	0	11.9	5	16.8	19.4	30.7

разделяющего агента ЭГ для разделения той же смеси дает больший еще экономический эффект.

Метод предварительной оценки эффективности тепловых насосов по критерию C_{ef} может применяться и в случаях экстрактивной ректификации, но только для отдельных колонн. Так как традиционная схема ЭР содержит как минимум

две колонны этот метод не позволяет дать предварительную оценку для схемы в целом.

На основе полученных в работе данных и анализа литературы можно предположить, что технологические системы ректификации, в которых эффективно применяются различные специальные методы энергосбережения, могут во многом совпадать для различных методов. Так, высокие флегмовые числа в РК свойственны случаям, где применяется РА с относительно небольшой селективностью и небольшой разницей температур между агентом и веществом, выделяемым в дистилляте колонны регенерации. Аналогичная ситуация и с небольшой разницей температур между веществами разделяемой смеси и РА. Т.е. малая разница температур между веществами разделяемой смеси является предпосылкой для применения тепловых насосов. На основе этого предлагается расширить действие критерия для оценки эффективности комплексов с ЧСТМП по флегмовому

Таблица 10. Экономическая эффективность схем экстрактивной ректификации смеси АС–АА с ЭГ

Схема	Трад.	ТН I
ОС [USD/Год]	168 300	147 600
ΔОС, %	0	12.3
СС [USD]	619 240	1 132 040
ТАС (10 лет)	230 224	260 804
ТАС (20 лет)	199 262	204 202
ΔТАС (10 лет), %	0	–13.2
Δ ТАС (20 лет), %	0	–2.48

Таблица 11. Экономическая эффективность схем экстрактивной ректификации смеси АС–АА с БП

Схема	Трад. [37]	ТН [37]			ВТН	ЧСТМП [37]	ЧСТМП + ТН [37, 46]
		I	II	III			
ОС [USD/Год]	296476	203908	273707	186843	156368	236045	152998
ΔОС, %	0	31.2	7.68	37.0	47.3	20,4	55.7
СС [USD]	905200	1671400	1589100	2365200	1565940	895400	1721700
ТАС (10 лет)	386996	371048	432617	417666	312962	325585	325168
ТАС (20 лет)	341736	287478	353162	299406	234665	280815	239083
ΔТАС (10 лет), %	0	4.12	–11.8	–7.92	19.13	15.9	16.0
ΔТАС (20 лет), %	0	14.0	–2.95	10.9	31.33	17.8	30.0

числу колонны РК и на схемы экстрактивной ректификации с тепловыми насосами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных нами исследований было установлено, что применение тепловых насосов открытого типа в ряде случаев позволяет существенно, до 40% снизить энергетические затраты по сравнению с традиционной схемой ЭР, однако из-за высокой стоимости оборудования теплового насоса ощутимый экономический эффект у таких схем достигается только при длительной работе установок. Схемы с внутренним тепловым насосом, а также схемы с одновременным применением теплового насоса и комплекса с ЧСТМП позволяют еще более значительно снизить энергетические затраты и показывают ощутимую экономическую эффективность при более коротких сроках эксплуатации. При этом на эффективность схемы с ВТН значительное влияние оказывает то, как изменяются свойства смеси, в частности относительная летучесть, с изменением давления. Для схемы АС–АА с разделяющим агентом ЭГ, отличающимся высокой селективностью при разделении этой смеси, использование теплового насоса позволяет снижать энергетические затраты на 12.3%, но не дает экономического эффекта. Тем не менее, традиционная схема с применением ЭГ в качестве разделяющего агента более эффективна экономически, чем показавшая наилучшие результаты схема с применением разделяющего агента БП.

Таким образом выявлены условия, при которых имеется возможность получения существенного энергетического и/или экономического эффекта от применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации, в том числе:

1) малая разница между температурами кипения разделяющего агента и компонентов, выделяемых в дистилляте колонн экстрактивной ректификации и регенерации;

2) длительный период эксплуатации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00314).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	термодинамическая работа
<i>C</i>	коэффициент
<i>N</i>	номер тарелки
<i>P</i>	абсолютное давление, кПа
<i>Q</i>	тепловая нагрузка, кВт
<i>R</i>	флегмовое число
<i>S</i>	расход разделяющего агента, кг/ч
<i>T</i>	температура, °С
ТАС	полные годовые затраты
<i>V</i>	поток бокового отбора, кг/ч
<i>W</i>	потребляемая мощность, кВт
АА	аллилацетат
АС	аллиловый спирт
БУС	боковая укрепляющая секция
БП	<i>n</i> -бутилпропионат
ВС	верхняя секция
ДМФА	диметилформамид
ИБА	изобутилацетат
ИБС	изобутиловый спирт
НС	нижняя секция
ПЖР	парожидкостное равновесие
РК	колонна регенерации экстрактивного агента
ТН	тепловой насос
ЧСТМП	частично связанные тепловые и материальные потоки
ЭА	разделяющий агент
ЭГ	этиленгликоль
ЭК	колонна экстрактивной ректификации
ЭР	экстрактивная ректификация

ИНДЕКСЫ

comp	компрессор
cond	конденсатор
cons	приведенное значение
<i>i, j</i>	порядок компонентов
F	питание
HE	теплообменник
reb	кипяильник
S	разделяющий агент
sum	суммарный
V	боковой отбор

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meirelles A., Weiss S., Herfurth H.* Ethanol dehydration by extractive distillation // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1992. V. 53. № 2. P. 181–188.
2. *Arifin S., Chien I.-L.* Design and Control of an Isopropyl Alcohol Dehydration Process via Extractive Distillation Using Dimethyl Sulfoxide as an Entrainer // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. № 3. P. 790–803.
3. *Luyben W.L.* Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation Methods for Methanol-Recovery Systems in the TAME Reactive-Distillation Process // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44 № 15. P. 5715–5725.
4. *Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C.* Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 50. № 2. P. 175–183.
5. *Luyben W.L.* Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Aceton-Methanol Separation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. № 8. P. 2696–2707.
6. *Wang S.-J., Huang H.-P., Yu Ch.-Ch.* Plantwide Design of Transesterification Reactive Distillation to CoGenerate Ethyl Acetate and n-Butanol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. № 2. P. 750–760.
7. *Анохина Е.А.* Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // *Вестник МИТХТ.* 2013. Т. 8. № 5. С. 3–19. [Anokhina E.A. Energy saving in extractive distillation processes // *Vestnik MITHT.* 2013. V. 8. № 5. P. 3–19.]
8. *Фролкова А.К.* Разделение азеотропных смесей. М: Владос, 2010. 192 с.
9. *Биттрих Г.Й., Гайле А.А., Лемпе Д.* Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей. Л.: Химия, 1987. 224 с.
10. *You X., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V.* Improved design and efficiency of the extractive distillation process for acetone–methanol with water. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 1. P. 491–501.
11. *Skiborowski M., Rautenberg M., Marquardt W.* A hybrid evolutionary-deterministic optimization approach for conceptual design // *Ind. Chem. Res.* 2015. V. 51. № 41. P. 10054–10072.
12. *Luyben W.L.* Distillation column pressure selection // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 168. P. 62–67.
13. *Luyben W.L.* Control of heat-integrated extractive distillation processes // *Comput. Chem. Eng.* 2018. V. 111. P. 267–277
14. *Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А.* Многокомпонентная ректификация, теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.
15. *Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., Rudakov D.G.* Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures // *Chemical Engineering Research Design.* 2015. V. 104. P. 139–155. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.007>
16. *Halvorsen I., Skogestad S.* Shortcut analysis of optimal operation of Petlyuk distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 3994–3999.
17. *Zhang H., Ye Q., Qin J., Xu H., Li N.* Design and Control of Extractive Dividing-Wall Column for Separating Ethyl Acetate–Isopropyl Alcohol Mixture // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 3. P. 1189–1205.
18. *Sun L., Wang Q., Li L., Zhai J., Liu Y.* Design and Control of Extractive Dividing Wall Column for Separating Benzene/Cyclohexane Mixtures // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 19. P. 8120–8131.
19. *Tavan Y., Shahhosseini S., Hosseini S.H.* Design and simulation of ethane recovery process in an extractive dividing wall column // *J. Clean. Prod.* 2014. V. 72. P. 222–229.
20. *Kiss A.A., Suszwalak D.J.P.C.* Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns // *Separation and Purification Technology.* 2012. V. 86. P. 70–78.
21. *Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Hegelyc L., Langc P., Denis F., Youe X.Q.* Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. V. 141. P. 229–271.
22. *Wang C., Guang C., Cui Y., Wang C., Zhang Z.* Compared novel thermally coupled extractive distillation sequences for separating multi-azeotropic mixture of acetonitrile/benzene/methanol. *Chem. Eng. Res. Des.* 2018. V. 136. P. 513–528.
23. *Gutierrez-Guerra R., Segovia-Hernández J.G., Hernandez S., Bonilla-Petriciolet A., Hernández H.* Design and Optimization of Thermally Coupled Extractive Distillation Sequences. *Comp. Aid. Chem. Eng.* 2009. V. 26. P. 189–194.
24. *Yang A., Sy Y, Chien I.L., Jin S., Yan C., Wei S., Shen W. et al.* Investigation of an energy-saving double-thermally coupled extractive distillation for separating ternary system benzene/toluene/cyclohexane. *Energy.* 2019. V. 186. P. 115756.
25. *Anokhina E., Timoshenko A.* Criterion of the energy effectiveness of extractive distillation in the partially thermally coupled columns. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 99. P. 65–175.
26. *Anokhina E.A., Timoshenko A.V., Akishin A.Y., Remizova A.V.* Benzene purification from thiophene using dimethylformamide as an entrainer in thermally coupled extractive distillation columns. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. V. 146. № 5. P. 391–403.

27. *Kiss A.A., Ferreira C.A.* Heat Pumps in Chemical Process Industry. CRC Press, 2016. 442 p.
28. *Kiss A.A.* Advanced Distillation Technologies: Design, Control and Applications. Wiley-Blackwell, 2013. 397 p.
29. *Wang P., Xie C., Xu S., Ge Y.* Study of Direct Compression Heat Pump Energy-saving Technology // *Procedia Environmental Sciences*. 2011 International Conference of Environmental Science and Engineering. 2012. V. 12. part A. P. 394–399.
30. *Richterova V.* Application of heat pump in rectification decreases energy consumption in the chemical industry // *Energy Conversion and Management*. 1991. V. 32. № 6. P. 519–528.
31. *You X., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V.* Reducing process cost and CO₂ emissions for extractive distillation by double-effect heat integration and mechanical heat pump. *App. Energy*. 2016. V. 166. P. 128–140.
32. *Luo H., Bildea C.S., Kiss A.A.* Novel Heat-pump assisted extractive distillation for bioethanol purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 7. P. 2208–2213.
33. *Wang C., Zhuang Y., Liu L., Zhang L., Du J.* Heat pump assisted extractive distillation sequences with intermediate boiling entrainer. *App. Therm. Eng.* 2021. V. 186. P. 116511.
34. *Gu J., You X., Tao C., Li J.* Analysis of heat integration, intermediate reboiler and vapor recompression for the extractive distillation of ternary mixture with two binary azeotropes. *Chem. Eng. Process.* 2019. V. 142. P. 107546.
35. *Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В.* Энергосбережение в экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с бутилпропионатом // *Тонкие химические технологии*. 2020. Т. 15. № 4. С. 14–29. [Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Energy saving in the extractive distillation of isobutyl alcohol–isobutyl acetate with n-butyl propionate. // *Fine Chemical Technologies*. 2020. V. 15. № 4. P. 14–29.]
36. *Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.* Use of Partially Thermally Coupled Distillation Systems and Heat Pumps for Reducing the Energy Consumption in the Extractive Distillation of an Isobutanol–Isobutyl Acetate Mixture Using Dimethylformamide // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. V. 54. № 3. P. 397–406.
37. *Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В.* Применение комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками и тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси алиловый спирт – алилацетат с n-бутилпропионатом // *Химия и технология органических веществ*. 2020. Т. 4. № 16. С. 42–56. [Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Application of a complex with partially coupled thermal and energy flows and heat pumps in extractive distillation of allyl alcohol – allyl acetate mixture with n-butyl propionate // *Chemistry and Technology of Organic Substances*. 2020. V. 4. № 16. P. 42–56.]
38. *Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В.* Экстрактивная ректификация смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат с диметилформамидом // *Хим. технология*. 2011. Т. 12. № 10. С. 627–633 [Anokhina. E.A., Rudakov D.G., Timoshenko A.V. Extractive distillation of isobutyl alcohol – isobutyl acetate mixture with dimethylformamide. // *Chem. Tech.* 2011. V. 12. № 10. P. 627–633]
39. *Aurangzeb Md., Jana A.K.* Vapor recompression with interreboiler in a ternary dividing wall column: Improving energy efficiency and savings, and economic performance // *App. Therm. Eng.* 2018. V. 147. P. 1009–1023.
40. *Анохина Е.А., Кардона К., Писаренко Ю.А., Саксонова О.И., Пономарев В.Н.* Основные этапы разработки совместных процессов на примере НСРРП получения алилового спирта бутанолизом алилацетата. Часть 2 // *Хим. пром.* 1996. Т. 11. С. 689–693.
41. *Díez E., Langston P., Ovejero G., Romero M.D.* Economic feasibility of heat pumps in distillation to reduce energy use // *Appl. Thermal Eng.* 2009. V. 29. № 5. P. 1216–1223.
42. *Plesu V., Bonet-Ruiz A. E., Bonet J., Llorens J.* Simple equation for suitability of heat pump use in distillation // *Comput. Aided Chem. Eng.* 2014. V. 33. P. 1327–1332
43. *Batista E., Meirelles A.* Simulation and Thermal Integration SRV in Extractive Distillation Column. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1997. V. 30. № 1. P. 45–51.
44. *Monton J.B., Munoz R., Burguet M.C., de la Torre J.* Iso-baric vapor–liquid equilibria for the binary systems isobutylalcohol + isobutyl acetate and tert-butyl alcohol + tert-butylacetate at 20 and 101.3 kPa // *Fluid Phase Equilibria*. 2005. V. 227. P. 19–25.
45. *Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В.* Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат в зависимости от состава питания // *Хим. технология*. 2010. № 9. С. 549–556. [Anokhina E.A., Rudakov D.G., Timoshenko A.V. Energy saving in extractive distillation of isobutyl alcohol – isobutyl acetate mixture in dependence of feed composition. // *Chem. Tech.* 2010. № 9. P. 549–556.]
46. *Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В.* Оптимальные режимы бокового отбора в системах экстрактивной ректификации с тепловым насосом при разделении смеси алиловый спирт–алилацетат с бутилпропионатом // *Тонкие химические технологии*. 2021. Т. 16 № 3. С. 213–224. [Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Optimal modes of side-section flow in heat-pump-assisted extractive distillation systems for separating allyl alcohol–allyl acetate mixtures with butyl propionate. *Fine Chemical Technologies*. 2021. V. 16. № 3. P. 213–224.]

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В КАСКАДЕ СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ В РЕЖИМЕ РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2022 г. А. Е. Костанян^а, *, Ю. А. Клычевских^а, Н. А. Милевский^а, Т. С. Сафонов^а, А. А. Вошкин^а

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

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

Поступила в редакцию 29.01.2022 г.

После доработки 06.02.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Ранее для повышения эффективности экстракционного разделения жидких смесей был предложен метод серийного импульсного ввода раствора смеси компонентов в каскад смесительно-отстойных экстракторов, работающих в режиме элюентной хроматографии. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию этого метода применительно к процессам разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов, работающих в режиме рециркуляционной хроматографии. Разработана математическая модель и проведен анализ периодических и непрерывных процессов экстракционного разделения для условий, когда разделяемая смесь компонентов загружается в каскад смесительно-отстойных экстракторов в виде серии последовательных, разделенных короткими интервалами времени, импульсных вводов. Проведены эксперименты на каскаде смесительно-отстойных экстракторов, подтверждающие достоверность разработанной модели. На ряде примеров показано, что при серийном методе загрузки раствора компонентов в замкнутый контур экстракторов существенно повышается эффективность и производительность процессов разделения.

Ключевые слова: выделение концентрированных фракций целевых компонентов из растворов, жидкостная экстракция, рециркуляционная жидкостно-жидкостная хроматография, каскад смесительно-отстойных экстракторов

DOI: 10.31857/S0040357122030095

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] был проведен анализ процессов экстракционного разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме элюентной жидкостно-жидкостной хроматографии при загрузке раствора компонентов в виде серии последовательных, разделенных короткими интервалами времени, импульсных впрысков: получены аналитические зависимости для моделирования периодических и непрерывных процессов разделения и на ряде примеров показано, что при использовании серийного метода загрузки раствора компонентов существенно (более, чем на порядок) повышается концентрация компонентов в разделенных фракциях и производительность процесса разделения. В работе [2] был проведен анализ периодических процессов экстракционного разделения в замкнутом каскаде смесительно-отстойных экстракторов, работающем в режиме рециркуляционной хроматографии, при

длительной одноразовой загрузке раствора компонентов.

Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию технологии серийной загрузки раствора компонентов применительно к процессам разделения методами рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии.

Благодаря сочетанию характеристик жидкостной экстракции и распределительной хроматографии жидкостно-жидкостная хроматография предлагает множество методов (схем и режимов проведения процессов разделения), которые позволяют значительно повысить эффективность разделения по сравнению с широко распространенным методом обычной элюентной хроматографии [3–27]. Для промышленных процессов разделения одним из наиболее перспективных представляется метод рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии [4, 5, 7, 8, 18]. В этом методе разделение компонентов прово-

дится в замкнутом циркуляционном контуре, включающем хроматографическую колонку и систему рецикла (насос, соединительные трубки, клапана, детектор и другие контрольно-измерительные приборы), путем подачи выходящего из колонки элюента после ввода пробы в колонку на ее вход. В рециркуляционной хроматографии достигается существенное увеличение эффективности процесса разделения, за счет многократного прохода разделяемой смеси через колонку. При этом используется гораздо меньше реагентов, чем в традиционных методах хроматографии: подвижная фаза не выводится из колонки до тех пор, пока не будет достигнуто требуемое качество разделения. Метод рецикла, как и другие методы жидкостно-жидкостной хроматографии, используется главным образом в препаративных целях для разделения веществ растительного происхождения. Теория различных вариантов рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии разработана в работах [7, 8, 18]. Задачей настоящей работы является разработка и анализ математической модели экстракционных процессов разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии для условий серийного импульсного вводов раствора компонентов в каскад.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ В КАСКАДЕ СМЕСИТЕЛЬНО- ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ В РЕЖИМЕ РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ СЕРИЙНОМ ИМПУЛЬСНОМ ВВОДЕ РАСТВОРА РАЗДЕЛЯЕМОЙ СМЕСИ

Как отмечалось ранее [1], для работы экстракционной установки в режиме хроматографии в каждой ступени каскада необходимо организовать полную рециркуляцию органической фазы между отстойником и смесителем. Таким образом органическая фаза удерживается в каскаде (в терминах хроматографии – является неподвижной), а водная фаза (подвижная фаза) проходит через все ступени каскада. При этом выбирается такая скорость рециркуляции органической фазы в ступенях каскада, чтобы доля объема, занимаемая в смесителе этой фазой (S), была в пределах $0.5 \leq S \leq 0.8$, что обеспечивает диспергирование водной фазы в органической и способствует уменьшению уноса и повышению эффективности хроматографических процессов разделения в каскаде. Процесс разделения в режиме рециркуляционной хроматографии проводится следующим образом: после завершения серии импульсных вводов раствора компонентов в первую ступень каскада

экстракторов выходящий из последней ступени каскада поток водной фазы возвращается в первую ступень и циркулирует в системе до достижения требуемой степени разделения компонентов или очистки целевого компонента. Затем контур замыкается, в установку с расходом, равным объемной скорости циркуляции в контуре подается свежая водная фаза, и из последней ступени выводятся фракции разделенных компонентов. При проведении непрерывных процессов разделения, описанные выше операции загрузки раствора компонентов и вывода фракций компонентов, повторяются через определенные равные интервалы времени.

Рассмотрим два варианта аппаратного оформления периодических и непрерывных процессов разделения в замкнутом каскаде экстракторов: без специального трубопровода рецикла (однородный контур, рис. 1а); с длинным трубопроводом рецикла, соединяющим последнюю ступень с первой ступенью (неоднородный контур, рис. 1в). Как и в предыдущей работе [1] допускаем, что эффективность разделения в каждом аппарате соответствует одной теоретической ступени.

Процессы разделения в каскаде без специального трубопровода рецикла. В рассматриваемом случае первая и последняя ступени каскада соединены между собой таким же образом, как и промежуточные ступени (рис. 1а). Такой циркуляционный контур можно назвать однородным [2] или идеальным [8].

Периодические процессы разделения. На основании подходов, изложенных в работах [7, 8, 18], получена следующая зависимость, описывающая профиль выходной концентрации компонента с коэффициентом распределения K_D в однородном контуре после серийной загрузки раствора компонентов:

$$X(t) = \frac{a\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n e^{-\frac{N[i+a(j-1)t_m-at]^2}{2i}}, \quad (1)$$

$$a = \frac{1}{1 - S + SK_D}, \quad (2)$$

где $X = x/\bar{x}$ – безразмерная концентрация компонента K_D ; $\bar{x} = Q/V_c$ – средняя концентрация компонента K_D в каскаде после одного импульсного ввода раствора компонентов; V_c – общий объем каскада, состоящего из N экстракционных ступеней; Q – количество компонента K_D в одной порции загруженного раствора компонентов; $K_D = y/x = \text{constant}$ – коэффициент распределения: x

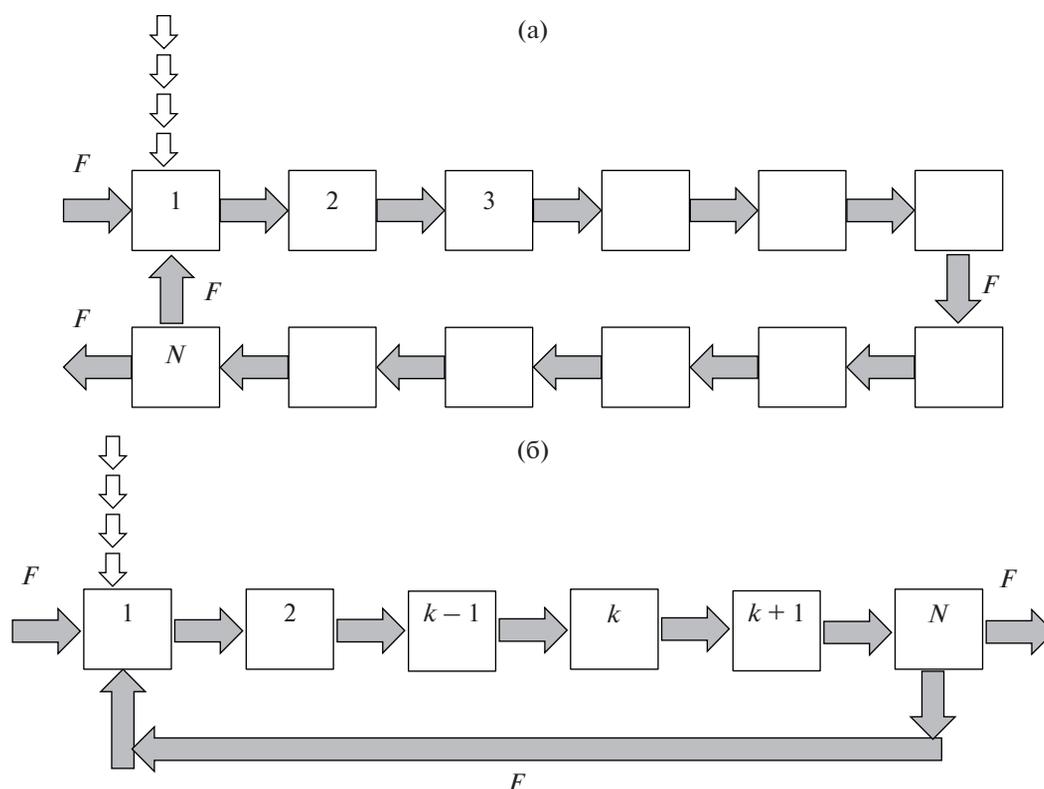


Рис. 1. Схемы процессов экстракционного разделения в однородном (а) и неоднородном (б) контуре.

– концентрация в водной фазе, y – концентрация в органической фазе; $t = \frac{\tau F}{V_c}$ – безразмерное время; $t_{in} = \tau_{in} F/V_c$ – безразмерный интервал времени между импульсными вводами раствора компонентов; F – объемная скорость подачи в каскад и циркуляции через каскад водной фазы; τ – время; m – номер (количество) импульсных вводов раствора компонентов; n – номер (количество) цикла циркуляции в контуре компонента K_D ; S – доля объема, занимаемая в ступенях органической (непроточной) фазой.

Уравнение (1) описывает изменение концентрации компонента K_D в последней ступени (N) каскада в течение всего времени его циркуляции от первого до последнего цикла n при загрузке, состоящей из m импульсных вводов раствора компонентов в первую ступень каскада в момент времени $\tau = 0$. Для условий одного импульсного ввода раствора компонентов ($j = 1$) уравнение (1) упрощается и приводится к виду:

$$X(t) = \frac{a\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^n e^{-\frac{N|i-at|^2}{2i}} \frac{1}{\sqrt{i}}. \quad (3)$$

Непрерывные процессы разделения. Если после первой серийной загрузки раствора компонентов

через интервал времени τ_{ins} ($t_{ins} = \tau_{ins} F/V_c$) следует вторая серийная загрузка, выходной профиль концентрации для второй загрузки можно описать уравнением (4):

$$X_s(t) = \frac{a\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n e^{-\frac{N|i+a(j-1)t_{ins}+at_{ins}-at|^2}{2i}} \frac{1}{\sqrt{i}}. \quad (4)$$

Результирующий выходной профиль концентрации после двух последовательных серийных загрузок описывается уравнением (5):

$$X_c(t) = X(t) + X_s(t), \quad (5)$$

где $X(t)$ определяется уравнением (1).

С помощью уравнений (1), (4) и (5) можно моделировать непрерывные процессы разделения в замкнутом однородном контуре смешительно-отстойных экстракторов в условиях серийного импульсного ввода раствора компонентов.

Процессы разделения в каскаде с трубопроводом рецикла. Как упоминалось выше, в такой схеме процесса (неоднородный контур) последняя ступень каскада экстракторов соединяется длинным

трубопроводом с первой ступенью (Рис. 1в). Математическая модель процессов разделения дополняется двумя новыми параметрами, учитывающие влияние системы рецикла: $b = V_{ec}/V_c$ – отношение объемов системы рецикла V_{ec} и колонки V_c ; N_{ec} – число ячеек полного перемешивания, количественно характеризующее степень продольного перемешивания (размывание хроматографических пиков) в системе рецикла. Как и в случае однородного контура, рассмотрим периодические и непрерывные процессы экстракционного разделения в каскаде экстракторов.

Периодические процессы разделения. Уравнение, аналогичное зависимости (1), описывающее профиль выходной концентрации после одной серийной загрузки раствора компонентов получено в виде:

$$X(t) = \frac{aN\sqrt{N_{ec}}}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n e^{-\frac{NN_{ec}[i+ab(i-1)+a(j-1)t_{in}-at]^2}{2iN_{ec}+2N(i-1)(ab)^2}} \sqrt{iNN_{ec} + (i-1)(abN)^2}. \quad (6)$$

Для условий одного импульсного ввода раствора компонентов ($j = 1$) уравнение (6) приводится к виду:

$$X(t) = \frac{aN\sqrt{N_{ec}}}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^n e^{-\frac{NN_{ec}[i+ab(i-1)-at]^2}{2iN_{ec}+2N(i-1)(ab)^2}} \sqrt{iNN_{ec} + (i-1)(abN)^2}. \quad (7)$$

Непрерывные процессы разделения. Уравнение, аналогичное зависимости (4) для выходного профиля концентрации второй загрузки, имеет вид:

$$X_s(t) = \frac{aN\sqrt{N_{ec}}}{\sqrt{2\pi}} \times \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n e^{-\frac{NN_{ec}[i+ab(i-1)+a(j-1)t_{in}+at_{ms}-at]^2}{2iN_{ec}+2N(i-1)(ab)^2}} \sqrt{iNN_{ec} + (i-1)(abN)^2}. \quad (8)$$

Как и в случае однородного контура, результирующий выходной профиль концентрации после двух последовательных серийных загрузок описывается уравнением (5), в котором члены $X(t)$ и $X_s(t)$ определяются уравнениями (7) и (8).

АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Для упрощения математической модели рассматриваемых процессов разделения в неоднородном контуре можно допустить, что циркулирующий через трубопровод, соединяющий последнюю ступень с первой ступенью каскада, поток водной

фазы движется в режиме идеального вытеснения, т.е. форма пиков при прохождении их через систему рецикла не изменяется. Переходя в уравнениях (6)–(8) к пределу $N_{ec} \rightarrow \infty$, получим соответствующие зависимости для упрощенной модели:

$$X(t) = \frac{aN}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n e^{-\frac{N[i+ab(i-1)+a(j-1)t_{in}-at]^2}{2i}} \sqrt{iN}, \quad (9)$$

$$X(t) = \frac{a\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^n e^{-\frac{N[i+ab(i-1)-at]^2}{2i}} \sqrt{i}, \quad (10)$$

$$X_s(t) = \frac{aN}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n e^{-\frac{N[i+ab(i-1)+a(j-1)t_{in}+at_{ms}-at]^2}{2i}} \sqrt{iN}. \quad (11)$$

Рис. 2, где сопоставлены профили концентраций двух компонентов $K_{D1} = 0.5$ и $K_{D2} = 1.5$, рассчитанные по уравнениям (6) и (9), иллюстрирует влияние параметров системы рецикла на форму хроматографических пиков. Можно сделать вывод, что при использовании длинного трубопровода рецикла расчеты процессов разделения можно проводить на основе упрощенной модели.

На рис. 3–6 приведены примеры моделирования периодических (рис. 3–5) и непрерывных (рис. 6) процессов разделения при однократной ($m = 1$) и серийной загрузке бинарных смесей в каскад смесительно-отстойных экстракторов. Профили концентраций компонентов рассчитывались по приведенным выше зависимостям. Из сравнения процессов разделения в однородном (рис. 3) и неоднородном (рис. 4, 5) контуре следует, что схема со специальным (длинным) трубопроводом рецикла более эффективна. Она обеспечивает более качественное разделение и позволяет разделить компоненты в каскаде с вдвое меньшим числом ступеней. Результаты моделирования, представленные на рис. 3–5, иллюстрируют сложный характер влияния параметра S (доли объема аппаратов, занятой непроточной органической фазой) на процесс разделения в замкнутом контуре: с увеличением S улучшается разделение компонентов в отдельных циклах, но одновременно происходит сближение и наложение концентрационных профилей соседних циклов. Как показано на рис. 4, 5, подбором параметров S , b (длины трубопровода рецикла) и n (количества циклов рециркуляции) можно определить

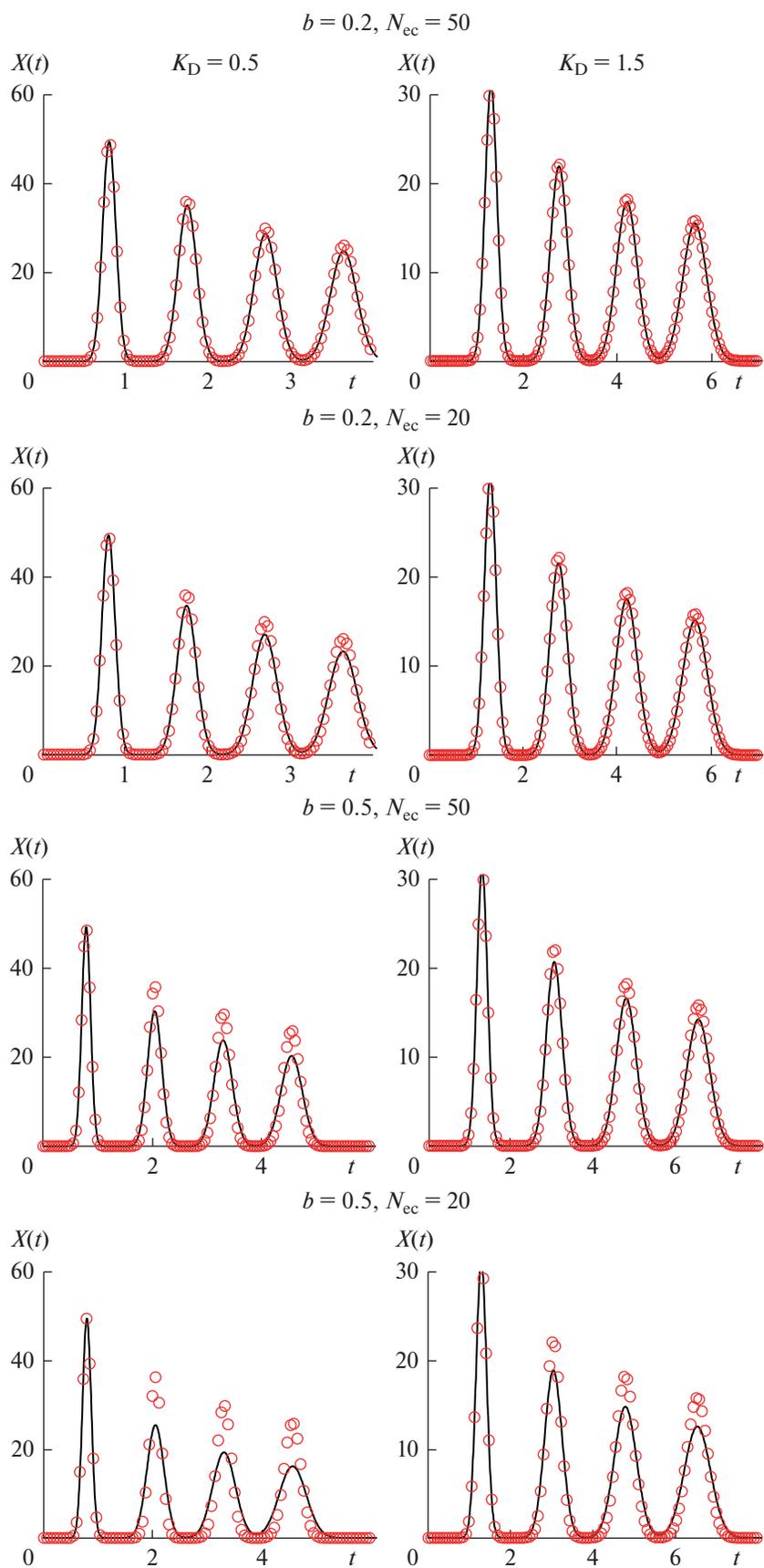


Рис. 2. Профили концентраций компонентов $K_{D1} = 0.5$ и $K_{D2} = 1.5$, рассчитанные по уравнениям (6) – сплошная линия и (9) – точки. Параметры процесса: $N = 100$; $n = 4$; $m = 10$; $S = 0.5$; $t_{in} = 0.01$.

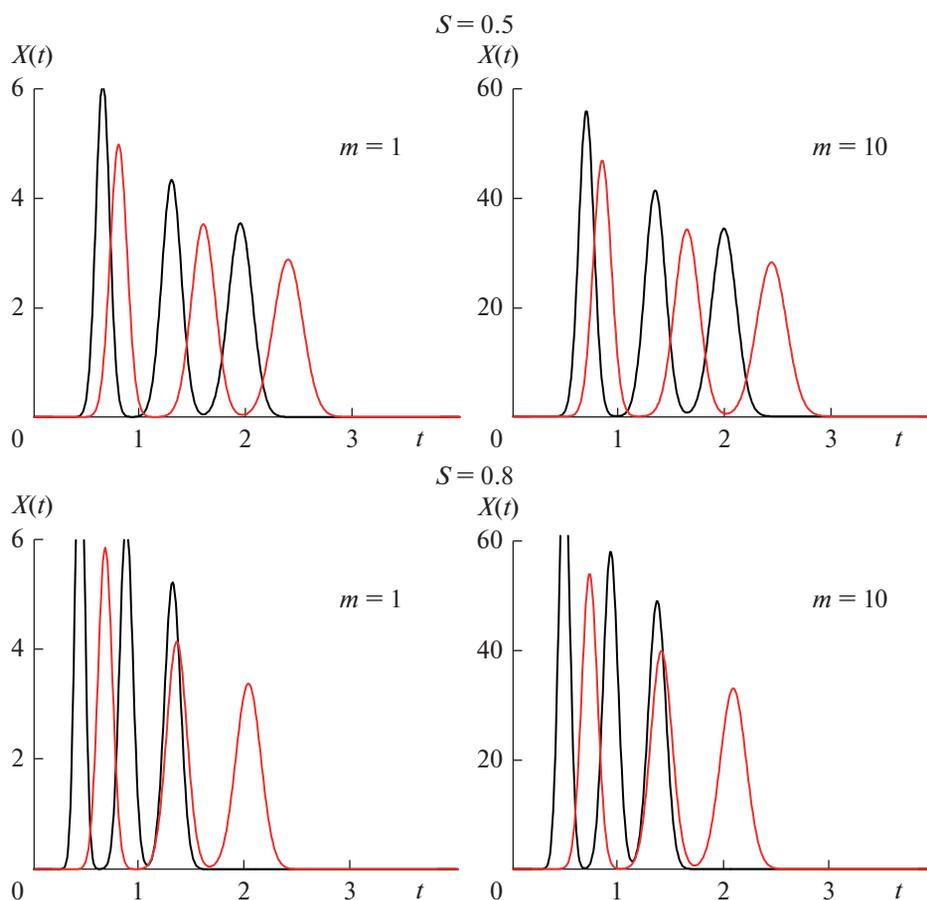


Рис. 3. Моделирование периодического процесса разделения в однородном контуре при однократной ($m = 1$) и серийной ($m = 10$) загрузке бинарной смеси $K_{D1} = 0.3$, $K_{D2} = 0.6$ в каскад смесительно-отстойных экстракторов. Параметры процесса: $N = 100$; $n = 3$; $N_{ec} = 100$; $t_{in} = 0.01$.

оптимальные условия проведения процесса разделения.

На рис. 6 приведены результаты моделирования непрерывных вариантов процессов разделения, представленных на рис. 4а, 4б, 4в. Выходные концентрационные профили после двух последовательных серийных загрузок раствора разделяемых компонентов рассчитаны по уравнениям (5), (7) и (8). Численные исследования по этим уравнениям позволяют выбрать для непрерывного режима оптимальный интервал между последовательными серийными загрузками, обеспечивающий четкое разделение выводимых фракций компонентов и высокую производительность процесса экстракционного разделения в каскаде экстракторов.

Из рис. 3–5 следует весьма важный для промышленной реализации рассмотренного метода экстракционного разделения вывод: Применение серийной загрузки раствора компонентов позволяет многократно повысить концентрации в разделенных фракциях компонентов и производи-

тельность процесса разделения. Кроме того, работа каскада экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии по сравнению с элюентным режимом существенно повышает эффективность процессов экстракционного разделения.

Для подтверждения достоверности разработанной математической модели на каскаде смесительно-отстойных экстракторов были проведены эксперименты без специального трубопровода рецикла и с его использованием. Опыты проводили следующим образом: после установления стабильного гидродинамического режима в смеситель первой по ходу движения потока водной фазы ступени каскада экстракторов в момент времени $\tau = 0$ дозатором вводили нерастворимый в органической фазе индикатор ($K_D = 0$) одним импульсным вводом. После прохождения индикатором необходимого числа циклов, контур замыкался и в установку подавалась свежая водная фаза с расходом, равным объемной скорости циркуляции в контуре, и из последней ступени прово-

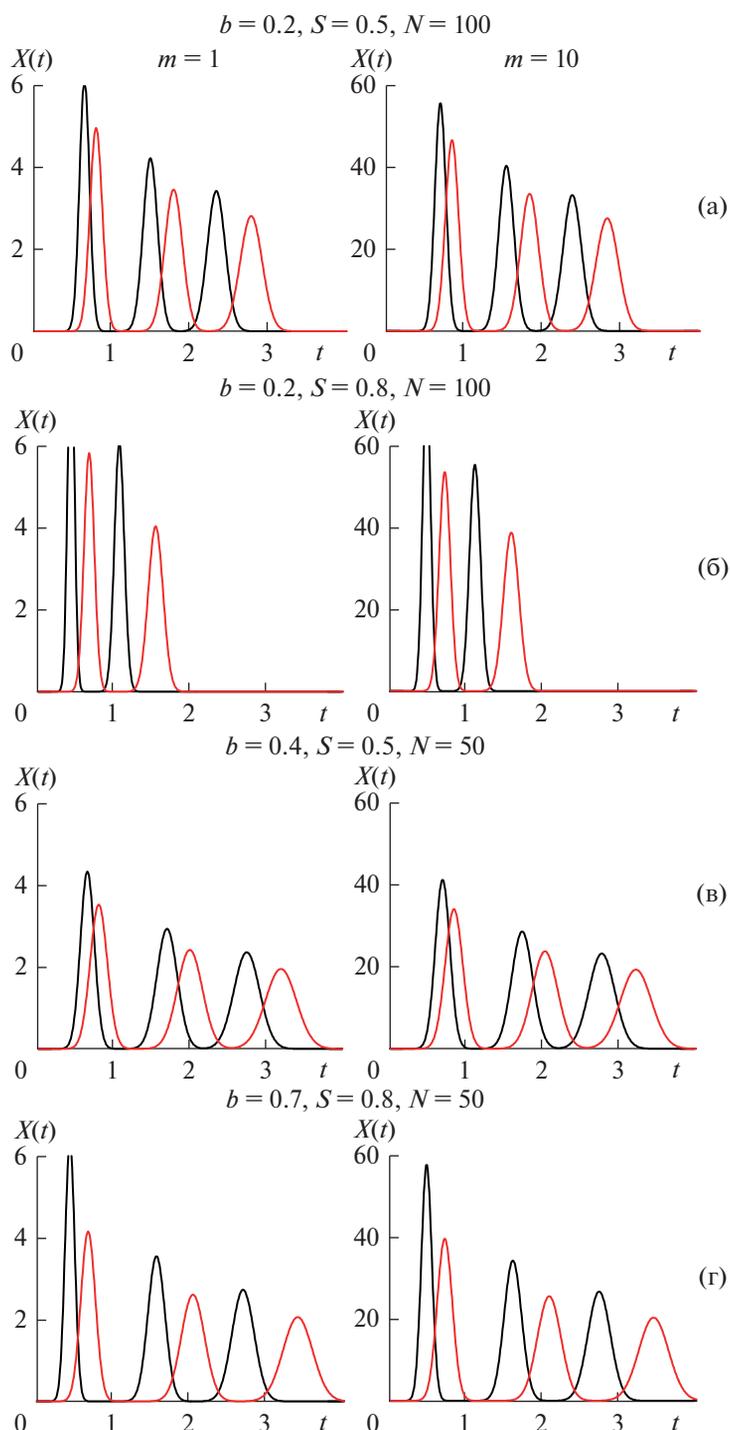


Рис. 4. Моделирование периодического процесса разделения в неоднородном контуре при однократной ($m = 1$) и серийной ($m = 10$) загрузке бинарной смеси $K_{D1} = 0.3$, $K_{D2} = 0.6$ в каскад смесительно-отстойных экстракторов. $N_{ec} = 100$; $t_{in} = 0.01$.

дился отбор проб. Отбор проб производился через равные промежутки времени, изменение концентрации трассера в потоке водной фазы фиксировалось методом спектрофотометрического анализа.

На рис. 7 представлены выходные расчетный и экспериментальный концентрационные профили, полученные при использовании данного варианта аппаратного оформления.

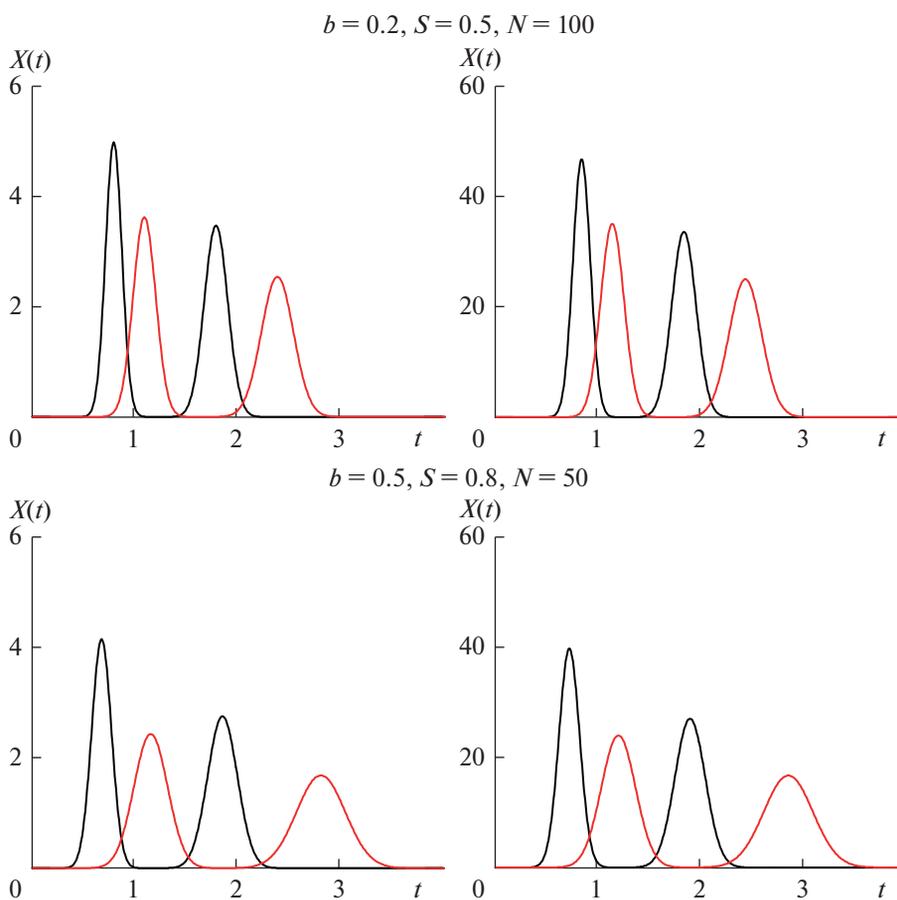


Рис. 5. Моделирование периодического процесса разделения бинарной смеси $K_{D1} = 0.6$, $K_{D2} = 1.2$ в неоднородном контуре при однократной ($m = 1$) и серийной ($m = 10$) загрузке раствора компонентов. $N_{ec} = 100$; $n = 2$; $t_{in} = 0.01$.

Расчетная кривая, приведенная на рис. 7 рассчитывалась по уравнению (3). Расчетное время выхода пиковой концентрации составило 7033 с, экспериментальное 7074 с.

На рис. 8 представлены выходные расчетный и экспериментальный концентрационные профили, полученные при проведении процесса с трубопроводом рецикла.

Расчетная кривая, приведенная на рис. 8 рассчитывалась по уравнению (10). Расчетное время выхода пиковой концентрации составило 7356 с, экспериментальное 7700 с.

Результаты эксперимента согласуются с расчетными результатами, полученными с использованием предложенных выше математических моделей, что подтверждает их достоверность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен теоретический анализ экстракционных процессов разделения в замкнутом каска-

де смесительно-отстойных экстракторов, работающих в режиме рециркуляционной хроматографии, при использовании серийного импульсного ввода раствора разделяемой смеси компонентов в каскад. Разработана математическая модель и проведен анализ периодических и непрерывных процессов экстракционного разделения в однородном (без специального трубопровода рециркуляции) и неоднородном (с трубопроводом рециркуляции) контуре, состоящем из каскада смесительно-отстойных экстракторов. Проведены эксперименты на каскаде смесительно-отстойных экстракторов в однородном и неоднородном контурах, подтверждающие достоверность разработанной модели. На ряде примеров показано, что эффективность и производительность процессов разделения существенно повышается, когда разделяемая смесь компонентов загружается в каскад в виде серии последовательных, разделенных короткими интервалами времени, импульсных вводов. Кроме того указанный метод загрузки раствора компо-

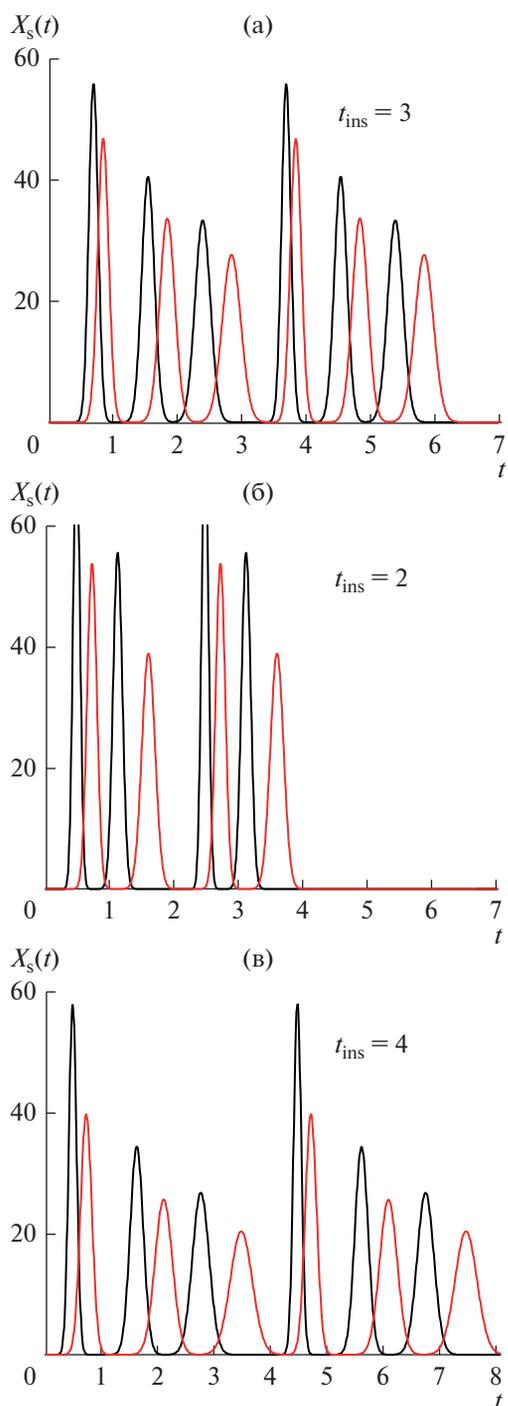


Рис. 6. Моделирование непрерывных вариантов процессов разделения, представленных на рис. 4а, б, в. Выходные концентрационные профили после двух последовательных серийных загрузок раствора разделяемых компонентов рассчитаны по уравнениям (5), (7) и (8).

нентов позволяет получать высококонцентрированные фракции разделенных компонентов. По сравнению с элюентным режимом работы каскада режим рециркуляционной хроматографии является

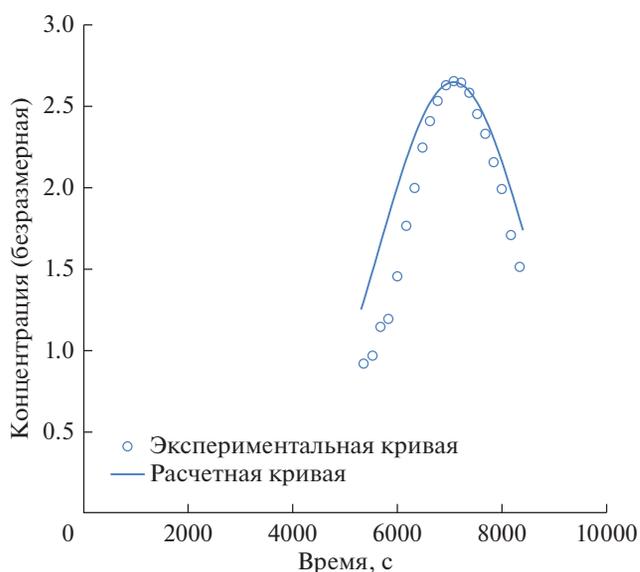


Рис. 7. Выходные расчетный и экспериментальный концентрационные профили ($N = 12$, $S = 0.63$, $n = 2$), полученные при проведении процесса без специального трубопровода рецикла.

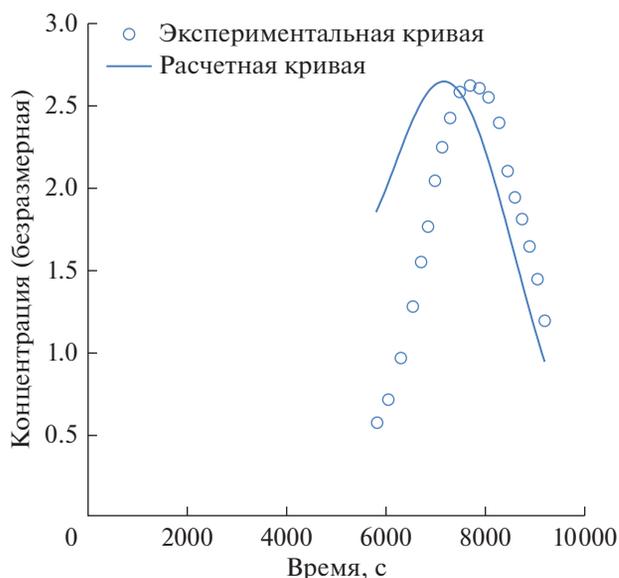


Рис. 8. Выходные расчетный и экспериментальный концентрационные профили ($N = 12$, $S = 0.62$, $n = 2$, $b = 0.033$), полученные при проведении процесса с трубопроводом рецикла.

экономически более выгодным: такой режим существенно повышает эффективность процессов экстракционного разделения, что позволяет значительно сократить число аппаратов в каскаде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Национального научного фонда Болгарии № 20-53-18007. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kostanyan A.E., Milevsky N.A., Voshkin A.A.* Analysis of the Processes of Extraction–Chromatographic Separation in a Cascade of Mixing–Settling Extractors. *Theor Found Chem Eng* 55, 862–869 (2021). <https://doi.org/10.1134/S0040579521050249>
2. *Kostanyan A.E., Ivanov V.K., Voshkin A.A.* Theoretical Analysis of Periodic Processes of Extraction–Chromatographic Separation in a Closed Cascade of Apparatuses. *Dokl Chem* 499, 171–175 (2021). <https://doi.org/10.1134/S0012500821080012>
3. *Guilois-Dubois S., Guyot S., Poupard P.* Preparative isolation of apple flavan-3-ols monomers and oligomers using pH-zone-refining centrifugal partition chromatography combined with reversed-phase liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1653. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462382>
4. *Li H., Zhang F., Jin Q., Zhu T.* Preparative separation and purification of Cyclosporin D from fungus *Hypoxylon Spp.* by improved closed-loop recycling counter-current chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1649. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462221>
5. *He J.M., Huang J., Wu W.L., Mu Q.* Unlimited recycling counter-current chromatography for the preparative separation of natural products: naph-thaquinones as examples. *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1626. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461368>
6. *Yuan Y., He X., Wang T., Zhang X.X., Li Z., Xu X., Zhang W., Yan X., Li S., He S.* Efficient preparation of Bafilomycin A1 from marine streptomyces lohii fermentation using three-phase extraction and high-speed counter-current chromatography. *Mar. Drugs*. 2020. V. 18. 332. <https://doi.org/10.3390/md18060332>
7. *Kostanyan A., Martynova M.* Modeling of two semi-continuous methods in liquid–liquid chromatography: Comparing conventional and closed-loop recycling modes. *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1614. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460735>
8. *Kostanyan A.E., Belova V.V.* Theoretical study of industrial scale closed-loop recycling counter-current chromatography separations. *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1633. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461630>
9. *Kostanyan A.E., Galieva Z.N., Semenov A.A., Aldushkin A.V.* Chromatographic behavior of six lanthanides on a centrifugal mixer-settler extractor cascade. *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1634. <https://doi.org/10.1021/np501065h>
10. *Kostanyan A.A., Voshkin A.A., Belova V.V.* Analytical, Preparative, and Industrial-Scale Separation of Substances by Methods of Countercurrent Liquid–Liquid Chromatography, *Molecules*. 2020. V. 25. P. 6020. <https://doi.org/10.3390/molecules25246020>
11. *Jerz G., Winterhalter P.* The 10th International Conference on Countercurrent Chromatography held at Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, Germany, August 1–3, 2018, *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1617. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460698>
12. *Morley R., Minceva M.* Operating mode and parameter selection in liquid–liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1617. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460479>
13. *Roehrer S., Minceva M.* Evaluation of interapparatus separation method transferability in countercurrent chromatography and centrifugal partition chromatography. *Separations*. 2019. V. 6. P. 36. <https://doi.org/10.3390/separations6030036>
14. *Wang C., Sun W., X. Wang X., Jin Y., Zhao S., Luo M., Tong S.* Large-scale separation of baicalin and wogonoside from *Scutellaria baicalensis* Georgi by the combination of pH-zone-refining and conventional countercurrent chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1601. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.028>
15. *Peng A., Hewitson P., Sutherland I., Chen L., Ignatova S.* How changes in column geometry and packing ratio can increase sample load and throughput by a factor of fifty in counter-current chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2018. V. 1580. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.012>
16. *Friesen J.B., McAlpine J.B., Chen S.-N., Pauli G.F.* The 9th International Countercurrent Chromatography Conference held at Dominican University, Chicago, USA, August 1–3, 2016, *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1520. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.08.077>
17. *Ito Y.* Golden rules and pitfalls in selecting optimum conditions for high-speed counter-current chromatography, *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1065. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.044>
18. *Kostanyan A.E.* Modeling of preparative closed-loop recycling liquid–liquid chromatography with specified duration of sample loading. *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1471. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.012>
19. *Conway W.D.* Counter-current chromatography: Simple process and confusing terminology. *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. P. 6015. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.03.056>
20. *Friesen J.B., Ahmed S., Pauli G.F.* Qualitative and quantitative evaluation of solvent systems for countercurrent separation, *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1377. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.11.085>
21. *Friesen J.B., McAlpine J.B., Chen S.-N., Pauli G.F.* Countercurrent separation of natural products: An update. *J. Nat. Prod.* 2015. V. 78. P. 1765. <https://doi.org/10.1021/np501065h>
22. *Ignatova S., Sutherland I.* The 8th International Conference on Counter-current Chromatography held at Brunel University. London, UK, July 23–25, 2014, *J. Chromatography A*. 2015. V. 1425. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.096>
23. *Guan Y.H., Hewitson P., van den Heuvel R., Zhao Y., Siebers R.P.G., Zhuang Y.-P., Sutherland I.* Scale-up

- protein separation on stainless steel wide bore toroidal columns in the type-J counter-current chromatography. *J. Chromatography A*. 2015. V. 1424. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.02.022>
24. *Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V.* Controlled-cycle pulsed liquid–liquid chromatography. A modified version of Craig’s counter-current distribution. *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. № 36. P. 6135–6143. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.103>
25. *Berthod A., Maryutina T., Spivakov B., Shpigun O., Sutherland I.A.* Countercurrent chromatography in analytical chemistry (IUPAC technical report). *PureAppl. Chem.* 2009. V. 81. P. 355.
26. *Ito Y.* High-speed countercurrent chromatography. *Nature*. 1987. V. 326. P. 419–20.
27. *Ito Y.* Origin and evolution of the coil planet centrifuge: a personal reflection of my 40 years of CCC research and development. *Sep. Purif. Rev.* 2005. V. 34. P. 131–54.

УДК 532.51

НОВЫЙ КЛАСС ТОЧНЫХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ ОБЕРБЕКА–БУССИНЕСКА, ОПИСЫВАЮЩИХ НЕСЖИМАЕМУЮ ЖИДКОСТЬ

© 2022 г. В. В. Привалова^{a, b, *}, Е. Ю. Просвириков^{a, b, **}^aИнститут машиноведения УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: valentprival@gmail.com

**E-mail: evgen_pros@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Построен новый класс точных решений уравнений Обербека–Буссинеска для несжимаемых сред с учетом массовых сил, тепловых источников (стоков) и джоулевой диссипации. Выражения для скоростей представляют собой квадратичные формы относительно двух координат, обобщающие класс решений Линя–Сидорова–Аристовая. Температура, давление и поле массовых сил описываются формами четвертой степени. Рассмотрена возможность применения данного класса для конвективных течений в приближении Стокса и Озеена, а также продемонстрированы возможности нового класса для описания вращающихся жидких масс. На простом примере проиллюстрирована сложная структура поля скоростей для ползущего конвективного течения жидкости типа Куэтта в слое с проницаемой границей, движущейся неоднородно.

Ключевые слова: точные решения, конвекция, уравнения Обербека–Буссинеска, приближение Стокса, приближение Озеена, вращающаяся жидкость, ползущее течение, застойная точка, противотечение, диссипативная функция

DOI: 10.31857/S0040357122030113

ВВЕДЕНИЕ

Многие технические устройства функционируют и технологические процессы реализуются при переменной температуре [1–6]. Неоднородное поле температуры в пространстве и во времени индуцирует конвективный перенос в жидкостях и газах [1, 7]. Описание конвекции в этом случае является очень сложной задачей, поскольку уравнения Обербека–Буссинеска являются квадратично нелинейными [1, 7, 8]. К настоящему времени изучено много численных методов интегрирования уравнений Обербека–Буссинеска, тем не менее не ослабевает интерес исследователей конвективных течений жидкости к точным решениям [9–16]. Построение точных решений уравнений Обербека–Буссинеска осуществляется значительно сложнее, чем для уравнений Навье–Стокса [11, 17–19]. Первым точным решением уравнений Обербека–Буссинеска является одномерное течение Остроумова–Бириха [20–23]. Многочисленные обобщения точного решения Остроумова–Бириха уравнений Обербека–Буссинеска, описывающие однонаправленное течение жидкости и исследование устойчивости данного движе-

ния жидкости приведены в публикациях [22–27]. Слоистые и сдвиговые аналоги течения Остроумова–Бириха рассмотрены в статьях [9, 13, 28–31]. Для течений, рассмотренных в этих работах, характерно однородное распределение скоростей относительно двух координат. Пространственно-неоднородные конвективные течения в точной постановке впервые рассмотрены в статьях [17, 32]. При построении точных решений, анонсированных в [17, 32] за основу брался класс точных решений, поле скоростей которого линейно зависит от части координат.

Полученные в статьях и монографиях точные решения для уравнений Обербека–Буссинеска принадлежат классу точных решений Линя–Сидорова–Аристовая [33–35]. Поле скоростей в этом семействе точных решений линейно зависит от двух координат, а поля давления и температуры, как было показано в [17, 35] являются квадратичными формами.

В статьях [36, 37] недавно был предложен класс точных решений с нелинейной зависимостью от части координат для исследования изотермических и изобарических течений вязких несжимае-

мых жидкостей. Целью данной статьи является построение классов точных решений уравнений Обербека–Буссинеска для поля скоростей, нелинейного относительно двух пространственных координат.

КЛАСС РЕШЕНИЙ КВАДРАТИЧНЫЙ ПО ДВУМ КООРДИНАТАМ

Для описания конвективного течения горизонтального слоя вязкой несжимаемой жидкости используем систему определяющих соотношений, включающих уравнение Навье–Стокса в приближении Буссинеска, уравнение теплопроводности и уравнение несжимаемости. Векторная запись этих уравнений имеет следующий вид [1, 7, 38]:

$$\mathbf{V}_t + (\mathbf{V}, \nabla) \mathbf{V} = -\nabla P + \nu \Delta \mathbf{V} + \mathbf{g} \beta T, \quad (1)$$

$$T_t + \mathbf{V} \cdot \nabla T = \chi \Delta T + Q, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0. \quad (3)$$

Здесь $\mathbf{V}(t, x, y, z) = (V_x, V_y, V_z)$ – вектор скорости и его проекции на оси декартовой системы координат; P – отклонение давления от гидростатического, отнесенное к постоянной средней плотности жидкости ρ ; \mathbf{g} – вектор ускорения свободного падения; β – температурный коэффициент объемного расширения жидкости; T – отклонение от средней температуры; Q – функция, определяющая тепловую (джоулеву) диссипацию, ν, χ – коэффициенты кинематической вязкости и температуропроводности жидкости соответственно. Нижний индекс здесь обозначает дифференцирование по времени.

Далее запишем новый класс точных решений, обобщая известное семейство решений Линя–Сидорова–Аристово [17, 33–35, 39], в котором компоненты скорости линейно зависят от горизонтальных (продольных) координат, а функции давления и температуры представлены в виде квадратичной зависимости от тех же координат:

$$\begin{aligned} V_x &= U_0 + U_1 x + U_2 y + U_3 \frac{x^2}{2} + U_4 x y + U_5 \frac{y^2}{2}, \\ V_y &= V_0 + V_1 x + V_2 y + V_3 \frac{x^2}{2} + V_4 x y + V_5 \frac{y^2}{2}, \\ V_z &= W_0 + W_1 x + W_2 y. \end{aligned} \quad (4)$$

Коэффициенты в выражениях (4) U_i, V_i ($i = \overline{0;5}$), W_j ($j = \overline{0;2}$) зависят от вертикальной (поперечной) координаты z и времени t . Вид компоненты скорости V_z обусловлен требованием выполнения уравнения несжимаемости, хотя в общем случае вертикальная скорость может являться нелинейной формой продольных координат с постоянными

коэффициентами при степенях продольных координат выше первой [36].

Структура точного решения (4) для скоростей должна быть дополнена полиномиальным выражением для давления P и температуры T . В статье [36] было показано, что степень многочлена для давления P относительно горизонтальных координат не превосходит трех. Для температуры T структура точного решения аналогична давлению.

Функция Q , определяющая энергию, рассеивающуюся в виде тепла благодаря молекулярной вязкости жидкости, в общем случае определяется следующим образом [7, 27]:

$$Q = \frac{\nu}{2c_p} \left[\left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_y}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_z}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_y}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial y} \right)^2 \right]. \quad (5)$$

Здесь c_p – коэффициент теплоемкости жидкости, вычисленный при постоянном давлении.

Вид решений для скоростей, давления и температуры (4) и функции источников и стоков Q (5) подставляем в систему уравнений Обербека–Буссинеска (1)–(3). Приравнявая выражения при одинаковых степенях координат x и y , получим систему уравнений в частных производных, для определения коэффициентов полиномиальных выражений гидродинамических полей. Далее будут рассмотрены новые типы краевых задач для описания конвективных течений жидкости.

КЛАСС ТОЧНЫХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ ПОЛЗУЩЕГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ

При рассмотрении ползущего течения вязкой несжимаемой жидкости, пренебрегают конвективной производной $(\mathbf{V}, \nabla) \mathbf{V}$ в уравнении переноса момента импульса (1). Таким образом можно рассмотреть систему (1)–(3) в приближении Стокса, в которой часть уравнений значительно упрощается. Аналогично можно линеаризовать уравнение теплопроводности (2), пренебрегая членами второго порядка в слагаемом $(\mathbf{V}, \nabla) T$. Следовательно, при рассмотрении такого приближения функция диссипации, определяющая внешние источники энергии, не может задаваться полиномом более высокой степени, чем диссипация, определяемая вязкостью жидкости.

Если в полученной после приближения Стокса и линеаризации уравнения теплопроводности системе (1)–(3), пренебречь массовыми силами, то поля давления, температуры и функция источников и стоков будут определяться полиномами третьей степени. Аналогичные рассуждения для поля температуры (4) справедливы при рассмот-

рении приближения Озеена [7] для системы уравнений (1)–(3), рассмотренного в статье [36].

**КЛАСС ТОЧНЫХ РЕШЕНИЙ
ДЛЯ КОНВЕКТИВНОГО ТЕЧЕНИЯ
ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ**

Определяющее соотношение (1), описывающее конвективное течение вращающейся жидкости при отсутствии массовых сил и с учетом диссипативных сил можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{r} \times \frac{\partial \boldsymbol{\Omega}}{\partial t} + 2\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{V} = -\nabla p + \nu \Delta \mathbf{V} + \mathbf{g}\beta T. \quad (6)$$

Уравнение теплопроводности (2) и уравнение несжимаемости (3) остаются без изменений. Здесь $\mathbf{r} = (x, y, z)$ – радиус-вектор, описывающий положение частицы жидкости; $p = P - \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})$ – модифицированное давление; $\boldsymbol{\Omega}$ – вектор, определяющий угловую скорость вращения жидкости $\boldsymbol{\Omega}(t, x, y, z) = (\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z)$. Система уравнений (6) связывает силу Кориолиса, поле скоростей, градиентов давления и температуру. Компоненты вектора угловой скорости будем рассматривать в виде:

$$\begin{aligned} \Omega_x &= \Omega_1(z, t) + \Omega_{10}(z, t)x + \Omega_{01}(z, t)y, \\ \Omega_y &= \Omega_2(z, t) + \Omega_{20}(z, t)x + \Omega_{02}(z, t)y, \\ \Omega_z &= \Omega_3(z, t) + \Omega_{30}(z, t)x + \Omega_{03}(z, t)y. \end{aligned} \quad (7)$$

Использование представления (7) включает в себя приближение f -плоскости [1, 39] и β -плоскости [39, 40] при традиционном приближении вектора угловой скорости в случае использования одного параметра Кориолиса, для описания вращающихся слоев жидкости. Выражения (7) позволяют описывать вращающиеся жидкости посредством двух и трех параметров Кориолиса, что важно во многих задачах физико-химической и геофизической гидродинамики. Кроме того, формулы (7) приводят не к искусственному усложнению точных решений при переходе во вращающуюся систему координат. Они позволяют описывать очень сложные течения между бесконечными дисками, расположение которых согласуется с (7) и вращающихся с различными угловыми скоростями. Частный случай точного решения (4), (6), (7):

$$\begin{aligned} V_x &= U_0 - \Omega_y, \quad V_y = V_0 + \Omega_1 x, \quad V_z = 0, \\ P &= P_0 + P_1 x + P_2 y + \frac{P_3}{2}(x^2 + y^2), \\ T &= T_0 + T_1 x + T_2 y + T_3 \frac{x^2}{2} + T_4 \frac{y^2}{2} \end{aligned}$$

был исследован в статье [40]. Было показано, что данное решение может описывать динамические равновесия вращающейся жидкости между двумя

бесконечными дисками с учетом вязких и тепловых свойств жидкости.

**КРАЕВАЯ ЗАДАЧА, ОПИСЫВАЮЩАЯ
КОНВЕКТИВНОЕ ТЕЧЕНИЕ МАРАНГони**

Для иллюстрации предложенного класса решений (4) рассмотрим пример горизонтального течения бесконечного слоя (в плоскости Oxy) вязкой несжимаемой жидкости. Толщина слоя отсчитывается по оси Oz и равна h . Нижнюю границу слоя жидкости, задаваемую уравнением плоскости $z = 0$, считаем абсолютно твердой. Сверху слой жидкости ограничен свободной поверхностью и определяется уравнением плоскости $z = h$. Коэффициенты $U_i, V_i (i = \overline{1,5}), W_j (j = \overline{0;2}), P_k, T_k (k = \overline{3;14})$ полиномов – функций решения (4) полагаем равными нулю. Таким образом, решение имеет вид [41]:

$$\begin{aligned} V_x &= U_0, \quad V_y = V_0, \quad V_z = 0, \\ P &= P_0 + P_1 x + P_2 y, \quad T = T_0 + T_1 x + T_2 y. \end{aligned} \quad (8)$$

В силу того, что все искомые функции зависят от поперечной координаты z , производные от функций по этой переменной в дальнейшем будем обозначать штрихом. Движение жидкости в краевой задаче полагаем установившимся, т.е. все искомые функции не зависят от времени. С учетом принятой структуры решения (13), выражение функции диссипации Q (7) имеет вид:

$$Q = Q_0 = \frac{\nu}{2c_p} \left[(U_0')^2 + (V_0')^2 \right]. \quad (9)$$

Запишем систему уравнений (1) с учетом принятого вида решений (8) и функции диссипации (9) в порядке дальнейшего интегрирования [41]

$$\begin{aligned} T_1'' &= 0, \quad T_2'' = 0, \quad P_1' = g\beta T_1, \quad P_2' = g\beta T_2, \\ \nu U_0'' &= P_1, \quad \nu V_0'' = P_2, \\ \chi T_0'' &= U_0 T_1 + V_0 T_2 - \frac{\nu}{2c_p} \left[(U_0')^2 + (V_0')^2 \right], \\ P_0' &= g\beta T_0. \end{aligned} \quad (10)$$

Пусть на нижней границе слоя жидкости, определяемой уравнением плоскости $z = 0$, задано условие прилипания жидкости, а температуру считаем равной нулевому (отсчетному) значению. На верхней свободной поверхности слоя жидкости, определяемой уравнением плоскости $z = h$, задано условие термокапиллярной конвекции Марангони, постоянное (атмосферное) давление и продольные (горизонтальные) градиенты температуры. Физический смысл заданных горизонтальных градиентов температуры заключается в нагреве (охлаждении) верхней границы слоя жид-

кости. Отметим, что изменение поверхностного натяжения в данном случае вызвано именно изменением температуры жидкости. Граничные условия в этом случае имеют вид [9, 13]:

$$\begin{aligned} V_x(0) = V_y(0) = 0, \quad T(0) = 0, \\ \eta V'_x(h) = -\sigma \frac{\partial T'}{\partial x} \Big|_{z=h}, \quad \eta V'_y(h) = -\sigma \frac{\partial T'}{\partial y} \Big|_{z=h}, \quad (11) \\ P(h) = S, \quad T(h) = Ax + By. \end{aligned}$$

С учетом принятого вида решений (8) граничные условия (11) преобразуются к виду:

$$\begin{aligned} U_0(0) = V_0(0) = 0, \quad T_0(0) = T_1(0) = T_2(0) = 0, \\ \eta U'_0(h) = -\sigma T_1(h), \quad \eta V'_0(h) = -\sigma T_2(h), \quad (12) \\ P_0(h) = S, \quad P_1(h) = P_2(h) = T_0(h) = 0, \\ T_1(h) = A, \quad T_2(h) = B. \end{aligned}$$

Решение системы уравнений (10), удовлетворяющее граничным условиям (12) для поля скоростей, давления и температуры имеет вид, приведенный в статье [9], за исключением функций фонового давления P_0 и температуры T_0 , которые за счет рассмотрения функции диссипации будут иметь вид:

$$\begin{aligned} T_0 = & \left[\frac{g\beta}{5040h^2\nu} (82h^5 + 82h^4z + 82h^3z^2 - 58h^2z^3 + \right. \\ & \left. + 5hz^4 + 5z^5) - \frac{\sigma}{12h\eta} (h^2 + hz + z^2) \right] (A^2 + B^2) \times \\ & \times \frac{z(z-h)}{\chi} + \frac{z(z-h)}{c_p\chi} \left[\frac{g(11h^3 - 9h^2z + hz^2 + z^3)\beta\sigma}{120h\eta} - \right. \\ & \left. - \frac{\nu\sigma^2}{4\eta^2} - \frac{g^2\beta^2}{20160h^2\nu} (215h^6 - 345h^5z + 215h^4z^2 + \right. \\ & \left. + 5h^3z^3 - 51h^2z^4 + 5hz^5 + 5z^6) \right] (A^2 + B^2), \\ P_0 = & \left[\frac{g\beta}{336h^2\nu} (183h^8 - 328h^6z^2 + 224h^3z^5 - \right. \\ & \left. - 84h^2z^6 + 5z^8) - \frac{\sigma}{h\eta} (3h^5 - 5h^3z^2 + 2z^5) \right] \times \\ & \times \frac{g\beta(A^2 + B^2)}{120\chi} + S + \frac{g\beta(A^2 + B^2)}{24\chi c_p} (h-z)^2 \times \\ & \times \left[\frac{g(7h^4 + 14h^3z - 12h^2z^2 + 2hz^3 + z^4)\beta\sigma}{30h\eta} - \right. \\ & \left. - \frac{(h+2z)\nu\sigma^2}{\eta^2} - \frac{g^2\beta^2}{15120h^2\nu} \right] \times \\ & \times (305h^7 + 610h^6z - 1020h^5z^2 + 710h^4z^3 - 80h^3z^4 - \\ & \left. - 114h^2z^5 + 20hz^6 + 10z^7) \right]. \quad (13) \end{aligned}$$

Таким образом, если в полученном решении краевой задачи (10), (12) не учитывать слагаемые, образованные учетом диссипативной функции, то получим точное решение, описывающее стационарное конвективное течение Бенара–Марангони при распределении градиента температуры на одной из границ, которое изучалось в статье [9].

Исследуем полученное решение для функции T_0 , учитывающее диссипативную функцию. Для этого приведем функцию T_0 к безразмерному виду с характерным масштабом температуры Ah и скорости $\frac{c_p Ah^2}{\nu}$. Введя новую нормированную переменную $Z = \frac{z}{h}$, запишем функцию T_0 в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} T_0 = & (1+a^2) \frac{Z(Z-1)}{12} \times \\ & \times \left[\frac{\text{Gr Pr}}{420} (82 + 82Z + 82Z^2 - 58Z^3 + 5Z^4 + 5Z^5) - \right. \\ & \left. - \text{Mg} (1 + Z + Z^2) \right] + (1+a^2) \frac{Z(Z-1)}{4\text{Pe}} \times \\ & \times \left[\text{Gr Mg} \frac{\text{Pr}}{30} (11 - 9Z + Z^2 + Z^3) - \text{Mg}^2 - \frac{\text{Gr}^2 \text{Pr}^2}{5040} \right] \times \\ & \times (215 - 345Z + 215Z^2 + 5Z^3 - 51Z^4 + 5Z^5 + 5Z^6). \end{aligned}$$

Здесь $\text{Gr} = \frac{g\beta h^4 A}{\nu^2}$, $\text{Pr} = \frac{\nu}{\chi}$, $\text{Mg} = \frac{A\sigma h^2}{\eta\chi}$, $\text{Pe} = \frac{Ah^3 c_p}{\chi\nu}$ — безразмерные числа подобия Грасгофа, Прандтля, Марангони и Пекле соответственно, $a = \frac{A}{B}$.

По условию рассматриваемой краевой задачи функция T_0 принимает нулевые значения на нижней и верхней поверхности слоя жидкости, т.е. при $Z = 0$ и $Z = 1$. Таким образом, исследование функции T_0 , являющейся полиномом, сводим к исследованию нулевых точек на интервале $Z \in (0;1)$. Представим функцию T_0 в следующем виде:

$$T_0 = (1+a^2) \frac{Z(Z-1)}{4} \left[\frac{1}{3} f_1(Z) + \frac{1}{\text{Pe}} f_2(Z) \right].$$

Здесь функции $f_1(Z)$ и $f_2(Z)$ являются полиномами:

$$f_1(Z) = \frac{\text{Gr Pr}}{420} [82(1 + Z + Z^2) - 58Z^3 + 5(Z^4 + Z^5)] - \text{Mg}(1 + Z + Z^2),$$

$$f_2(Z) = \text{GrMg} \frac{\text{Pr}}{30} (11 - 9Z + Z^2 + Z^3) - \text{Mg}^2 - \frac{\text{Gr}^2 \text{Pr}^2}{5040} \times (215 - 345Z + 215Z^2 + 5Z^3 - 51Z^4 + 5Z^5 + 5Z^6).$$

Функция f_1 на интервале $(0;1)$ монотонна и может иметь одну нулевую точку при выполнении условия:

$$\frac{11 \text{Pr}}{70} < \frac{\text{Mg}}{\text{Gr}} < \frac{41 \text{Pr}}{210}.$$

Более одной точки стратификации на этом интервале функция f_1 иметь не может. Функция f_2 не имеет нулевых точек на интервале $Z \in (0;1)$. Таким образом, возможен такой подбор чисел подобия, при котором функция T_0 принимает нулевое значение внутри интервала $(0;1)$ (рис. 1).

КРАЕВАЯ ЗАДАЧА, ОПИСЫВАЮЩАЯ КОНВЕКТИВНОЕ ПОЛЗУЩЕЕ ТЕЧЕНИЕ

Рассмотрим пример конвективного стационарного плоского движения вязкой несжимаемой жидкости при отсутствии массовых сил и диссипативной энергии в приближении Стокса. В приближении уравнение теплопроводности также будем рассматривать линеаризованным. Определяющие соотношения (1)–(3) в этом случае сводятся к виду:

$$\nu \Delta \mathbf{V} = P - g\beta T, \quad \Delta T = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{V} = 0. \tag{13}$$

Рассматриваем движение жидкости в бесконечном горизонтальном слое. Нижняя и верхняя поверхности слоя жидкости параллельны оси Ox . Течение жидкости характеризуется следующими гидродинамическими полями:

$$V_x = U_0 + U_1x + U_3 \frac{x^2}{2}, \quad V_z = W_0 + W_1x,$$

$$P = P_0 + P_1x + P_3 \frac{x^2}{2} + P_6 \frac{x^3}{3!}, \tag{14}$$

$$T = T_0 + T_1x + T_3 \frac{x^2}{2} + T_6 \frac{x^3}{3!}.$$

Нумерация коэффициентов в полиномах, задающих решения сохранена от вида решений (4) для общего случая. При таком выборе вида решений, система определяющих соотношений (13) преобразуется к виду:

$$\nu \left(\frac{\partial^2 V_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial x},$$

$$\nu \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} - g\beta T, \tag{15}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0.$$

Подставляем вид решений (14) в спроецированную систему уравнений (15) (частные производные по z сразу обозначим штрихом), получаем систему уравнений, записанную в порядке интегрирования:

$$T_3'' = 0, \quad T_6'' = 0, \quad T_0'' = -T_3, \quad T_1'' = -T_6,$$

$$P_3' = g\beta T_3, \quad P_6' = g\beta T_6, \quad U_1'' = P_3/\nu,$$

$$U_3'' = P_6/\nu, \quad W_0' = -U_1, \quad W_1' = -U_3, \tag{16}$$

$$P_0' = \nu W_0'' + g\beta T_0, \quad P_1' = \nu W_1'' + g\beta T_1,$$

$$U_0'' = P_1/\nu - U_3.$$

Граничные условия на поверхностях слоя жидкости $z \in [0;h]$ задаем в виде:

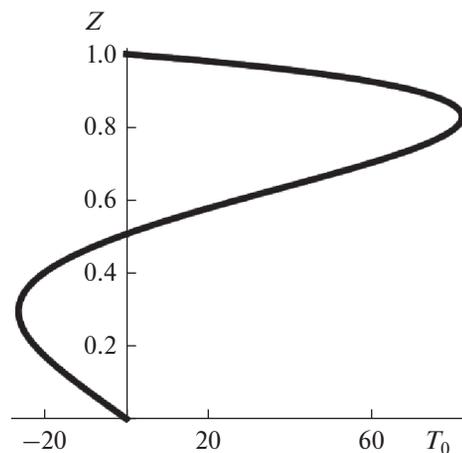


Рис. 1. Профиль функции T_0 при следующих значениях чисел подобия и параметрах обезразмеривания: $\text{Gr} = 1.783 \times 10^4$, $\text{Pr} = 6.993$, $\text{Mg} = 2.3163 \times 10^4$, $\text{Pe} = 2.925 \times 10^{10}$, $a = -0.5$.

$$\begin{aligned}
 V_x(0; x) = V_z(0; x) = 0, \\
 T(0; x) = \Theta_1 x + \Theta_3 \frac{x^2}{2} + \Theta_6 \frac{x^3}{3!}, \\
 V_x(h; x) = A_0 + A_1 x + A_2 \frac{x^2}{2}, \quad V_z(h; x) = 0,
 \end{aligned} \quad (17)$$

$$T(h; x) = 0, \quad P(h; x) = S_0 + S_1 x + S_3 \frac{x^2}{2} + S_6 \frac{x^3}{3!}.$$

Отметим, что слой жидкости ограничен непроницаемой плоскостью $z = 0$, а верхняя граница $z = h$ является проницаемой. С учетом принятого вида решения (14) граничные условия (17) можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 U_0(0) = U_1(0) = U_3(0) = 0, \quad W_0(0) = W_1(0) = 0, \\
 T_0(0) = 0, \quad T_1(0) = \Theta_1, \quad T_3(0) = \Theta_3, \quad T_6(0) = \Theta_6, \\
 U_0(h) = A_0, \quad U_1(h) = A_1, \quad U_3(h) = A_3, \\
 T_0(h) = T_1(h) = T_3(h) = T_6(h) = 0, \\
 P_0(h) = S_0, \quad P_1(h) = S_1, \quad P_3(h) = S_3, \quad P_6(h) = S_6.
 \end{aligned} \quad (18)$$

Частное точное решение краевой задачи (16), (18) с учетом принятого вида решений (14) для поля скоростей имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 U_0 = & \frac{zA_0}{h} - \frac{zA_3}{6h}(h^2 - 3hz + 2z^2) - \frac{(h-z)zS_1}{2\nu} - \\
 & - \frac{zS_6}{12\nu}(h^3 - 2hz^2 + z^3) - \frac{gz\beta\Theta_1}{24h\nu} \times \\
 & \times (-3h^3 + 6h^2z - 4hz^2 + z^3) + \frac{gz\beta\Theta_6}{720h\nu} \times \\
 & \times (20h^5 - 15h^4z - 30h^3z^2 + 40h^2z^3 - 18hz^4 + 3z^5), \\
 U_1 = & \frac{zA_1}{h} - \frac{(h-z)zS_3}{2\nu} - \\
 & - \frac{gz\beta\Theta_3}{24h\nu}(-3h^3 + 6h^2z - 4hz^2 + z^3), \\
 U_3 = & \frac{zA_3}{h} - \frac{(h-z)zS_6}{2\nu} - \frac{gz\beta\Theta_6}{24h\nu} \times \\
 & \times (-3h^3 + 6h^2z - 4hz^2 + z^3), \\
 W_0 = & -\frac{z^2A_1}{2h} + \frac{(3h-2z)z^2S_3}{12\nu} + \\
 & + \frac{gz^2\beta\Theta_3}{240h\nu}(-15h^3 + 20h^2z - 10hz^2 + 2z^3), \\
 W_1 = & -\frac{z^2A_3}{2h} + \frac{(3h-2z)z^2S_6}{12\nu} + \\
 & + \frac{gz^2\beta\Theta_6}{240h\nu}(-15h^3 + 20h^2z - 10hz^2 + 2z^3).
 \end{aligned}$$

Исследование свойств компоненты скорости U_0 показало, что при определенном подборе начальных условий в слое жидкости возможно возникно-

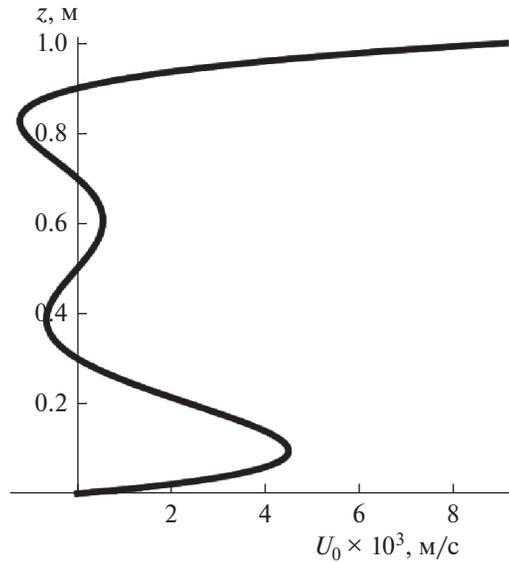


Рис. 2. Профиль функции U_0 при следующих значениях параметров граничных условий: $\beta = 1.82 \times 10^{-4}$ 1/К, $\nu = 10^{-6}$ м²/с, $h = 10$ м, $A_0 = 0.0091$ м/с, $A_3 = 4.4247$ 1/(м с), $S_1 = 4.4414 \times 10^{-6}$ м/с², $S_6 = -9.0233 \times 10^{-8}$ 1/(м с²), $\Theta_1 = 10^{-3}$ К/м, $\Theta_6 = -4.4853 \times 10^{-7}$ К/м³.

вание до четырех застойных точек. Профиль компоненты скорости U_0 в этом случае показан на рис. 2. Дальнейшее наложение остальных потоков для скорости V_x приводит к сохранению числа нулевых значений скорости и к их уменьшению. Для всего потока жидкости, с учетом структуры выражений для скорости V_x , возможно существование двух нулевых значений удельной кинетической энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье предложен класс точных решений для системы уравнений Обербека–Буссинеска. Поле скоростей нового класса решений является квадратичной формой относительно двух координат (горизонтальных) с коэффициентами, зависящими от третьей координаты (вертикальной) и времени. Показано, что для существования движения поля давления и температуры должны являться обобщенными многочленами четвертой степени относительно горизонтальных координат. Использование класса точных решений возможно при учете силовых полей со структурой аналогичной виду давления и температуры, включая тепловые источники и диссипацию энергии из-за тепловых превращений. Класс решений проиллюстрирован на двух примерах, показывающий влияние диссипации на структуру поля скоростей и на фор-

мирование противотечений в сильновязкой жидкости при неоднородном распределении скоростей на проницаемой границе слоя.

ИНДЕКСЫ

x, y, z	координата, на ось которой записана проекция
i, j	номера компонентов

ОБОЗНАЧЕНИЯ

c_p	теплоемкость жидкости, $m^2/(c^2 K)$
$\mathbf{g} = (0; 0; g)$	вектор ускорения свободного падения, m/c^2
h	толщина слоя жидкости, м
Ox, Oy, Oz	оси декартовой системы координат
P	отклонение давления от гидростатического, отнесенное к постоянной средней плотности жидкости, m^2/c^2
P_0, P_1, \dots, P_{14}	функции, определяющие структуру точного решения для давления P
p	модифицированное давление, m^2/c^2
Q	функция, определяющая тепловую (джоулеву) диссипацию, K/c
$\mathbf{r} = (x, y, z)$	радиус-вектор, описывающий положение частицы жидкости, м
T	отклонение от средней температуры, K
U_0, U_1, \dots, U_5	функции, определяющие структуру точного решения для скорости V_x
$\mathbf{V}(t, x, y, z) = (V_x, V_y, V_z)$	вектор скорости течения жидкости и его компоненты в декартовой системе координат, m/c
V_0, V_1, \dots, V_5	функции, определяющие структуру точного решения для скорости V_y
W_0, W_1, W_2	функции, определяющие структуру точного решения для скорости V_z
β	температурный коэффициент объемного расширения жидкости, $1/K$
ν	коэффициент кинематической вязкости жидкости, m^2/c
χ	коэффициент температуропроводности жидкости, m^2/c
$\mathbf{\Omega}(t, x, y, z) = (\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z)$	вектор, определяющий угловую скорость вращения жидкости и его компоненты в декартовой системе координат, $1/c$
$\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_{10}, \Omega_{01}, \Omega_{20}, \Omega_{02}, \Omega_{30}, \Omega_{03}$	функции, определяющие структуру точного решения для угловой скорости вращения жидкости
Gr	число Грасгофа
Mg	число Марангони
Pe	число Пекле
Pr	число Прандтля

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972.
2. Shtern V. Counterflows. Paradoxical Fluid Mechanics Phenomena. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.
3. Shtern V. Cellular Flows: Topological Metamorphoses in Fluid Mechanics. Cambridge: Cambridge University Press, 2018.
4. Polyanin A.D., Kutepov A.M., Yuazmin A.V., Kazenin D.A. Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer in Chemical Engineering. London: Taylor & Francis, 2002.
5. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Гос. изд-во физико-мат. лит-ры, 1959.
6. Shah R.K., London A.L. Laminar Flow Forced Convection in Ducts. Academic Press, 1978.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. 5-е изд. М.: Физматлит, 2006.
8. Polyanin A.D., Zaitsev V.F. Handbook of Nonlinear Partial Differential Equations. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC Press, 2012.
9. Аристов С.Н., Просвиряков Е.Ю. О слоистых течениях плоской свободной конвекции // Нелинейная динамика. 2013. Т. 9. № 4. С. 651.
10. Бурмашева Н.В., Просвиряков Е.Ю. Термокапиллярная конвекция вертикально завихренной жидкости // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 114
11. Пухначёв В.В. Иерархия моделей в теории конвекции // Краевые задачи математической физики и смежные вопросы теории функций, Зап. научн. сем. ПОМИ. 2002. Т. 288. С. 152.
12. Брацун Д.А., Вяткин В.А., Мухаматуллин А.Р. О точных нестационарных решениях уравнений вибрационной конвекции // Вычисл. мех. сплош. сред. 2017. Т. 10. № 4. С. 433.
13. Аристов С.Н., Просвиряков Е.Ю., Сневак Л.Ф. Нестационарная слоистая тепловая и концентрационная конвекция Марангони вязкой несжимаемой жидкости // Вычисл. мех. сплош. сред. 2015. Т. 8. № 4. С. 445.
14. Andreev V.K., Gaponenko Yu.A., Goncharova O.N., Pukhnachov V.V. Mathematical models of convection (De Gruyter Studies in Mathematical Physics). Berlin: De Gruyter, 2012.
15. Goncharova O.N., Rezanova E.V. Example of an exact solution of the stationary problem of two-layer flows with evaporation at the interface // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2014. V. 55. № 2. P. 24. [Гончарова О.Н., Резанова Е.В. Пример точного решения стационарной задачи о двухслойных течениях с испарением на границе раздела // Прикл. мех. и теор. физ. 2014. № 2. С. 68.]
16. Bekezhanova V.B., Goncharova O.N. Analysis of the exact solution for the evaporative convection problem and properties of the characteristic perturbations // International Journal of Thermal Sciences. 2018. V. 130. P. 323.

17. *Aristov S.N., Prosviryakov E.Y.* A new class of exact solutions for three-dimensional thermal diffusion equations // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 3. P. 286. [*Аристов С.Н., Просвирыков Е.Ю.* Новый класс точных решений трехмерных уравнений термодиффузии // *Теорет. основы хим. технологии.* 2016. Т. 50. № 3. С. 294.]
18. *Андреев В.К.* Решения Бириха уравнений конвекции и некоторые его обобщения. Препринт № 1–10. Красноярск: ИВМ СО РАН, 2010.
19. *Рыжков И.И.* Термодиффузия в смесях: уравнения, симметрии, решения и их устойчивость. Новосибирск: СО РАН, 2013.
20. *Ostroumov G.A.* Free convection under the condition of the internal problem. NASA TM, 1958. [*Остроумов Г.А.* Свободная конвекция в условиях внутренней задачи. М.: Гос. изд. во техн. теорет. лит., 1952.]
21. *Birikh R.V.* Thermocapillary convection in a horizontal layer, of liquid // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 1966. № 7. P. 43. [*Бирих Р.В.* О термокапиллярной конвекции в горизонтальном слое жидкости // *Прикл. мех. техн. физ.* 1966. № 3. С. 69.]
22. *Ortiz-Perez A.S., D'avalos-Orozco L.A.* Convection in a horizontal fluid layer under an inclined temperature gradient // *Phys. Fluids.* 2011. V. 28. № 3. P. 084107.
23. *Smith M.K., Davis S.H.* Instabilities of dynamic thermocapillary liquid layers. Pt. 1. Convective instabilities // *J. Fluid Mech.* 1983. V. 132. P. 119.
24. *Napolitano L.G.* Plane Marangoni-Poiseuille flow of two immiscible fluids // *Acta Astronaut.* 1980. V. 7. P. 461.
25. *Andreev V.K., Stepanova I.V.* Unidirectional flows of binary mixtures within the framework of the Oberbeck-Boussinesq model // *Fluid Dyn.* 2016. V. 51. № 2. P. 136. [*Андреев В.К., Степанова И.В.* Однонаправленные течения бинарных смесей в модели Обербека-Буссинеска // *Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа.* 2016. № 2. С. 13.]
26. *Андреев В.К., Бекежанова В.Б., Ефимова М.В., Рыжков И.И., Степанова И.В.* Неклассические модели конвекции: точные решения и их устойчивость // *Вычислительные технологии.* 2009. Т. 14. № 6. С. 5.
27. *Betelin V.B., Galkin V.A., Dubovik A.O.* On the control of layered flow of a viscous incompressible fluid within MHD // *Doklady Mathematics.* 2016. V. 94. № 2. P. 591. [*Бетелин В.Б., Галкин В.А., Дубовик А.О.* Об управляемом слоистом течении вязкой несжимаемой жидкости в модели магнитной гидродинамики // *Докл. РАН.* 2016. Т. 470. № 2. С. 150.]
28. *Aristov S.N., Prosviryakov E.Y., Spevak L.F.* Unsteady-state Benard-Marangoni convection in layered viscous incompressible flows // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 2. P. 132.
29. *Privalova V.V., Prosviryakov E. Yu.* The effect of tangential boundary stresses on the convective unidirectional flow of a viscous fluid layer under the lower boundary heating condition // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures.* 2019. № 4. P. 44.
30. *Burmasheva N.V., Prosviryakov E.Yu.* Unidirectional Thermocapillary Flows of a Viscous Incompressible Fluid with the Navier Boundary Condition // *AIP Conference Proceedings.* 2019. V. 2176. P. 030002.
31. *Burmasheva N.V., Prosviryakov E.Yu.* Unidirectional Marangoni-Poiseuille Flows of a Viscous Incompressible Fluid with the Navier Boundary Condition // *AIP Conference Proceedings.* 2019. V. 2176. P. 030021.
32. *Aristov S.N., Prosviryakov E.Y.* Nonuniform convective Couette flow // *Fluid Dynamics.* 2016. V. 51. № 5. P. 581. [*Аристов С.Н., Просвирыков Е.Ю.* Неоднородное конвективное течение Куэтта // *Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа.* 2016. № 5. С. 3.]
33. *Lin C.C.* Note on a class of exact solutions in magneto-hydrodynamics // *Arch. Rational Mech. Anal.* 1958. V. 1. P. 391.
34. *Sidorov A.F.* Two classes of solutions of the fluid and gas mechanics equations and their connection to traveling wave theory // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 1989. V. 30. № 2. P. 197. [*Сидоров А.Ф.* О двух классах решений уравнений механики жидкости и газа и их связи с теорией бегущих волн // *Прикл. мех. и техн. физ.* 1989. № 2. С. 34.]
35. *Аристов С.Н.* Вихревые течения в тонких слоях жидкости. Автореф. ... дис. докт. физ.-мат. наук. Владивосток, 1990.
36. *Prosviryakov E.Yu.* New Class of Exact Solutions of Navier-Stokes Equations with Exponential Dependence of Velocity on Two Spatial Coordinates // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 1. P. 107. [*Просвирыков Е.Ю.* Новый класс точных решений уравнений Навье-Стокса со степенной зависимостью скоростей от двух пространственных координат // *Теор. основы хим. технологии.* 2019. Т. 53. № 1. С. 112.]
37. *Zubarev N.M., Prosviryakov E.Yu.* Exact solutions for layered three-dimensional unsteady isobaric flows of a viscous incompressible fluid // *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics.* 2019. V. 60. № 6. P. 1031. [*Зубарев Н.М., Просвирыков Е.Ю.* О точных решениях для слоистых трехмерных нестационарных изобарических течений вязкой несжимаемой жидкости // *Прикл. мех. техн. физ.* 2019. Т. 60. № 6 (358). С. 65.]
38. *Кутенов А.М., Полянин А.Д. и др.* Химическая гидродинамика. М.: Бюро Квантум, 1996.
39. *Aristov S.N., Knyazev D.V., Polyagin A.D.* Exact solutions of the Navier-Stokes equations with the linear dependence of velocity components on two space variables // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. V. 43. № 5. P. 642. [*Аристов С.Н., Князев Д.Е., Полянин А.Д.* Точные решения уравнений Навье-Стокса с линейной зависимостью компонент скорости от двух пространственных переменных // *Теорет. основы хим. технологии.* 2009. Т. 43. № 5. С. 547.]
40. *Prosviryakov E. Yu.* Dynamic equilibria of a nonisothermal fluid // *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.].* 2018. V. 22. № 4. P. 735.
41. *Privalova V.V., Prosviryakov E. Yu.* Convective Couette-Type Flows Under Condition of Slip and Heating at the Lower Boundary // *AIP Conference Proceedings.* 2019. V. 2176. P. 030024.

УДК 66.011

РАСЧЕТ МЕЖФАЗНОГО ТЕПЛОМАССОБМЕНА В ФАКЕЛЕ РАСПЫЛА ФОРСУНКИ С УЧЕТОМ КРИЗИСА СОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕПЛОМАССОБМЕНА

© 2022 г. Н. Н. Симаков*

*Ярославское высшее военное училище противовоздушной обороны, Ярославль, Россия***e-mail: nik_simakov@mail.ru*

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 11.06.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

В работе представлены детали численной модели и результаты расчета межфазного теплообмена в двухфазном потоке, создаваемом при форсуночном распыливании жидкости в газ. В качестве основы предлагаемой математической модели использованы нестационарные дифференциальные уравнения течения сжимаемой среды, дополненные уравнениями тепло- и массопередачи от капель к газу. В разностных аналогах уравнений неразрывности и движения фаз использована известная явная схема Лакса–Вендроффа. Представлены рассчитанные аксиальные и радиальные профили скоростей и температур капель и газа в свободном факеле распыла, а также в двухфазном потоке через цилиндрический аппарат с учетом раннего кризиса сопротивления капель и кризиса теплообмена фаз, а также обнаруженных в предшествующих экспериментах особенностей турбулентного трения в газе. В расчетах, в частности, установлены зависимости средних по выходному сечению аппарата температур газа и капель от расхода газа через него.

Ключевые слова: форсунка, распыливание жидкости, межфазный теплообмен, моделирование и расчет

DOI: 10.31857/S0040357122030137

ВВЕДЕНИЕ. ОСОБЕННОСТИ ГИДРОДИНАМИКИ ФАКЕЛА РАСПЫЛА ФОРСУНКИ

В энергетике и химических технологиях для интенсификации таких процессов, как: сжигание или пиролиз жидких углеводородов, мокрая очистка воздуха от пыли и вредных газовых примесей, сушка и гранулирование полимеров, — за счет увеличения межфазной поверхности используется распыливание жидкости в газе, например, с помощью форсунок.

Основу метода расчета таких теплообменных процессов составляют представления о гидродинамической структуре образующегося двухфазного потока, называемого факелом распыла, силах взаимодействия капель с газом, а также об элементарных актах тепло- и/или массообмена между газом и отдельной каплей [1, 2].

Методы удовлетворительного расчета гидродинамики факела распыла и межфазного теплообмена в нем до недавнего времени не были разработаны, что обуславливает актуальность данной работы, являющейся продолжением исследований, описанных в работах [1–3].

Очень часто процессы межфазного тепло- и массообмена протекают одновременно и параллельно, что усложняет моделирование и расчет совмещенных процессов переноса. Целью данной работы было моделирование сложного процесса, включающего испарение и охлаждение капель воды, распыленной в воздухе, с учетом кризисов сопротивления капель и межфазного теплообмена.

Моделирование и расчет более простого процесса межфазного массообмена (без теплообмена), в качестве которого рассматривался процесс мокрой очистки воздуха от вредных газовых примесей, например, от оксида серы SO_2 , было выполнено и описано в работе [2].

При математическом моделировании двухфазных потоков используют два основных подхода: метод взаимопроникающих континуумов [4] и теорию турбулентных струй [5]. В первом из них каждую из фаз рассматривают как непрерывно распределенную по пространству сплошную среду с переменной плотностью, усредненной по малому объему, а скорости фаз полагают различными. Во втором — полагают концентрацию дисперсной фазы малой, скорости фаз примерно

одинаковыми, но при этом учитывают турбулентность газовой фазы.

Примером одного из первых применений континуального подхода к расчету двухфазного газодождевого потока может служить одномерная модель гидродинамики факела распыла форсунки [6]. Впоследствии эта модель многократно использовалась как основа для моделирования ряда тепло- и массообменных процессов химической технологии с распыливанием жидкости, в частности, процесса испарения жидкого углеводородного сырья в процессе получения технического углерода [7]. Развитием такого подхода должно стать создание двумерной модели осесимметричного факела распыла. При этом необходимо было учесть ряд его важных особенностей, заключающихся в следующем.

Как было позже установлено в эксперименте, течение газа в факеле распыла представляет собой турбулентную струю [1], которая возникает у корня факела из-за взаимодействия фаз. На достаточном удалении от форсунки она развивается автономно от капельного потока и отличается от однофазной газовой струи структурой и характером турбулентного трения. В частности, было показано, что безразмерные профили аксиальной скорости газа более пологи, чем в однофазной струе, а также установлено заметное различие скоростей фаз и наличие перепадов давления газа порядка 1–10 Па по радиусу и оси факела.

Таким образом, в двумерной модели факела распыла было необходимо и целесообразно использовать сочетание континуального подхода с учетом турбулентности струйного газового потока.

Кроме того, в эксперименте была обнаружена описанная ниже существенная особенность во взаимодействии фаз, названная ранним кризисом сопротивления [1], которую также необходимо учитывать при расчете факела распыла и заключающуюся в следующем.

Классически известный кризис сопротивления шара, движущегося в вязкой среде, заключается в том, что сила и коэффициент сопротивления среды при числе Рейнольдса $Re = Re_{cr} \approx (2-3) \times 10^5$ уменьшаются примерно в 4–5 раз [8, 9], что объясняется переходом ламинарного пограничного слоя у поверхности обтекаемого тела в турбулентный, смещением линии отрыва потока вниз по течению и улучшением обтекания тела с уменьшением его сопротивления [11].

Само значение критического числа Рейнольдса Re_{cr} зависит от степени турбулентности вязкой среды, обтекающей шар, и уменьшается с ее увеличением. В работе [10] описаны случаи возникновения кризиса сопротивления шара уже при $Re_{cr} \approx 400-2200$.

При форсуночном распыливании жидкости образуются капли со средним заутеровским диаметром d порядка 10^{-4} м. С учетом таких размеров и существенного различия динамических коэффициентов вязкости жидкости капле и обтекающего их газа (для воды и воздуха, примерно, в 60 раз) можно пренебречь деформацией капле и внутренним течением жидкости в них и рассматривать их как твердые шарики.

Силу гидродинамического сопротивления капли, обтекаемой газом, обычно рассчитывают по формуле

$$F = C_d s \rho V^2 / 2, \quad (1)$$

где $\mathbf{V} = \mathbf{u} - \mathbf{w}$ – относительная скорость капли в газе, C_d – коэффициент гидродинамического сопротивления, s – площадь центрального сечения сферической капли, ρ – плотность газа, μ – его динамический коэффициент вязкости.

При обтекании шара ламинарным потоком при малых числах Рейнольдса $Re = V d \rho / \mu \ll 1$ используют зависимость Стокса $C_d = 24/Re$, а при обтекании в переходном диапазоне $2 < Re < 700$ – формулу Клячко

$$C_d = 24/Re + 4/Re^{1/3}, \quad (2)$$

хорошо аппроксимирующую указанным диапазоне экспериментальные данные, обобщенные стандартной кривой Рэлея [9, 8].

В работе [1] экспериментально показано, что в развитом турбулентном потоке факела распыла форсунки при $Re = Re_{cr} \approx 100$ величина C_d для капле уменьшалась в 4–7 раз по сравнению со значениями, определяемыми формулой (2) Клячко. Это и есть самый ранний кризис сопротивления.

В частности, для капле, движущихся по оси факела, в качестве хорошего приближения при $40 < Re < 110$ в работе [1] была предложена формула

$$C_d = 2000/Re^2. \quad (3)$$

Последующий анализ экспериментальных данных показал, что формула (3) верна не только для капле на оси факела распыла, но и для всей совокупности капле в объеме факела при $z > 0.1$ м. Кроме того, для упрощения расчетов можно учесть, что в автомодельной зоне свободного факела распыла, при $z > 300$ мм и $Re > 110$,

$$C_d(r, z) = C_d(Re) \approx 0.1, \quad (4)$$

с приблизительным отклонением ± 0.05 .

Такой же ранний кризис сопротивления наблюдался при обтекании одиночного твердого шарика газовой струей в конфузоре [3, Sect. 5.1].

Как одна из возможных причин возникновения раннего кризиса сопротивления сферической частицы была рассмотрена гипотеза о влиянии сильной турбулентности газового потока, ко-

тору конфузор еще больше усилил по сравнению со свободной струей и сделал достаточной для возникновения раннего кризиса на одиночном твердом шарике [3, Sect. 5.1].

Это предположение подтвердилось численным моделированием обтекания шара как ламинарным, так и сильнотурбулентным потоком газа [3, Sect. 5.3].

Вышесказанное позволило прийти к выводу, что для математического и численного моделирования факела распыла как двухфазного потока, учитывая все его особенности, при описании движения обеих фаз единым образом целесообразно использовать сочетание метода взаимопроникающих континуумов [4] и теории турбулентных струй [5]. Эта идея была использована в двумерной модели для расчета гидродинамики свободного факела распыла и двухфазного потока, ограниченного стенкой корпуса в цилиндрическом аппарате [3, Sect. 7.2].

Для ознакомления с рядом важных обстоятельств, относящихся к рассматриваемой проблеме, в том числе с учетом раннего кризиса сопротивления во взаимодействии фаз в факеле распыла, а также описанием основ математической модели, использованной в данной работе, отсылаем читателя к работам [2, 3].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОБМЕНА В СВОБОДНОМ ФАКЕЛЕ РАСПЫЛА ФОРСУНКИ

Основу рассматриваемой модели составляют уравнения гидродинамики двухфазного потока. Например, в работе [2] кроме формулы (1) такими являются уравнения (4)–(14). Причем из них два последних учитывают ранний кризис сопротивления капель при их взаимодействии с сильнотурбулентным газовым потоком путем использования полученной в эксперименте зависимости $C_d(r, z)$. Заметим, что в данной работе наряду с ними используются также вышеприведенные формулы (3) и (4).

Для расчета межфазного массообмена (без учета теплообмена) указанная система уравнений гидродинамики (4)–(14) была дополнена в [2] уравнениями (15)–(19), учитывающими конвективный перенос примесного газового компонента в потоке и от газа к каплям жидкости.

Аналогичным образом в данной работе система уравнений (4)–(19) была дополнена нижеприведенными уравнениями конвективного переноса тепла в каждой из фаз и массы пара как одного из компонентов газовой фазы, а также соотношениями, учитывающими тепло- и массоперенос от капель жидкости в газовый поток.

Для учета теплопереноса внутри газовой фазы математическую модель необходимо и возможно

дополнить “уравнением баланса тепла” [11, с. 436], также называемым “общим уравнением переноса тепла” [12, с. 277], которое в работе [3, Sect. 6.1] было представлено под номером (6.8) в виде

$$\rho c_v dT/d\tau = -P \operatorname{div} \mathbf{w} + \operatorname{div}(\lambda \nabla T) + \Phi_d. \quad (5)$$

В формуле (5) последний член Φ_d учитывает диссипацию механической энергии газа в тепло. Согласно источникам [11] и [12] при малых скоростях течения и степени сжатия газа этот член можно представить в виде

$$\Phi_d = \mu/2(\partial w_i/\partial x_k + \partial w_k/\partial x_i)^2. \quad (6)$$

При небольших различиях температур шара (капли) и обтекающего его газа изменение коэффициентов вязкости μ и теплопроводности λ газа (воздуха) мало. Как показали расчеты [3, Sect. 6.2], влиянием члена Φ_d на распределения скоростей и температур газа при этом также можно пренебречь. Тогда уравнение (5) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \tau} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} + w_r \frac{\partial T}{\partial r} = \\ = -0.4T \operatorname{div} \mathbf{w} + \frac{\lambda}{\rho c_v} \Delta T + \frac{Q}{\rho c_v}. \end{aligned} \quad (7)$$

Переходя от формулы (5) к (7), использовали соотношение $P/(\rho c_v) = R T/(M c_p) \approx 0.4T$, которое следует из уравнения Клапейрона–Менделеева с учетом данных для воздуха, а также учитывали поток тепла Q от всех капель к газу в единице объема факела.

В формулах (5)–(17) обозначено: α – объемная доля жидкости, ρ_l – физическая плотность капля, w_z, w_r – аксиальная и радиальная компоненты скорости газа, u_z, u_r – то же для жидкости, ρ_{sv} – плотность насыщенного водяного пара у поверхности капли, $\rho_v = \rho_v(r, z)$ – плотность водяного пара в воздухе вдали от капли, c_v – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме, c_p – то же при постоянном давлении, c_l – удельная теплоемкость капель, $a = \lambda/(\rho c_p)$ – коэффициент температуропроводности газа, $\operatorname{Pr} = \nu/a = 0.71$ – число Прандтля, $\nu = \mu/\rho$ – кинематический коэффициент вязкости газа, D – коэффициент диффузии водяного пара в газе, $\operatorname{Pr}_D = \nu/D = 0.64$ – диффузионное число Прандтля (иногда называемое числом Шмидта Sc), V_d – объем капли, L – удельная теплота испарения капля жидкости, $R = 8.31$ Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная, M – молярная масса газа. В приведенных числовых оценках использованы данные для воздуха при температуре $t_g = 20^\circ\text{C}$.

С учетом результатов, представленных в [3, Sect. 6.3] для упрощения модели межфазного теплообмена температуру во всех точках внутри капли и на ее поверхности можно принять одинаково-

вой $T_l = T_l(r, z)$, зависящей только от координат r и z капли в факеле. При этом мы приходим к внешней задаче межфазного теплообмена. Тогда плотность потока тепла от отдельной капли с температурой на поверхности T_l к окружающему ее газу с температурой $T_g = T_g(r, z)$ мы можем описать уравнением Ньютона–Рихмана

$$q = k_r (T_l - T_g), \quad (8)$$

с коэффициентом теплоотдачи

$$k_r = \text{Nu} \lambda / d. \quad (9)$$

Число Нуссельта можно определить по формуле Ранца–Маршалла [13]

$$\text{Nu} = 2 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3}. \quad (10)$$

Тогда поток тепла от всех капель к газу в единице объема факела распыла с учетом (9) можно представить в виде

$$Q = \frac{4qs\alpha}{V_d} = \frac{6q\alpha}{d} = \frac{6k_r(T_l - T_g)\alpha}{d}. \quad (11)$$

Для учета переноса массы пара в газовом потоке и его массопередачи от капель жидкости к газу по аналогии с работой [2], где уравнениями (15)–(19) учитывался межфазный массообмен примесным газовым компонентом, вышеприведенная система уравнений (5)–(11) была дополнена также следующими уравнениями (12)–(16).

Учитывая аналогию явлений межфазного тепло- и массообмена [11], для плотности потока массы пара от отдельной капли в газ мы можем написать уравнение массопередачи

$$j_v = k_m (\rho_{sv} - \rho_v), \quad (12)$$

аналогичное уравнению Ньютона–Рихмана (8) для плотности потока тепла. Также по аналогии с коэффициентом теплоотдачи можно определить коэффициент массопередачи от капли к газу

$$k_m = \text{Nu}_D D / d, \quad (13)$$

а диффузионное число Нуссельта определить по аналогии с известной для теплообмена формулой (6) Ранца–Маршалла

$$\text{Nu}_D = 2 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Pr}_D^{1/3}. \quad (14)$$

Тогда поток массы пара от всех капель в газ в единице объема факела с учетом (12) можно представить соотношениями

$$J = \frac{4j_v s \alpha}{V_d} = \frac{6j_v \alpha}{d} = \frac{6k_m (\rho_{sv} - \rho_v) \alpha}{d}. \quad (15)$$

Уравнение конвективно-диффузионного переноса пара в газовом потоке с учетом его массопередачи от капель жидкости к газу можем написать в виде

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} + w_z \frac{\partial \rho_v}{\partial z} + w_r \frac{\partial \rho_v}{\partial r} = D \Delta \rho_v + J. \quad (16)$$

В правую часть уравнения неразрывности для газа (4) из работы [2] надо добавить такое же слагаемое J , как последний член в (15) и (16) здесь. В правую часть уравнения (5) из [2] для изменения аксиальной скорости w_z газа стоит добавить член $u_z J / \rho$, учитывающий реактивную силу (поток импульса) из-за притока пара со скоростью испаряющихся капель в поток газа, а в правую часть уравнения (6) той же системы (4)–(9) из [2] – аналогичный член $u_r J / \rho$.

Кроме того, для учета теплопереноса дисперсной фазы математическую модель нужно дополнить аналогичным (7), но более простым уравнением

$$\frac{\partial T_l}{\partial \tau} + u_z \frac{\partial T_l}{\partial z} + u_r \frac{\partial T_l}{\partial r} = -\frac{Q + J L}{\alpha \rho_l c_l}. \quad (17)$$

В числителе дроби правой части (17) учтены убыль тепла капель жидкости за счет теплоотдачи газу Q и испарения с их поверхности $J L$.

Без учета кризиса массообмена, аналогичного кризису теплообмена [3, Sect. 6.2], формулы (10) и (14) дают значения $\text{Nu} \approx \text{Nu}_D > 2$. Для учета кризиса тепло- и массообмена, обусловленного вместе с кризисом сопротивления капель сильной турбулентностью газового потока, нужно использовать значения $\text{Nu} = \text{Nu}_D = 2$.

Система уравнений (1), (4)–(12) из [2], дополненная представленными здесь формулами (3)–(17), позволяет рассчитывать изменение температур фаз $T(r, z)$ и $T_l(r, z)$ в двухфазном потоке факела распыла форсунки как с учетом кризиса сопротивления капель и кризиса тепломассообмена фаз, так и без учета этих кризисов.

В численной модели факела распыла перед заменой дифференциальных уравнений их разностными аналогами, стоит перейти к безразмерным переменным, поделив значения координат r и z на начальный (минимальный) радиус $r_0 = z_0 \text{tg} \varphi$ факела в расчетной области ($z_0 = 100$ мм расстояние от ее верхней границы до выходного отверстия форсунки), скоростей w , u , V и w_s – на начальную скорость капель (струи жидкости) u_0 , плотность воздуха ρ (а также водяного пара) – на плотность ρ_0 покоящегося газа вдали от факела, время τ – на $\tau_0 = r_0 / u_0$, температуры T и T_l – например, на $T_0 = 293$ К. Вид уравнений (4)–(9) из [2], а также (7), (16), (17) в данной работе при этом не изменится, а у слагаемых в правых частях этих уравнений появятся соответствующие дополнительные коэффициенты.

Также, как в работе [2], при переходе от указанных дифференциальных уравнений к их разностным аналогам с учетом представлений (1),

(10)–(12) из [2] и (3)–(4), (8)–(15) в данной статье для аппроксимации конвективных членов на прямоугольной пространственной сетке (i, j) использовалась явная двухшаговая разностная схема Лакса–Вендроффа [14], которая центрирована по времени, из-за чего численные эффекты вязкости и диффузии в ней значительно меньше, чем в одношаговой схеме Лакса, и поэтому профили скоростей каждой из фаз ближе к истинным.

Для устойчивости схемы Лакса–Вендроффа необходимо выполнение условие Куранта–Фридрихса–Леви [14], которое при равных шагах сетки $\Delta z = \Delta r$ имеет вид

$$\Delta \tau \leq \frac{\Delta z}{\sqrt{2(w_s^2 + w_z^2 + w_r^2)}}. \quad (18)$$

Аппроксимация диффузионных членов в уравнениях (7) и (16) проводилась по явной схеме первого порядка точности [14, с. 107], имеющей на двумерной сетке условие устойчивости в виде

$$\Delta \tau \leq \frac{(\Delta z)^2}{4D}. \quad (19)$$

Для обеспечения устойчивости разностной схемы в целом необходимо одновременное выполнение обоих условий (18) и (19), из которых более сильным оказалось первое.

Преимущество предложенной численной модели в том, что она позволяет вычислять все переменные по простой явной схеме.

Определенную трудность при построении численной модели представляет задание подходящих граничных условий, которые сохраняют устойчивость разностной схемы. В граничных узлах сетки разностная схема имеет иной, чем во внутренних точках, вид, так как пространственные производные здесь аппроксимируются односторонними, а не двухсторонними разностями. Кроме того, на оси симметрии (при $r = i \Delta r = 0$) радиальные скорости фаз $w_r = u_r = 0$, производные по r от некоторых переменных также могут обращаться в нуль.

С учетом экспериментальных данных на верхней (входной) границе расчетной области ($j = 0$) задают профиль объемной доли жидкости, например, треугольной формы $\alpha(r, z_0) = 3(r_n/r_0)^2(1 - r/r_0)$, где r_n – радиус выходного отверстия форсунки, $r_0 = z_0 \operatorname{tg} \varphi$. А также здесь нужно задать радиальные профили компонент скорости жидкости $u_z(r, z_0)$ и $u_r(r, z_0)$. Первый из них по форме можно взять прямоугольным, трапециевидным или более сложным, второй, с учетом характера истечения жидкости из сопла форсунки, стоит задать в виде функции радиуса: $u_r(r, z_0) = u_z(r, z_0)r/z_0$.

В случае свободного факела распыла для определения плотности газа на боковой (внешней) границе расчетной области можно использовать уравнение Бернулли

$$\rho = \rho_0 \left(1 - \frac{w_z^2 + w_r^2}{2w_{s0}^2} \right),$$

а для температуры газа – ее начальное значение $T_0 = 293$ К.

При расчете двухфазного потока в цилиндрическом распылительном аппарате на его стенке, служащей боковой границей сетки, задают условия обращения компонент скорости газа в нуль $w_z = w_r = 0$, температуру газа и жидкости можно принять одинаковой $T = T_l$ при $z \geq z_w = R_{APP}/\operatorname{tg} \varphi$ из-за смачивания стенки аппарата жидкостью, стекающей в виде пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОМАССОБМЕНА ФАЗ В СВОБОДНОМ ФАКЕЛЕ РАСПЫЛА ФОРСУНКИ

Вышеописанный алгоритм реализован с использованием программных средств Delphi для расчета гидродинамики и межфазного теплообмена в симметричном относительно вертикальной оси факеле распыла центробежно-струйной форсунки с диаметром выходного отверстия $d_h = 2$ мм.

В расчетах свободного факела распыла использовались из работы [2] зависимость (11) для напряжений турбулентного трения газа и зависимости (13) и (14) для коэффициента сопротивления капель. При расчете двухфазного потока в аппарате вместо двух последних зависимостей использовались формулы (3) и (4) данной статьи.

В качестве единицы безразмерного пространственного масштаба сетки принят радиус факела на верхней границе расчетной области $r_0 = z_0 \operatorname{tg} \varphi$ ($\varphi = 32.5^\circ$ – половина корневого угла факела, $z_0 = 100$ мм), за единицу масштаба скоростей – начальная скорость $u_0 = 0.75(2P/\rho_l)^{1/2}$ жидкости, истекающей из сопла форсунки. В расчетах в качестве d использовался средний объемно-поверхностный диаметр капель $d_{32} = 0.14$ мм, измеренный при давлении воды на форсунке $P_l = 5 \times 10^5$ Па, теплофизические характеристики газа были приняты, как у воздуха, а жидкости, как у воды. Начальная температура воздуха была принята $T_0 = 293$ К, капель воды $T_l = 1.1 T_0 = 322$ К.

Расчеты проводились на прямоугольной пространственной области с физическими размерами $r_{\max} = h \max(i)$, $z_{\max} - z_0 = h \max(j)$, $h = 4$ мм. Число точек сетки в расчетах свободного факела варьировалось до $\max(i) = \max(j) = 200$ при безразмерном шаге сетки $\Delta r = \Delta z = 1/16$, что обеспечивало достаточную аппроксимацию разностной схемы.

Интересующее нас (квази)стационарное состояние потока достигалось в результате эволюции не-

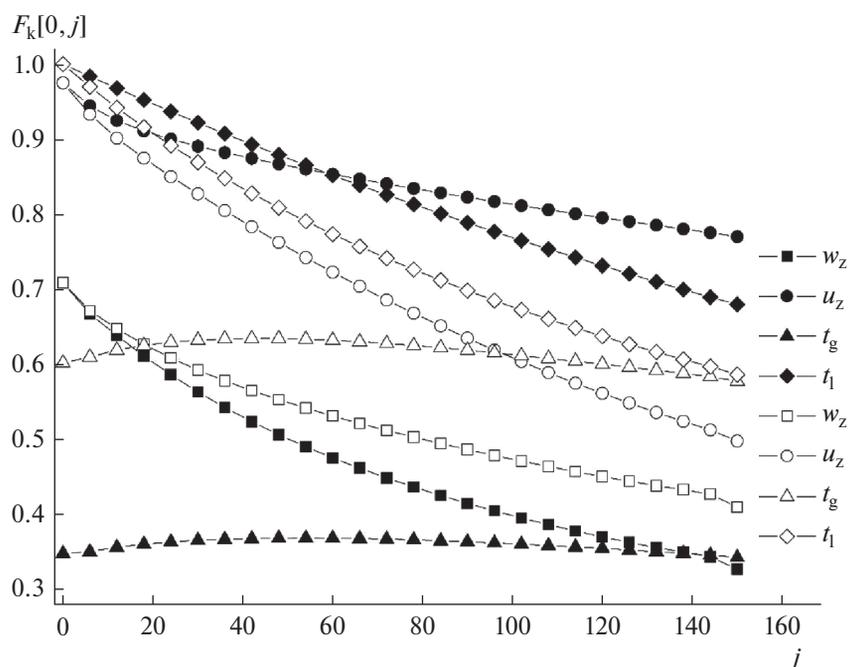


Рис. 1. Расчетные зависимости скоростей газа $w_z[0, j]$, капель $u_z[0, j]$ и их температур $t_g[0, j]$ и $t_l[0, j]$ на оси свободного факела. Светлые символы – расчет без учета кризиса сопротивления по формуле (2) Клячко и кризиса теплообмена с использованием формул (10) и (14) при $Nu \approx Nu_D > 2$. Темные символы – расчет с учетом кризиса сопротивления по формулам (13)–(14) из работы [2] и кризиса теплообмена при $Nu = Nu_D = 2$.

стационарного решения за “сеточное” время, примерно, в 15–20 раз большее характерного времени $\tau_s = (z_{\max} - z_0)/u_0$, за которое капли могли пролететь от верхней до нижней границы расчетной области без учета их торможения в газе.

На рис. 1–6 приведены результаты расчетов межфазного тепло- и массообмена в осесимметричном свободном факеле распыла форсунки, выполненных по предлагаемой модели.

На рис. 1 показаны аксиальные профили скоростей фаз и приведенных температур газа $t_g[0, j] = 10(T[0, j]/T_0 - 1)$ и капель $t_l[0, j] = 10(T_l[0, j]/T_0 - 1)$ на оси свободного факела без учета и с учетом кризисов сопротивления капель и межфазного теплообмена. Очевидно, кризис сопротивления заметно влияет на профили скоростей каждой из фаз: газ движется медленнее, а капли быстрее из-за более слабого межфазного обмена импульсом. Аналогичным образом кризис теплообмена влияет на изменение температур фаз вблизи оси факела: газ нагревается (на 10 К), а капли остывают (на 9 К) в меньшей степени, чем без кризиса (на 17 и 12 К, соответственно).

На рис. 2–5 представлены радиальные профили приведенных температур газа $t_g[i, j] = 10(T[i, j]/T_0 - 1)$ и капель $t_l[i, j] = 10(T_l[i, j]/T_0 - 1)$ на разных расстояниях $z = 100 + 4j$ мм от форсунки, рас-

считанные с учетом и без учета кризисов сопротивления капель и теплообмена фаз.

Очевидно, кризис сопротивления, примерно, вдвое увеличивает ширину температурных профилей для капель при $j = 100$ –150.

А кризис теплообмена настолько же уменьшает максимальную высоту температурных профилей для газа. Без учета кризиса теплообмена приведенные температуры фаз вблизи оси факела на большом удалении от форсунки близки по значениям, а с учетом кризиса отличаются, примерно, вдвое. Качественный характер влияния обоих кризисов на изменение температур фаз вполне согласуется с ожиданиями: из-за кризиса сопротивления капли движутся быстрее, а газ медленнее, чем без кризиса, из-за кризиса теплообмена капли остывают, а газ нагревается в меньшей степени, чем без него.

На рис. 6 показаны рассчитанные с учетом обоих кризисов зависимости средних по сечению двухфазного потока температур $\langle t_g[i, j] \rangle$ и $\langle t_l[i, j] \rangle$ фаз по шкале Цельсия от расстояния $z = 100 + 4j$ мм до форсунки.

Очевидно, несмотря на возникновение обоих кризисов, степень охлаждения теплой воды, распыленной форсункой в воздухе, в свободной струе протяженностью 1.5 м составляет 22.7°C или 77.5% от начальной разности $\Delta t = 29.3$ °C температур фаз.

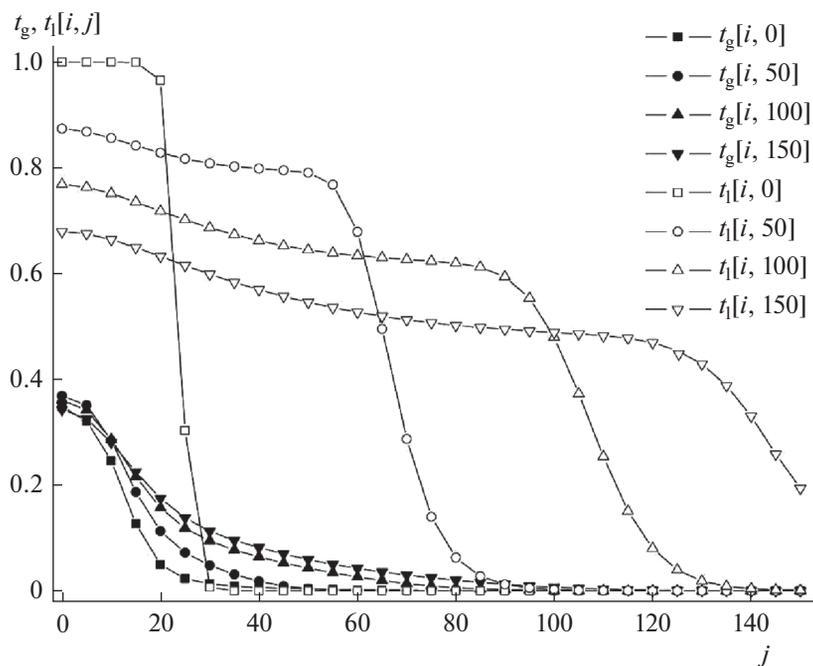


Рис. 2. Радиальные профили температур фаз на различных расстояниях $z = (100 + 4j)$ мм от форсунки в свободном факеле распыла с учетом кризисов сопротивления капель и тепломассообмена с газом. Темные символы – приведенная температура газа $t_g[i, j]$, светлые символы – то же для капель $t_l[i, j]$.

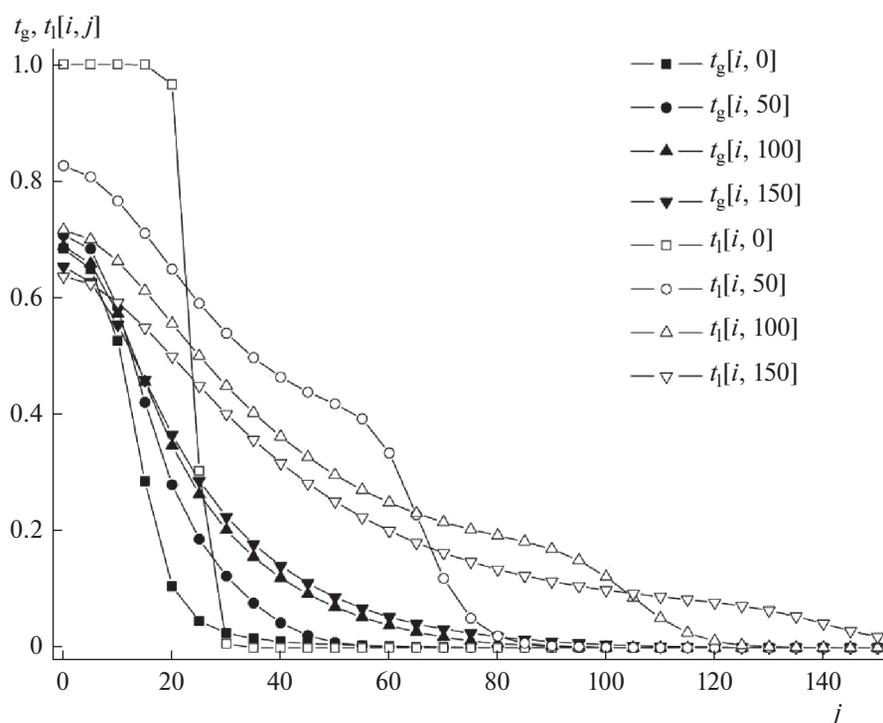


Рис. 3. То же, что на рис. 2 с учетом кризиса сопротивления капель по формулам (13), (14) из работы [2], но без учета кризиса тепломассообмена при $Nu \approx Nu_D > 2$, обозначения те же, что на рис. 2.

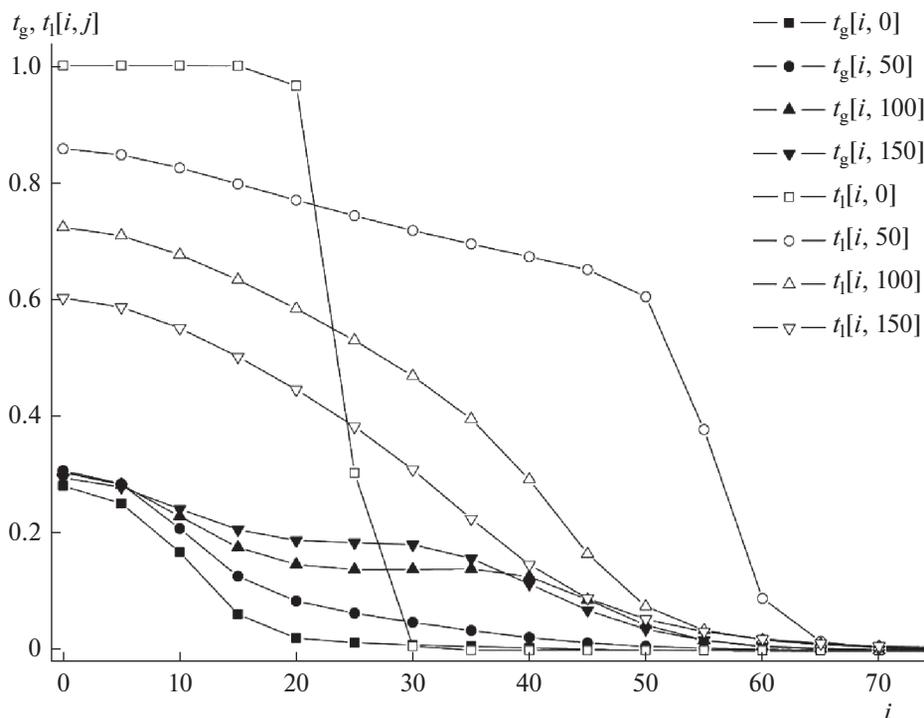


Рис. 4. То же, что на рис. 2 без учета кризиса сопротивления капле с использованием формулы (2), но с учетом кризиса тепломассообмена фаз при $Nu = Nu_D = 2$, обозначения те же, что на рис. 2.

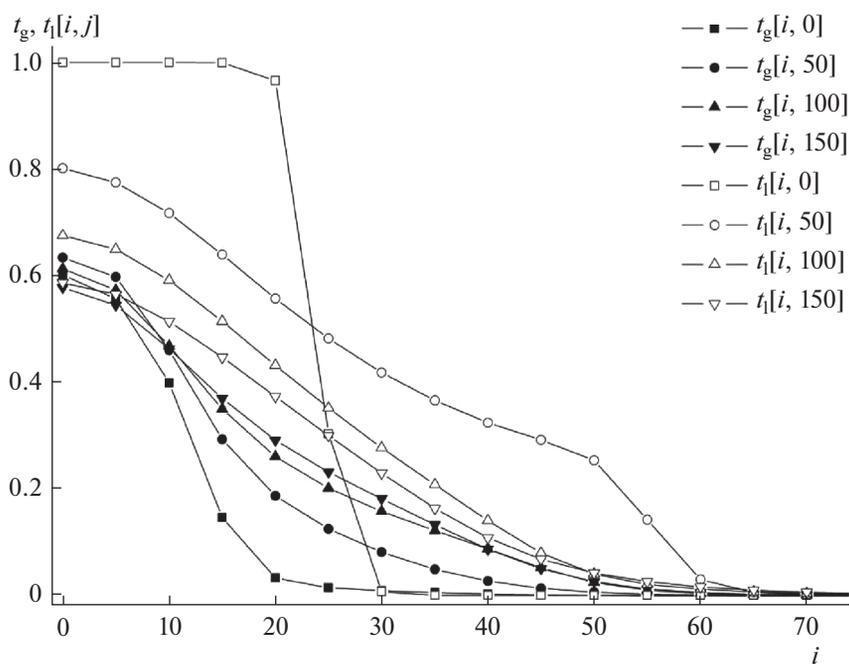


Рис. 5. То же, что на рис. 2 без учета кризисов сопротивления капле и тепломассообмена с газом, обозначения те же, что на рис. 2.

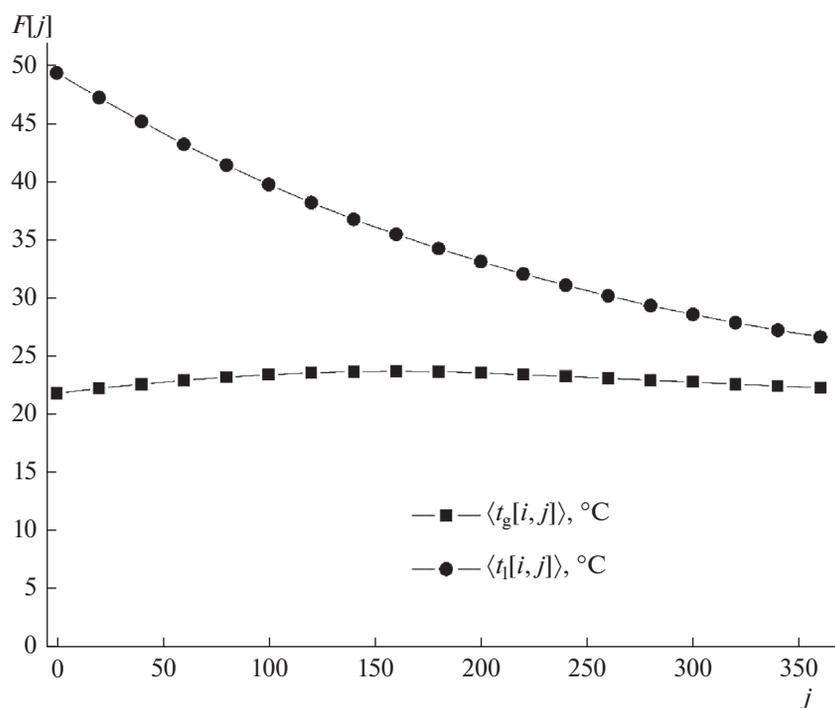


Рис. 6. Изменение средних по сечению двухфазного потока температур $\langle t_g[i, j] \rangle$ и $\langle t_l[i, j] \rangle$ фаз по шкале Цельсия при удалении от форсунки на расстояние $z = 100 + 4j$ мм.

РАСЧЕТ МЕЖФАЗНОГО ТЕПЛОМАССОБМЕНА В РАСПЫЛИТЕЛЬНОМ АППАРАТЕ

На рис. 4 в работе [2] представлена используемая в расчетах схема распылительного аппарата-инжектора, в составе которой присутствуют форсунка, формирующая факел распыла, соосная с форсункой цилиндрическая камера смешения фаз и бак-сепаратор для их разделения. Общая ось форсунки и камеры — вертикальна. Камера смешения открыта сверху, расход газа ограничивается вентилем на выходе газа из аппарата. Накопившаяся на дне бака-сепаратора жидкость отводится через вентиль.

Цилиндрическая камера смешения фаз ограничивает двухфазный поток по радиусу ($r \leq R_{\text{APP}}$) и высоте H . Последняя связана с положением нижней границы $j_{\text{max}} = n$ расчетной области формулой $H = z_{\text{max}} = (z_0 + n h)$. Внутренняя поверхность стенки корпуса камеры является в расчетной области боковой границей $i_{\text{max}} = m = R_{\text{APP}}/h$, на которой обе компоненты скорости газа обращаются в нуль: $w_r(m, j) = w_z(m, j) = 0$.

Долетевшие до стенки корпуса капли выпадают на нее, смачивая ее внутреннюю поверхность ниже координаты $z_w = R_{\text{APP}}/\text{tg}\varphi$. Для температуры жидкости, стекающей в виде пленки по внутренней поверхности корпуса аппарата (при $r = R_{\text{APP}}$), было принято граничное условие вида: $T_l(R_{\text{APP}}, z) =$

$= T_0$ при $z < z_w$ — как начальная температура газа, и $\partial T_l(R_{\text{APP}}, z)/\partial r = 0$ при $z \geq z_w$ — как температура выпадающих на стенку капель на данной высоте z .

В предлагаемой модели двухфазного потока расчетная область $0 < j < n$ целиком располагается в камере смешения фаз.

В расчетах задавался и поддерживался перепад давления ΔP газа между нижним и верхним сечениями камеры смешения — горизонтальными границами расчетной области. По рассчитанным значениям аксиальной скорости газа рассчитывался его объемный расход V через аппарат. Варианты расчета аппарата отличались перепадом давления ΔP газа, радиусом R_{APP} и высотой H камеры смешения инжектора.

На рис. 7 представлены результаты расчета радиальных профилей приведенных температур фаз $t_g[i, j]$ и $t_l[i, j]$ в распылительном аппарате с учетом обоих кризисов: гидродинамического сопротивления капель и теплообмена фаз.

Очевидно, различие температур фаз вблизи оси аппарата (при $i = 0$) заметно больше, чем у стенки его корпуса (при $i = n = 36$).

На рис. 8 представлены результаты расчета зависимостей от объемного расхода V газа через аппарат для средних значений приведенных температур газа $\langle t_g[i, n] \rangle$ и жидкости $\langle t_l[i, n] \rangle$ в выходном для данной фазы сечении камеры смешения. При $V > 0$ режим течения газа прямооточный, т.е. в том

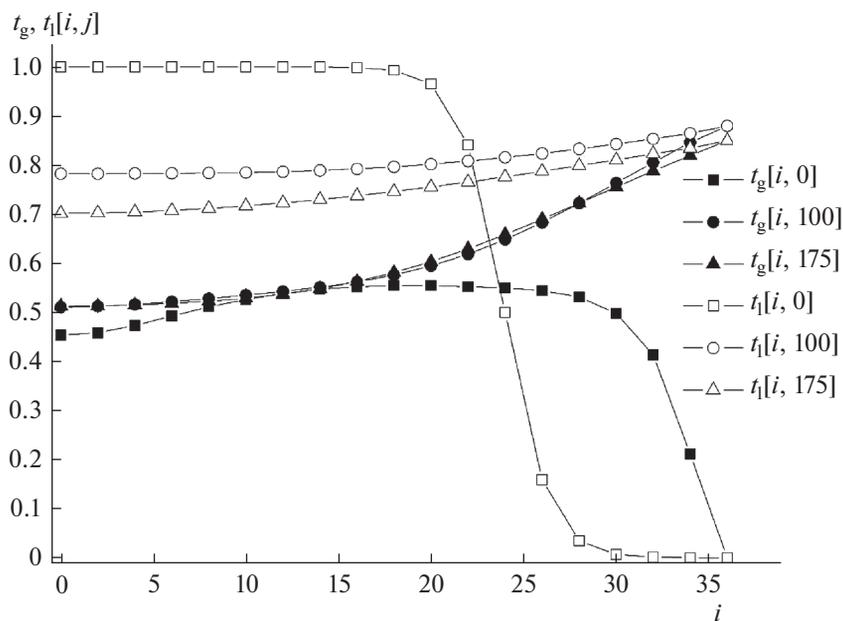


Рис. 7. Радиальные профили приведенных температур газа $t_g[i, j]$ (темные символы) и жидкости $t_l[i, j]$ (светлые символы) на разных расстояниях $z = 100 + 4j$ мм от форсунки в распылительном аппарате, рассчитанные с учетом кризисов сопротивления капель и тепломассообмена фаз, $R_{\text{App}} = 144$ мм, $H = 1100$ мм, перепад давления газа на аппарате $\Delta P = 7$ Па.

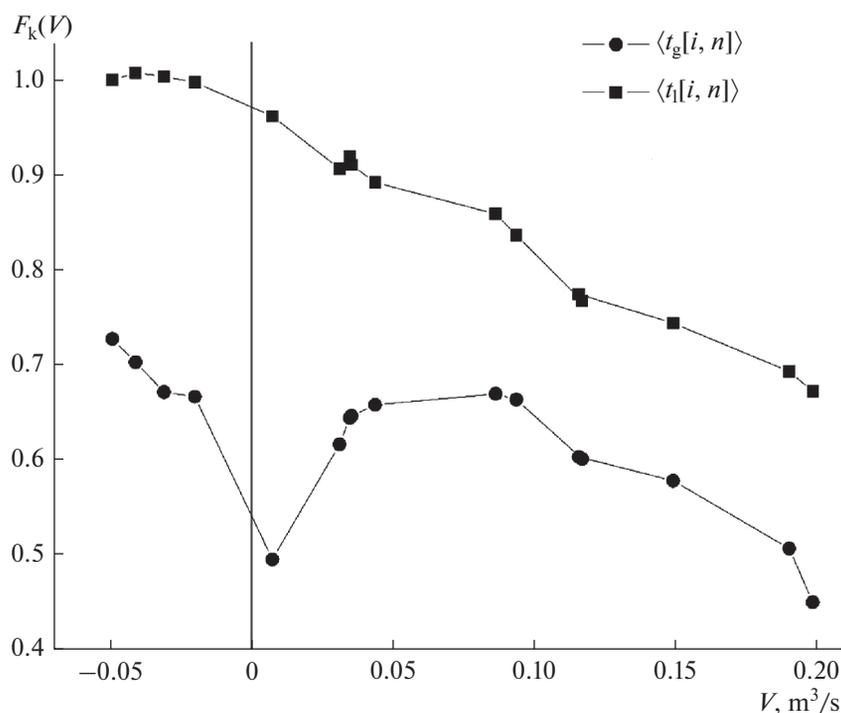


Рис. 8. Расчетные зависимости от расхода V газа через аппарат для средних (по выходному для данной фазы сечению камеры смешения) значений приведенных температур $\langle t_g[i, n] \rangle$ и $\langle t_l[i, n] \rangle$ фаз при $R_{\text{App}} = 140$ мм, $H = 1100$ мм.

же направлении, что и жидкость, а при $V < 0$ – противоточный.

На графиках с наблюдается, приблизительно, линейное убывание температуры жидкости ро-

стом V , и то же для температуры газа при $V < 0$, а при $V > 0$ – максимум (около 30%). Положение максимума температуры газа согласуется со сделанным в [1, Sect. 7.2] предположением, что мак-

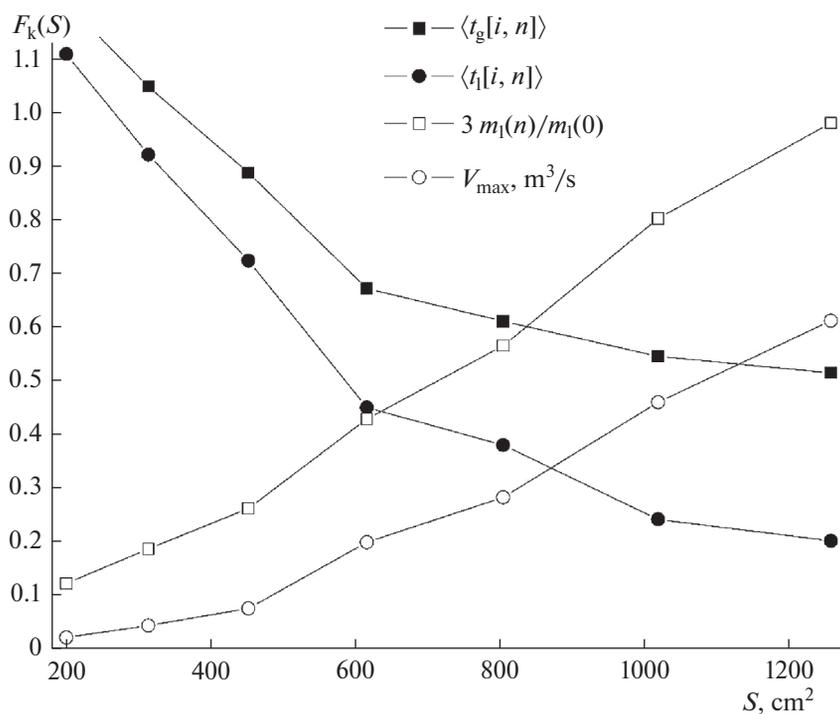


Рис. 9. Расчетные зависимости от площади S поперечного сечения аппарата для максимального расхода V_{\max} газа через аппарат, средних значений приведенных температур $\langle t_g[i, n] \rangle$ и $\langle t_l[i, n] \rangle$ фаз и отношения потока массы капель жидкости в выходном сечении аппарата к потоку их массы во входном сечении $m_l(n)/m_l(0)$, $H = 1100$ мм, перепад давления газа на аппарате $\Delta P = 0.7$ Па.

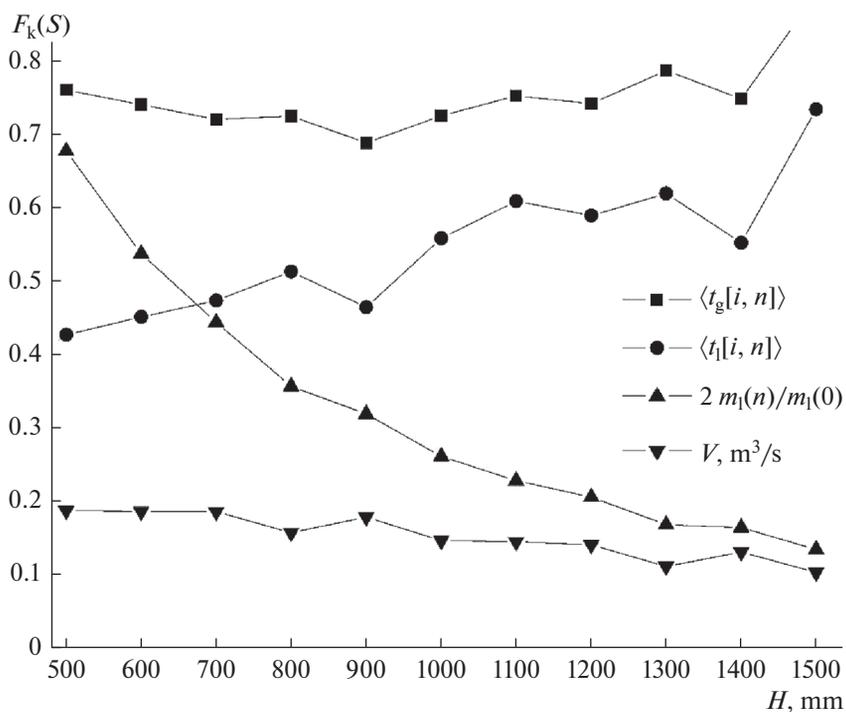


Рис. 10. Расчетные зависимости от высоты H аппарата для тех же величин, что и на рис. 9, при перепаде давления газа на аппарате $\Delta P = 7$ Па, $R_{\text{АПП}} = 140$ мм.

симальная эффективность тепло и/или массообмена фаз в проточном режиме распылительно-го аппарата может достигаться при расходе газа, близком к оптимальному значению V_{opt} , удовлетворяющему условию: $V_{\text{opt}}/V_{\text{max}} = 3^{-1/2}$.

На рис. 9 показаны расчетные зависимости от площади S поперечного сечения камеры смешения для максимального расхода V_{max} газа (т.е. при малом перепаде давления $\Delta P = 0.7$ Па на аппарате), величин $\langle t_g[i, n] \rangle$ и $\langle t_l[i, n] \rangle$, а также для отношения $m_i(n)/m_i(0)$ — потока массы жидкости в выходном сечении аппарата (т.е. не выпавшей на стенку аппарата) к потоку ее массы во входном сечении.

Очевидно, с увеличением S средние температуры обеих фаз на выходе из камеры смешения уменьшаются, расход газа V_{max} и доля не выпавшей на стенку камеры жидкости возрастают, но более 65% капель все же долетают до стенки.

На рис. 10 представлены расчетные зависимости от высоты H аппарата для тех же величин, что и на рис. 9, но при перепаде давления газа на аппарате $\Delta P = 7$ Па.

Очевидно, при увеличении H в 3 раза объемный расход V газа уменьшается не более чем в 2 раза, средняя температура газа на выходе из камеры смешения увеличивается приблизительно линейно, у жидкости она изменяется незначительно и нерегулярно, доля жидкости, еще не выпавшей на стенку аппарата, уменьшается приблизительно обратно пропорционально величине H .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в работах [2, 3] модель факела распыла форсунки с учетом раннего кризиса сопротивления капель и межфазного массообмена развита в данной работе путем учета кризиса тепло- и массопередачи от капель к газу, аналогичного кризису теплообмена между шаром и газовым потоком, описанному в [3, Sect. 6.2].

По сравнению с прежними результатами автора, изложенными в работах [2, 3], в данной работе получены новые. В частности, в свободном факеле распыла высотой H до 1.5 м рассчитаны не только аксиальные и радиальные профили скоростей фаз, но и распределения температур фаз $T_g(r, z)$ и $T_l(r, z)$ с учетом и без учета кризисов сопротивления капель и тепломассопередачи от них к газу.

Согласно рис. 6, несмотря на учет в модели обоих кризисов, степень охлаждения воды в свободной распыленной форсункой струе длиной до 1.5 м значительна, составляет 23°C, т.е. почти 80% от начальной разности 29°C температур фаз.

Кроме свободного факела распыла межфазный тепломассообмен был рассчитан также в газокапельном потоке через цилиндрический аппарат. Установлены зависимости средней температуры $\langle T_l \rangle$, $\langle T_g \rangle$ каждой из фаз на выходе аппарата от

ежесекундного объемного расхода V газа через аппарат.

Представленная численная модель позволяет рассчитать зависимости режимных характеристик V , $\langle T_l \rangle$, $\langle T_g \rangle$ распылительного аппарата от его конструктивных параметров S и H и перепада давления ΔP газа на нем.

Согласно рис. 8–10 из-за кризиса массопередачи в распылительном аппарате степень охлаждения тепловой воды, распыленной форсункой в воздухе, невелика: в исследованных условиях не превышает 17.5 К, т.е. около 60% от разности начальных температур воды и воздуха.

Не вполне решенной проблемой пока осталось определение степени охлаждения воды, стекающей по стенке камеры смешения. Предварительная оценка вклада тепломассообмена газа с жидкостью, стекающей в виде пленки, составила около 8% от тепломассообмена газа с каплями в объеме аппарата.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a = \lambda / (\rho c_p)$	коэффициент температуропроводности газа, м ² /с
C_d	коэффициент гидродинамического сопротивления капли
c	удельная теплоемкость, Дж/(кг К)
D	коэффициент диффузии водяного пара в газе, м ² /с
$d = d_{32}$	средний объемно-поверхностный диаметр капель, м
d_h	диаметр выходного отверстия форсунки, мм
H	высота аппарата, мм
h	шаг расчетной сетки, мм
i, j	номера точек расчетной сетки по радиусу и по оси потока
J	поток массы пара от всех капель в газ в единице объема, кг/(м ³ с)
j_v	плотность потока массы пара от отдельной капли в газ, кг/(м ² с)
k_l	коэффициент теплоотдачи от капли к газу, Вт/(м ² К)
k_m	коэффициент массопередачи от капли к газу м/с
L	удельная теплота испарения капель жидкости, Дж/кг
M	молярная масса газа, кг/моль
m, n	максимальные значения величин i, j
m_l	поток массы капель жидкости через поперечное сечение аппарата, кг/с
P_l	избыточное давление воды в форсунке, Па
P	давление газа, Па

Q	поток тепла от всех капель к газу в единице объема, Вт/м ³
q	плотность потока тепла от отдельной капли к газу, Вт/м ²
$R = 8.31$	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К)
R_{APP}	радиус аппарата, мм
r	радиальная координата точек в факеле распыла, м
S	площадь сечения аппарата, см ²
s	площадь центрального сечения сферической капли, мм ²
T, T_l	температура газа, жидкости, К
t	то же по шкале Цельсия, °С
t_g, t_l	приведенные температуры газа и жидкости
u	скорость жидкости, м/с
$\mathbf{V} = \mathbf{u} - \mathbf{w}$	относительная скорость капли в газе, м/с
V	объемный расход газа через аппарат, м ³ /с
V_d	объем капли, м ³
Δx	изменение величины x
$\langle x \rangle$	среднее значение величины x
z	аксиальная координата точек в факеле распыла, м
w, w_s	скорость газа, скорость звука в газе, м/с
α	объемная доля жидкости в данной точке факела распыла
λ	коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м К)
μ	динамический коэффициент вязкости газа, Па с
$\nu = \mu/\rho$	кинематический коэффициент вязкости газа
ρ, ρ_l, ρ_v и ρ_{sv}	плотность газа, жидкости, пара и насыщенного пара, кг/м ³
τ и τ_s	время и характерное время, с
Φ_d	выделение тепла из-за диссипации механической энергии газа, Вт/м ³
φ	половина корневого угла факела распыла форсунки, °
$Nu = k_r d/\lambda$,	число Нуссельта
$Nu_D = k_m d/D$	диффузионное число Нуссельта
$Pr = \nu/a$	число Прандтля
$Pr_D = \nu/D$	диффузионное число Прандтля
$Re = Vd\rho/\mu$	число Рейнольдса
Re_{cr}	критическое число Рейнольдса

max	максимальное значение
opt	оптимальный
p или v	при постоянном давлении или объеме
r	компонента вектора по радиусу
z	компонента вектора по оси потока

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simakov N.N.* Crisis of Hydrodynamic Drag of Drops in the Two-Phase Turbulent Flow of a Spray Produced by a Mechanical Nozzle at Transition Reynolds Numbers // *Tech. Phys.* 2004. V. 49. № 2. P. 188 [*Симаков Н.Н.* Кризис сопротивления капель при переходных числах Рейнольдса в турбулентном двухфазном потоке факела распыла механической форсунки // *Журн. техн. физики.* 2004. Т. 74. № 2. С. 46.]
2. *Simakov N.N.* Calculation of Interphase Mass Transfer in a Spray Flow Produced by a Nozzle with Account of Crisis // *Tech. Phys.* 2020. V. 65 № 4. P. 534. [*Симаков Н.Н.* Расчет межфазного массообмена в факеле распыла форсунки с учетом кризиса // *Журн. техн. физики.* 2020. Т. 90. № 4. С. 560.]
3. *Simakov N.N.* Liquid Spray from Nozzles. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2020.
4. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных систем. Ч. 1. М.: Наука, 1987.
5. *Абрамович Г.Н.* Теория турбулентных струй. М.: Наука, 1984.
6. *Гельперин Н.И., Басаргин Б.Н., Звездин Ю.Г.* О гидродинамике жидкогазовых инжекторов с диспергированием рабочей жидкости // *Теорет. основы хим. технологии.* 1972. Т. 6. № 3. С. 434.
7. *Звездин Ю.Г., Симаков Н.Н., Пластинин А.П., Басаргин Б.Н.* Гидродинамика и теплообмен при распыливании жидкости в потоке высокотемпературного газа // *Теорет. основы хим. технологии.* 1985. Т. 19. № 3. С. 354.
8. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя / Пер. с немецкого. М.: Наука, 1974.
9. *Torobin L.B., Gauvin W.H.* Fundamental Aspects of Solids-Gas Flow. Part 1: Introductory Concepts and Idealized Motion in Viscous Regime // *Can. J. Chem. Eng.* 1959. V. 37. № 4. P. 129–141.
10. *Torobin L.B., Gauvin W.H.* Fundamental aspects of solids-gas flow. Part 5: The Effect of Fluid Turbulence on the Particle Drag Coefficient // *Can. J. Chem. Eng.* 1960. V. 38. No 6. P. 189–200.
11. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1978.
12. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. IV. Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
13. *Ranz W.E., Marshall W.R.* Evaporation from drops (Part 2) // *Chem. Eng. Progress.* 1952. V. 48. № 5. P. 173.
14. *Поттер Д.* Вычислительные методы в физике / Пер. с англ. М.: Мир, 1975.

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
g	для газа
l	для жидкости

УДК 665.75

СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ КАК МЕТОДОВ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТОПЛИВА МАЛОВЯЗКОГО СУДОВОГО

© 2022 г. Ж. Н. Артемьева^а, *, С. Г. Дьячкова^б, Т. Н. Гершпигель^а, Е. В. Прудникова^а^аАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск, Россия^бФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

*e-mail: artemevazn@anhk.rosneft.ru

Поступила в редакцию 31.03.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 17.11.2021 г.

С целью поиска оптимального способа обессеривания маловязкого судового топлива, полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов, проведено сравнение методов десульфуризации топлива, основанных на гидрогенизационных и окислительных процессах. Установлено, что топливо маловязкое судовое, подвергнутое двум разным процессам обессеривания, различается по своим физико-химическим и эксплуатационным характеристикам, что можно объяснить их углеводородным составом, формирующимся в ходе различных химических процессов. Найдено, что гидроочистка топлива маловязкого судового приводит к снижению его смазывающей способности, температуры вспышки и приемистости топлива к депрессорно-диспергирующей присадке по сравнению с этими показателями для топлива после окисления системой перекиси водорода–уксусная кислота. Это связано с образованием низкокипящих фракций, удалением полисульфидов и высококипящих алканов из образца в условиях гидроочистки. Окислительное обессеривание по сравнению с гидроочисткой не приводит к процессам изомеризации и крекинга алифатических и полиароматических углеводородов, а сераорганические соединения удаляются в виде окисленных форм: сульфоксидов, сульфонов и эфиров сульфокислот, что подтверждено данными хромато-масс-спектрографии и ИК-спектроскопии. Методом гель-проникающей хроматографии изучено изменение молекулярно-массовых характеристик компонентов топлив в исследуемых процессах обессеривания. Показано, что в условиях гидроочистки происходит деструктивное гидрирование ароматики и крекинг тяжелой алифатики, в то время как при окислении деструкционные процессы углеводородов происходят в меньшей степени. Характеристики топлива маловязкого судового после окислительной десульфуризации в большей степени удовлетворяют эксплуатационным требованиям, чем таковые для топлива после гидроочистки. Более мягкие условия проведения, простота и доступность аппаратного и сырьевого оформления технологии окисления по сравнению с гидроочисткой позволяют отдать предпочтение процессу окислительной десульфуризации, как методу улучшения эксплуатационных свойств топлива.

Ключевые слова: топливо маловязкое судовое, гидрогенизационные процессы, окислительное обессеривание, гидроочистка, смазывающая способность, фактические смолы, окислительная стабильность, десульфуризация

DOI: 10.31857/S004035712202004X

ВВЕДЕНИЕ

Десульфуризация – одна из важных задач нефтепереработки, так как позволяет улучшить эксплуатационные характеристики топлив и привести их в соответствие с нормативными требованиями. Это особенно актуально для дизельных и маловязких судовых топлив, генерированных из продуктов вторичной переработки нефти. В настоящее время для удаления сераорганических соединений предлагается использовать в основном процессы гидро- [1–3] и окислительного обессери-

вания [4–15]. Ранее нами было показано [16], что гидроочистка топлива маловязкого судового (ТМС), полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов приводит к снижению содержания серы за счет процессов деструктивного гидрирования гетероатомных соединений.

Вместе с тем, наиболее широко используемая в настоящее время гидроочистка нефтепродуктов – достаточно капиталоемкий процесс, связанный с применением дорогостоящих катализаторов, большого расхода водорода, проводимый при повы-

шенном давлении и температуре, требующих специального аппаратного оформления. При этом происходит удаление практически всех гетероатомных соединений, способных образовывать на металлических поверхностях защитные пленки, что приводит к ухудшению такой важной эксплуатационной характеристики топлива, как смазывающая способность. Вместе с тем процессы частичной изомеризации и крекинга алифатических и полиароматических углеводородов приводят к снижению температуры начала кипения, температуры вспышки и повышению температуры застывания топливной смеси [1–3].

В связи с этим целью настоящей работы является поиск оптимального способа десульфуризации ТМС на основе сравнения процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств ТМС, полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований были выбраны образцы топлива маловязкого судового (ТМС_{исх.}) состава, предложенного ранее [17]: 10 мас. % кубового остатка, получаемого в процессе атмосферно-вакуумной перегонки гидрогенизата блоков гидрирования тяжелых среднестиллятных фракций первичной и вторичной переработки нефти (КО); 10 мас. % утяжеленной дизельной фракции с вакуумных колонн установки ГК-3 (УДФ); 60 мас. % прямогонной среднестиллятной фракции (ПСДФ); 10 мас. % легкогазояля каталитического крекинга смеси вакуумных дистиллятов (ЛГКК); 10 мас. % тяжелой дизельной фракции с уст. ГК-3 (ТДФ), а также ТМС обозначенного состава с добавкой антиокислительной присадки (ТМС + АОП); ТМС, подвергнутые гидроочистке (ТМС г/о) и окислительному обессериванию (ТМС_{окисл.})

В качестве антиокислительной присадки (АОП) применяли Kerobit TP 26 P в количестве 0.03 мас. %.

Для доведения температуры застывания до нормируемых значений в образцы вводилась депрессорно-диспергирующая присадка (ДДП) OFI 8863 в количестве 0.04 мас. %.

Испытаниям подвергались образцы ТМС как свежеприготовленные, так и после хранения в течение 9 недель в вентилируемом вытяжном шкафу, защищенном от прямых солнечных лучей, в посуде из темного стекла. Период хранения лабораторных образцов рассчитан по времени, необходимому для полного цикла обращения топлива.

Отбор проб и испытания проводились по стандартизированным методикам на поверенных средствах измерения и аттестованном испытательном оборудовании.

Стабильность топлива оценивалась по таким показателям, как концентрация фактических смол по ГОСТ 8489, окислительная стабильность: общее количество осадка по ГОСТ Р EN ISO 12205 и цвет по ГОСТ 20284. При этом за критерий стабильности принято снижение фактических результатов одновременно по всем показателям в процессе хранения относительно исходного образца.

Содержание ароматических углеводородов определяли по ГОСТ EN 12916 на высокоэффективном жидкостном хроматографе ProStar с рефрактометрическим детектором, полярной колонкой с привитой аминофазой Zorbax NH₂ (4.6 × 250 мм, 5 мкм) и предколонкой Zorbax NH₂ (4.6 × 12.5 мм, 5 мкм).

Инфракрасные (ИК) спектры сняты на ИК-Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (фирмы Shimadzu, Япония) с программным обеспечением Shimadzu IRsolution (версия 1.40) с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

Насыщенные, ароматические и полярные соединения определены методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) в соответствии со стандартом IP 469/01, который основан на разделении смеси определяемых компонентов на кварцевых стержнях Chromarods-SIII с нанесенным силикагелем. Компоненты смеси перемещаются с различными скоростями, зависящими от их адсорбции. Для проявления соответствующих групп соединений применяются растворители гептан, смесь толуол : гептан (80 : 20), смесь дихлорметан : метанол (95 : 5). Детектирование групп углеводородов осуществляется на анализаторе "Iatroscan MK-6S" с пламенно-ионизационным детектором. Расчет хроматограмм проводится методом нормализации.

Хромато-масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре SHIMADZU "GCMS-QP2010 SE" с хроматографическим вводом пробы. Колонки капиллярные GsBP-1msc длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, температуру колонок изменяли со скоростью 20°C/мин от 40 до 300°C, температура испарителя 300°C, температура катарометра 300°C, ионного источника 200°C, газ-носитель – гелий. Идентификация проводилась путем сравнения полученных масс-спектров со спектрами, имеющимися в базе. В качестве реперных для масс-спектрометрических исследований нами были использованы модельные соединения, а также вещества, дающие фрагменты с точно установленной массой и составом. Наиболее часто встречающиеся в масс-спектрах фрагменты, а также характер расщепления молекулярных ионов были взяты из справочной литературы по масс-спектрометрии [18–20].

Молекулярно-массовые характеристики компонента ТМС – УДФ определялись методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), в условиях гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, фиксирующим изменение разности показателей преломления элюата и элюента. Колонка производства фирмы Polymer Standards Service GmbH PSS SDV analytical linear S (8×300 мм, сорбент высокопористый сополимер полистирол-дивинилбензол, размер частиц 5 мкм) и предколонкой (8×50 мм, сорбент высокопористый сополимер полистирол-дивинилбензол, размер частиц 5 мкм). Программное обеспечение хроматографа Agilent ChemStation позволяет проводить запись хроматограмм с использованием функции переключения полярности сигнала.

Элюент – толуол (абс.) + 1 об. % метанола. Расход элюента 1 мл/мин в изократическом режиме. Рабочее давление 35 бар. Температура термостата колонки 35°C. Объем вводимой пробы 10 мкл. Эффективность хроматографической колонки в соответствии с сертификатом составляет 80000 теоретических тарелок/м.

Общее время анализа 35 мин. Полноту элюирования пробы проверяли по отсутствию посторонних пиков на хроматограмме при введении чистого элюента после окончания анализа пробы. Запись хроматограмм проводилась с использованием режима “отрицательная полярность”.

Пробы исследуемых нефтепродуктов для ГПХ готовили растворением при комнатной температуре навески образца (0.15–0.17 г) в 10 мл толуола. Оптимальная массовая концентрация для проб составила 1.7–1.9 мас. %.

Калибровка ГПХ-системы проводилась по узкодисперсным полистирольным образцам производства фирмы Polymer Standards Service GmbH с молекулярными массами в диапазоне 266–25500 а. е. м и узким фракциями (250–300°C, 300–350°C и 350–400°C) западно-сибирской нефти, молекулярные массы которых были рассчитаны по формулам Воинова и Крега [21].

Среднемассовые (\bar{M}_w) и среднечисловые (\bar{M}_n) молекулярные массы исследуемых нефтепродуктов рассчитывали из полученных хроматограмм, по [22] с использованием приложения Microsoft Office Excel по формулам, представленным в ГОСТ Р 57268.1.

Технологическое моделирование процесса гидроочистки проводилось на стендовой профессиональной двухреакторной установке для испытания катализаторов производства компании Vinci Technologies с использованием высокоэффективного кобальт-молибденового катализатора HR 626, разработанного фирмой “Axens”. Параметры процесса:

- объемная скорость подачи сырья 0.42 ч⁻¹;
- температура процесса 302°C;
- давление в системе 41 кгс/см².
- кратность циркуляции ВСГ/сырье 437 м³/м³

Окисление ТМС. К 400 мл (347.3 г) ТМС с содержанием серы 0.5 мас. %, медленно по каплям при перемешивании добавляли определенное количество смеси 30%-ого раствора перекиси водорода и ледяной уксусной кислоты, выполняющей роль катализатора, в мольном соотношении 3 : 4. Для оценки оптимального взаимодействия топлива с окислительной системой, ее количество рассчитывали исходя из того, чтобы мольное соотношение серы в топливе к H₂O₂ составило:

А) 1 : 3, при этом окислительная система вводилась в количестве 29 мл;

Б) 1 : 4, при этом окислительная система вводилась в количестве 39 мл;

В) 1 : 5, при этом окислительная система вводилась в количестве 49 мл.

Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре 30°C. Через 2 часа реакционную смесь охлаждали до 20–22°C и экстрагировали 3 раза по 63 г (67 мл) абсолютным диметилформамидом (ДМФА). Экстракты объединяли. Для удаления остатков ДМФА из ТМС его промывали водой с добавкой 2 мас. % деэмульгатора Dissolvan 4411 (2 раза по 100 мл). Водный экстракт отбрасывали. ТМС после экстракции (287.46 г) анализировали.

Содержание серы в ТМС, полученном в примерах А, Б и В, составило 0.2, 0.1 и 0.1 мас. % соответственно. Дальнейшим исследованиям подвергалось топливо, окисленное по примеру Б, поскольку удовлетворяет законодательным требованиям, как Таможенного союза, так и международного уровня.

Диметилформамидный экстракт разбавляли 1 : 1 водой, перемешивали при 20–22°C в течение 30 мин и экстрагировали диэтиловым эфиром (21.42 г × 2). Эфирный экстракт сушили над прокаленным сульфатом магния в течение 60 минут, после сушки масса эфирного экстракта составила 35.98 г. Далее эфир отгоняли на роторном испарителе при 800–850 mbar. Масса остатка после отгонки эфира составила 15.2 г. Остаток анализировали методом ИК-спектроскопии и хромато-масс спектрометрии (ХМС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что одним из способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов является окислительное обессеривание под действием пероксида водорода, содержащего 47.1% активного кислорода [4–15]. Имеются сведения об успешном применении этого метода для сни-

Таблица 1. Физико-химические характеристики топлива маловязкого судового

Наименование показателя	Нормируемое значение по ТУ 38.101567-2014	Топливо маловязкое судовое		
		исходное	после гидроочистки	после окисления
ν_{20} , мм ² /с	Не более 11.4	10.12	9.21	8.21
ω_S , мас. %	Не более 0.5	0.5	0.02	0.1
ω_{MS} , мас. %	Не более 0.025	0.005	0.001	0.002
ω_C , мас. %	Не более 0.2	0.06	0.03	0.04
ρ_{15} , кг/м ³	Не более 893	874.7	866.6	854.8
IV , г I ₂ /100 г	Не более 20	2.44	1.84	2.22
ω_{H_2O} , мас. %	Следы	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
ω_{ash} , мас. %	Не более 0.01	0.003	0.002	0.001
$\omega_{m.imp}$, мас. %	Не более 0.02	0.041	0.020	0.020
C_{WAA}	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
Цвет, ед. ЦНТ	Не более 2.5	1.0	0.5	0.5

жения содержания сераорганических соединений в керосине [4], прямогонном и вакуумном газойлях [5–7], прямогонной дизельной фракции [5, 8, 9], дизельных топливах [10–13], нефти [14, 15].

Нами изучены топливные композиции, полученные в результате гидроочистки и окислительной десульфуризации ТМС состава [17]. Установлено, что окисление ТМС под действием системы пероксид водорода–уксусная кислота приводит к снижению содержания серы в топливе с 0.5 мас. % до 0.1 мас. %. В то время как гидроочистка ТМС того же состава снижает содержание серы в продукте до 0.02 мас. % (табл. 1). Известно, что ухудшение противоизносных свойств топлив связано с удалением серосодержащих соединений, поверхностная активность которых способствует образованию прочной защитной пленки на трущихся металлических поверхностях [23, 24]. Сравнение продуктов обессеривания ТМС методом гидроочистки и окисления показало, что

гидроочистка ведет к значительной потере смазывающей способности топлива (рис. 1 кривая 1), в то время как окислительное обессеривание ТМС позволяет частично сохранить сераорганические соединения (рис. 1 кривая 2) и, как следствие, получить топливо, значительно превосходящее нормативные показатели по смазывающей способности без введения противоизносных присадок (рис. 1 кривая 1).

Отсутствие дорогостоящих катализаторов и водорода, более мягкий температурный режим являются несомненным преимуществом окислительного обессеривания по сравнению с гидроочисткой, не приводят к процессам изомеризации и крекинга углеводородов и образованию низкокипящих фракций топлива [5, 6, 25–28]. И, действительно, нами установлено (табл. 2), что гидроочистка ТМС приводит к снижению в топливной смеси содержания олефинов, углеводородов нафталинового и фенантренового рядов при увеличении содержания низкомолекулярных производных бензола. В то время как окислительное обессеривание практически не снижает содержание непредельных углеводородов и не приводит к увеличению соединений бензольного ряда за счет деструкции конденсированной ароматики, которая происходит в условиях гидроочистки [28].

Важной характеристикой ТМС является его стабильность при хранении, которая оценивалась по окислительной стабильности: общему количеству осадка, концентрации фактических смол и цвету (см. экспериментальная часть). Установлено, что стабильность ТМС_{окисл} по сравнению с ТМС_{исх} после их хранения увеличивается: ~в 3 раза снижается общее количество осадка (рис. 2), ~в 9 раз уменьшается концентрация фактических

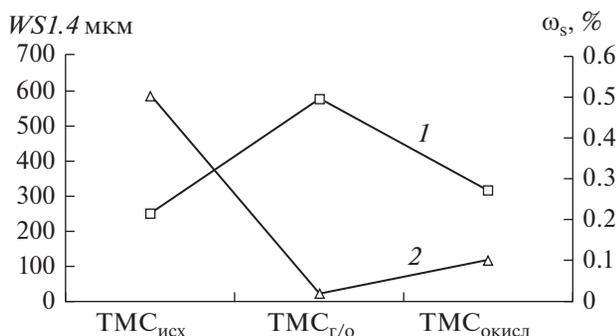


Рис. 1. Сравнение смазывающей способности и содержания серы образцов: 1 – диаметр пятна износа; 2 – массовая доля серы.

Таблица 2. Содержание углеводов в топливе маловязком судовом, мас. %

Углеводороды	Топливо маловязкое судовое		
	исходное	после гидроочистки	после окисления
Бензольного ряда	23.0	35.3	16.3
Нафталинового ряда	12.0	2.1	6.3
Фенантренового ряда	2.8	0.1	1.1
Общее содержание ароматических	37.8	37.5	23.7
Непредельные	2.38	1.78	2.30
Парафино-нафтеновые	58.79	59.95	73.52
Неидентифицированные соединения	1.03	0.77	0.48

смола (рис. 3), цвет продукта составляет 0.5 ед. ЦНТ (при норме не более 2.5 ед. ЦНТ). Данные показатели находятся на том же уровне, а по содержанию фактических смол даже ниже полученных при гидроочистке ТМС и не увеличиваются при хранении.

При хранении окислительная стабильность ТМС_{окисл}, находится на том же уровне, что и для ТМС + АОП и ТМС г/о (рис. 2). Ранее нами было показано, что на стабильность ТМС влияет наличие структур, инициирующих радикальные процессы, а добавление АОП ингибирует эти процессы [17]. С другой стороны, широко известна ингибирующая роль кислорода во многих гомолитических процессах [29]. Кислород за счет своей триплетности быстрее взаимодействует со свободными радикалами, чем молекулы исходных веществ с образованием частиц, не способных к продолжению цепи [29, 30]. Именно эффективным удалением структур, инициирующих радикальные процессы в ходе окислительного

обессеривания, можно объяснить то, что в исследуемом ряду топлив процессы смолообразования в ТМС_{окисл} значительно слабее, что детектируется, как концентрация фактических смол при хранении образца (рис. 3) и свидетельствует об эффективном удалении в процессе окисления гомолитических центров.

Общеизвестна связь между углеводородным составом топлив и их температурными характеристиками. Протекание процессов крекинга в условиях гидроочистки приводит к образованию низкомолекулярных, низкокипящих фракций и, соответственно, к снижению температуры начала кипения (T_{IB}) топлива маловязкого судового, подвергнутого гидроочистке по сравнению с T_{IB} для исходного ТМС. В то время как для ТМС, подвергнутого окислительному обессериванию, T_{IB} близка к таковой для исходного ТМС. (табл. 3). Полученные данные хорошо объясняют сохранение при окислительном обессеривании такого

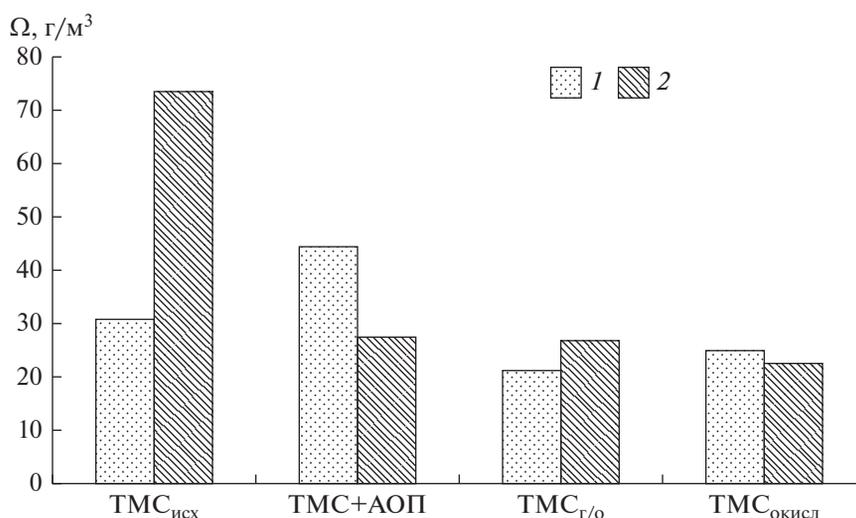


Рис. 2. Общее количество осадка, образующееся при оценке окислительной стабильности образцов топлива маловязкого судового: 1 – в день отбора; 2 – после хранения.

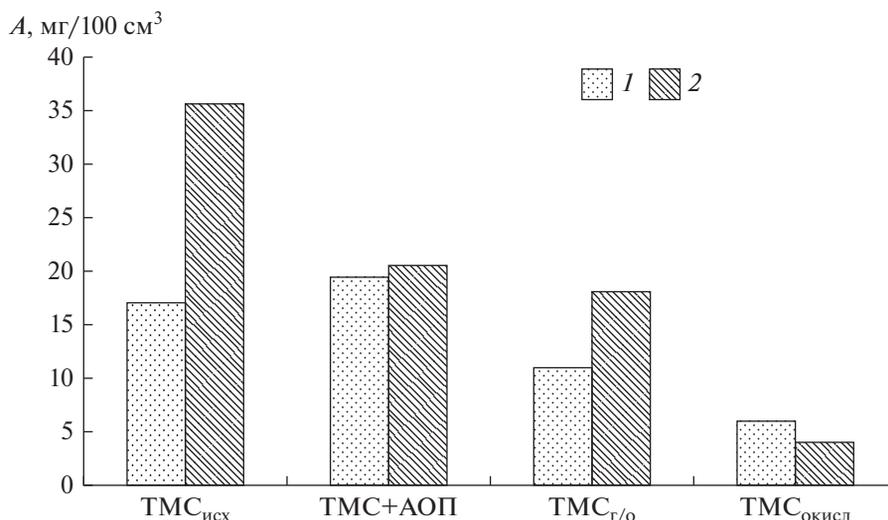


Рис. 3. Концентрация фактических смол в образцах топлива маловязкого судового: 1 – в день отбора; 2 – после хранения.

важного эксплуатационного показателя ТМС, как температура вспышки.

Важной температурной характеристикой для ТМС является температура застывания (T_{sol}). Установлено, что T_{sol} исследуемых образцов ТМС различаются незначительно (табл. 3) и не удовлетворяют нормативным требованиям (норма по ТУ 38.101567-2014 не выше минус 10°C). В связи с этим добавка ДДП была очевидна. В качестве ДДП нами была выбрана присадка OFI 8863, представляющая собой раствор органических полимеров в тяжелоароматической нефти [31] и близкая по химическому составу к соединениям, присутствующим в ТМС. Установлено, что приемистость исследуемых образцов ТМС к ДДП различна (табл. 3). Известно, что эффективность депрессорных присадок сильно зависит от фракционного и углеводородного состава топлив, наличие в них смол и конденсированной ароматики [32, 33]. По убыванию восприимчивости к депрессорам

углеводороды можно расположить в следующем порядке: *n*-парафины, ароматические углеводороды, изопарафины и нафтены [34]. Наличие в топливе смол снижает эффективность действия ДДП [35]. Наибольшей приемистостью к ДДП в ряду исследуемых образцов обладает ТМС_{окисл}. Это можно объяснить самым низким содержанием смол в ТМС_{окисл} (рис. 3) при наличии в данном топливе довольно высокого содержания ароматических углеводородов (табл. 2).

Методом ГПХ на примере одного из компонентов ТМС, а именно УДФ, изучено изменение молекулярно-массовых характеристик в ходе процессов гидроочистки и окислительного обессеривания (рис. 4). Ранее нами было показано, что метод ГПХ в условиях рефрактометрического детектирования при использовании в качестве элюента толуола позволяет отдельно фиксировать молекулярно-массовое распределение полиароматических и насыщенных соединений [36]. Хрома-

Таблица 3. Фракционный состав и температурные характеристики исследуемых топлив

Характеристика	Топливо маловязкое судовое		
	исходное	после гидроочистки	после окисления
$T_{IB}, ^\circ C$	221	203	236
$T_{50\%}, ^\circ C$	331	329	319
$T_{95\%}, ^\circ C$	370	371	363
$T_{fl}, ^\circ C$	97	78	99
$T_{sol}, ^\circ C$	+4	+2	+1
	При введении 0.04% OFI 8863		
$T_{sol}, ^\circ C$	Минус 28	Минус 35	Минус 44

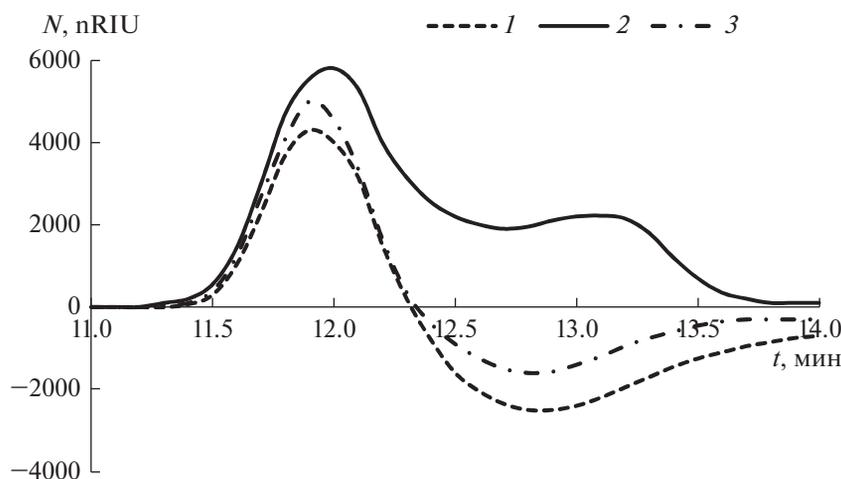


Рис. 4. Гель-хроматограммы: 1 – УДФ_{исх}; 2 – УДФ_{г/о}; 3 – УДФ_{окисл}.

тограмма исходного УДФ (УДФ_{исх}) представляет собой два пика, расположенных в положительной и отрицательной областях детектирования (рис. 4 кривая 1), первый из которых можно отнести к насыщенным, а второй – к ароматическим и конденсированным структурам. Молекулярно-массовое распределение (рис. 4 кривая 3) и значение среднечисловых и средневесовых молекулярных масс (табл. 4) образца УДФ после окисления (УДФ_{окисл}) близко к таковому для УДФ_{исх}, что свидетельствует о слабых деструкционных процессах при окислительной десульфуризации (рис. 4 кривая 3). Вместе с тем, на хроматограмме образца УДФ после гидроочистки (УДФ_{г/о}) имеется два пика молекулярно-массового распределения, расположенных в положительной области (рис. 4 кривая 2), что объясняется значительным сокращением количества полиароматических соединений за счет процессов деструктивного гидрирования ароматики [16] и крекингом тяжелой алифатики (табл. 4, рис. 4 кривая 2 второй пик). Деструкция тяжелых парафинов в УДФ приводит к образованию низкомолекулярных предельных углеводов и, как следствие, снижению

температуры начала кипения гидроочищенного топлива (табл. 3). Результаты ГПХ согласуются с данными качественного и количественного раздельного определения углеводов в исследуемых образцах УДФ методом ТСХ в комбинации с пламенно-ионизационным детектированием (табл. 4). Как уже отмечалось, окислительное обессеривание не приводит к полной деструкции конденсированной ароматики в ТМС (табл. 2). Аналогичный результат получен и при окислении одного из компонентов ТМС – УДФ_{окисл} (табл. 4), на гель-хроматограмме которого имеется пик молекулярно-массового распределения, расположенный в отрицательной области полиароматических соединений (рис. 4 кривая 3).

Таким образом, на примере ТМС нами показано, что топливо, подвергнутое двум разным процессам обессеривания (гидрогенизационным и окислительным) различается по своим физико-химическим и эксплуатационным характеристикам, что можно объяснить углеводородным составом топлив, формирующимся в ходе различных химических процессов.

Таблица 4. Углеводородный состав* и значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс компонента топлива маловязкого судового – утяжеленной дизельной фракции

Утяжеленная дизельная фракция	ω _{НС} , мас. %			\bar{M}_n		\bar{M}_ω	
	насыщенных	ароматических	полярных I группы**	1 пик	2 пик	1 пик	2 пик
Исходная	55.7	41.3	3.0	330	180	340	180
После гидроочистки	95.3	1.5	3.2	260	160	280	160
После окисления	58.7	38.5	2.8	300	150	310	150

* Определено методом тонкослойной хроматографии; ** полярные соединения с низкой молекулярной массой, содержащие серу, азот, кислород (бензохинолины, карбоксильные кислоты, фенолы, металлпорфирины).

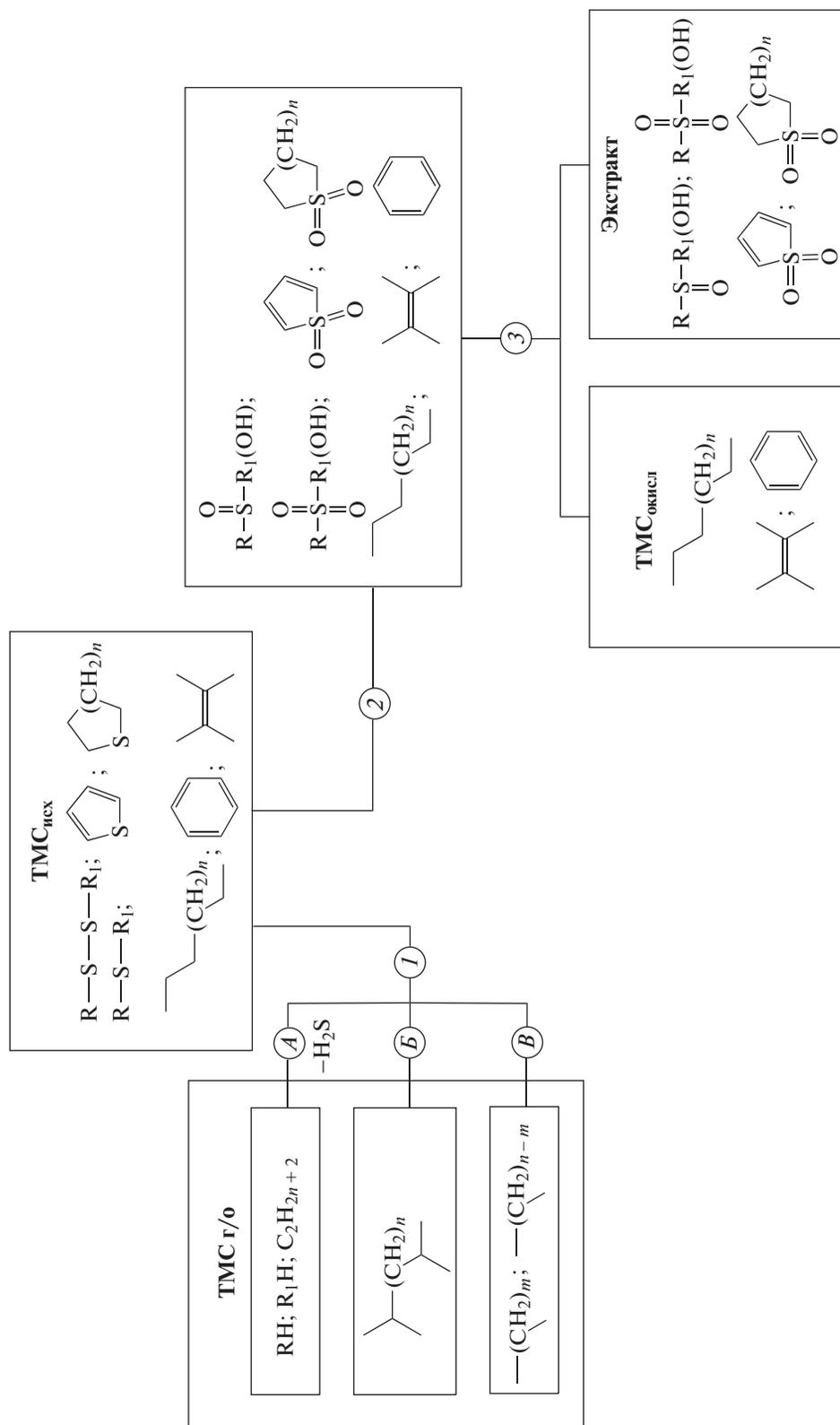


Рис. 5. Блок-схема процессов десульфуризации топлива маловязкого судового: 1 – гидроочистка; А – десульфуризация, В – изомеризация, В – крекинг; 2 – окисление; 3 – экстракция.

В ТМС серосодержащие соединения представлены производными тиофенового ряда, длинноцепочечными алифатическими тиолами, сульфидами и полисульфидами, тиацикланами, в том числе конденсированными. В ходе гидроочистки происходит деструктивное гидрирование связей С–S и С–С. В результате сульфиды, тиолы, дисульфиды и серосодержащие гетероциклы деструктируют, практически нацело, с образованием углеводородов и сероводорода (рис. 5 поток 1А). Однако в ходе гидроочистки происходят также процессы гидрокрекинга и изомеризации тяжелых парафинов и деструкции полиароматики (рис. 5 поток 1Б, 1В), что приводит к снижению температуры начала кипения, температуры вспышки.

Вместе с тем, в процессах окислительной десульфуризации серосодержащие соединения, присутствующие в топливе, окисляются до сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот (рис. 5 поток 2) и удаляются при экстракции топлива ДМФА. При этом крекинг парафинов и полиароматических соединений не происходит [5, 6, 25–28]. Это объясняет сохранение для ТМС_{окисл} по сравнению с ТМС_{исх} температуры застывания и вспышки. В условиях окислительной десульфуризации происходит частичное сохранение в топливе сераорганических соединений и, как следствие, его смазывающей способности.

Экспериментально продукты окисления удаляются из топлива экстракцией. Методами ХМС и ИК-спектроскопии нами был изучен экстракт ТМС после его окисления. Хромато-масс-спектр экстракта после удаления растворителя представляет собой сложную многокомпонентную смесь, в которой наряду с углеводородами присутствуют сераорганические соединения в виде сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот. Идентификация компонентов пробы была нами осуществлена на основе характера масс-спектрометрического распада индивидуальных соединений в пробе, элементный состав установлен по “изотопному профилю” пиков M^{+} или первых фрагментов ионов. В хромато-масс-спектрах идентифицированы высшие диалкилсульфоксиды ($RSOR_1$), особенностью их распада под действием электронного удара является выброс молекулы алкена из молекулярного иона (M^{+}) и $[M-OH]^+$. Пик с m/z 63 $[H_2CS^+-OH]$ характеристический для насыщенных диалкилсульфоксидов, наблюдается в масс-спектрах всех обнаруженных соединений этой структуры. Кроме того, в спектрах присутствуют интенсивные пики углеводородных ионов, обусловленных фрагментацией алкильных групп. В хромато-масс-спектре идентифицированы арилалкилсульфоны ($ArSO_2R$), наиболее интенсивными в спектрах таких сульфонов являются пики углеводородных ионов $[R]^+$ и $[Ar]^+$ и ионов, из них образующихся. Сера идентифицируется в более слабых сигналах

молекулярных ионов в виде дублета, пики в котором различаются на две массовые единицы, а их интенсивность находится в соотношении 95 : 4 (согласно соотношениям изотопов ^{32}S и ^{34}S).

В ИК-спектре экстракта ТМС_{окисл} наряду с полными поглощения, соответствующим валентным (ν_{C-H} , cm^{-1} : 3100, 2960, 2920, 2870) и деформационным (δ_{C-H} , cm^{-1} : 790, 870, 1020, 1250) колебаниям связи С–Н в алифатических и ароматических соединениях, валентным колебаниям связи С=C ($\nu_{C=C}$, cm^{-1} : 1680, 1600) присутствуют полосы поглощения серосодержащих групп. Это полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи S=O в сульфоксидах ($\nu_{S=O}$, cm^{-1} : 1090 и 1120), сульфонах ($\nu_{S=O}$ 1390 cm^{-1}) и эфирах сульфокислот ($\nu_{S=O}$ 1470 cm^{-1}) [20, 37].

Сульфоны, сульфоксиды и эфиры сульфокислот, содержащиеся в экстракте ТМС_{окисл} являются ценным продуктом для металлургической, химической промышленности, сельского хозяйства, а также медицины [38–40]. Возможность их широкого применения обуславливается способностью образовывать самые разнообразные координационные соединения с молекулами воды, солями металлов, органическими и минеральными кислотами, окислами, фенолами и другими соединениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено обессеривание ТМС, полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов, системой перекись водорода–уксусная кислота. По показателям физико-химических и эксплуатационных характеристик продуктов десульфуризации, а также технологических параметров процессов проведено сравнение процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств ТМС.

Установлено, что окислительная десульфуризация ТМС имеет ряд преимуществ перед процессом гидроочистки, так как позволяет удалить из топлива до нормативных показателей сераорганические соединения, не приводя при этом к снижению таких важных показателей как смазывающая способность, температура вспышки и приемистость к депрессорно-диспергирующим присадкам. ТМС после окислительной десульфуризации не только соответствует нормативным требованиям ТУ 38.101567-2014, но и является более стабильным при хранении топливом, по сравнению с таковым, подвергнутым гидроочистке. Побочные продукты окислительной десульфуризации являются перспективным сырьем для различных отраслей промышленности.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	концентрация фактических смол, мг/100 см ³
<i>C</i>	содержание
<i>IV</i>	йодное число, г I ₂ /100 г
\bar{M}	молекулярная масса, а. е. м.
<i>N</i>	отклик детектора, nRIU
<i>T</i>	температура, °C
<i>t</i>	время, мин
<i>WSI, 4</i>	скорректированный диаметр пятна износа, мкм
δ	полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям связи, см ⁻¹
ν	полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи, см ⁻¹
ρ	плотность, кг/м ³
ν	вязкость кинематическая, мм ² /с
Ω	окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³
ω	массовая доля, мас. %

ИНДЕКСЫ

15	при 15°C
20	при 20°C
50%	50%-ный отгон
95%	95%-ный отгон
ash	зола
c	кокс
fl	вспышка, определяемая в закрытом тигле
H ₂ O	вода
HC	углеводород
IB	начало кипения
MS	меркаптановая сера
m.imp	механические примеси
S	сера
sol	застывание
WAA	водорастворимые кислоты и щелочи
n	среднечисловая
ω	средневесовая

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. М.: Химия, 2015.
2. Копишев Э.Е., Кинаят Д.Р., Самарканова Г.Б. Обзор последних достижений в обессеривании нефтяных продуктов // Вестник ПГУ. Серия Химико-биологическая. № 1. 2017. С. 27.
3. Kumar S., Bajwa N.S., Rana B.S., Nanoti S.M., Garg M.O. Desulfurization of Gas Oil Using a Distillation, Extraction and Hydrotreating-Based Integrated Process // Fuel. 2018. V. 220. P. 754.
4. Asghar M., Mohammad A.S., Mohammad A.N. Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid // Chin. J. Chem. Eng. 2009. V. 17. № 5. P. 869.
5. Rakhmanov E.V., Domashkin A.A., Shigapova A.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V., Myltykbaeva Z.K., Kairbekov Z. Peroxide oxidative desulfurization of a mixture of nonhydrotreated vacuum gas oil and diesel fraction // Petroleum Chemistry. 2016. T. 56. № 8. С. 742. [Рахманов Э.В., Домашкин А.А., Мылтыкбаева Ж.К., Кайрбеков Ж., Шигапова А.А., Акопян А.В., Анисимов А.В. Пероксидное окислительное обессеривание смеси негидроочищенного вакуумного газойля и дизельной фракции // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 514.]
6. Iovik Y.A., Krivtsov E.B. Thermal transformations of sulfur-containing components of oxidized vacuum gas oil // Petroleum Chemistry. 2020. T. 60. № 3. С. 341. [Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б. Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 377.]
7. Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б., Головки А.К. Особенности окислительного обессеривания вакуумного газойля // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 11. С. 52
8. Krivtsov E.B., Golovko A.K. The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction with a hydrogen peroxide-formic acid mixture // Petroleum Chemistry. 2014. T. 54. № 1. P. 51. [Кривцов Е.Б., Головки А.К. Кинетика окислительного обессеривания дизельной фракции нефти смесью пероксид водорода – муравьиная кислота // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 52.]
9. Mukhtaly D., Myltykbaeva Z.K., Akopyan A.V., Fedorov R.A., Tarakanova A.V., Anisimov A.V. Oxidative desulfurization of straight-run diesel fraction // Petroleum Chemistry. 2018. T. 58. № 5. P. 395. [Мукталы Д., Акопян А.В., Мылтыкбаева Ж.К., Федоров Р.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 290.]
10. Torres-Garcia E., Galano A., Rodriguez-Gattorno G. Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxo-metallate complexes of WO_x-ZrO₂: Thermochemical, structural and reactivity indexes analyses // J. Catal. 2011. V. 282. № 1–2. P. 201.
11. Al-Shahrani F., Tiancun X., Green M.L.H. Oxidative desulfurization offers route to ul-tralow-sulfur diesel // Oil Gas J. 2010. V. 108. P. 41.
12. Dana M., Sobati M.A., Shahhosseini S., Rahbar-Kelishami A. Separation of sulfur-containing compounds from diesel by oxidation followed by solvent extraction in a single drop column // Brazilian J. Chemical Engineering. 2019. V. 36. № 3. P. 1343.
13. Кужаева А.А., Берлинский И.В. Способы окислительного обессеривания нефтепродуктов // Про-

- блемы современной науки и образования. 2016. № 9(15). С. 13.
14. *Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Федоров Р.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Способ обессеривания сырой нефти пероксидом водорода с выделением продуктов окисления. Пат. 2677462 РФ. 2019.
 15. *Akopyan A.V., Fedorov R.A., Anisimov A.V., Eseva E.A., Karakhanov E.A.* Peroxide oxidative desulfurization of crude petroleum // *Petroleum Chemistry*. 2017. Т. 57. № 12. Р. 1132. [*Акопян А.В., Федоров Р.А., Анисимов А.В., Есева Е.А., Караханов Э.А.* Пероксидное окислительное обессеривание сырой нефти // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 754.]
 16. *Артемьева Ж.Н., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Вакульская Т.И., Павлов Д.В., Гершпигель Т.Н.* Дистилляты процесса коксования – новые компоненты топлива судового маловязкого // *Химическая промышленность сегодня*. 2021. № 4. С. 18.
 17. *Artemeva Zh.N., Dyachkova S.G., Kuzora I.E., Vakul'skaya T.I., Pavlov D.V., Lonin M.A.* Marine Gas Oil Based on Heavy Diesel Fractions of Secondary Origin: Problems and Solutions // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. Р. 1100. [*Артемьева Ж.Н., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Вакульская Т.И., Павлов Д.В., Лонин М.А.* Топливо судовое маловязкое на базе тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения. Проблемы и методы их решения // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 715.]
 18. *Полякова А.А., Хмельницкий Р.А.* Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия, 1972.
 19. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986.
 20. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
 21. *Капустин В.М.* Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти. М.: КолосС, 2012.
 22. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986.
 23. *Беляков В.М., Рахимов М.Н., Баулин О.А.* Исследование смазывающей способности линейных алканов // *Башкирский химический журн.* 2014. Т. 21. № 1. С. 43.
 24. *Шевченко Г.А., Кривцова Н.И.* Влияние сернистых соединений на смазывающую способность дизельных топлив // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2015. № 2. С. 45.
 25. *Иовик* Термические превращения, *Ibrahim M.H., Наууан М., Hashim M.A., Наууан А.* The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: a review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 76. P. 1534.
 26. *Hossain M.N., Park H.Ch., Choi H.S.* A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts*. 2019. Т. 9. № 3. P. 229.
 27. *Kumar S., Bajwa N.S., Rana B.S., Nanoti S.M., Garg M.O.* Desulfurization of Gas Oil Using a Distillation, Extraction and Hydrotreating-Based Integrated Process // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 754.
 28. *Магарил Р.З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: Книжный дом Университет, 2010.
 29. *Силаев М.М.* Кислород как ингибитор в процессе окисления по радикально-цепному механизму с конкурентными реакциями // *Рос. хим. журн.* 2000. Т. 44. № 3. С. 89.
 30. *Фомин В.М.* Радикально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа. Электронное учебное пособие. Нижний Новгород: ННГУ, 2010.
 31. *Зиннатуллина Г.М., Алипов Д.Е., Баулин О.А., Шахова Ф.А., Мухамадеева А.И., Карпенко Е.М., Гумерова Э.Т., Спащенко А.Ю.* Влияние присадок на эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив // *Нефтегазовое дело*. 2014. Т. 12. № 2. С. 92.
 32. *Синюта В.Р., Абрамова Л.В., Орловская Н.Ф.* Физико-химические свойства зимнего дизельного топлива // *Известия ТулГУ. Технические науки*. 2017. Вып. 9. Ч. 1. С. 346.
 33. *Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О., Рудко В.А., Шайдулина А.А.* Влияние углеводородного состава на качество и эксплуатационные свойства средних дистиллятных фракций и судовых маловязких топлив // *Химия и технология топлив и масел*. 2017. № 2. С. 13.
 34. *Данилов А.М.* Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат, 2010.
 35. *Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О., Попова С.В., Станкевич К.Е., Хасан Аль-Резк С.Д., Валид Насиф* Улучшение низкотемпературных свойств судовых топлив с помощью сополимерных депрессорных присадок [Электронный ресурс] // *Нефтегазовое дело*. 2007. № 1. Режим доступа: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Kondrasheva/Kondrasheva_3.pdf. (Дата обращения: 24.05.2021).
 36. *Прудникова Е.В., Дьячкова С.Г., Артемьева Ж.Н.* Гель-проникающая хроматография, как метод контроля превращения тяжелых нефтяных фракций в ходе вторичных процессов нефтепереработки // *Заводская лаборатория*. 2021. Т. 87. № 8. С. 5.
 37. *Ранг С.А., Эйзен О.Г., Мюрисепп А.-М.А.* Инфракрасные и масс-спектры ненасыщенных углеводородов // *Таллинн: Валгус*, 1977.
 38. *Rayati S., Khodaei E., Jafarian M., Wojtczak A.* Mn-Schiff base complex supported on magnetic nanoparticles: Synthesis, crystal structure, electrochemical properties and catalytic activities for oxidation of olefins and sulfides // *Polyhedron*. 2017. V. 133. P. 327.
 39. *Fareghi-Alamdari R., Zekri N., Moghadam A.J., Farsani M.R.* Green oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid compounds based on Keplerate polyoxometalates. *Catal. Commun.* 2017. V. 98. P. 71.
 40. *Алиев И.А., Опарина Л.А., Трофимов Б.А.* Ароматические тиолы и их производные. Новосибирск: Академическое издательство "Гео", 2018.

УДК 544.431.2: 544.351-145.83: 546.742

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ(II) В АММИАЧНО-КАРБОНАТНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. С. В. Добрыднев^а, *, О. А. Александрова^а, Ю. Г. Резвов^а^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Новомосковский институт (филиал), Химико-технологический факультет Дружбы 8, Новомосковск, Тульская обл., 301665 Россия*e-mail: sdobrydnev@nirhtu.ru

Поступила в редакцию 09.09.2021 г.

После доработки 16.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

В работе представлены результаты изучения реакции взаимодействия гидроксида никеля(II) с аммиачно-карбонатным раствором с образованием аква-аммиачных комплексов никеля(II) в температурном интервале 20–40°C. Экспериментально установлено, что при растворении образуется в виде промежуточного продукта гидратированная форма гидроксида никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$ с размером частиц менее 5–8 мкм. Были рассмотрены два механизма протекания процесса: последовательный и последовательно-параллельный. Результаты аналитической обработки кинетических данных позволили рассчитать константы скорости реакций на отдельных стадиях растворения при температурах 20, 30, 40°C, а также значения кажущихся энергий активации.

Ключевые слова: аква-аммиачные комплексы никеля(II), аммиачно-карбонатный раствор, гидроксид никеля(II), кажущаяся энергия активации, константа скорости, механизм процесса

DOI: 10.31857/S0040357122020063

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов растворения оксидов, гидроксидов и основных карбонатов металлов в аммиачно-аммонийных и аммиачно-карбонатных водных растворах является важной задачей для многих областей промышленности, включая коррозию металлов [1], пассивирование [2, 3], выщелачивание минералов [4–6], гидрометаллургию [7–9]. На кинетику растворения оксидов, гидроксидов и основных карбонатов металлов оказывают влияние, как физико-химические свойства твердой фазы, так и природа водных растворов электролитов [10]. Кислородсодержащие соединения никеля в гидрометаллургии подвергают химическому выщелачиванию кислотными растворами, состоящими в основном из разбавленной серной кислоты. По сравнению с металлургической переработкой никельсодержащего сырья, процесс выщелачивания в водно-аммиачных растворах, по мнению авторов [11], является более эффективным, а также способствует селективности растворения и уменьшению коррозионных воздействий на оборудование. Технология последующей переработки, полученных аква-аммиачных комплексов никеля, позволяет исключить выброс в атмосферу вредных газообразных продуктов, что делает аммиачно-карбонатную технологию перспектив-

ной не только с экономической, но и с экологической точки зрения [12].

Цель настоящей работы: изучение кинетики процесса растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатной смеси в зависимости от температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение растворения гидроксида никеля(II) (квалификация “Ч”, ГОСТ 48-3-63-90) проводили в бинарном водном растворе гидрокарбоната аммония (квалификация “ХЧ”, ГОСТ 3762-78) и водного раствора аммиака (квалификация “ЧДА”, ГОСТ 3760-7). Результаты рентгенофазового анализа показали, что гидроксид никеля (ГОСТ 48-3-63-90) представляет собой смесь β -модификации и α -модификации (номер карточки по базе данных JCPDS ICDD-1999 73-1520). Кинетика растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном растворе в зависимости от температуры исследовалась двумя независимыми способами: гравиметрическим и спектрофотометрическим.

В стеклянный реактор, вносили навеску гидроксида никеля(II) массой 2 г (фракционный состав 50–63 мкм), а затем приливали 8 мл дистиллированной воды и включали перемешивание. От-

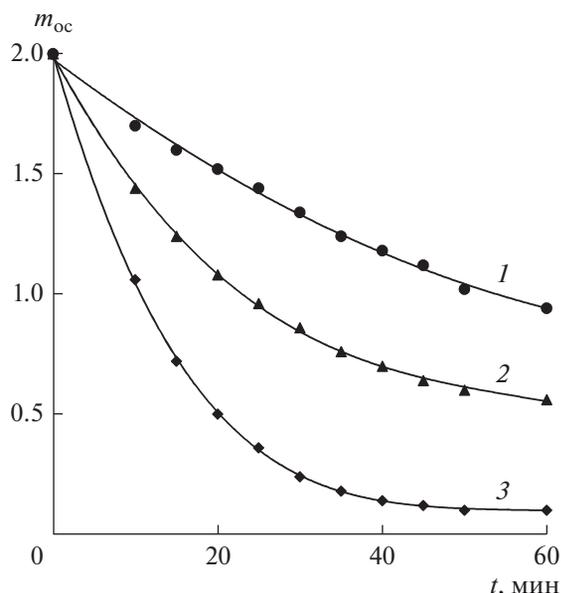


Рис. 1. Изменение массы исходного $\text{Ni}(\text{OH})_2$, в зависимости от времени и температуры опытов: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40 °C.

дельно термостатировали 92 мл бинарного водного раствора гидрокарбоната аммония (1.32 М) и аммиака (1.05 М), который через 15 мин вливали в реактор и фиксировали время начала растворения. Через заданный интервал времени непрореагировавший осадок гидроксида никеля(II) отделяли фильтрованием на фильтре красная лента с размером пор 5–8 мкм (время отделения твердой и жидкой фаз не превышало 60 с). Фильтрат представлял собой гетерогенную смесь, включающую частицы твердой фазы менее 5–8 мкм и однородный раствор аммиачно-карбонатных комплексов никеля. Осадок, оставшийся на фильтре, сушили в течение 12 ч при температуре 50 °C. Количество растворенного гидроксида никеля(II) оценивали по изменению массы:

$$\Delta m = m_0 - m_{\text{ос}}, \quad (1)$$

где m_0 – масса начальной навески гидроксида никеля(II); $m_{\text{ос}}$ – масса осадка гидроксида никеля(II) после фильтрования.

Фильтрат, полученный согласно вышеописанной методике, анализировался на спектрофотометре ПЭ-5400УФ для определения количественного содержания аква-аммиачных комплексов никеля(II). Зависимости значений оптической плотности при длинах волн 370 и 610 нм, соответствующих максимумам поглощения были построены от массы никеля в растворе в виде смешанных аква-аммиачных комплексных форм, в пересчете на гидроксид никеля ($m_{\text{p-p}}$).

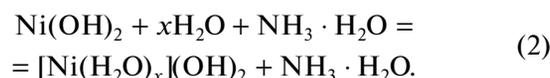
Эксперименты проводили для трех температур 20 ± 0.1 °C, 30 ± 0.1 °C, 40 ± 0.1 °C и времени отбора

проб: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 мин после начала опыта. Все эксперименты проводили в серии из трех параллельных опытов с последующей статистической обработкой полученных данных.

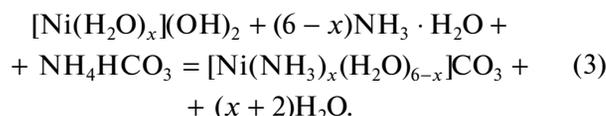
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления состава промежуточных продуктов, образующихся на поверхности твердой фазы, навеску гидроксида никеля (ГОСТ 48-3-63-90) с размером частиц 50–63 мкм выдерживали в течение 48 часов в дистиллированной воде при температурах 20, 30, 40 °C, фильтровали и сушили при 50 °C в течение 12 ч. Рентгенофазовый анализ показал полное совпадение рентгенограмм осадков, после гидротермального растворения и исходного гидроксида никеля(II) (номер карточки по базе данных JCPDS ICDD-1999 73-1520) в дистиллированной воде. Однако, при растворении гидроксида никеля(II) в водно-аммиачной и аммиачно-карбонатной средах, согласно данным авторов работы [13], в результате интеркаляции молекул воды и аммиака в межслоевое пространство кристаллов гидроксида никеля(II) образуется гидратированная форма гидроксида никеля, которая может быть представлена формулой: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$, ($0.1 \leq x \leq 0.4$).

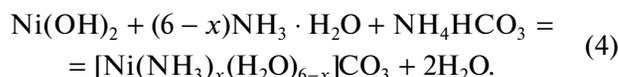
Процесс растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном водном растворе включает две стадии. На первой стадии протекает реакция гидратация гидроксида никеля(II) с образованием $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$:



На второй стадии протекает реакция растворения гидрата гидроксида никеля с образованием различных форм аква-аммиачных комплексов [14] (3):



Также возможен и процесс растворения гидроксида никеля с образованием аква-аммиачных комплексов, согласно реакции (4):



Экспериментальные данные гравиметрического измерения уменьшения исходного количества гидроксида никеля ($m_{\text{ос}}$), в зависимости от времени и температуры опытов, представлены на рис. 1.

Масса Ni^{2+} ($m_{\text{p-p}}$) в жидкой фазе в виде аква-аммиачных комплексов (результаты спектрофотометрических измерений) в зависимости от времени и температуры опытов, представлена на рис. 2.

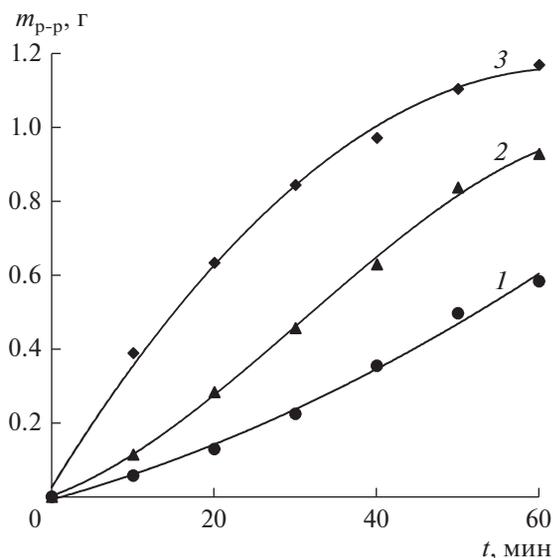


Рис. 2. Масса Ni²⁺ в виде аква-аммиачных комплексов (жидкая фаза), в зависимости от времени и температуры опытов: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40°C.

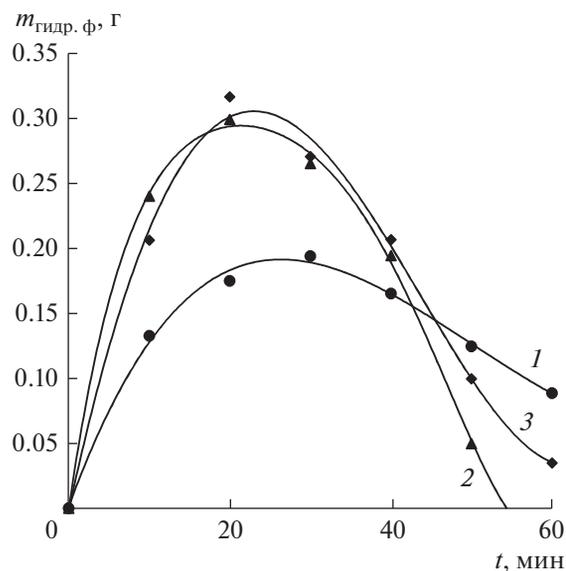


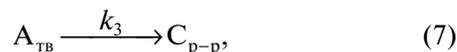
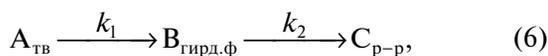
Рис. 3. Изменение массы гидратированной формы гидроксида никеля в зависимости от времени и температуры опытов: 1 – 20°C, 2 – 30°C, 3 – 40°C.

Реакционная смесь представляет собой суспензию, состоящую из прореагировавшего гидроксида никеля, гидратированной формы гидроксида никеля и аква-аммиачных комплексов. Следовательно, масса образовавшейся гидратированной формы гидроксида никеля ($m_{гидр. ф.}$) может быть рассчитана по уравнению (5):

$$m_{гидр. ф.} = m_0 - m_{ос} - m_{p-p}. \quad (5)$$

Результаты расчетов изменения массы ($m_{гидр. ф.}$) по уравнению (5), в зависимости от времени и температуры опытов, представлена на рис. 3.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1–3, упрощенно механизм процесса растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном растворе можно представить в виде двух параллельных необратимых реакций:



где $A_{тв}$ – гидроксид никеля; $B_{гидр. ф.}$ – гидратированная форма гидроксида никеля; C_{p-p} – аммиачно-карбонатные комплексы никеля.

Для аналитического описания кинетики процессов химического растворения ускоренного типа в первом приближении можно использовать экспоненциальный закон [15]. Сделаем допущение, что скорости изменения массы реагентов $A_{тв}$ и $B_{гидр. ф.}$ подчиняются уравнению необратимой реакции первого порядка, тогда в интегральной форме аналитические зависимости изменения $A_{тв}$ (α), $B_{гидр. ф.}$ (β) и образования аммиачно-карбонатных комплексов никеля C_{p-p} (γ) могут быть выражены уравнениями (8)–(10):

$$\alpha(t) = \exp(-(k_1 + k_3)t), \quad (8)$$

$$\beta(t) = \frac{k_1}{(k_1 + k_3 - k_2)} (\exp(-k_2t) - \exp(-(k_1 + k_3)t)), \quad (9)$$

$$\gamma(t) = \left(\exp(-(k_1 + k_3)t) - \frac{k_1}{k_2 - k_1 - k_3} (\exp(-(k_1 + k_3)t) - \exp(-k_2t)) \right), \quad (10)$$

где k_1, k_2, k_3 – константы скорости реакций (6)–(7).

Значения постоянных k_1, k_2, k_3 , рассчитанные на основе экспериментальных данных для трех изученных температурах также средняя квадратичная погрешность аппроксимации, представлены в табл. 1.

Как видно из данных, представленных в таблице, средняя квадратичная погрешность с увеличением температуры опыта (от 30 до 40°C) уменьшается, что дает основания сделать предположение об изменении механизма протекания процесса растворения. При температуре 20°C

Таблица 1. Значения постоянных, k_1 , k_2 , k_3 и средняя квадратичная погрешность аппроксимации при температурах: 20°C, 30°C, 40°C

Температура процесса растворения, °C	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹	k_3 , мин ⁻¹	Средняя квадратичная погрешность
20	0.0134	0.0649	0	0.0183
30	0.0269	0.0770	0.000624	0.0267
40	0.0361	0.0486	0.0310	0.0156

константа $k_3 = 0$, т.е. реакция (3) практически не идет. Однако, при температуре 40°C значение k_3 равно 0.031 мин⁻¹, что уже соизмеримо с константами k_1 и k_2 .

Среднее значение кажущейся энергии активации, рассчитанное по уравнению Аррениуса в интегральной форме [16], для реакции (2), в интервале температур 20–30°C, составило ~51 308 Дж/моль, а реакции (3) ~12557 Дж/моль. В интервале температур 30–40°C значение кажущейся энергии активации для реакции (2), составило ~22993 Дж/моль, а для реакции (3) ~–36 304 Дж/моль. При рассмотрении реакции (4), в интервале температур 20–30°C реакция практически не наблюдается, тогда, как в интервале 30–40°C значение кажущейся энергии активации достигает ~30 7963 Дж/моль. Это доказывает, что механизм протекания процесса растворения меняется и проходит без образования промежуточного продукта $V_{\text{гидр. ф}}$. Различия в кажущихся энергиях активации в интервалах температур 20–30 и 30–40°C также свидетельствуют об изменении механизма процесса растворения.

Как видно из сравнения значений кажущихся энергий активации 51 308 и 22993 Дж/моль, в процессе растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном растворе (2), увеличение температуры от 30 до 40°C, приводит к переходу кинетического режима к смешанному типу. На второй стадии процесса (3), с увеличением температуры наблюдается значительное повышение роли фактора диффузионного торможения реакции образования аква-аммиачных комплексов никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование кинетики растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном бинарном растворе (гидрокарбоната аммония 1.32 М, водный раствор аммиака 1.05 М) при температурах: 20, 30, 40°C позволило установить образование промежуточного продукта и установить механизм протекания процесса. Для температурного интервала 20–30°C предложен последовательный механизм протекания процесса растворения, а для температурного интервала 30–40°C: последовательно-параллельный. Рассчитаны константы

скорости k_1 , k_2 , k_3 на отдельных стадиях растворения при температурах: 20, 30, 40°C. Значения кажущихся энергий активации для температурного интервала 20–30°C на первой стадии процесса равно 51 208 Дж/моль, на второй стадии: 12 557 Дж/моль. В интервале температур 30–40°C значение кажущейся энергии активации на первой стадии составило 22 993 Дж/моль, на второй стадии –36 304 Дж/моль. При температурах 20 и 30°C образование аква-аммиачных комплексов никеля(II) происходит из промежуточного продукта: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$, а при температурах 30–40°C, наряду с образованием гидратированной формы гидроксида никеля(II), также протекает и прямая реакция комплексообразования.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A, B, C	продукты
k	константа скорости
m	масса, г
t	время, мин
α, β, γ	относительные величины, показывающие изменения никеля в реакциях

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1, 2, 3	номер реакции
ос	осадок гидроксида никеля(II) после фильтрации
p-p	Ni^{2+} в жидкой фазе в виде аква-аммиачных комплексов
гидр. ф	гидратированная форма

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлова Е.А., Орлов А.В. Защита конструкционных материалов от коррозии в жидких металлах // Вопросы атомной науки и техники. Серия: ядерно-реакторные константы. 2016. № 4. С. 200. [Orlova E.A., Orlov A.V. Protection of structural materials from corrosion in liquid metals // Problems of atomic science and technology. Series: nuclear reactor constants. 2016. № 4. P. 200.]

2. Багаев Е.А., Журавлев К.С., Свешникова Л.Л., Шеглов Д.В. Изменение оптических свойств нанокластеров CdS, полученных методом Ленгмюра–Блоджетт, при пассивации в аммиаке // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 6. С. 718. [Bagaev E.A., Zhuravlev K.S., Sveshnikova L.L., Shcheglov D.V. Changes in the optical properties of CDs nanoclusters obtained by the Langmuir–Blodgett method during passivation in ammonia // Physics and Technology of semiconductors. 2008. V. 42. № 6. P. 718.]
3. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В., Добрян М.А. Химическое пассивирование меди в аммиачных хлоридсодержащих растворах // Журн. физической химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1676. [Larin V.I., Khabotova E.B., Datsenko V.V., Dobriyan M.A. Chemical passivation of copper in ammonia chloride-containing solutions // J. Physical Chemistry. 2008. V. 82. № 9. P. 1676.]
4. Варламова И.А., Чурляева Н.А., Калугина Н.А., Гирева Х.Я. Аммонизация как перспективный метод экстрагирования меди и цинка из техногенного сырья // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. [Varlamova I.A., Churlyayeva N.A., Kalugina N.A., Girevaya H.Ya. Ammonization as a promising method for extracting copper and zinc from technogenic raw materials // Modern problems of science and education. 2015. № 1.]
5. Петрутов А.А., Чубенко М.Н. Растворимость оксидов меди и цинка в аммиачных растворах, насыщенных хлоридом аммония // Естеств. Тех. Науки, Неорг. Химия. 2008. № 2(34). С. 59.
6. Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В. Сорбционное извлечение никеля в хлор-аммонийной технологии переработки окисленных руд // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6. № 2. С. 83. [Dudareva G.N., Irinchinova N.V. Sorption extraction of nickel in the chlorine-ammonium technology of processing oxidized ores // Izvestiya vuzov. Applied chemistry and biotechnology. 2016. V. 6. № 2. P. 83.]
7. Harvey R., Hannah R. Selective Precipitation of Mixed Nickel–Cobalt Hydroxide // Hydrometallurgy 2011. V. 105(3–4). P. 222. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.003>
8. Mubarok M.Z., Lieberto J. Precipitation of nickel hydroxide from simulated and atmospheric-leach solution of nickel laterite ore // Procedia Earth and Planetary Science 2013. № 6. P. 457. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.01.060>
9. Светлов А.В., Потапов С.С., Потапов Д.С., Кравченко Е.А., Ерохин Ю.В., Потокин А.С., Селиванова Е.А., Суворова О.В., Кумарова В.А., Нестеров Д.П., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Исследование возможности извлечения цветных металлов и производства строительных материалов из шлаков медно-никелевого производства // Вестник МГТУ. 2015. Т. 18. № 2. С. 335.
10. Alvaro Aracena, Javiera Pino and Oscar Jerez. Mechanism and Kinetics of Malachite Dissolution in an NH₄OH System // Metals. 2020. № 10. P. 833. <https://doi.org/10.3390/met10060833>
11. Юрченко А.А., Бутенко А.Н., Лобойко А.Я. Кинетика процесса аммиачного выщелачивания соединений никеля из отработанных железо-никелевых аккумуляторов // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2011. С. 7. [Yurchenko A.A., Butenko A.N., Loboiko A.Ya. Kinetics of the process of ammonia leaching of nickel compounds from spent iron-nickel batteries // East European J. Advanced Technologies. 2011. P. 7.]
12. Добрыднеев С.В., Александрова О.А. Получение ультрадисперсных частиц оксида никеля для анодов твердооксидных топливных элементов. // Сб. докл. Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) 18–22 сентября 2017 г. Екатеринбург. 2017. С. 61.
13. Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., MacDougall B.R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties // Proceedings of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences. 2015. V. 471(2). P. 1.
14. Образование аминов металлов в водном растворе / Пер. с англ. канд. хим. наук Г.Ф. Губской и Г.С. Терешина. Под ред. акад. И. В. Тананаева. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 308.
15. Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топохимическая кинетика. Учебное пособие. Минск: БГУ, 2011.
16. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. Учебник для ВУЗ-ов. М.: Химия, 2012.

УДК 678.762.2

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2022 г. Ю. Е. Грядунова^а, *, С. С. Никулин^б, Л. Н. Стадник^б^аВоенный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, Россия^бВоронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

*e-mail: prostoyulianna@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

В работе представлено исследование процесса выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса с применением метода математического планирования по полному факторному эксперименту 2³. Получены регрессионные уравнения, описывающие влияние расхода коагулянта, а также напряженности и продолжительности воздействия магнитного поля на процесс получения каучука из латекса. Физико-механические показатели вулканизатов соответствуют нормативным требованиям.

Ключевые слова: латекс, математическое планирование, выделение, каучук, вулканизаты, показатели

DOI: 10.31857/S0040357122020087

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодный спрос на полимерную продукцию продолжает непрерывно возрастать. Это связано с расширением ассортимента выпускаемых в настоящее время шинных и резинотехнических изделий. Увеличение производственных мощностей сопровождается образованием и накоплением побочных продуктов и отходов, многие из которых и до настоящего времени не нашли своего применения или переработки. Поэтому разработка новых технологий, позволяющих более рационально использовать ценное углеводородное сырье является важной и актуальной задачей.

Так, например, при производстве каучуков, получаемых эмульсионной полимеризацией, одной из проблематичных, материал- и энергоемких стадий является стадия его выделения из латекса [1]. В промышленных масштабах и до настоящего времени используются солевые коагулянты, в частности раствор хлорида натрия, являющийся доступным и дешевым продуктом. Однако его расход достигает 200 кг на 1 т каучука, и попадание соли в природные водоемы наносит непоправимый ущерб окружающей среде [2]. Поэтому в настоящее время проводятся поисковые исследования по замене хлорида натрия на другие коагулирующие агенты. Однако не на всех промышленных предприятиях, выпускающих синтетические каучуки, могут быть использованы одни и те же коагу-

лирующие агенты. Поэтому при выборе нового коагулирующего агента для выделения каучука необходимо учитывать технологические особенности производства эмульсионных каучуков.

Используемые в настоящее время в ряде технологических процессов полимерные четвертичные соли аммония (ПЧСА) ВПК-402, суперфлок и др., обладают высокой коагулирующей способностью, малым расходом, но при этом имеют высокую стоимость, что в свою очередь отражается на стоимости получаемых каучуков [3]. Поэтому изучение возможности снижения расхода ПЧСА является важной и актуальной задачей. Одним из перспективных методов, позволяющих снизить расход ПЧСА, является обработка латекса в магнитном поле перед введением коагулирующего агента. В работах [4, 5] была подтверждена перспективность применения магнитного поля в данном направлении. В работе [6] представлены результаты исследований процесса коагуляции субмикронных частиц (размером менее 1–2.5 мкм) при различных условиях ультразвукового воздействия. Авторами выявлено повышение эффективности коагуляции. Показано, что причиной ускорения процесса являются нелинейные эффекты, возникающие при ударно-волновом воздействии и влияющие на скорость коагуляции частиц.

Важно при этом отметить, что магнитные поля используются в ряде технологических процессов [3].

Однако, в проведенных исследованиях не были использованы методы математического планирования эксперимента с получением регрессионных уравнений, позволяющих спрогнозировать вклад каждого фактора в процесс выделения каучука из латекса.

С возрастанием многообразия и сложности процессов в химической технологии возникает необходимость рационального использования сырьевых и энергетических ресурсов, обеспечения охраны окружающей среды [7]. Это способствует широкому использованию, на всех этапах цикла промышленного предприятия, моделирующих программ, способных решать задачи оптимизации и управления процессами в химической промышленности [8]. Проблемой математического моделирования в химической технологии занимались многие отечественные ученые [9]. Основное внимание уделяется процессам массообмена, кристаллизации и растворения.

Цель данной работы – изучение процесса выделения каучука из латекса с использованием математического планирования по полному факторному эксперименту с применением в качестве коагулирующего агента сополимера диметилдиаллиламмонийхлорида с оксидом серы (ВПК-10) и магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса выделения каучука из латекса проводили по известной методике, описанной в работе [3].

В стеклянную тонкостенную кювету вводили 10–20 мл бутадиев-стирольного латекса СКС-30 АРК. После чего кювету с латексом помещали в термостат для поддержания температуры 20–23°C и выдерживали 10–15 мин. Затем кювету с латексом вносили в установку, где проводили обработку латекса магнитным полем в течение 1–25 мин. В кювету с обработанным латексом при постоянном перемешивании приливали расчетное количество водного раствора ВПК-10, перемешивали ~1 мин и осуществляли подкисление путем ввода 1.0–2.0% водного раствора серной кислоты. Образовавшуюся крошку каучука отделяли от водной фазы (серума), промывали и сушили при температуре 80–85°C.

Схема магнитной установки описана в работах [4, 5]. Напряженность магнитного поля изменяли в пределах от 80 до 220 кА/м.

Эффективность коагулирующего действия катионного электролита оценивали визуально (по прозрачности серума) и гравиметрически (по относительному количеству образующейся крошки каучука).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общеизвестно, что на процесс выделения каучука из латекса оказывают влияние следующие факторы: расход коагулирующего агента; расход подкисляющего агента; температура коагуляции; концентрация дисперсной фазы; концентрация коагулирующего агента; продолжительность обработки магнитным полем, и др.

Анализируя результаты ранее опубликованных работ, можно сделать вывод, что из выше перечисленных факторов наиболее существенное влияние на процесс выделения каучука оказывают: расход ВПК-10, кг/т каучука (V_1); напряженность магнитного поля (V_2); продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин, (V_3) [3]. Функцией отклика является выход образующейся крошки каучука, %.

Исследование влияния этих факторов на полноту выделения каучука осуществляли методом полного факторного эксперимента [10].

Опыты проводили на верхнем и нижнем уровне варьирования факторов. Выполняли 8 опытов ($N = 2^3$), которые включали все возможные комбинации этих уровней (табл. 1). Для определения дисперсии воспроизводимости опыты дублировали и выполняли в случайном порядке. Дисперсия воспроизводимости $S_y^2 = 0.228$.

Математическая модель, полученная при выполнении полного факторного эксперимента, имеет вид линейного уравнения.

После вычисления коэффициентов регрессии и определения их значимости с помощью критерия Стьюдента уравнение приобретает вид:

$$y = 71.76 + 25.6x_1 + 0.9x_2 + 2.14x_3 - 0.64x_1x_2 - 0.92x_1x_3. \quad (1)$$

Пригодность математической модели для описания изучаемого объекта проверяли с помощью критерия Фишера.

Дисперсия адекватности $S_{ад}^2 = 0.965$. Отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости равно 4.23, что меньше критерия Фишера (4.50). Следовательно, полученная модель адекватна.

В натуральных значениях факторов уравнение имеет вид:

$$y = 31.55 + 15.98V_1 + 0.02V_2 + 0.28V_3 - 0.005V_1V_2 - 0.044V_1V_3. \quad (2)$$

Величина выхода крошки каучука, равная 71.76%, достигается при условии, когда все факторы зафиксированы на основном уровне (расход коагулянта ВПК-10 – 2.25 кг/т каучука, напряженность магнитного поля 150 кА/м, продол-

Таблица 1. Матрица планирования полного факторного эксперимента

№	x_1	V_1	x_2	V_2	x_3	V_3	y_1	y_2	y_{cp}
1	-1	0.5	-1	80	-1	1	41.5	42.9	42.2
2	+1	4	-1	80	-1	1	94.2	96.0	95.6
3	-1	0.5	+1	220	-1	1	44.2	43.8	44.0
4	+1	4	+1	220	-1	1	96.6	96.8	96.7
5	-1	0.5	-1	80	+1	25	47.2	46.9	47.0
6	+1	4	-1	80	+1	25	98.7	98.5	98.6
7	-1	0.5	+1	220	+1	25	51.6	51.2	51.4
8	+1	4	+1	220	+1	25	99.0	98.2	98.6

Примечание. x_i – кодированные значения факторов; V_i – натуральные значения факторов; x_1, V_1 – расход ВПК-10, кг/т каучука; x_2, V_2 – напряженность магнитного поля, кА/м; x_3, V_3 – продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин; y_{cp} – функция отклика, выход крошки каучука, %.

жительность обработки латекса магнитным полем 13 мин).

Из исследуемых факторов доминирующим является расход коагулирующего агента V_1 , в меньшей степени оказывает влияние продолжительность обработки магнитным полем V_3 , а напряженность магнитного поля V_2 оказывает минимальное влияние на процесс выделения каучука из латекса. При этом необходимо отметить, что действие всех факторов на процесс коагуляции латекса является положительным. Парные взаимодействия факторов оказывают незначительные влияния.

Продолжительность обработки и напряженность магнитного, хотя и способствуют ускорению десорбции стабилизатора с поверхности латексных глобул, однако данное влияние значительно меньше, чем расход коагулирующего агента.

Проведенные экспериментальные исследования по выделению каучука из латекса на среднем уровне варьирования $V_1 = 2.25$ кг/т каучука, $V_2 = 150$ кА/м, $V_3 = 13$ мин показали хорошую сходимость с расчетным значением (расчетное – 71.8%, экспериментальное – 66.4%). Погрешность между экспериментальным и расчетным значениями не превышает 10%.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что изучение процесса выделения каучука из латекса с применением планирования эксперимента показало, что доминирующим фактором являются расход коагулирующего агента, а напряженность магнитного поля и продолжительность его воздействия оказывают несколько меньшее влияние.

Одним из важнейших показателей полимерных материалов является их молекулярная масса. Учитывая, что латексные глобулы, содержащие макромолекулы каучука, подвергаются магнитному воздействию, целесообразно оценить, оказывает ли данная обработка воздействие на изменение молекулярно-массовых показателей выде-

ляемых каучуков. Этот вопрос интересен потому, что если в процессе воздействия магнитного поля будут протекать деструктивные процессы, то они могут отразиться на молекулярной массе получаемого каучука (снижение молекулярной массы и увеличение полидисперсности могут привести к снижению показателей получаемых вулканизатов).

Исследованием было установлено, что обработка латекса магнитным полем, в исследуемых интервалах продолжительности и напряженности ее воздействия, не оказывает существенного влияния на молекулярную массу получаемых каучуков (табл. 2).

На завершающем этапе исследований проведена оценка показателей резиновых смесей и вулканизатов, приготовленных на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса с применением ВПК-10 и воздействия магнитного поля. Сравнение экспериментального образца проводили с каучуком, выделенным из латекса без применения магнитного поля. Анализ экспериментальных данных показал, что вулканизаты, полученные на основе каучука, подвергнутого магнитной обработкой обладают более высокими прочностными показателями и устойчивостью к старению (табл. 3).

С чем могут быть связаны отмеченные выше положительные результаты физико-механических испытаний вулканизатов, полученных на основе кау-

Таблица 2. Молекулярно-массовая характеристика бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК

Показатель	\bar{M}_v
Без обработки	163 500
После обработки	159 600

Примечание. \bar{M}_v – молекулярная масса, определенная вискозиметрическим способом.

Таблица 3. Физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателей	Результаты испытаний			
	Контрольный образец		Опытный образец с магнитной обработкой	
Каучук:				
Вязкость по Муни	54		53	
Резиновая смесь:				
Вязкость по Муни	68.0		67.0	
Пластичность	0.39		0.36	
Вулканизат:				
Оптimum вулканизации, мин	25	35	25	35
Напряжение при 300% удлинения, МПа	17.8	18.5	18.0	20.8
Условная прочность при разрыве, МПа	22.0	24.5	26.9	28.7
Относительное удлинение при разрыве, %	460	440	470	420
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	12	12	11	10
Эластичность по отскоку; при н.у./при 100°С, %	40/54		39/55	
Твердость по Шору	52		57	
Раздир, кН/м	54		53	
Коэффициент устойчивости к старению (100°С, 72 ч):				
– по прочности	0.61		0.73	
– по относительному удлинению	0.39		0.44	

чука, выделенного из латекса с применением магнитного поля?

Анализ опубликованных данных показал, что в литературе изложены теории, описывающие упорядочение макромолекул в растворах и расплавах полимеров при наложении внешних физических воздействий [11, 12]. Одна из теорий предложена Онсагером Л. [11], в которой рассмотрен случай атермического раствора, где упорядочение системы происходит по стерическим причинам. В своих работах Флори П. [12] развил другой подход упорядочения в растворе жестких стержней. Теория основана на предположении, что размер полимера определяется уравниванием таких двух факторов, как энтропия упругости полимера и расталкивание мономеров, т.е. определяется минерализацией свободной энергии.

В работе [13] рассмотрено влияние внешнего поля на упорядочение расплавов гибкоцепных полимеров в рамках решеточной модели. Исследования указывают на то, что внешнее поле индуцирует в расплаве фазовый переход в сильно упорядоченное состояние с развернутыми цепями. Система становится ориентированной более однородно, что приводит к повышению плотности упаковки молекулярных фрагментов в этих областях, и способствует увеличению их прочности.

В латексных глобулах происходят аналогичные процессы, связанные с возникновением упорядоченного состояния с развернутыми макромолекулярными цепями полимера. Увеличение плотности упаковки полимерных цепей приводит к повышению прочностных показателей вулканизатов и устойчивости к старению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель для описания процесса выделения каучука из латекса и установлены основные факторы, оказывающие влияние на полноту выделения каучука из латекса и свойства получаемых вулканизатов.

ИНДЕКСЫ

\bar{M}_v	молекулярная масса, определенная вискозиметрическим способом
V_i	натуральные значения факторов
V_1	расход ВПК-10, кг/т каучука
V_2	напряженность магнитного поля, кА/м
V_3	продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин

x_i	кодированные значения факторов
x_1	расход ВПК-10, кг/т каучука
x_2	напряженность магнитного поля, кА/м
x_1	продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин
U_{cp}	функция отклика, выход крошки каучука, %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства: монография. Воронеж, 2015.
2. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М. и др. Бутадиен-нитрильные каучуки, синтез и свойства: монография. Воронеж, 2014.
3. Грядунова Ю.Е., Никулин С.С., Попов В.М. и др. Влияние физических и акустических воздействий на показатели полимерных композиционных материалов: монография. Варшава, Польша: Издательство iScience, 2018. 232 с.
4. Nikulin S.S., Shul'Gina Y.E., Poyarkova T.N. et al. Specific features of rubber recovery from a latex with N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride under the action of magnetic field // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 7. P. 972–976. [Никулин С.С., Шульгина Ю.Е., Пояркова Т.Н., и др. Особенности выделения каучука из латекса N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом при воздействии магнитным полем // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 7. С. 974.]
5. Nikulin S.S., Shul'Gina Y.E., Poyarkova T.N. et al. Effect of magnetic field on coagulation of SKS-30 ARK butadiene-styrene latex in the presence of poly-N,N-Dimethyl-N,N-diallylammonium chloride // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 11. P. 1777–1780. [Никулин С.С., Шульгина Ю.Е., Пояркова Т.Н., и др. Влияние воздействия магнитного поля на процесс коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК в присутствии поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 11. С. 89.]
6. Хмелёв В.Н., Шалунов А.В., Голых Р.Н. Повышение эффективности коагуляции субмикронных частиц при ультразвуковом воздействии // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 4. С. 409–420.
7. Ziyatdinov N.N. Computer simulation and optimization in chemical technology // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 539–540. [Зиятдинов Н.Н. Компьютерное моделирование и оптимизация в химической технологии // Теорет. основы хим. Технологии. 2014. Т. 48. № 5. С. 483.]
8. Kulov N.N., Slin'ko M.G. The state of the art in chemical engineering science and education // Theor. Found. Chem. Eng. 2004. V. 38. № 2. P. 105–111. [Кулов Н.Н., Слинко М.Г. Современное состояние науки и образования в области теоретических основ химической технологии // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 2. С. 115.]
9. Kulov N.N., Gordeev L.S. Mathematical modeling in chemical engineering and biotechnology // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 3. P. 225–229. [Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 243.]
10. Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирования эксперимента. М.: ДеЛиПринт, 2005.
11. Onsager L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles // N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
12. Flory P.J. Phase equilibria in solutions of rod-like particles // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. P. 73.
13. Малкин А.Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкин, С.П. Папков. М.: Химия, 1980. 280 с.

УДК 66.012-52

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИ ОБОСНОВАННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МАССООБМЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ОЦЕНИВАНИЯ КАЧЕСТВА КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА

© 2022 г. С. А. Самотылова^а, *, А. Ю. Торгашов^а^аИнститут автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: samotylova@dvo.ru

Поступила в редакцию 19.08.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Рассматривается задача повышения точности оценивания качества конечного продукта в условиях малого набора обучающего сегмента данных, который расширяется с использованием физически обоснованной модели (first principles model) массообменного технологического процесса производства метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Показано, что предлагаемый подход превосходит другие методы построения статистических моделей (виртуальных анализаторов) для задачи оценивания качества конечных продуктов, так как позволяет учитывать физически обоснованные зависимости и характеристики технологического процесса, что в итоге приводит к повышению уровня адекватности разрабатываемой модели. Определены условия целесообразности применения физически обоснованной модели массообменного технологического процесса в алгоритме при построении статистических моделей для оценки показателя качества конечного продукта в условиях параметрической неопределенности эффективности массопереноса по Мерффри и параметров бинарного взаимодействия между димерами изобутилена и компонентами из системы производства МТБЭ. В качестве критерия эффективности расширения обучающей выборки предлагается использовать площадь области пересечения распределений выходной переменной между ее значениями в расширенной обучающей и тестовой выборках.

Ключевые слова: модель для оценки качества конечного продукта, виртуальный анализатор, массообменный технологический процесс, физически обоснованная математическая модель, малая обучающая выборка, расширение обучающей выборки, метод проекций на латентные (скрытые) структуры

DOI: 10.31857/S0040357122020117

ВВЕДЕНИЕ

Управление технологическими процессами (ТП) с целью повышения качества конечных продуктов является одной из главных задач в промышленности. Постоянный контроль качества выпускаемой продукции играет определяющую роль в управлении, минимизации издержек производства и повышении безопасности. Учитывая тенденцию к использованию систем усовершенствованного управления на основе статистических моделей для оценки показателей качества (виртуальных анализаторов) в реальном времени, совершенствование и разработка новых подходов для их построения в условиях малых обучающих выборок представляют собой актуальную тему исследования [1–5]. Под виртуальными анализаторами (ВА) понимаются различные статистические математические модели (регрессионные,

нейронные сети, нейро-нечеткие модели и т.п.), которые используются для оценки определенных физических величин или качества продукции в производственных процессах на основе доступных измерений [6, 7]. Для построения ВА используются выборки исторических данных, содержащие значения целевого показателя качества, так и измеряемых технологических переменных процесса, коррелирующих с ним [8, 9]. ВА создают информационную базу для формирования оптимального управления как отдельными химико-технологическими процессами, так и всем циклом технологического производства.

Используемые для построения ВА методы были существенно улучшены, однако, в большинстве случаев они сосредоточены на подходах, основанных на глубоком обучении [10–12] и регрессии [13]. Следует отметить, что при разработке и

внедрении ВА в системы усовершенствованного управления технологическими процессами для оперативного контроля качества конечных продуктов, одной из важнейших проблем, с которой сталкиваются, — это репрезентативность обучающей выборки исторических данных [14–17]. От размера обучающей выборки и ее характеристик будет зависеть точность модели оценки показателей качества конечных продуктов и эффективность применения алгоритмов и методов для ее разработки [18, 19].

Высокая стоимость лабораторных исследований, нелинейность технологического процесса, наличие случайного шума, отсутствие данных технологического режима на всем диапазоне изменения качества продукта приводит к неэффективности применяемых методов при разработке модели (ВА) и снижение ее работоспособности на другом диапазоне функционирования установки. В связи с этим задача построения адекватной модели для оценки качества конечных продуктов в условиях малой выборки данных остается актуальной [18–20].

При построении ВА (или моделей) для оценки показателей качества конечных продуктов в условиях малых выборок широкое распространение получили бутстрэп метод [21] и метод складного ножа [22]. Данные методы позволяют оценить параметры ВА путем формирования новых выборок из исходного набора данных. Используемые методы отличаются друг от друга подходом к формированию выборок. В первом случае формируются бутстрэп выборки путем извлечения элементов из исходного набора данных случайным образом несколько раз. При использовании концепции складного ножа формируются подвыборки складного ножа путем удаления i -ой строки из исходного набора данных.

В [23, 24] рассмотрен подход к работе с малым исходным набором данных на основе генерации виртуальной выборки методом оптимизации роя частиц. Этот метод заполняет “пропуски” между значениями данных выборки за счет добавления новых сгенерированных виртуальных наблюдений. Применение вышеуказанных методов эффективно, если обучающая выборка содержит в себе данные технологического процесса на всем диапазоне изменения качества конечного продукта.

В настоящей работе предлагается алгоритм построения модели (виртуального анализатора) для оценки качества конечного продукта (МТБЭ), отличающийся от известных подходов к построению моделей в условиях малых выборок тем, что основан на расширении обучающей выборки или повышению ее репрезентативности путем добавления данных, полученных с использованием физически обоснованной математической модели технологического процесса.

ОПИСАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

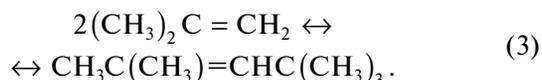
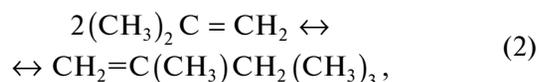
Рассматривается массообменный технологический процесс получения высокооктановой добавки бензинов — метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Схема процесса производства МТБЭ представлена на рис. 1.

При производстве МТБЭ особое внимание уделяется выбору соотношения изобутилен-метанол. Количество подаваемого метанола определяется в зависимости от расхода бутан-бутиленовой фракции (ББФ) и содержания изобутилена в ней. Определение и поддержание соотношения компонентов осуществляется на основании опыта технолога. При неправильном задании расхода метанола относительно расхода ББФ количество непрореагировавшего метанола на выходе реактора может быть либо больше, либо меньше требуемого значения. В обоих случаях это приводит к перерасходу исходного сырья, недополучению готовой продукции и снижению ее качества. По окончании процесса массовая доля метил-трет-бутилового эфира марки А должна быть не менее 98% в конечном продукте, а массовая доля метанола (MeOH) не должна превышать 1.5%.

Основная химическая реакция (образование МТБЭ) в реакционной зоне протекает в результате взаимодействия изобутилена (IB), содержащегося в ББФ, с метанолом на сульфокатионитном катализаторе:



В условиях недостаточного количества метанола изобутилен димеризуется с образованием побочного продукта диизобутена (DIB), который состоит из изомеров 2,4,4-триметилпентена-1 (2,4,4-ТМП-1) и 2,4,4-триметилпентена-2 (2,4,4-ТМП-2) [25, 26].



При построении моделей для оценки качества МТБЭ в обучающей выборке в реальных условиях часто наблюдается полное отсутствие данных технологического режима в области верхней границы диапазона качества продуктов (приближения параметров объекта управления к границам, обозначенным технологическим регламентом) либо частичное отсутствие данных в области всего диапазона технологического режима (рис. 2).

Отсутствие информации по качеству конечных продуктов, соответствующей текущему режиму технологического процесса, вынуждает операторов поддерживать режимы, обеспечивающие

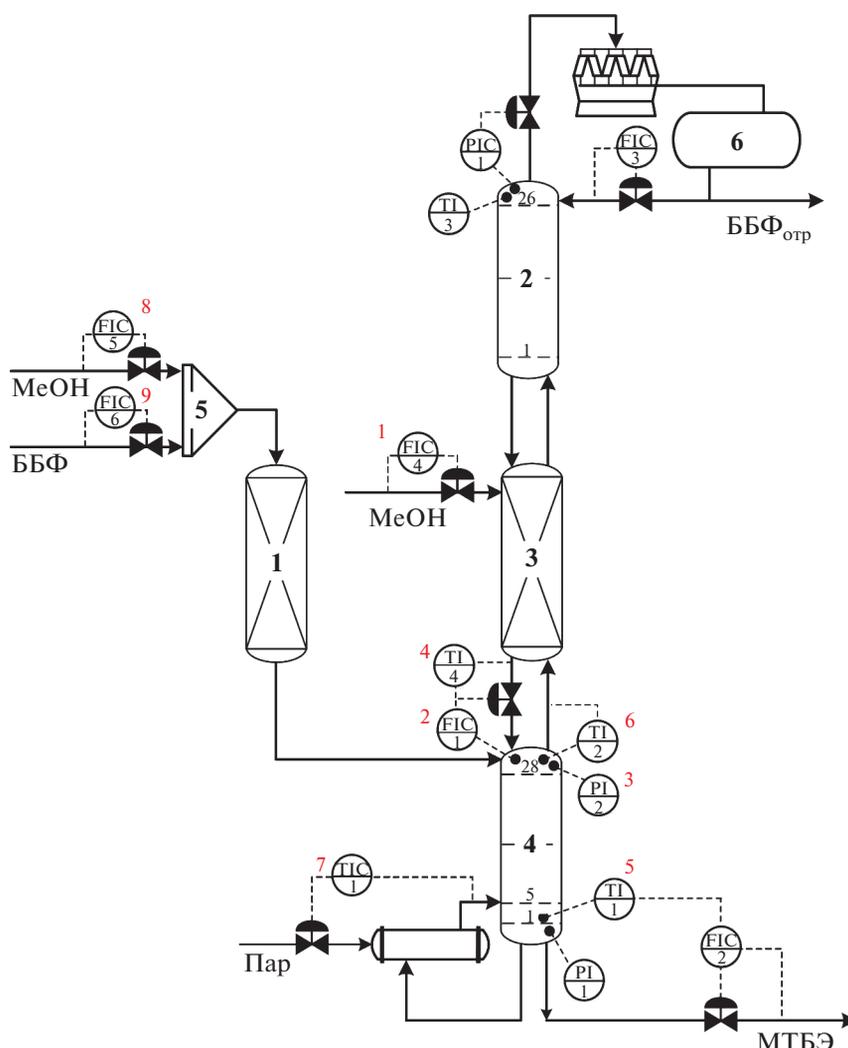


Рис. 1. Массообменный технологический процесс производства метил-трет-бутилового эфира: **1** – реактор предварительного синтеза; **2** – верхняя ректификационная колонна; **3** – реакционно-ректификационный аппарат; **4** – нижняя ректификационная колонна; **5** – смеситель; **6** – емкость; ББФ – бутан-бутиленовая фракция; ББФ_{отр} – отработанная бутан-бутиленовая фракция; MeOH – метанол; МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир.

большой запас по качеству продуктов. Тем самым повышается расход энергии и увеличивается стоимость конечного продукта. В связи с этим рассматривается задача построения модели для оценки содержания метанола в конечном (нижнем) продукте производства МТБЭ в условиях малой обучающей выборки с отсутствием данных технологического режима во всем диапазоне изменения качества продуктов.

Пусть N обозначает количество наблюдений, а n_U и n_Y обозначают количество входных и выходных переменных, $U \in R^{N \times n_U}$ и $Y \in R^{N \times n_Y}$. Для обучающего набора данных $U \in R^{N \times n_U}$, $Y \in R^{N \times 1}$ задача состоит в том, чтобы построить некоторую функцию f , связывающую вход и выход. Таким

образом модель для оценки показателя качества конечного продукта (\hat{Y}) в общем виде имеет вид:

$$\hat{Y} = f(U, \hat{\beta}). \tag{4}$$

В качестве входных переменных выбираются наиболее коррелируемые с выходом (концентрация метанола в МТБЭ) следующие переменные: $u_{(1)}$ – расход метанола в реактор, м³/ч (FIC4); $u_{(2)}$ – реакционная масса в нижнюю ректификационную колонну, м³/ч (FIC1); $u_{(3)}$ – давление вверху нижней ректификационной колонны, кгс/см² (PI2); $u_{(4)}$ – температура ректификационной смеси, поступающая в нижнюю ректификационную колонну, °С (TI4); $u_{(5)}$ – температура куба нижней ректификационной колонны, °С (TI1); $u_{(6)}$ – температура углеводородной смеси, отходящей свер-

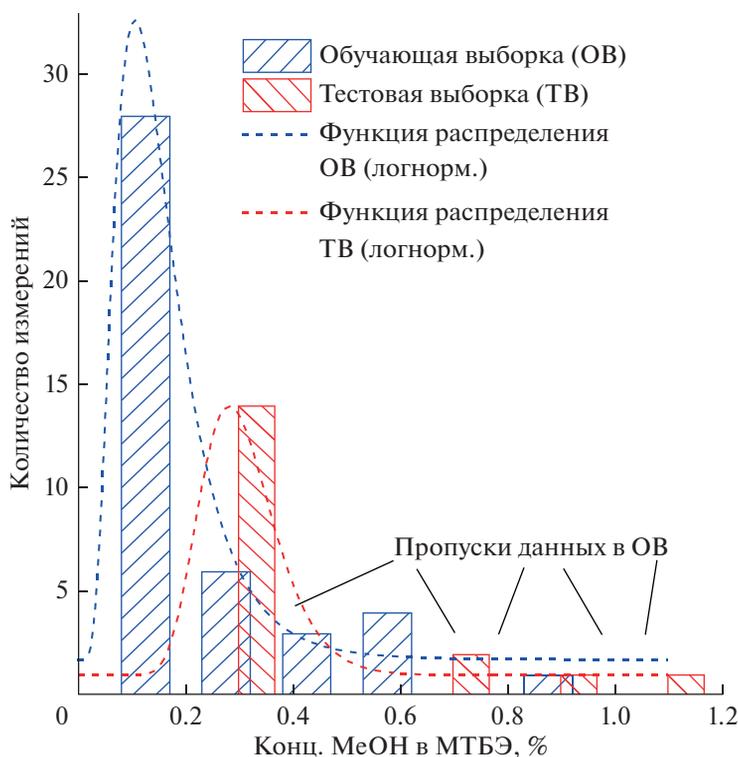


Рис. 2. Экспериментальные данные по содержанию метанола в МТБЭ.

ху нижней ректификационной колонны, °С (Т12); $u_{(7)}$ – температура на 5-ой тарелке нижней ректификационной колонны, °С (Т1С1); $u_{(8)}$ – расход метанола в смеситель, м³/ч (FIC5); $u_{(9)}$ – расход бутан-бутиленовой фракции в смеситель, м³/ч (FIC6); $\hat{\beta}$ – вектор параметров модели.

Общий размер исходной обучающей выборки составляет $N_{tr.s} = 42$. Для оценки эффективности предлагаемого алгоритма использовалась тестовая (контрольная) выборка размером $N_{te.s} = 18$.

Эффективность построенных моделей оценивается с помощью коэффициента детерминации R^2 и абсолютной средней ошибки:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^N (Y_n - \hat{Y}_n)^2}{\sum_{n=1}^N (Y_n - \bar{Y})^2}; \quad (5)$$

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |Y_n - \hat{Y}_n|, \quad (6)$$

где Y_n – измеряемое значение выходной переменной, мас. %; \hat{Y}_n – ее значение, полученное на основе модели для оценки показателя качества конечного продукта, мас. %; \bar{Y} – среднее значение наблюдаемой выходной переменной, мас. %.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Применение того или иного метода при построении ВА в условиях малой выборки ограничено такими факторами как зашумленностью исходных данных, проблемой выбора структуры модели, наличием сильной корреляции между входами, нелинейностью технологических процессов, переобучением модели и т.д. Оценить оптимальность применения того или иного метода можно по критериям точности полученных моделей [см. (5) и (6)]. Широкое распространение в промышленности получили проекционные методы. Они позволяют выделить латентные (скрытые) переменные, определить эффективную размерность данных, удалить их шумовую составляющую и, как следствие, снизить риск переобучения моделей и тем самым улучшить их качество [27]. В связи с этим для построения моделей оценки целевого показателя качества используется метод проекций на латентные структуры [28–31].

Метод проекций на латентные структуры

Оценка $\hat{\beta}_{\text{ПЛС}}$ с помощью метода проекций на латентные структуры (ПЛС) для A главных компонент осуществляется как: $\hat{\beta}_{\text{ПЛС}} = \mathbf{W}(\mathbf{P}^T \mathbf{W})^{-1} \mathbf{Q}$, где \mathbf{P} – матрица нагрузок U , \mathbf{Q} – матрица нагрузок

Y, W – матрица весов U, T – операция транспонирования, \bar{U}, \bar{Y} – векторы средних значений матриц U и Y . Расчет $\hat{\beta}_{\text{ПЛС}}$ происходит итерационно для каждой главной компоненты.

Шаг 1: для исходной выборки данных входных $U \in R^{N \times n_U}$ и выходной $Y \in R^{N \times 1}$ переменных, переменные U и Y центрируются: $U_0 = U - 1_{N \times n_U} \bar{U}$, $Y_0 = Y - 1_{N \times 1} \bar{Y}$, где $1_{N \times 1}$ единичный вектор. На этом шаге также выбирается максимальное значение главных компонент $\mathbf{a} = \overline{1, \mathbf{A}}$ ($\mathbf{A} = n_U$).

Шаг 2: вычисляется вектор взвешенных нагрузок \mathbf{w}_a по формуле:

$$\mathbf{w}_a = \mathbf{c} U_{a-1}^T Y_{a-1}, \quad (7)$$

где \mathbf{c} – это нормировочный фактор $\mathbf{c} = (Y_{a-1}^T U_{a-1} U_{a-1}^T Y_{a-1})^{-0.5}$.

Шаг 3: определяются счета \mathbf{t}_a как:

$$\mathbf{t}_a = U_{a-1} \mathbf{w}_a. \quad (8)$$

Шаг 4: вычисляются “спектральные” и “химические” нагрузки по следующим формулам [см. (9) и (10)]:

$$\mathbf{p}_a = \frac{U_{a-1}^T \mathbf{t}_a}{\mathbf{t}_{a-1}^T \mathbf{t}_a}, \quad (9)$$

$$\mathbf{q}_a = \frac{Y_{a-1}^T \mathbf{t}_{a-1}}{\mathbf{t}_{a-1}^T \mathbf{t}_{a-1}}. \quad (10)$$

Шаг 5: новые остатки U и Y получаются вычитанием вклада главной компоненты: $U_a = U_{a-1} - \mathbf{t}_a \mathbf{p}_a^T$, $Y_a = Y_{a-1} - \mathbf{t}_a \mathbf{q}_a^T$.

Величины U_{a-1} и Y_{a-1} заменяются новыми значениями U_a , Y_a и увеличиваем номер главной компоненты на единицу и возвращаемся на шаг 2. Итерационный алгоритм повторяется пока номер главной компоненты не достигнет максимальной величины.

Выход статистической модели можно получить как: $\hat{Y} = U \hat{\beta}_{\text{ПЛС}}$.

Метод проекций на латентные структуры с использованием функции ядра

Можно получить модель нелинейной регрессии в пространстве исходных входных переменных [32–34]. Для этого сделаем нелинейное преобразование входных переменных $U \in R^{N \times n_U}$ в пространстве признаков \mathbf{F} ; т.е. отображим $\Phi: U \in R^{N \times n_U} \rightarrow \Phi(U) \in \mathbf{F}$. Матрица Грама \mathbf{K} из компонентов Φ вычисляется как: $\mathbf{K} = \Phi \Phi^T \in R^{N \times N}$.

Используя матрицу Φ отображенных входных данных и объединив шаги 2 и 3 предыдущего алгоритма, получаем алгоритм для (нелинейной) ядерной модели проекций на скрытые структуры – НПЛС. В общем виде алгоритм можно описать шагами, представленными ниже.

Шаг 1: вычисляется матрица входных данных Φ .

Шаг 2: определяются счета \mathbf{t}_a как:

$$\mathbf{t}_a = \mathbf{c} \Phi_{a-1} \Phi_{a-1}^T Y_{a-1}, \quad (11)$$

где \mathbf{c} – это нормировочный фактор $\mathbf{c} = (Y_{a-1}^T \Phi_{a-1} \Phi_{a-1}^T Y_{a-1})^{-0.5}$.

Шаг 3: вычисляются “спектральные” и “химические” нагрузки [см. (12) и (13)]:

$$\mathbf{p}_a = \frac{\Phi_{a-1} \Phi_{a-1}^T \mathbf{t}_a}{\mathbf{t}_{a-1}^T \mathbf{t}_a}, \quad (12)$$

$$\mathbf{q}_a = \frac{Y_{a-1}^T \mathbf{t}_{a-1}}{\mathbf{t}_{a-1}^T \mathbf{t}_{a-1}}. \quad (13)$$

Шаг 4: новые остатки U и Y получаются вычитанием вклада главной компоненты: $\Phi_a \Phi_a^T = (\Phi_{a-1} - \mathbf{t}_a \mathbf{p}_a^T)(\Phi_{a-1} - \mathbf{t}_a \mathbf{p}_a^T)^T$, $Y_a = Y_{a-1} - \mathbf{t}_a \mathbf{q}_a^T$.

Величины $\Phi_{a-1} \Phi_{a-1}^T$ и Y_{a-1} заменяются новыми значениями $\Phi_a \Phi_a^T$, Y_a и увеличиваем номер главной компоненты на единицу и возвращаемся на шаг 2. Итерационный алгоритм повторяется пока номер главной компоненты не достигнет максимальной величины.

В таком случае оценка $\hat{\beta}_{\text{НПЛС}}$ осуществляется как: $\hat{\beta}_{\text{НПЛС}} = \mathbf{Y}(\mathbf{T}^T \mathbf{K} \mathbf{Y})^{-1} \mathbf{T}^T \mathbf{Y}$, где $\mathbf{K} = \Phi(U) \Phi(U)^T = \text{ker}(u_i, u_j)$. Функция ядра $\text{ker}(u_i, u_j)$ с ее (\tilde{i}, \tilde{j}) -м элементом определяется формулами:

$$\text{ker}(u_i, u_j) = (u_i^T u_j + 1)^p, \quad (14)$$

$$\text{ker}(u_i, u_j) = \exp(-\|u_i - u_j\|^2 / 2\sigma^2). \quad (15)$$

Функция ядра [см. (14), (15)] зависит от выбора параметров p и σ , соответственно, и влияет на предсказательную способность метода на основе выбранной функции ядра.

Выход модели ВА, полученный методом НПЛС с функцией ядра, можно записать как $\hat{Y} = \mathbf{K} \hat{\beta}_{\text{НПЛС}}$. Для тестовой выборки оценка выходного параметра будет осуществляться в соответствии с функцией ядра, полученной на тестовой выборке: $\hat{Y}_{\text{te.s}} = \mathbf{K}_{\text{te.s}} \hat{\beta}_{\text{НПЛС}}$.

АЛГОРИТМ РАСШИРЕНИЯ ВЫБОРКИ
ИСТОРИЧЕСКИХ ДАННЫХ
ПРИ ПОСТРОЕНИИ МОДЕЛЕЙ
ДЛЯ ОЦЕНКИ ЦЕЛЕВОГО ПОКАЗАТЕЛЯ
КАЧЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОПТИМИЗАЦИИ РОЯ ЧАСТИЦ

Метод оптимизации роя частиц (Particle swarm optimization algorithm – PSO) представляет собой алгоритм глобальной оптимизации, использующий имитацию социального поведения роя – группы некоторых объектов, применение которого не требует знания точного градиента оптимизируемой функции [35–37]. В алгоритме рой представляет собой множество частиц, которые на каждой итерации имеют две переменные состояния: ее текущее положение $u_{vir,d}^t$ и текущую скорость $v_{vir,d}^t$, где t – счетчик итераций, их позиции на каждой итерации обновляются для достижения решения. На каждой итерации для каждой частицы вычисляется оптимальное значение целевой функции, новое положение частицы $pbest_{vir,d}$, которое соответствует лучшему ее значению на итерации в этот момент, и $gbest_{vir,d}$ – лучшие значения, которые получили все частицы на итерации в предыдущий момент. Частицы в рое устремляются к $gbest_{vir,d}$, т.е. к лучшим значениям, обнаруженным в рое, с положением $pbest_{vir,d}$. Скорость и положение частицы можно рассчитать следующим образом [22, 23]:

$$v_{vir,d}^{t+1} = w^t v_{vir,d}^t + 2r_1 (pbest_{vir,d}^t - u_{vir,d}^t) + 2r_2 (gbest_{vir,d}^t - u_{vir,d}^t), \quad (16)$$

$$u_{vir,d}^{t+1} = u_{vir,d}^t + v_{vir,d}^t, \quad (17)$$

$$vir_i = 1, 2, \dots, n_U, \quad d = 1, 2, \dots, n_p.$$

где n_U – количество переменных, n_p – размер частиц в рое, r_1 и r_2 – два случайных числа в диапазоне $[0, 1]$, w^t – инерционный вес на итерации t , предназначенный для контроля влияния предыдущей скорости на текущую $w^t = w_{start} - t(w_{start} - w_{end}/t_{max})$, где t_{max} – максимальное количество итераций, w_{start} и w_{end} – начальное и конечное значения инерционного веса, равные 0.9 и 0.4.

Новые значения частиц вычисляются после обновления скорости и положения, при необходимости также обновляются $pbest_{vir,d}$ и $gbest_{vir,d}$. Процедура выполняется до достижения заданного количества итераций и количества частиц в рое.

Шаги работы алгоритма для расширения обучающей выборки с использованием метода PSO представлены следующим образом:

Шаг 1: строится модель методом проекций на латентные структуры на основе заданной обучающей выборки и тестируется с помощью набора данных тестирования.

Шаг 2: формируется виртуальная выборка следующим образом:

(а) инициализация параметров PSO алгоритма: максимальное количество итераций t_{max} и размер частиц в рое n_p ;

(б) случайным образом генерируются начальные скорости каждой из частиц $v_{vir,d}^1$ и устанавливаются соответствующие векторы каждой частицы $u_{vir,d}^1$;

(в) вычисление минимальной среднеквадратичной ошибки качества функции для нахождения наилучших значений – $gbest_{vir,d}$;

(г) обновление скорости роя частиц $v_{vir,d}^{t+1}$ [см. (16)] и определение нового положения частицы $u_{vir,d}^{t+1}$ [см. (17)];

(д) при достижении максимального количества итераций t_{max} вывести оптимальные значения параметров $pbest_{vir,d}$ и $gbest_{vir,d}$.

Шаг 3: после достижения заданного на шаге 1 количества итераций t_{max} исходный обучающий набор и полученный на шаге 2 (д) набор виртуальных данных $gbest_{vir,d}$ объединяются в новый обучающий набор данных.

Шаг 4: расчет параметров модели для оценки показателя качества конечного продукта с использованием нового (расширенного) набора обучающих данных (совокупность данных обучающей выборки и данных $gbest_{vir,d}$) и проверка модели на тестовой выборке.

Одной из проблем применения PSO является выбор значений параметров r_1 , r_2 , t_{max} , n_p . При их некорректных значениях могут наблюдаться значительные колебания $u_{vir,d}$, что снижает эффективность применения метода оптимизации роя частиц.

ПРЕДЛАГАЕМЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ
ЗАДАЧИ В УСЛОВИЯХ МАЛОЙ ВЫБОРКИ
ИСТОРИЧЕСКИХ ДАННЫХ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКИ
ОБОСНОВАННОЙ
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Для решения проблемы малой обучающей выборки предлагается алгоритм ее расширения данными физически обоснованной математической модели массообменного технологического процесса, которая содержит уравнения фазового равновесия, материального и энерге-

тического баланса. На основе такой модели можно получить данные технологического режима во всем диапазоне изменения качества продуктов.

В общем виде структуру физически обоснованной математической модели можно представить в виде системы уравнений на каждой j -ой ступени разделения для каждого i -го компонента:

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{j+1}x_{i,j+1} + V_{j-1}y_{i,j-1} + F_jx_{F,i,j} - L_jx_{i,j} - V_jy_{i,j} + \sum_{m=1}^r \sum_{i=1}^{nc} v_{i,m} R_{m,j} \varepsilon_j = 0, \\ L_{j+1}h_{j+1} + V_{j-1}H_{j-1} + F_jH_{F,j} - L_jh_j - V_jH_j = 0, \\ x_{i,j} \gamma_{L,i,j} \frac{p_i^0}{P} - y_{i,j}^* = 0, \\ E_j \left(y_{i,j}^* - y_{i,j+1} \right) - (y_{i,j} - y_{i,j+1}) = 0, \\ \sum_{i=1}^{nc} y_{i,j} - 1 = 0, \\ \sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} - 1 = 0, \\ \sum_{i=1}^{nc} y_{i,j}^* - 1 = 0, \\ T_j^L = T_j^V, \\ P_j^L = P_j^V, \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} (i = 1, \dots, nc) \\ (j = 1, \dots, nt) \end{array} \right\}$$

где L_{j+1} – поток жидкости, поступающий на $j + 1$ -ую тарелку, кмоль/ч; $x_{i,j+1}$ – концентрация i -го компонента, поступающего на $j + 1$ -ую тарелку в жидкой фазе, кмоль; V_{j-1} – паровой поток, покидающий $j - 1$ -ую тарелку, кмоль/ч; $y_{i,j-1}$ – концентрация i -го компонента, покидающего $j - 1$ -ую тарелку в паровой фазе, кмоль/кмоль; F_j – расход сырья, поступающего на j -ую тарелку, кмоль/ч; $x_{F,i,j}$ – концентрация i -го компонента в сырье, поступающего на j -ую тарелку, кмоль/кмоль; L_j – поток жидкости на j -ой тарелке, кмоль/ч; $x_{i,j}$ – концентрация i -го компонента на j -ой тарелке в жидкой фазе, кмоль/кмоль; V_j – паровой поток на j -ой тарелке, кмоль/ч; $y_{i,j}$ – концентрация i -го компонента на j -ой тарелке в паровой фазе, кмоль/кмоль; $\gamma_{L,i,j}$ – коэффициент активности i -го компонента в жидкой фазе на j -ой тарелке; p_i^0 – парциальное давление i -го компонента, кПа; P – общее давление в системе, кПа; E_j – эффективность массопереноса по Мерффри на j -ой тарелке; $y_{i,j}^*$ – равновесная концентрация i -го компонента на j -ой тарелке в паровой фазе, кмоль/кмоль; h_{j+1} – энтальпия жидкости, поступающей на $j + 1$ -ую тарелку, кДж/кмоль; H_{j-1} – энтальпия пара, покидающего $j - 1$ -ую тарелку, кДж/кмоль; $H_{F,j}$ –

энтальпия питания на j -ой тарелке, кДж/кмоль; h_j – энтальпия жидкости на j -ой тарелке, кДж/кмоль; H_j – энтальпия пара на j -ой тарелке, кДж/кмоль; nc – общее количество компонентов в системе; nt – общее количество тарелок в ректификационной колонне; m – номер реакции; r – количество реакций; i – номер компонента; j – номер тарелки; $v_{i,m}$ – стехиометрический коэффициент i -го компонента в реакции m ; $R_{m,j}$ – скорость реакции m , произошедшей на j -ой тарелке, кмоль/см² · ч; ε_j – объем реакционной смеси на j -ой тарелке, м³; T_j^L – температура потока жидкости на j -ой тарелке, К; T_j^V – температура потока пара на j -ой тарелке, К; P_j^L – давление потока жидкости на j -ой тарелке, кПа; P_j^V – давление потока пара на j -ой тарелке, кПа.

Скорость химической реакции m , протекающей в реакционной зоне реакционно-ректификационной колонны, на j -ой тарелке определяется как:

$$R_{m,j} = \pm \frac{\Delta n}{s \Delta t},$$

где Δn – изменение количества одного из веществ в реакции, кмоль; s – поверхность соприкосновения фаз, см²; Δt – промежуток времени реакции, ч.

Исходными данными для проведения расчетов на основе физически обоснованной матема-

Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия Λ_{hi} для расчета коэффициента активности в реакционной системе МТБЭ

Компонент 1	Компонент 2			
	MeOH	IB, NB	МТБЭ	DIB
MeOH	0	35.38	88.04	-7.17
IB, NB	-706.34	0	-52.2	25.51
МТБЭ	-468.76	24.63	0	-17.13
DIB	706.38	-19.69	45.75	0

тической модели являются состав перерабатываемого сырья и технологические параметры процесса, такие как температура, давление и расход подаваемого сырья, а также давление в колонне и расход нижнего продукта.

Зависимость коэффициентов активности компонентов в жидкости $\gamma_{L,i,j}$ от температуры и концентрации, согласно модели UNIQUAC [38, 39], может быть представлена в виде уравнений:

$$\ln \gamma_{L,i,j} = \ln \frac{\Phi_{i,j}}{x_{i,j}} + \frac{z}{2} \tilde{q}_{i,j} \ln \frac{\theta_{i,j}}{\Phi_{i,j}} + l_{i,j} - \frac{\Phi_{i,j}}{x_{i,j}} \sum_{h=1}^{nc} x_{h,j} l_{h,j} + \tilde{q}_{i,j} \left(1 - \ln \sum_h \theta_{h,j} \tau_{hi} - \sum_h \frac{\theta_{h,j} \tau_{hi}}{\sum_k \theta_{k,j} \tau_{kh}} \right), \quad (18)$$

$$\theta_{i,j} = \tilde{q}_{i,j} x_{i,j} / \sum_h \tilde{q}_{h,j} x_{h,j}, \quad \Phi_{i,j} = \tilde{r}_{i,j} x_{i,j} / \sum_h \tilde{r}_{h,j} x_{h,j}, \quad (19)$$

$$l_{i,j} = \frac{z}{2} (\tilde{r}_{i,j} - \tilde{q}_{i,j}) - (\tilde{r}_{i,j} - 1), \quad (20)$$

$$\tau_{hi} = \exp(-[(a_{hi} - a_{ii})/\hat{R}T]),$$

где $\Lambda_{hi} = (a_{hi} - a_{ii})$ – параметры бинарного взаимодействия пар $h-i$ и $i-i$, кДж/моль; $\tilde{r}_{i,j}$, $\tilde{q}_{i,j}$ – параметры объема и площади чистого i -го компонента на j -ой тарелке; τ_{hi} – приведенные параметры; \hat{R} – газовая постоянная (8.314 Дж/(моль · К)); T – температура, К; z – координационное число, т.е. число тесно взаимодействующих молекул вокруг центральной молекулы, устанавливается равным 10.

Параметры бинарного взаимодействия взяты из [40] и сведены в табл. 1. Следует отметить, что параметры бинарного взаимодействия димеров изобутилена – 2,4,4-триметилпентена-1 и 2,4,4-триметилпентена-2, практически отсутствуют в литературных источниках. В данной системе н-бутен (NB) выступает в качестве инерта.

Используемая физически обоснованная математическая модель технологического процесса содержит допущения и с термодинамической точки зрения является приближенной к реально-

му процессу. В связи с этим необходимо определить условия целесообразности (адекватности) применения такой модели в условиях неопределенности в алгоритме. Для оценки целесообразности применения физически обоснованной математической модели в алгоритме рассчитываются R^2 , MAE. А также предлагается рассчитывать площадь области пересечения распределений выходной переменной между ее значениями в расширенной обучающей и тестовой выборках: S – критерий эффективности расширения обучающей выборки.

Для расчета площади (S) области пересечения выходной переменной расширенной обучающей (ОБ) и тестовой выборки (ТВ) необходимо определить их функции распределения. Принадлежность данных выборок к каждому распределению проверяется по критерию согласия Колмогорова

$$K(y) [41], \quad D_{\text{ext.s}} = \sup_y \left| F_{\text{ext.s}}^*(y) - F_{\text{ext.s}}(y) \right|, \quad D_{\text{te.s}} = \sup_y \left| F_{\text{te.s}}^*(y) - F_{\text{te.s}}(y) \right|, \quad \text{где } F_{\text{ext.s}}^*(y), F_{\text{te.s}}^*(y) - \text{эмпирические функции распределения выходной переменной в расширенной ОБ и ТВ; } F_{\text{ext.s}}(y), F_{\text{te.s}}(y) - \text{их гипотетические функции распределения. В соответствии с этим критерием, функция распределения случайных величин } \sqrt{n_1} D_{\text{ext.s}}, \sqrt{n_2} D_{\text{te.s}} \text{ близка к } K(y). \text{ Поэтому вероятность того, что любая из случайных величин } D_{\text{ext.s}} \text{ окажется больше, чем } 1.36/5.5, \text{ а } D_{\text{te.s}} \text{ больше, чем } 1.36/3.87, \text{ равна } 1 - 0.95 = 0.05.$$

После определения вида плотностей распределения $f_{\text{ext.s}}(y)$ и $f_{\text{te.s}}(y)$ рассчитывается площадь области их пересечения. Для случая, когда $f_{\text{ext.s}}(y)$ пересекается с $f_{\text{te.s}}(y)$ в точке c (при условии, что $f_{\text{ext.s}}(y)$ и $f_{\text{te.s}}(y)$ имеют функции распределения логнормального распределения), S будет рассчитываться как [см. (21)]:

$$S \propto \int_a^c f_{\text{te.s}}(y) dy + \int_c^b f_{\text{ext.s}}(y) dy, \quad (21)$$

где c – точка пересечения $f_{\text{ext.s}}(y)$ и $f_{\text{te.s}}(y)$, $a \leq y \leq b$.

После преобразования имеем [см. (22)]:

$$S \propto \frac{1}{\sigma_{\text{te.s}} \sqrt{2\pi}} \int_a^c \exp\left[-(\ln y - \mu_{\text{te.s}})^2 / 2\sigma_{\text{te.s}}^2\right] dy + \frac{1}{\sigma_{\text{ext.s}} \sqrt{2\pi}} \int_c^b \exp\left[-(\ln y - \mu_{\text{ext.s}})^2 / 2\sigma_{\text{ext.s}}^2\right] dy, \quad (22)$$

где $\mu_{\text{te.s}}$, $\mu_{\text{ext.s}}$ – средние значения $Y_{\text{te.s}}$ и $Y_{\text{ext.s}}$; $\sigma_{\text{te.s}}$, $\sigma_{\text{ext.s}}$ – их стандартные отклонения.

Для случая, когда $f_{te.s}(y)$ содержится в $f_{ext.s}(y)$ (при условии, что $f_{ext.s}(y)$ и $f_{te.s}(y)$ имеют функции распределения логнормального распределения), S будет рассчитываться как [см. (23)]:

$$S \propto \int_a^b f_{te.s}(y) dy, \quad (23)$$

или [см. (24)]:

$$S \propto \frac{1}{\sigma_{te.s} \sqrt{2\pi}} \int_a^c \exp\left[-(\ln y - \mu_{te.s})^2 / 2\sigma_{te.s}^2\right] dy. \quad (24)$$

Если выражение для S не может быть найдено аналитически, то применяется численное интегрирование.

Предлагаемый алгоритм для построения ВА для оценки показателя качества конечного продукта с использованием физически обоснованной математической модели можно представить в виде описанных ниже шагов.

Шаг 1: для данного процесса с независимыми переменными $U \in R^{N \times n_U}$ и зависимой переменной $Y \in R^{N \times 1}$ определить верхнюю и нижнюю границы для зависимых переменных в обучающей и тестовой выборках.

Шаг 2: на основе исходных данных $U \in R^{N \times n_U}$ и $y \in R^{N \times 1}$ рассчитываются параметры модели $\hat{\beta}$ различными методами, например, методом проекций на латентные структуры.

Шаг 3: на основе физически обоснованной математической модели формируется расширенный набор данных при условии, если $\Delta \hat{E}_1 \leq \Delta \hat{E}_1^{eff.th}$, $\Delta \hat{E}_2 \leq \Delta \hat{E}_2^{eff.th}$ и $\Delta \hat{\Lambda}_{hi} \leq \Delta \hat{\Lambda}_{hi}^{eff.th}$ (где $\Delta \hat{E}_1$, $\Delta \hat{E}_2$ – отклонения эффективности массопереноса по Мерффри объекта и модели на 6–28 тарелках и на 1–5 тарелках нижней ректификационной колонны: $\Delta \hat{E}_1 = |E_1 - \hat{E}_1|$, $\Delta \hat{E}_2 = |E_2 - \hat{E}_2|$; $\Delta \hat{\Lambda}_{hi}$ – отклонения параметров бинарного взаимодействия компонентов объекта и модели: $\Delta \hat{\Lambda}_{hi} = |\Lambda_{hi} - \hat{\Lambda}_{hi}|$; $\Delta \hat{E}_1^{eff.th}$, $\Delta \hat{E}_2^{eff.th}$ и $\Delta \hat{\Lambda}_{hi}^{eff.th}$ – пороговые значения отклонений, превышение которых при формировании расширенной обучающей выборки приводит к снижению точности построенной статистической модели).

Шаг 4: в исходные данные добавляются новые данные, полученные на Шаге 3, таким образом, получается расширенная обучающая выборка – выборка, содержащая в себе промышленные данные и данные физически обоснованной математической модели технологического процесса.

Шаг 5: нахождение новых параметров модели $\hat{\beta}$.

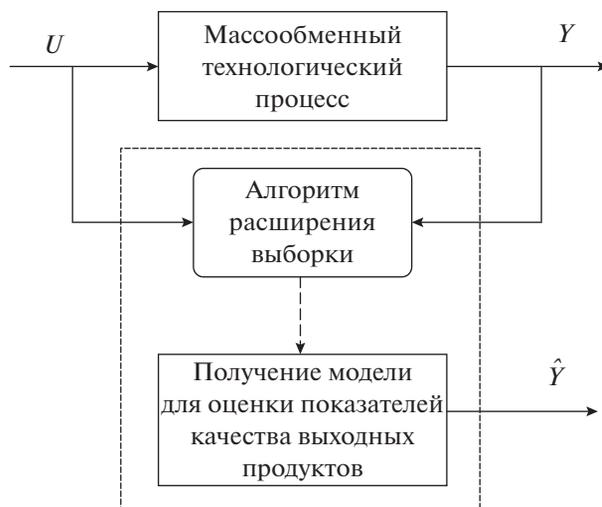


Рис. 3. Схема построения модели для оценки показателя качества конечных продуктов на основе расширения исходной малой обучающей выборки.

Шаг 6: адекватность полученного ВА проверяется на основе критериев точности модели [см. (5), (6)].

Шаг 8: конец.

Иллюстрация предложенного подхода изображено на рис. 3.

Преимущество предлагаемого алгоритма по сравнению с известными подходами заключается в возможности учета априорных знаний об исследуемом объекте. Построенные таким образом модели близки, в сущности, к моделям на основе “серого” ящика.

Следует отметить, что использование напрямую в реальном времени (on-line) физически обоснованной математической модели для оценки показателей качества конечного продукта часто на практике оказывается невозможным, так как эффективность массопереноса по Мерффри и параметры бинарного взаимодействия некоторых компонентов в смеси известны лишь приближенно, а состав сырья на каждом периоде управления не измеряется из-за отсутствия поточных анализаторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка эффективности массопереноса по Мерффри на основе промышленных данных

Цель калибровки физически содержательной модели заключается в уменьшении ошибки между экспериментальными данными и данными моделирования при варьировании секционными эффективностями массопереноса по Мерффри на 6–28 тарелках и на 1–5 тарелках нижней ректификационной колонны в соответствии со следующими критериями (функциями невязки):

Таблица 2. Оценка сходимости результатов расчета при $\hat{E}_1 = 0.5$ и $\hat{E}_2 = 0.8$ с промышленной данными

Технологический параметр	Экспериментальные данные	Данные моделирования	Относительная ошибка δ , %
T _{II} , °C	66.78	68.51	2.60
T _{III} , °C	138.64	136.18	1.81
MeOH, мас. %	0.28	0.29	3.45
MTBE, мас. %	98.18	99.25	1.08
DIB, мас. %	0.008	0.0084	4.76

$$\begin{cases} J_1 = (T_{\text{III}} - T'_{\text{III}})^2 + (T_{\text{II2}} - T'_{\text{II2}})^2 \\ J_2 = (x_{\text{MTBE}} - x'_{\text{MTBE}})^2 + (x_{\text{MeOH}} - x'_{\text{MeOH}})^2 + (x_{\text{DIB}} - x'_{\text{DIB}})^2, \end{cases} \quad (25)$$

где T_{III} и T'_{III} – значения экспериментальных и расчетных температур куба нижней ректификационной колонны, °C; T_{II2} и T'_{II2} – значения экспериментальных и расчетных температур углеводородной смеси, отходящей сверху нижней ректификационной колонны, °C; x_{MTBE} и x'_{MTBE} – экспериментальные и расчетные значения концентрации МТБЭ в конечном продукте, мас. %; x_{MeOH} и x'_{MeOH} – экспериментальные и расчетные значения концентрации метанола в конечном продукте, мас. %; x_{DIB} и x'_{DIB} – экспериментальные и расчетные значения концентрации димеров изобутилена в конечном продукте МТБЭ, мас. %.

Результаты калибровки физически содержательной модели при различной эффективности массопереноса по Мерффри представлена на рис. 4.

Из представленного рис. 4 можно сделать вывод, что минимальное значение функции невязки по содержанию метанола, метил-трет-бутилового эфира и димеров изобутилена в конечном продукте достигается при $\hat{E}_1 = 0.5$ и $\hat{E}_2 = 0.8$.

Оценка сходимости результатов расчета и экспериментальных данных с промышленной установки производства МТБЭ приведена в табл. 2.

Относительная ошибка между экспериментальными данными и данными моделирования основных показателей технологического режима по качеству и расходу продуктов разделения не превышает 5%, что подтверждает пригодность физически содержательной модели (табл. 2) для ее дальнейшего применения.

Целесообразность применения алгоритма расширения обучающей выборки

На шаге 3 предлагаемого алгоритма для определения пороговых значений отклонений $\Delta \hat{E}_1$, $\Delta \hat{E}_2$ и $\Delta \hat{\lambda}_{hi}$ использовалась откалиброванная физически обоснованная математическая модель исследуемого процесса, с допущением о ее соответствии реальному объекту, и установлены границы параметрической неопределенности эффективности массопереноса по Мерффри $\Delta_{\hat{E}_1}^{\text{eff.th}} = 0.3$ и $\Delta_{\hat{E}_2}^{\text{eff.th}} = 0.1$. Для определения $\Delta_{\hat{\lambda}_{hi}}^{\text{eff.th}}$ оценивался % снижения R^2 (δR^2) для диапазона параметрической неопределенности $\Delta \hat{\lambda}_{hi} \in [0.1, 0.4]$ относительно базового случая, когда модель полностью соответствует объекту, т.е. относительно $\Delta \hat{\lambda}_{hi} = 0$ (табл. 3). Если потери δR^2 превышали 5%, то для соответствующих параметров бинарного взаимодействия компонентов системы назначалось пороговое значения отклонения $\Delta_{\hat{\lambda}_{hi}}^{\text{eff.th}}$.

В результате определены наиболее чувствительные параметры бинарного взаимодействия компонентов системы: $\Delta \hat{\lambda}_{\text{DIB, MeOH}}$, $\Delta \hat{\lambda}_{\text{MeOH, IB}}$, $\Delta \hat{\lambda}_{\text{MeOH, MTBE}}$ и $\Delta \hat{\lambda}_{\text{DIB, MTBE}}$ с $\Delta_{\hat{\lambda}_{hi}}^{\text{eff.th}} = 0$, т.е. значения этих параметров необходимо знать точно, чтобы использовать данные физически обоснованной модели для расширения обучающей выборки.

Результаты критериев точности модели для оценки показателей качества конечного продукта и критерий эффективности расширения обучающей выборки при различных отклонениях $\Delta \hat{\lambda}_{hi}$ представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что с увеличением диапазона параметрической неопределенности параметров бинарного взаимодействия точность модели для

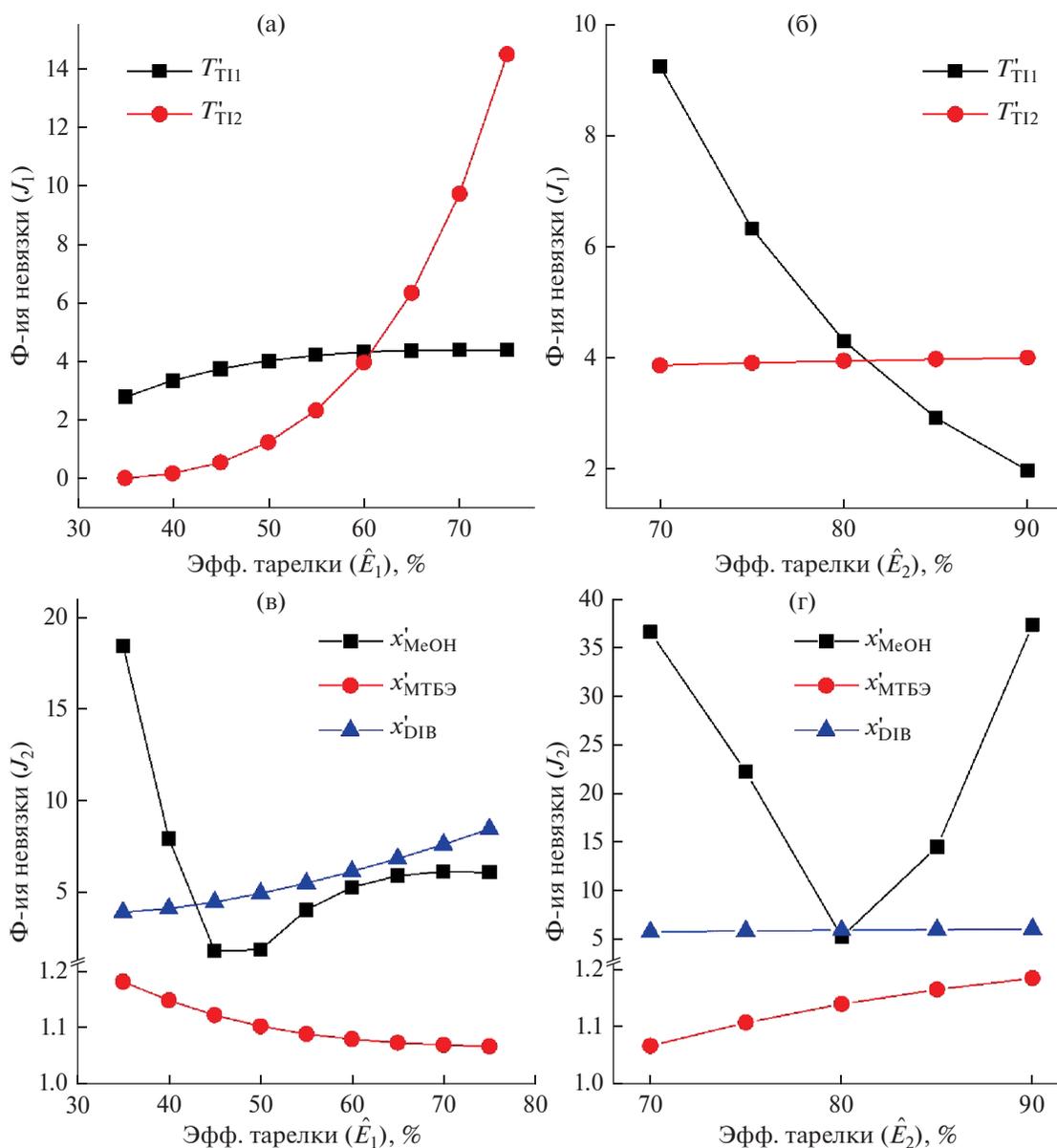


Рис. 4. Результаты определения эффективности массопереноса по Мэрфри при калибровке модели: (а) – зависимость функции невязки температур от \hat{E}_1 ; (б) – зависимость функции невязки температур от \hat{E}_2 ; (в) – зависимость функции невязки концентраций компонентов от \hat{E}_1 ; (г) – зависимость функции невязки концентраций компонентов от \hat{E}_2 .

оценки метанола в МТБЭ снижается (согласно R^2 и MAE), также снижаются и значения S . Таким образом установлено, что физически обоснованную математическую модель технологического процесса в алгоритме целесообразно применять при условии, что для $\hat{\Lambda}_{MTBE,IB}$ значение $\Delta_{\hat{\Lambda}_{hi}}^{eff.th} = 0.3$; для компонентов системы: $\hat{\Lambda}_{MTBE,MeOH}$, $\hat{\Lambda}_{MeOH,DIB}$ пороговые значения совпадают и равны $\Delta_{\hat{\Lambda}_{hi}}^{eff.th} = 0.2$; для параметров бинарного взаимодействия $\Delta_{\hat{\Lambda}_{hi}}^{eff.th}$ значение $\Delta_{\hat{\Lambda}_{hi}}^{eff.th} = 0.1$.

Сравнительный анализ методов построения модели для оценки концентрации метанола в конечном продукте в условиях малой обучающей выборки

Проводится сравнение предлагаемого алгоритма расширения обучающей выборки с известными подходами построения моделей для оценки показателей качества конечных продуктов в условиях малых обучающих выборок.

Обучение выполняется с использованием известных (часто применяемых в реальных условиях [6]) методов и их сочетаний: метода проекций на латентные структуры (ПЛС), метода проекций на латентные структуры и метода складного ножа

Таблица 3. Влияние изменения диапазона параметрической неопределенности параметров бинарного взаимодействия на R^2 , MAE и S

$\Delta\hat{\Lambda}_{hi}$	ПЛС	Граница интервала параметрической неопределенности				
		0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\Delta\hat{\Lambda}_{\text{MTBE,IB}}$	R^2	0.5346	0.5145	0.5104	0.5081	0.4235
	MAE	0.0886	0.0929	0.0931	0.0930	0.1309
	S	0.5731	0.5339	0.5276	0.5205	0.5122
	$\delta R^2, \%$		3.76	4.53	4.96	20.78
$\Delta\hat{\Lambda}_{\text{MTBE,MeOH}}$	R^2	0.5346	0.5135	0.5085	0.5065	0.5048
	MAE	0.0886	0.0931	0.0935	0.0930	0.0936
	S	0.5731	0.5372	0.5310	0.5239	0.5157
	$\delta R^2, \%$		3.95	4.88	5.26	5.57
$\Delta\hat{\Lambda}_{\text{MTBE,DIB}}$	R^2	0.5346	0.5310	0.5074	0.5028	0.5017
	MAE	0.0886	0.0898	0.0929	0.0941	0.0939
	S	0.5731	0.5319	0.5247	0.5163	0.5060
	$\delta R^2, \%$		0.67	5.09	5.95	6.15
$\Delta\hat{\Lambda}_{\text{MeOH,DIB}}$	R^2	0.5346	0.5073	0.5063	0.5028	0.5016
	MAE	0.0886	0.0929	0.0939	0.0941	0.0939
	S	0.5731	0.5383	0.5319	0.5247	0.5163
	$\delta R^2, \%$		5.11	5.29	5.95	6.17

(ПЛС и СН), метода проекций на латентные структуры и бутстрэп метода (ПЛС и БМ) (сформировано 50 бутстрэп выборок, объем каждой выборки составил 80% от исходной), а также нелинейного метода проекций на латентные структуры (НПЛС) с функцией ядра (14) и нейронной сетью (НС) прямого распространения с двумя скрытыми слоями и пятью нейронами в каждом слое, т.е. (5 5). Следует отметить, что количество нейронов в слоях определялось таким образом, чтобы избежать переобучения.

В табл. 4 приведен сравнительный анализ наиболее известных методов на $N_{\text{т.с}} = 18$ до и после добавления данных в исходную обучающую выборку.

Следует отметить, что значения R^2 и MAE , полученные с использованием представленных в табл. 4 методов, имеют определенное сходство. До добавления данных вспомогательной выборки значения R^2 не превышают 0.53; т.е. результаты расчетов показывают низкую точность полученных моделей для оценки MeOH в конечном продукте.

В свою очередь учет априорных знаний о массообменном технологическом процессе позволяет увеличить точность моделей для оценки показателей качества конечных продуктов, а также

повысить эффективность других методов, что дает особое преимущество предлагаемого подхода в сравнении с известными методами, например с PSO. Значение MAE модели для оценки концентрации метанола в конечном продукте, построенной с использованием ПЛС и бутстрэп метода, снижается на 23% (рис. 5).

Использование метода PSO для расширения обучающей выборки на промышленных данных на первоначальном этапе (когда размер вспомогательной выборки не превышает размер обучающей выборки) позволяет увеличить R^2 на $((0.5250 - 0.4496)/0.5250) \times 100 \approx 14\%$, однако, при повышении размера вспомогательной выборки наблюдается существенное ухудшение критериев точности модели (до 36% от исходного набора данных и до 55% в сравнении с моделью, полученной ПЛС и БМ по критерию R^2). Это связано с тем, что нет учета физически-химических особенностей технологического процесса.

Расширение обучающей выборки с использованием физически обоснованной математической модели процесса позволяет учитывать данные (заполнить пропуски в данных) технологического режима на всем диапазоне изменения качества конечного продукта (рис. 6а и рис. 6б).

Таблица 4. R^2 и MAE , полученные на тестовой выборке с использованием статистических методов до и после добавления данных вспомогательной выборки

Метод	Критерий	Размер вспомогательной выборки				
		0	10	20	30	40
ПЛС	R^2	0.3992	0.4202	0.4296	0.4299	0.4303
	MAE	0.1389	0.1346	0.1309	0.1306	0.1259
ПЛС и СН	R^2	0.4574	0.4791	0.5983	0.6023	0.6062
	MAE	0.1355	0.1287	0.1038	0.1007	0.1002
ПЛС и БМ	R^2	0.5333	0.6051	0.6299	0.6397	0.6429
	MAE	0.1197	0.1035	0.0959	0.0930	0.0920
НПЛС	R^2	0.4170	0.5236	0.5275	0.5359	0.5425
	MAE	0.1245	0.1227	0.1120	0.1107	0.1108
Нейронная сеть (НС)	R^2	0.4240	0.5569	0.5140	0.5165	0.5324
	MAE	0.1556	0.1236	0.1405	0.1287	0.1085
ПЛС и PSO	R^2	0.4496	0.5250	0.5274	0.4254	0.2852
	MAE	0.1389	0.1064	0.1126	0.1377	0.1546

Изменение площади области пересечения распределений значений выходной переменной в расширенной обучающей и тестовой выборках представлены в табл. 5.

Использование физически обоснованной математической модели увеличивает площадь области пересечения значений выходной переменной

в расширенной обучающей и тестовой выборках до $((0.98 - 0.56)/0.98) \times 100 \approx 43\%$ (табл. 5).

Результаты функционирования разработанных моделей до и после расширения исходной выборки представлены на рис. 7а и рис. 7б.

Как показано на рис. 7б расширение исходной обучающей выборки с использованием физически

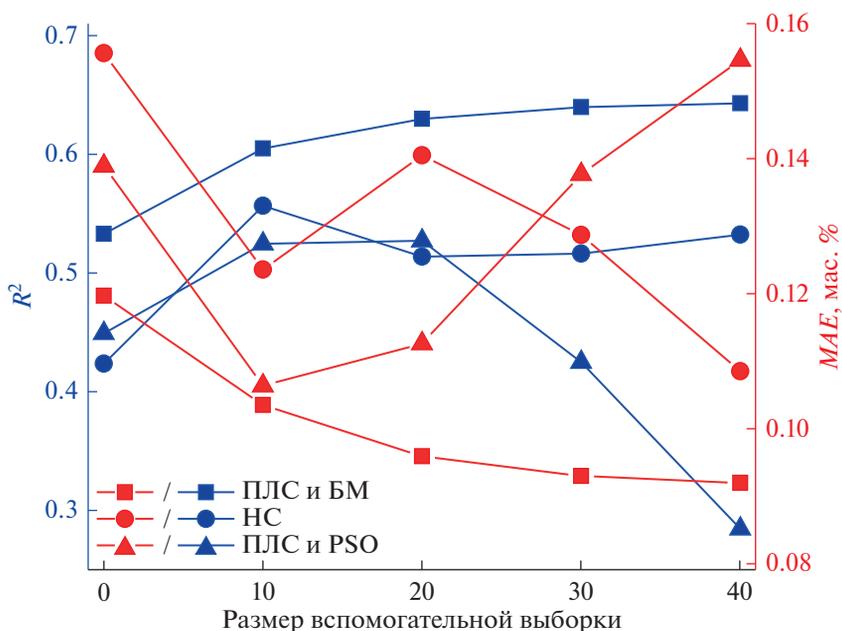


Рис. 5. Значения R^2 и MAE модели для оценки содержания концентрации метанола в МТБЭ на тестовой выборке.

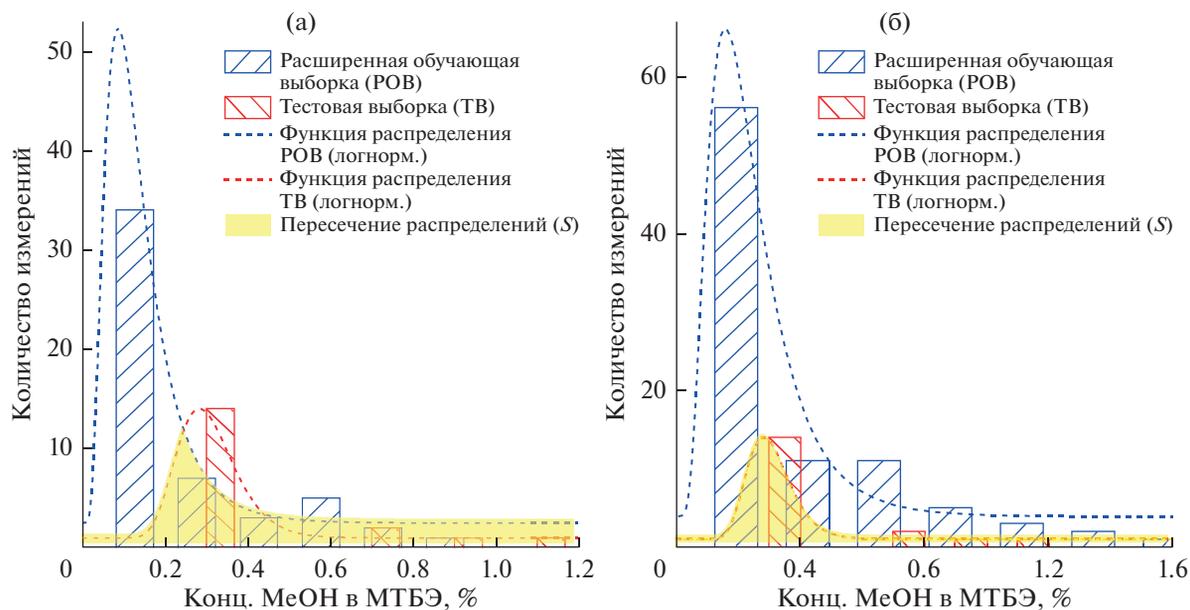


Рис. 6. Экспериментальные данные концентрации метанола в конечном продукте после расширения обучающей выборки (а) – значения выходной переменной в расширенной и тестовой выборках частично перекрываются; (б) – значения выходной переменной тестовой выборки содержатся в расширенной обучающей выборке.

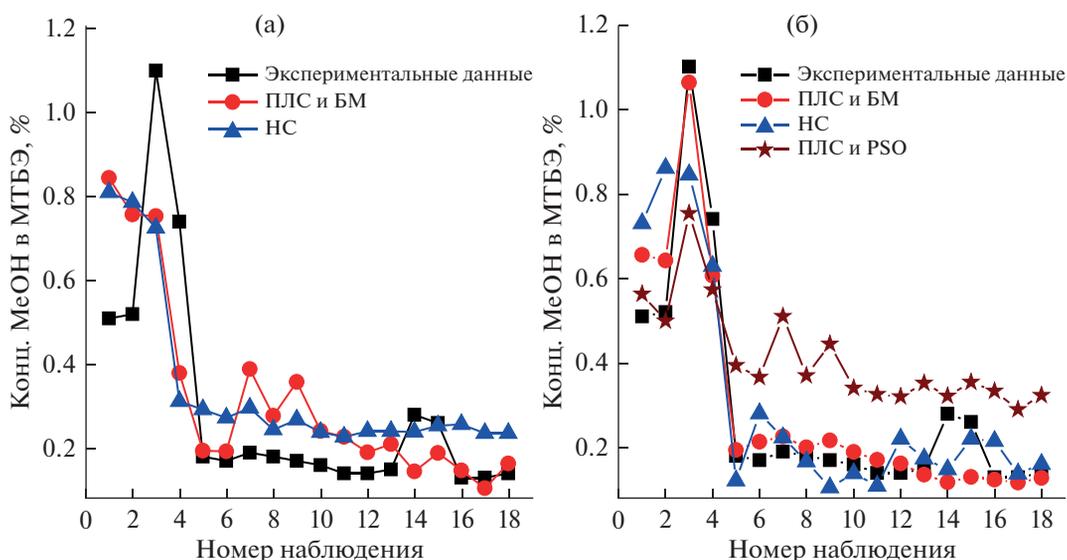


Рис. 7. Оценка метанола в конечном продукте до и после расширения обучающей выборки (а) – до расширения обучающей выборки; (б) – после расширения обучающей выборки.

Таблица 5. Площадь области пересечения обучающей и тестовой выборок до и после добавления данных вспомогательной выборки

Площадь области пересечения выборок	Расширение обучающей выборки				
	0	10	20	30	40
S	0.56	0.88	0.89	0.90	0.98

обоснованной математической модели повышает точность оценки показателя качества конечного продукта. После расширения обучающей выборки данными вспомогательной выборки размером 40 (табл. 4) эффективность использования метода проекций на латентные структуры совместно с бутстрэп методом для нахождения параметров ВА увеличилась на $((0.5333 - 0.6429)/0.5333) \times 100 \approx 21\%$ и $((0.1197 - 0.0920)/0.1197) \times 100 \approx 23\%$ по R^2 и MAE , соответственно. Использование метода ПЛС совместно с оптимизацией роя частиц для расширения исходной выборки не позволяет улучшить точность ВА, т. к. данные вспомогательной выборки не учитывают физико-химические особенности процесса (рис. 7б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен алгоритм расширения обучающей выборки на основе физически обоснованной математической модели ректификационной колонны массообменного технологического процесса, позволяющий повысить точность ВА для оценки показателя качества конечного продукта и эффективность традиционных методов при построении модели (определении параметров ВА). Предлагаемый алгоритм протестирован на промышленном массообменном химико-технологическом процессе производства МТБЭ.

Определены условия применения физически обоснованной математической модели в условиях параметрической неопределенности параметров бинарного взаимодействия компонентов системы. Некоторые из них должны быть известны практически точно, т.е. $\Delta_{\hat{\lambda}_{hi}}^{eff.th} = 0$ для параметров бинарного взаимодействия: $\Delta_{\hat{\lambda}_{DIB,MeOH}}$, $\Delta_{\hat{\lambda}_{MeOH,IB}}$, $\Delta_{\hat{\lambda}_{MeOH,MTBE}}$; для $\Delta_{\hat{\lambda}_{MTBE,DIB}}$ и $\Delta_{\hat{\lambda}_{MTBE,IB}}$ пороговые значения равны $\Delta_{\hat{\lambda}_{hi}}^{eff.th} = 0.1$ и $\Delta_{\hat{\lambda}_{hi}}^{eff.th} = 0.3$, соответственно.

Применение физически обоснованной математической модели при построении ВА позволяет заполнить пропуски в данных на всем диапазоне изменения качества конечного продукта (значение критерия расширения обучающей выборки S повышается до 43%).

Точность ВА для оценки концентрации метанола в конечном продукте, полученного предложенным подходом, на 55% выше точности ВА, полученным на основе расширения выборки методом оптимизации роя частиц. Использование предлагаемого алгоритма позволяет повысить эффективность существующих методов построения статистических моделей. При разработке ВА методом проекций на латентные структуры совместно с бутстрэп методом точность модели увеличилась на 21 и 23% по критериям R^2 и MAE после расши-

рения обучающей выборки данными вспомогательной выборки размером 40. Учет априорных знаний о процессе дает существенное преимущество алгоритма перед другими методами расширения обучающей выборки.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ и Государственного фонда естественных наук Китая в рамках научного проекта № 21-57-53005

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ББФ	бутан-бутиленовая фракция
ББФ _{отр}	отработанная бутан-бутиленовая фракция
MeOH	метанол
МТБЭ,	метил-трет-бутиловый эфир
МТВЕ	
IB	изобутилен
DIB	диизобутен
2,4,4-	2,4,4-триметилпентен-1
ТМП-1	
2,4,4-	2,4,4-триметилпентен-2
ТМП-2	
NB	n-бутен
N	количество наблюдений
n _U	количество входных переменных
n _Y	количество выходных переменных
U	матрица входных переменных $U \in R^{N \times n_U}$
Y	вектор выходной переменной $Y \in R^{N \times 1}$
β	вектор параметров модели для оценки показателя качества конечного продукта $\beta \in R^{n_U \times 1}$
$\hat{\beta}$	вектор оцененных параметров модели для оценки показателя качества конечного продукта
\hat{Y}	значение выходной переменной, полученное на основе модели для оценки показателя качества конечного продукта, мас. %
\bar{Y}	среднее значение наблюдаемой выходной переменной, мас. %
P	матрица нагрузок U
Q	матрица нагрузок Y
W	матрица весов U
\bar{U}	вектор средних значений матрицы U
a	значение главной компоненты
A	максимальное значение главной компоненты
w	вектор взвешенных нагрузок
c	это нормировочный фактор

t	вектор счетов
p	“спектральные” нагрузки
q	“химические” нагрузки
R^2	коэффициент детерминации
MAE	абсолютная средняя ошибка
K	матрица Грама, $K = \Phi\Phi^T \in R^{N \times N}$
Φ	матрица отображенных входных данных
НПЛС	нелинейная ядерная модель проекций на скрытые структуры
ker	функция ядра
p, σ	параметры функции ядра
v	скорость движения частицы
t	счетчик итераций
pbest	новое положение частицы
gbest	лучшее значение частицы
w	инерционный вес
L, V	поток жидкости и пара, соответственно, кмоль/ч
x, y	концентрация компонента в жидкой фазе и паровой фазе, соответственно, кмоль/кмоль
y^*	равновесная концентрация компонента в паровой фазе, кмоль/кмоль
F	расход сырья, кмоль/ч
γ	коэффициент активности компонента в жидкой фазе
p^0	парциальное давление компонента, кПа
P	общее давление в системе, кПа
E	эффективность массопереноса по Мерффри
h, H	энтальпия жидкости и пара, соответственно, кДж/кмоль
nc	общее количество компонентов в системе
nt	общее количество тарелок в ректификационной колонне
m	номер реакции
r	количество реакций
v	стехиометрический коэффициент компонента в реакции
R	скорость реакции, кмоль/см ² · ч
ε	объем реакционной смеси, м ³
Δn	изменение количества одного из веществ в реакции, кмоль
Δt	промежуток времени реакции, ч
s	поверхность соприкосновения фаз, см ²
\tilde{r}, \tilde{q}	UNIQUAC параметры объема и площади чистого компонента
τ	приведенный параметр

\hat{R}	газовая постоянная, Дж/(моль · К)
z	координационное число
\hat{E}	эффективность массопереноса по Мерффри
Λ_{hi}	параметры бинарного взаимодействия
J	функция невязки
T	значения экспериментальных температур, °С
T'	значения расчетных температур, °С
$K(y)$	критерий согласия Колмогорова
$F^*(y)$	эмпирическая функция распределения выходной переменной
$F(y)$	гипотетическая функция распределения
c	точка пересечения
$f(y)$	плотность распределения выходной переменной
S	площадь области пересечения плотностей распределения

ИНДЕКСЫ

T	операция транспонирования
\tilde{i}, \tilde{j}	элементы в <i>ker</i>
vir_i	сгенерированное значение
start, end	начальное и конечное значения инерционного веса
i	номер компонента
j	номер тарелки
eff.th	пороговое значение
tr.s	обучающая выборка
ext.s	расширенная выборка
te.s	тестовая выборка

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vairo T., Reverberi A.P., Bragatto P.A., Milazzo M.F., Fabiano B. Predictive model and soft sensors application to dynamic process operative control // Chem. Eng. Transaction. 2021. V. 86. P. 535–540.
2. Jiang Y., Yin Sh., Dong J., Kaynak O. A Review on soft sensors for monitoring, control, and optimization of industrial processes // IEEE Sensors J. 2021. V. 21. № 11. P. 12868–12881.
3. Shokry A., Vicente P., Escudero G., Pérez-Moya M., Graells M., Espuña A. Data-driven soft-sensors for on-line monitoring of batch processes with different initial conditions // Comput. & Chem. Eng. 2018. V. 118. P. 159–179.
4. Lin B., Recke B., Knudsen J.K.H., Jørgensen S.B. A systematic approach for soft sensor development // Comput. & Chem. Eng. 2007. V. 31. I. 5–6. P. 419–425.
5. Niño-Adán I., Landa-Torres I., Manjarres D., Portillo E., Orbe L. Soft-sensor for class prediction of the percent-

- age of pentanes in butane at a debutanizer column // *Sensors*. 2021. V. 21. P. 3991.
6. *Kadlec P., Gabrys B., Strandt S.* Data-driven soft sensors for monitoring and control of industrial processes // *Comput. Chem. Eng.* 2009. V. 33. P. 759–814.
 7. *Fortuna L., Graziani S., Rizzo A., Xibilia M.G.* Soft sensors for monitoring and control of industrial processes. London, U.K.: Springer-Verlag, 2007.
 8. *Graziani S., Xibilia M.G.* On the use of correlation analysis in the estimation of finite-time delay in Soft Sensors design // *IEEE International Instrumentation and Measurement Technol. Conference*. 2021. P. 1–6.
 9. *Ge Zh., Huang B. Song Zh.* Mixture semisupervised principal component regression model and soft sensor application // *AIChE J.* 2014. V. 60. I. 2. 533–545.
 10. *Sun K., Tian P., Qi H., Ma F., Yang G.* An improved normalized mutual information variable selection algorithm for neural network based soft sensors // *Sensors*. 2019. V. 19. № 24. P. 5368.
 11. *Graziani S., Xibilia M.G.* Development and analysis of deep learning architectures (Deep learning for soft sensor design). Cham, Switzerland: Springer, ch. 2, 2020.
 12. *Sun Q., Ge Zh.* A Survey on deep learning for data-driven soft sensors // *IEEE Transactions on Ind. Informatics*. 2021. V. 17. № 9. P. 5853–5866.
 13. *Ge Zh., Song Zh., Kano M.* External analysis-based regression model for robust soft sensing of multimode chemical processes // *AIChE J.* 2014. V. 60. I. 1. P.136–147.
 14. *Bakirov R., Gabrys B., Fay D.* Multiple adaptive mechanisms for data-driven soft sensors // *Comput. & Chem. Eng.* 2017. V. 96. P. 42–54.
 15. *Zhu J., Ge Z., Song Z., Gao F.* Review and big data perspectives on robust data mining approaches for industrial process modeling with outliers and missing data // *Annu. Rev. Control*. 2018. V. 46. P. 107–133.
 16. *Xie R., Jan N.M., Hao K., Chen L., Huang B.* Supervised variational autoencoders for soft sensor modeling with missing data // *IEEE Transactions on Ind. Informatics*. 2019. V. 16. I. 4. P. 2820–2828.
 17. *Kaneko H., Funatsu K.* Classification of the degradation of soft sensor models and discussion on adaptive models // *AIChE J.* 2013. V. 59. I. 7. P. 2339–2347.
 18. *Hsiao Y.-D., Kang J.-L., Wong D.S.-H.* Development of robust and physically interpretable soft sensor for industrial distillation column using transfer learning with small datasets // *Processes*. 2021. V. 9. P. 667.
 19. *Napoli G., Xibilia M.G.* Soft Sensor design for a topping process in the case of small datasets // *Comput. & Chem. Eng.* 2011. V. 35. I. 11. P. 2447–2456.
 20. *Chang C.-J., Li D.-C., Huang Y.-H., Chen C.-C.* A novel gray forecasting model based on the box plot for small manufacturing data sets // *Applied Math. and Comp.* 2015. V. 265. P. 400–408.
 21. *Andrijić Ž.U., Cvetnić M., Bolf N.* Soft sensor models for a fractionation reformate plant using small and bootstrapped data sets // *Brazilian J. Chem. Eng.* 2018. V. 35. P. 745–756.
 22. *Urhan A., Ince N.G., Bondy R., Alakent B.* Soft-sensor design for a crude distillation unit using statistical learning methods. In *Comp. Aided Chem. Eng.* 2018. V. 44. P. 2269–2274.
 23. *Chen Z.-S., Zhu B., He Y.-L., Yu L.-A.* A PSO based virtual sample generation method for small sample sets: Applications to regression datasets // *Eng. applications of artificial intelligence*. 2017. V. 59. P. 236–243.
 24. *He Y.L., Wang P.J., Zhang M.Q., Zhu Q.X., Xu Y.* A novel and effective nonlinear interpolation virtual sample generation method for enhancing energy prediction and analysis on small data problem: A case study of ethylene industry // *Energy*. 2018. V. 147. P. 418–427.
 25. *Di Girolamo M., Lami M., Marchionna M., Pescarollo E., Tagliabue L., Ancillotti F.* Liquid-phase etherification/dimerization of isobutene over sulfonic acid resins // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 4452–4458.
 26. *Rehfinger A., Hoffmann U.* Kinetics of methyl-tertiary-butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin intrinsic rate expression in liquid phase activities // *Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. № 6. P. 1605–1617.
 27. *Эбенсен К.* Анализ многомерных данных. Избранные главы. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2003.
 28. *Wold S.* PLS-regression: a Basic Tool of Chemometrics / S. Wold, M. Sjostrom, L. Eriksson // *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*. 2001. V. 58. P. 109–130.
 29. *De Jong S.* SIMPLS: An Alternative Approach to Partial Least Squares Regression // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1993. V. 18. P. 251–263.
 30. *Van Kollenburg G.H., Van Es J., Gerretzen J., Lanters H., Bouman R., Koelewijn W., Davies A.N., Buydens L.M.C., Van Manen H.-J., Jansen J.J.* Understanding chemical production processes by using PLS path model parameters as soft sensors // *Comput. & Chem. Eng.* 2020. V. 139. P. 1–8.
 31. *Kaneko H., Arakawa M., Funatsu K.* Development of a new soft sensor method using independent component analysis and partial least squares // *AIChE J.* 2009. V. 55. I. 1. P. 87–98.
 32. *Jin H., Chen X., Yang J., Wu L.* Adaptive soft sensor modeling framework based on just-in-time learning and kernel partial least squares regression for nonlinear multiphase batch processes // *Comput. & Chem. Eng.* 2014. V. 71. P. 77–93.
 33. *Si Y., Wang Y., Zhou D.* Key-performance-indicator-related process monitoring based on improved kernel partial least squares // *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. 2020. V. 68. № 3. P. 2626–2636.
 34. *Deng X., Chen Y., Wang P., Cao Y.* Soft sensor modeling for unobserved multimode nonlinear processes based on modified kernel partial least squares with latent factor clustering. *IEEE Access*. 2020. V. 8. P. 35864–35872.
 35. *Schwaab M., Biscaia E.C., Monteiro J.L., Pinto J.C.* Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization // *Chem. Eng. Sci.* 2008. V. 63. I. 6. P. 1542–1552.
 36. *Ourique C.O., Biscaia E.C., Pinto J.C.* The use of particle swarm optimization for dynamical analysis in chemical processes // *Comput. & Chem. Eng.* 2002. V. 26. Is. 12. P. 1783–1793.
 37. *Prata D.M., Schwaab M., Lima E.L., Pinto J.C.* Nonlinear dynamic data reconciliation and parameter estimation through particle swarm optimization: Application

- for an industrial polypropylene reactor // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. I. 18. P. 3953–3967.
38. *Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M.* Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures // *AIChE J.* 1975. V. 21. № 6. P. 1086–1099.
39. *Abrams D.S., Prausnitz J.M.* Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems // *AIChE J.* 1975. V. 21. № 1. P. 116–128.
40. *Sundmacher K., Uhde G., Hoffmann U.* Multiple reactions in catalytic distillation processes for the production of the fuel oxygenates MTBE and TAME: Analysis by rigorous model and experimental validation // *Chem. Eng. Sci.* 1999. V. 54. P. 2839–2847.
41. Об эмпирическом определении закона распределения / Под ред. Прохорова Ю.В. М.: Наука, 1986.
42. *Samotylova S.A., Torgashov A.Y.* Developing a soft sensor for MTBE process based on a small sample // *Automation and Remote Control.* 2020. V. 81. № 11. P. 2132–2142.