

СОДЕРЖАНИЕ

Том 56, номер 1, 2022

О влиянии следовых течений на процессы тепло- и массообмена в аппаратах с перемешивающими устройствами	
<i>В. М. Барабаш, М. А. Белевицкая, Н. Н. Кулов</i>	3
О влиянии гидродинамических условий на микросмешение в микрореакторах со сталкивающимися струями	
<i>Р. Ш. Абиев, А. А. Сироткин</i>	11
Измерение полей скорости в аппарате с двухлопастной мешалкой методом цифровой трассерной визуализации	
<i>К. А. Алексеев, А. Г. Мухаметзянова</i>	26
Исследование динамических режимов работы схем экстрактивной ректификации смеси бензол–циклогексан–толуол	
<i>А. С. Бурачук, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко</i>	34
Экстракционное разделение пары Co/Ni глубоким эвтектическим растворителем Aliquat 336/тимол	
<i>Н. А. Милевский, И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин</i>	48
Современное состояние и перспективы исследований структурообразования в экстракционных системах с соединениями металлов	
<i>Н. М. Мурашова, Е. В. Юртов</i>	56
Оценка параметров модели процесса сверхкритической флюидной экстракции методом Монте-Карло	
<i>А. А. Саламатин, А. С. Халиуллина</i>	72
Моделирование сорбционной очистки углеводородного топлива от сернистых соединений с использованием пивалатов переходных металлов	
<i>А. О. Охлобыстин, А. С. Камышникова, К. В. Олейникова, К. П. Пащенко, В. Н. Стороженко, М. А. Кискин, Н. Т. Берберова, И. Л. Еременко</i>	88
Устойчивость нестационарных состояний биотехнологического процесса получения молочной кислоты	
<i>Ю. Л. Гордеева, Л. В. Равичев, Е. Л. Гордеева</i>	96
Математическое моделирование структур газожидкостного течения в кольцевом канале с внутренним вращающимся цилиндром	
<i>И. В. Моренко</i>	103
Логико-информационные модели процессов технического обслуживания котельных установок химико-технологических систем	
<i>В. П. Мешалкин, Е. Р. Мошев, В. Д. Белов, М. А. Ромашкин, В. Г. Власов, М. Г. Шницляйн</i>	111
Расчет равновесного распределения никотиновой кислоты и железа(III) между водным раствором и сульфокатионитом Dowex-50	
<i>Г. Н. Альтигулер, Е. В. Остапова, О. Г. Альтигулер</i>	128

УДК 66.021.3

О ВЛИЯНИИ СЛЕДОВЫХ ТЕЧЕНИЙ НА ПРОЦЕССЫ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА В АППАРАТАХ С ПЕРЕМЕШИВАЮЩИМИ УСТРОЙСТВАМИ

© 2022 г. В. М. Барабаш^{а, *}, М. А. Белевицкая^б, Н. Н. Кулов^{с, **}

^аООО “МИКСИНГ”, Санкт-Петербург, Россия

^бООО “НОРД Приводы”, Санкт-Петербург, Россия

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

*e-mail: barabash@mixing.ru

**e-mail: kulovnn@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 26.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

В работе рассматриваются вопросы образования турбулентных следовых течений, возникающих при обтекании неподвижных и движущихся тел в потоках с различной степенью турбулизации. Показано влияние характеристик течения в следовых областях на интенсивность теплообмена от змеевиков, установленных в рабочем объеме аппаратов с перемешивающими устройствами. Рассмотрены вопросы формирования газожидкостных систем и массообмена от газовых пузырьков в жидкость при перемешивании газожидкостных систем с учетом особенностей течения в турбулентных областях следа при движении большого количества пузырьков газа. Выполненный анализ позволил разработать расчетные методики процессов тепло- и массообмена для аппаратов с перемешивающими устройствами, особенности конструкции которых способствуют образованию следовых течений.

Ключевые слова: перемешивание, гидродинамика, структура потоков, тепло- и массоперенос, теплообмен от змеевиков, массообмен в системе жидкость–газ

DOI: 10.31857/S0040357122010031

ВВЕДЕНИЕ

Турбулентный след или, как его еще называют, спутная струя [1], может образовываться при обтекании как неподвижных, так и движущихся тел в потоках сплошной среды, обладающих различной степенью турбулизации. Основной особенностью следовой области является наличие устойчивой границы следа, которая является своего рода экраном, предотвращающим взаимное влияние особенностей течения внутри следа и вне его. Области следа можно непосредственно наблюдать при полете реактивных самолетов (конверсионный след), на поверхности движущейся жидкости при обтекании неподвижной преграды (опоры моста), а также при обтекании неподвижных и движущихся тел, расположенных внутри среды.

Так, например, за подводной лодкой при ее движении под водой образуется турбулентный след, особенности движения в котором обеспечивают возможности ее обнаружения. При поперечном обтекании пучков труб в теплообменной аппаратуре за каждой трубой также образуется турбулентный след, течение в котором непосредственно влияет на

интенсивность теплообмена от труб, расположенных в зоне следа. Влияние течения в следовой области отчетливо проявляется и на интенсивности теплообмена при использовании в аппаратах с перемешивающими устройствами змеевиков различных конструкций. В гетерогенных системах наличие турбулентных следовых областей при движении элементов дисперсной фазы (капель, пузырьков и твердых частиц) также может иметь место [2].

Следует отметить, что характеристики течения в следовых областях (интенсивность турбулентности, скорость диссипации энергии и др.) могут существенно отличаться от соответствующих величин для среды, находящейся вне следа. В зависимости от степени турбулизации потока вне следовых областей и условий формирования следа, особенности движения в последнем могут обеспечивать как интенсификацию процессов тепло- и массообмена, так и приводить к снижению их эффективности. В ряде случаев, интенсивность турбулентного движения в области следа оказывается настолько высокой, что может привести к разрушению конструктивных элементов, находящихся в следовой области.

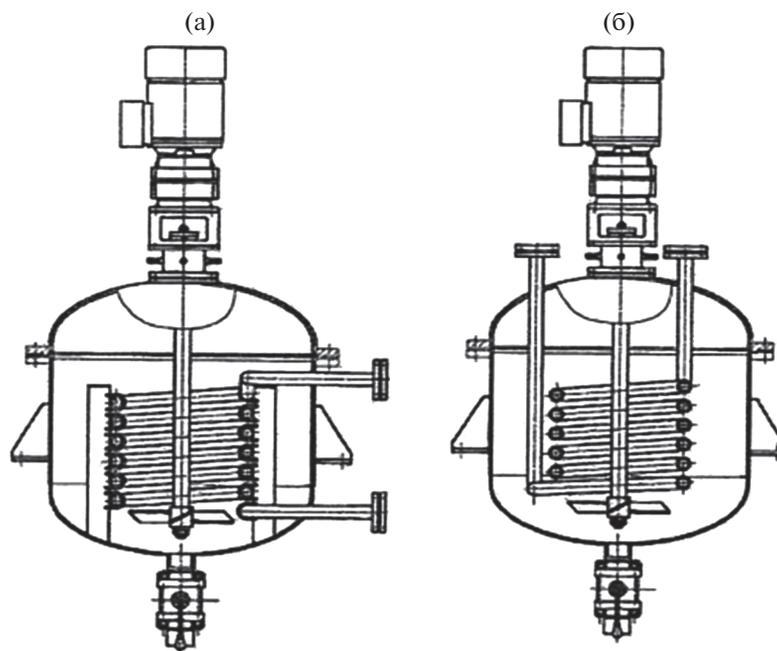


Рис. 1. Аппараты с мешалкой и обогревом с помощью змеевика: а – крепление змеевика на стойках, б – крепление змеевика на крышке аппарата.

Все эти обстоятельства необходимо учитывать при расчете и проектировании оборудования, особенности конструкции которого, как и особенности технологического процесса, предполагают образование в рабочем объеме следовых течений.

ТЕПЛООБМЕН ОТ ЗМЕЕВИКОВ

При анализе процессов теплообмена в аппаратах с перемешивающими устройствами необходимо учитывать ситуации, в которых влияние следовых течений может оказаться определяющим. Так, например, при использовании в качестве теплообменного устройства встроенных змеевиков (рис. 1), довольно часто встречаются конструктивные решения, при которых в рабочем объеме аппарата возникает интенсивная меридиональная циркуляция. В этом случае каждый виток змеевика оказывается расположенным в следе витка предыдущего. Особенно характерна такая гидродинамическая структура потоков для крупных аппаратов, в которых змеевики устанавливаются на стойках (рис. 1а), состоящих из вертикальных пластин, имеющих по аналогии с отражательными перегородками высокое гидравлическое сопротивление и трансформирующих тангенциальное движение рабочей среды в движение с интенсивной меридиональной циркуляцией. В аппаратах небольшого объема змеевик часто крепится к крышке аппарата (рис. 1б) и не имеет достаточно высокого гидравлического сопротивления, способного полностью трансформировать тангенциальное движение рабочей среды в движение с образованием циркуляционного контура.

При этом в осевом с образованием циркуляционного контура.

Принимая во внимание соотношение для расчета коэффициентов теплоотдачи [3]

$$\alpha = \frac{0.267 c_p \rho (\epsilon_o^l v)^{0.25}}{\text{Pr}^{0.75}}, \quad (1)$$

где ϵ_o^l – локальное значение скорости диссипации энергии, в Вт/кг и $\text{Pr} = \frac{\mu C_p}{\lambda}$ – число Прандтля, следует более подробно остановиться на величине локальной скорости диссипации энергии в зоне расположения трубок змеевика.

При креплении змеевика на крышке аппарата (рис. 1б) происходит продольное обтекание трубок змеевика тангенциальным потоком, создаваемым перемешивающим устройством. В этой ситуации в качестве локального значения скорости диссипации энергии ϵ_o^l может быть использовано среднее значение этой величины, определяемое через мощность, потребляемую при перемешивании:

$$\epsilon_o^l = \epsilon_o^{cp} = \frac{N_m}{\rho V_a}. \quad (2)$$

Крепление змеевика на стойках (рис. 1а) приводит, как и в случае установки отражательных перегородок, к значительному росту мощности, затрачиваемой на перемешивание, а, следовательно,

и к росту средней скорости диссипации энергии в формуле (2). В соответствии с формулой (1) это должно приводить к росту коэффициентов теплоотдачи от трубок змеевика, что не подтверждается на практике. При креплении змеевика на стойках (рис. 1а) происходит поперечное обтекание трубок змеевика осевым потоком (тангенциальное движение трансформируется в меридиональную циркуляцию).

В этом случае трубки змеевика, оказываются расположенными в следовой области, образующейся при обтекании предыдущего по отношению к потоку витка змеевика. Следует отметить, что образованная при этом граница следа является своего рода экраном, изолирующим область следа от воздействия основного потока, что подтверждается экспериментами с окрашиванием потока при подаче красящего вещества (трассера) на поверхность рабочей среды. В аппарате с отражательными перегородками, где основным движением является меридиональная циркуляция, при подаче трассера на поверхность аппарата происходит практически мгновенное окрашивание по радиусу.

При наличии змеевика, установленного на стойках, образуется, как было отмечено выше, следовая область, граница которой препятствует радиальному перемещению трассера и окрашивание объема происходит в течение более длительного времени при движении трассера по циркуляционному контуру вне следовой области. В этой ситуации интенсивность теплообмена определяется особенностями течения внутри следа, а не вне его. При этом турбулентность внешнего по отношению к следу потока не оказывает на интенсивность теплообмена практически никакого влияния.

Величина диссипации энергии ϵ_o^n для этого варианта компоновки аппарата может быть определена, как отношение мощности, расходуемой на преодоление гидравлического сопротивления последовательно поперечно обтекаемых труб [4] к массе жидкости, заключенной в зоне следового течения.

$$\epsilon_o^n = \frac{N_{сл}}{\rho V_{сл}}, \quad (3)$$

где

$$N_{сл} = \zeta \frac{\rho w^3}{2} F_o \quad \text{и} \quad V_{сл} = F_o L. \quad (4)$$

На рис. 2 сопоставлены расчетные и опытные значения коэффициентов теплоотдачи от змеевика в аппарате с отражательными перегородками, снабженном пропеллерной (1) и открытой турбинной (2) мешалками:

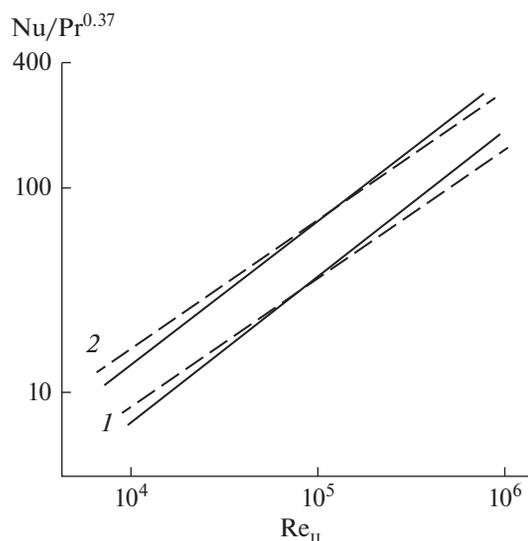


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных значений теплоотдачи в аппаратах с отражательными перегородками: сплошные линии – расчет по уравнениям (1), (4); пунктирные – расчет по эмпирическим уравнениям, полученным в работах: 1 – [5], 2 – [6].

МАССООБМЕН В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ

При перемешивании газожидкостных систем влияние характеристик течения в следовых областях становится определяющим не только в процессе формирования двухфазной системы (образование пузырей), но и при массообмене между элементами дисперсной фазы (пузырями) и сплошной средой.

В литературе предложен ряд зависимостей для определения размера пузырей в зависимости от свойств рабочих сред и условий перемешивания. В основу практически всех этих соотношений положен механизм дробления пузырьков в турбулентном потоке, предложенный Кальдербанком [7] по аналогии с моделью Колмогорова для дробления капель [8]. При рассмотрении дробления пузырьков в поле однородной и изотропной турбулентности, в работе [7] была получена зависимость, связывающая максимальный устойчивый размер пузыря с характеристиками рабочей среды и локальной скоростью диссипации энергии.

$$d_n \sim \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{0.6} (\epsilon_o^n)^{-0.4}. \quad (5)$$

Поскольку в аппаратах с мешалками, несмотря на локальную однородность и изотропность потока [9, 10], в масштабах всего рабочего объема экспериментально наблюдается существенная неоднородность распределения скорости диссипации энергии [11, 12], то в соответствии с формулой (5) должен иметь место широкий спектр размеров

пузырей, что, однако, не наблюдается на практике [7]. Для разрешения этого противоречия в настоящей работе предпринята попытка теоретического анализа процесса дробления пузырьков в рабочем объеме аппаратов с перемешивающими устройствами. Остановимся на двух случаях, отличающихся по характеру формирования газожидкостной системы: 1) в рабочей среде отсутствуют добавки, препятствующие коалесценции, 2) рабочая среда содержит ПАВ или электролиты, препятствующие коалесценции.

В основе теоретического анализа процесса дробления пузырьков при наличии коалесценции (вариант 1) были использованы следующие допущения: а) в рабочем объеме аппарата существуют две зоны (основной объем аппарата и радиальная струя, создаваемая лопастями мешалки), в каждой из которых в результате дробления и коалесценции образуется свой, характерный для этой зоны, размер пузырька; б) пузырьки газа участвуют в колебательном движении.

Рассмотрим первоначально область основного объема аппарата, для которого характерно достаточно равномерное распределение газовой фазы [13]. В рамках принятого в настоящей работе механизма, дробление пузырьков в этой зоне обусловлено воздействием на пузырь сплошной среды при условии резонанса между частотой собственных колебаний пузыря и частотой пульсационного движения рабочей среды, вызванного сходом вихревых образований с поверхности обтекаемого колеблющегося тела. Как правило, газосодержание в объеме аппаратов с перемешивающими устройствами составляет 5–20%, что соответствует среднему расстоянию между пузырьками, не превышающему диаметр пузыря. Принимая это во внимание, а также учитывая зигзагообразный характер всплывания пузыря [7] и наличие следовой области, которая образуется за каждым всплывающим пузырьком (рис. 3) [2], можно предположить, что размер пузыря в основном определяется характеристиками течения в зоне следа.

Для оценки величины скорости диссипации энергии в этой области, запишем выражение для мощности, затрачиваемой на обтекание пузырька сферической формы в следующем виде:

$$N_{\text{п}} = \zeta_{\text{п}} \frac{\rho V_{\text{вс}}^2}{2} V_{\text{вс}} \frac{\pi d_{\text{п}}^2}{4}. \quad (6)$$

Поскольку число Рейнольдса для всплывающих пузырьков рассматриваемых размеров оказывается не менее 10^3 , величина $\zeta_{\text{п}}$ может быть принята постоянной и равной 0.8 [14]. Так как практически вся мощность $N_{\text{п}}$ рассеивается в ближнем следе (область, объем которой приблизительно ра-

вен объему пузырька) [15], с учетом выражения для скорости всплывания пузырька [14]

$$V_{\text{вс}} = \sqrt{\frac{2\sigma}{d_{\text{п}}(\rho - \rho_r)} + \frac{gd_{\text{п}}}{2} \left(1 - \frac{\rho_r}{\rho}\right)}, \quad (7)$$

скорость диссипации энергии в зоне отрывного течения может быть определена следующим образом:

$$\epsilon_o^{\text{л}} \frac{N_{\text{п}}}{\rho V_{\text{сл}}} = \frac{0.6}{d_{\text{п}}} \left[\frac{2\sigma}{d_{\text{п}}(\rho - \rho_r)} + \frac{gd_{\text{п}}}{2} \left(1 - \frac{\rho_r}{\rho}\right) \right]^{3/2}. \quad (8)$$

Общей особенностью, характерной для достаточно больших газовых пузырьков является их колебательные движения. При этом амплитуда колебаний в ряде случаев оказывается больше, чем размер пузырька. Так, например, у очень больших пузырей амплитуда может быть настолько большой, что при первом же колебании пузыри прорываются, как бы сами себя прокалывая. Пузыри меньшего диаметра колеблются с меньшими амплитудами и при отсутствии дополнительных внешних воздействий сохраняют свою целостность. Оценка минимального размера пузырька, подвергающегося деформации, и результаты измерения диаметра пузырьков в основном объеме аппарата показывают, что при отсутствии в системе ПАВ и электролитов пузырьки находятся в постоянном колебательном движении. Процесс дробления пузырьков рассматривается, как результат действия разности динамических напоров, деформирующих пузырек, которая должна превышать капиллярное давление, препятствующее деформации [16]. Принимая во внимание это условие, а также сведения о максимальном значении скорости диссипации энергии вблизи края лопасти мешалки [12]

$$(\epsilon_o^{\text{л}}) \approx \frac{0.16(\pi n d_m)^3}{h_{\text{л}}}, \quad (9)$$

с учетом максимального значения пульсационной скорости фиксированного масштаба V при нормальном законе распределения пульсационных скоростей

$$(V')_{\text{max}} \approx 3V', \quad (10)$$

оказалось возможным получить соотношение для расчета диаметра пузырьков в объеме аппарата при наличии в рабочей среде ПАВ или электролитов

$$d_{\text{п}} \approx 0.706 \left(\frac{\delta}{\rho}\right)^{0.6} \left(\frac{\rho}{\rho_r}\right)^{0.2} (\epsilon_o^{\text{л}})^{-0.4}. \quad (11)$$

Определение размера пузырьков в основном объеме газожидкостного слоя по формуле (11) позволяет сделать вывод о том, что при отсутствии в системе ПАВ или электролитов в диапазоне изменения среднего значения скорости дис-



Рис. 3. Структура потока за всплывающим одиночным пузырьком.

сипации энергии от 0.4 до 3 Вт/кг для системы вода – воздух в аппаратах с мешалками различных типов диаметр пузырьков практически не меняется и может быть принят равным 4.5 мм.

Анализ характеристик газожидкостного потока, выполненный применительно к аппаратам барботажного типа, также свидетельствует об инвариантности размера пузырьков по отношению к конструктивным характеристикам оборудования и интенсивности перемешивания. Данные для системы вода–воздух свидетельствует о том, что при относительно высоких расходах газа, обеспечивающих газосодержание в объеме жидкости более 10%, средний размер пузырьков можно также принимать практически постоянным и равным 4.5 мм.

Информация о размере пузырьков, характере затухания турбулентности вблизи подвижной поверхности пузырька [16], а также величине скорости диссипации энергии в следовой области за всплывающими пузырями согласно формуле (8), позволяют выполнить количественную оценку линейного коэффициента массоотдачи [21]

$$\beta = \frac{0.54(\epsilon_o^* v)^{0.25}}{Sc^{0.5}}. \quad (12)$$

Принимая во внимание результаты исследований объемных значений газосодержания и удельной поверхности контактирующих фаз в рабочем объеме аппарата [13], можно определить объемные значения коэффициентов массоотдачи [21], которые в полной мере характеризуют интенсив-

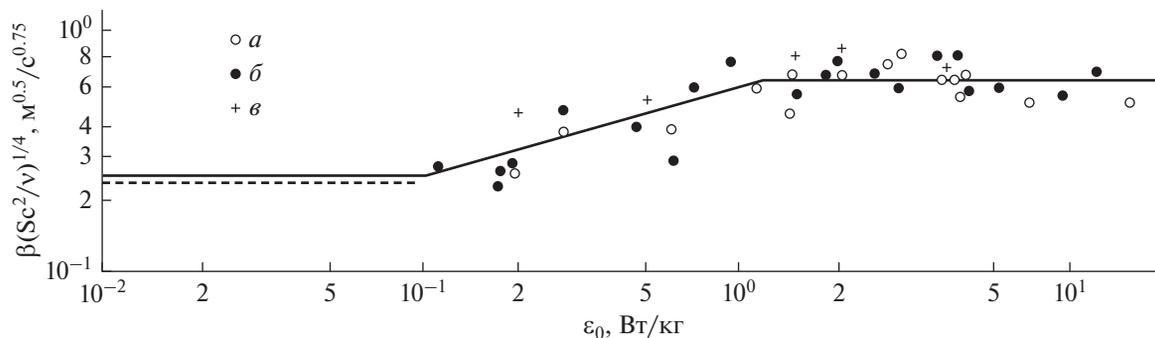


Рис. 4. Зависимость коэффициента массоотдачи от интенсивности перемешивания: сплошная линия – расчет, пунктирная – опытные данные для одиночных пузырей [17]; а – опытные данные по десорбции (кислород–вода) [18]; б – опытные данные по десорбции (углекислый газ–вода) [18]; в – опытные данные по окислению сульфата натрия [18].

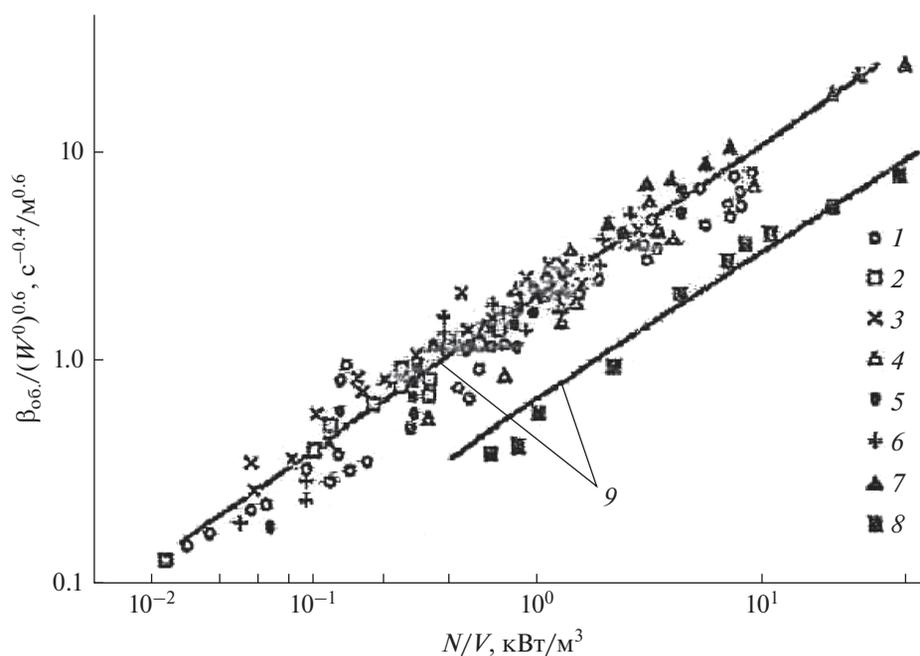


Рис. 5. Зависимость объемного коэффициента массоотдачи от удельной мощности (N – мощность, потребляемая в отсутствие подачи газа).

Таблица 1

Точки	Тип Мешалки	Объем аппарата, м ³	Условия измерений
1	Турбинная	0.02...0.25	Окисление сульфата натрия
2	»	0.2	»
3	Закрытая турбинная	0.2...0.25	»
4	Листовая	0.5	»
5	Лопастная	0.02...0.05	»
6	Импеллерная	0.02...0.05	»
7	Трехлопастная	0.01...0.005	»
8	»	0.01...0.005	Физическая абсорбция в системе воздух–сульфат натрия
Точки 1–7	Данные [19]		
Точки 8	Данные [20]		
Линии 9	Расчет [21]		

ность массообмена при перемешивании газожидкостных систем.

$$\beta_{об} = \beta F_{уд}. \quad (13)$$

Следует отметить, что линейный коэффициент массоотдачи в используемом на практике диапазоне изменения скорости диссипации энергии остается неизменным (рис. 4), а изменение объемного коэффициента массоотдачи (рис. 5) обусловлено исключительно изменением удельной площади поверхности контакта фаз

$$F_{уд} = \frac{6\phi}{d_n}. \quad (14)$$

В водно-воздушных системах с коалесценцией величина $F_{уд}$ зависит только от объемного газосодержания, поскольку диаметр пузырька в этом случае, как было показано выше, не изменяется, оставаясь равным 4.5 мм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многочисленные исследования процессов перемешивания в аппаратах различных конструкций [22] показывают, что только изучение реальной гидродинамической обстановки в рабочем объеме и механизма взаимодействия рабочих сред между собой и с отдельными конструктивными элементами, позволяет определить наиболее надежные схемы компоновки аппарата и рекомендовать оптимальные конструкторские решения, обеспечивающие получение требуемого технологического результата.

В представленной работе рассмотрена структура потоков и параметры процессов тепло- и массообмена в зоне следовых турбулентных течений, образующихся в рабочем объеме аппарата при перемешивании как гомогенных, так и гетерогенных систем.

Представлено описание гидродинамики, а также процессов тепло- и массообмена в следовых областях, образованных как за счет конструктивных особенностей аппарата, так и в результате движения элементов дисперсной фазы (пузырьков) при перемешивании газожидкостных систем.

Полученные расчетные зависимости апробированы при проектировании аппаратов с перемешивающими устройствами вместимостью от 1 до 1000 м³ и могут быть рекомендованы для использования при решении широкого круга задач по аналогичной тематике.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_p	удельная теплоемкость, Дж/кг · К
D	коэффициент молекулярной диффузии, м ² /с

D_a	диаметр аппарата, м
d_n	диаметр пузырька, м
d_m	диаметр мешалки, м
F_o	площадь поперечного сечения межтрубного пространства, м ²
$F_{уд}$	удельная поверхность контакта фаз, м ⁻¹
g	ускорение свободного падения, м/с ²
n	частота вращения мешалки, с ⁻¹
h_d	высота лопасти мешалки, м
L	длина следовой области, м
N_M	мощность, потребляемая при перемешивании, Вт
$N_{сл}$	мощность, расходуемая в следе, Вт
N_n	мощность затрачиваемая при обтекании пузырька, Вт
V_a	рабочий объем аппарата, м ³
$V_{сл}$	объем жидкости в следе, м ³
$V_{вс}$	скорость всплывания пузырька, м/с
w	скорость среды, м/с
α	коэффициент теплоотдачи, Вт/м ² · К
β	линейный коэффициент массоотдачи, м/с
$\beta_{об}$	объемный коэффициент массоотдачи, 1/с
ϵ_0	скорость диссипации энергии, Вт/кг
$\epsilon_{0,л}$	локальная скорость диссипации энергии, Вт/кг
ζ	коэффициент гидравлического сопротивления последовательности поперечно обтекаемых труб
ζ_n	коэффициент гидравлического сопротивления пузырька
λ	теплопроводность, Вт/м · К
μ	динамическая вязкость, Па · с
ν	кинематическая вязкость, м ² /с
ρ	плотность, кг/м ³
ρ_r	плотность газа, кг/м ³
σ	поверхностное натяжение, Н/м
ϕ	объемное газосодержание
$Nu = \alpha D / \lambda$	число Нуссельта
$Pr = \mu C_p / \lambda$	число Прандтля
$Sc = \nu / D$	число Шмидта

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамович Г.Н.* Теория турбулентных струй. М.: ЭКОЛИТ, 2011. 720 с.
2. Альбом течения жидкостей и газа сост. и авт. Текста М. Ван-Дайка; Пер. с англ. Л.В. Соколовский

- под ред. Г.И. Баренблата и В.П. Шидловского. М.: Мир, 1986. 180 с., ил. фото.
3. *Барабаш В.М., Бегачев В.И., Брагинский Л.Н.* О расчете теплообмена в аппаратах с механическим перемешиванием // Теор. основы хим. технол. 1982. Т. 16. № 6. С. 784–789.
 4. *Идельчик И.В.* Справочник по гидравлическим сопротивлениям. Энергоиздат, 1964. 365 с.
 5. *Oldshue J.Y., Fluid Mixing.* Heat transfer and Scale-up // Chem. Proc. Engng. 1966. V. 47. № 4. P. 1836.
 6. *Oldshue J.Y., Gretton A.T.* Helical coil heat transfer in mixing vessels. Chem. Eng. Prog. 1954. V. 50. № 12. P. 615–619.
 7. *Calderbank P.H., Moo-Young M.B.* The continues phase heat and masstransfer properties of dispersions // Trans. Inst. Chem. Engrs. 1958. V. 36. № 5. P. 443–448.
 8. *Колмогоров А.Н.* О дроблении капель в турбулентном потоке ДАН СССР. 1949. Т. 66. № 5. С. 825–828.
 9. *Patterson G.K., Wu H.* Distribution of turbulence energy dissipation rates in mixers // 5-the European conference on Mixing, Wurzburg, West Germany, June 10–12, 1985. BHRA. P. 355–364.
 10. *Laufhatter H.D.* Dissipation of power in stirred vessels // 5-the European conference on Mixing. Wurzburg, West Germany, June 10–12, 1985. BHRA. P. 331–339.
 11. *Liepe F., Mockel H.O., Winker H.* Untersuchungen aber Homogenisieren and aber Turbulen in Rahrmashinen // Chem. Techn. 1971. B. 23. № 4. S. 231–237.
 12. *Mockel H.O.* Die Verteilund der orlichn Energy dissipation in einem Ruhrwer // Chem. Techn. 1980. B. 32. № 3. S. 127–129.
 13. *Брагинский Л.Н., Горбачева Г.В., Барабаш В.М.* О расчете газосодержания в аппаратах с мешалками // Теор. основы хим. технол. 1987. Т. 21. № 5. С. 654–660.
 14. *Кутателадзе С.С., Стырикович М.А.* Гидродинамика газожидкостных систем. М.: Энергия, 1976. 296 с.
 15. *Чжен П.* Отрывные течения. Пер. в англ., М.: Мир, 1982. 279 с.
 16. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физмат-гиз, 1959. 799 с.
 17. *Соу С.* Гидродинамика многофозных систем. М.: МИР, 1971. 536 с.
 18. *Ефимов Б.Л.* Исследование гидродинамики и массоотдачи в жидкой фазе при механическом перемешивании газожидкостных систем. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИХМ, 1973.
 19. *Павлушенко И.С., Брагинский Л.Н., Брылов В.Н.* // Журн. прикладной химии. 1961. Т. 34. № 5. С. 805–809.
 20. *Литманс Б.А., Кукуреченко И.С., Бойко И.Д. и др.* // Теор. основы хим. технол. 1972. Т. 6. № 5. С. 821–826.
 21. *Барабаш В.М., Белевицкая М.А.* Массообмен от пузырьрей и капель в аппаратах с мешалками // Теор. основы хим. технол. 1995. Т. 29. № 4. С. 362–372.
 22. *Барабаш В.М., Абиев Р.Ш., Кулов Н.Н.* Обзор работ по теории и практике перемешивания // Теор. основы хим. технол. 2018. Т. 52. № 4. С. 367–383.

УДК 66.021.3+621.69;54.052;546.06

О ВЛИЯНИИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА МИКРОСМЕШЕНИЕ В МИКРОРЕАКТОРАХ СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

© 2022 г. Р. Ш. Абиев^{a, b, *}, А. А. Сироткин^a

^aСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт Петербург, Россия

^bИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт Петербург, Россия

*e-mail: abiev.rufat@gmail.com

Поступила в редакцию 14.09.2021 г.

После доработки 19.09.2021 г.

Принята к публикации 23.09.2021 г.

Выполнено экспериментальное исследование микросмешения (при помощи йодид-иодатной методики) в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями (МРСС) с дифференцированным отбором проб, а также в лабораторном реакторе с магнитной мешалкой. В последнем случае качество микросмешения оказалось крайне низким (индекс сегрегации $X_s = 0.52 \pm 0.03$). В МРСС проведены исследования микросмешения при различных диаметрах струй ($d_j = 0.55, 1.0$ и 2.0 мм) и расстояниях от среза сопла до точки столкновения ($L = 5, 20, 40$ мм), для различных расходов жидкости. Диаметр струй и расстояние от среза сопла до точки столкновения оказывают существенное влияние на качество микросмешения. При относительно низких числах Вебера ($We < 2000$) и при $L/d_j \approx 73$ возникает так называемая “варикозная” неустойчивость струй, в результате чего происходит их распад на капли до момента столкновения. При $We > 2000$ за счет увеличения кинетической энергии струя стабилизируется, и при $We = 6000$ значение X_s для $L = 40$ мм становится таким же, как и для $L = 5$ мм. Для водных растворов оптимальным является диаметр 1 мм, поскольку он позволяет обеспечить относительно высокую производительность при высоком качестве микросмешения, при этом разлет капель и филаментов на периферию минимален (или почти отсутствует).

Ключевые слова: микрореактор, микросмешение, сталкивающиеся струи, йодид-иодатная методика, индекс сегрегации, синтез наночастиц

DOI: 10.31857/S0040357122010018

ВВЕДЕНИЕ

Микрореакторы в целом, и микрореакторы со сталкивающимися струями, в частности, стали предметом пристального внимания в последние десятилетия, поскольку они способны обеспечить интенсификацию различных гидродинамических, тепло- и массообменных процессов [1, 2]. Микрореакторы активно исследуются, в частности, как устройства для синтеза микронных, субмикронных и наноразмерных частиц в однофазных [3–5] и в двухфазных потоках [6, 7].

Известны микрореакторы с затопленными и со свободными сталкивающимися струями [8]. Нами разработан микрореактор со сталкивающимися струями, в котором возможно смешение двух и более растворов: при столкновении двух струй под углом формируется жидкостная пелена, имеющая форму, схожую с эллипсом в первом приближении. Еще две или более струй могут быть направлены непосредственно в сформированную пелену [9],

например, для ввода допирующих элементов или иных целей.

В одной из недавних работ предложено смешение трех потоков, сталкивающихся под углом 120° в горизонтальной плоскости [10]. Здесь, по существу, реализован принцип, похожий на предложенный нами; отличие в том, что импульс третьей струи компенсирует проекции импульсов двух других струй.

Для микрореакторов, предназначенных для синтеза наноразмерных частиц, принципиальным является обеспечение высокого качества микросмешения [11–17]. В последние 3–4 г. в результате возросшего интереса к МРСС опубликовано несколько работ, в которых представлен синтез наноразмерных частиц сложных оксидов и других неорганических веществ [18–25].

В работе [26] исследованы четыре варианта синтеза нанокристаллического BiFeO_3 методом осаждения нитратов железа и висмута раствором

NaOH, с последующей термообработкой аморфных продуктов: 1) в микрореакторе с двумя затопленными струями (МРЗС), подаваемыми под слой раствора NaOH; 2) в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями (МРСС); 3) в микрореакторе со струей раствора нитратов, подаваемой на поверхность раствора NaOH под углом 30° к горизонту (МРПС); 4) с использованием ультразвукового диспергатора И100-6/1 (частота колебаний 23 кГц) при обратном соосаждении (УЗВ).

У образцов МРПС и УЗВ по данным рентгеновской дифрактометрии выявлена заметная доля аморфной фазы и следовые количества примесей кристаллических фаз ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$). Сделан вывод о том, что для быстрой дегидратации смеси гидроксидов и их последующей трансформации в кристаллический ортоферрит висмута целесообразно использовать методы свободно сталкивающихся струй или затопленных струй, которые обеспечивают высокое качество микросмешения, необходимое для получения наноразмерных частиц.

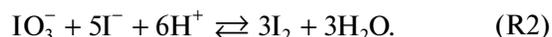
В работах [27–29] исследован синтез в МРСС феррита гадолиния GdFeO_3 , который представляет интерес как основа материалов для газовых сенсоров, устройств хранения данных, а также в качестве контрастного агента для магнитно-резонансной томографии. Полученные наночастицы ортоферрита гадолиния имеют изометрическую морфологию и средний размер кристаллитов 27 ± 3 нм с узким распределением по размерам. В работе [29] проанализировано влияние нескольких факторов на размер образующихся наночастиц ортоферрита гадолиния: температура растворов, концентрация нитратов в растворе, расход жидкостей, угол между струями. Оптимальными (для синтеза частиц с минимальным размером) оказались параметры: температура 0°C, концентрации 0.001 М–0.01 М, расход 200 мл/мин, угол между струями $2\theta = 90^\circ$. Определены мессбауэровские спектры полученных образцов, ширина запрещенной зоны [29].

В публикации [28] проведено сравнение методов прямого и обратного осаждения с методом МРСС, с использованием масштабного исследования полученных продуктов. Показано, что порошки GdFeO_3 , полученные в микрореакторе со сталкивающимися струями, обладают наименьшими показателями коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, а также наименьшей склонностью к образованию агрегатов (6 частиц на агрегат, тогда как для обратного и прямого осаждения это значение составляет 31 и 160 соответственно). Характерный размер агрегатов для метода МРСС составил 78.5 нм, что примерно в 2 и в 2.5 раза меньше, чем для частиц, полученных обратным и прямым осаждением. Удельная поверхность частиц (по БЭТ) и общий объем пор, по-

лученных методом МРСС, оказались примерно в 2 и в 2.5 раза больше, чем для частиц, полученных обратным и прямым осаждением.

В экспериментальной части приведено описание установки, использованной в данном исследовании.

Иодид-йодатная методика определения качества микросмешения. Выбор оптимальных концентраций. Йодид-йодатная методика, предложенная в 1990-х [30], подробнее описана в работах [31–35] и основана на параллельных конкурирующих реакциях Виллермо–Душмана – реакции нейтрализации (R1) и окислительно-восстановительной (R2):



Метод основан на измерении чувствительного к перемешиванию выхода йода, который зависит от конкуренции между нейтрализацией кислоты, и ее ролью в освобождении йода в реакции Душмана.

Реакция (R2) быстрая, имеет тот же порядок времени, что и микросмешение, но гораздо медленней реакции (R1).

Йодид-йодатная методика заключается в следующем [32, 34]:

Предварительно готовится смесь растворов йодида I^- и йодата IO_3^- в буферном растворе $\text{H}_2\text{BO}_3^-/\text{H}_3\text{BO}_3$, а также раствор серной кислоты, который является поставщиком протонов H^+ в реакции (R1) и (R2). Концентрация кислоты должна быть фиксированной, чтобы обеспечить стехиометрический недостаток протонов по отношению к ионам бората.

В случае идеального перемешивания, кислота расходуется только первой реакцией (R1), которая протекает существенно быстрее окислительно-восстановительной реакцией (R2). Вторая реакция при этом не может протекать в силу стехиометрического недостатка серной кислоты.

В случае плохого перемешивания время распределения серной кислоты может оказаться больше характерного времени окислительно-восстановительной реакции. В результате возникает локальное пересыщение некоторых объемов реактора серной кислотой, которая, после участия в реакции (R1) с ионами бората, способна реагировать с ионами йодида и йодата, с образованием йода I_2 .

Таким образом, образование йода является мерой сегрегации жидкости. В этой системе йод может далее реагировать с йодидом, формируя ионы трийодида I_3^- :



Таблица 1. Рекомендованные комбинации концентраций реагентов для экспериментального определения качества микросмешения в микрореакторах [34]

Концентрация, моль/л	Номер комбинации концентраций реагентов					
	1	1b	1c	2	2b	2c
[H ⁻]	0.03	0.06	0.04	0.015	0.03	0.02
[KI]	0.032	0.032	0.032	0.016	0.016	0.016
[KIO ₃]	0.006	0.006	0.006	0.003	0.003	0.003
[NaOH]	0.09	0.09	0.09	0.045	0.045	0.045
[H ₃ BO ₃]	0.09	0.09	0.09	0.045	0.045	0.045

Данные о скоростях реакций и другие подробности экспериментальной процедуры приведены в [32, 34, 35].

Концентрация трийодида может быть легко измерена при помощи UV/vis-спектрофотометрии на длине волны 353 нм и определена по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$[I_3^-] = \frac{OD}{\epsilon_{353} L_{opt}}, \quad (1)$$

где OD – оптическая плотность, отн. ед.; ϵ_{353} – коэффициент затухания волн в трийодиде на длине волны 353 нм ($\epsilon_{353} = 26047$ л/(моль см)); L_{opt} – длина оптического пути измерительной ячейки, м.

Одним из ограничений, связанных со спектрофотометрическими измерениями, является применимость (линейность) закона Бугера–Ламберта–Бера, который связывает измеренную оптическую плотность с концентрацией трийодида (см. уравнение (1)). Измеряемая оптическая плотность должна находиться в допустимом интервале значений (для спектрофотометра СФ-2000 $OD = 0.3–3.15$) для заданного диапазона режимов работы лабораторной установки.

Наиболее подходящий набор концентраций для использования зависит не только от ранее оцененного времени смешивания, но и от максимальной величины оптической плотности, полученной при минимальных режимах работы установки. В табл. 1 представлены шесть различных возможных наборов концентраций, которые должны использоваться для наиболее распространенных микросмесителей, работающих при эквимольном расходе реагентов (растворов кислоты и бората, йодата калия, йодида калия), и не должны использоваться для других значений отношения потоков. Экспериментальным способом было определено, что для исследованного микрореактора со свободно сталкивающимися струями подходит набор концентраций № 2 из табл. 1.

В качестве показателя качества микроперемешивания используется индекс сегрегации X_S [34], значения которого могут варьироваться от $X_S = 0$ (идеальное микросмешение) до $X_S = 1$ (полная сегрегация).

В общем случае индекс сегрегации рассчитывают по формуле

$$X_S = \frac{Y}{Y_{ST}}, \quad (2)$$

где Y – селективность по определяемому веществу (в данном случае – йоду), индекс “ST” соответствует полной сегрегации.

Для йодид-йодатной методики значения селективности определяют по следующим формулам:

$$Y = \frac{2(n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H_3O^+}} = \frac{2V_r([I_2] + [I_3^-])}{V_{inj}[H_3O^+]}, \quad (3)$$

$$Y_{ST} = \frac{6[IO_3^-]}{6[IO_3^-]_0 + [H_2BO_3^-]_0}, \quad (4)$$

где V_r – объем реактора, м³; V_{inj} – объем инжектируемого раствора кислоты, м³.

Поскольку в данном случае процесс непрерывный, за время контакта Δt в зону смешения струй поступает раствор А (раствор серной кислоты) с расходом Q_1 и раствор В (боратный буферный раствор) с расходом Q_2 . Поскольку во всех исследованиях $Q_1 = Q_2 = Q$, и при этом расход инжектируемой кислоты равен Q_1 , в формуле (3) отношение $2V_r/V_{inj} = 2(Q_1 + Q_2)/Q_1 = 4$.

В числителе формулы (3) – количество молей, соответствующее числу молей кислоты, потребленной в реакции (R2) (с учетом той части I_2 , которая преобразовалась в I_3^- в реакции (R3)), в знаменателе – общее число молей кислоты, инжектированной в аппарат.

В числителе формулы (4) – количество молей, соответствующее числу молей кислоты, потребленной в реакции (R2), в знаменателе – общее число молей кислоты, потребленных в реакциях (R2) и (R1).

По существу, индекс сегрегации X_S отражает конверсию кислоты, инжектированной в реактор, с учетом ее участия в реакциях (R2) и (R3), выраженную через концентрацию йода и трийодида I_3^- .

Иногда дополнительно используют показатель качества микросмешения – относительный объем идеального смешения [36]:

$$\alpha = \frac{V_{PM}}{V_{ST}} = \frac{1 - X_S}{X_S}, \quad (5)$$

где V_{PM} – объем зоны идеального смешения, м³; V_{ST} – объем зоны полной сегрегации, м³ ($V_{PM} + V_{ST} = V_r$).

Очевидно, что по мере приближения к идеальному микросмешению $\alpha \rightarrow \infty$, для полной сегрегации $\alpha = 0$.

Данная статья имеет следующую структуру: в теоретической части описана модель гидродинамики жидкостной пелены, образующейся в МРСС при столкновении вертикальных струй, позволяющая оценить основные параметры ее геометрии; далее описана экспериментальная установка и условия проведения экспериментов (включая фотографии и характеристики жидкостной пелены и йодид-иодатную методику). В частности, выполнены исследования по дифференциальному отбору проб в центральной зоне и на периферии аппарата. Далее приведены результаты экспериментов по микросмешению и их анализ на основе макрофотографий струй и пелены, сделанных с короткой выдержкой. Для всего исследованного диапазона расходов струй (от 100 до 400 мл/мин для всех диаметров струй, до 3200 мл/мин для $d_j = 2.0$ мм) построены зависимости индекса сегрегации от струйного числа Вебера, полученные данные сопоставлены с результатами для реактора с магнитной мешалкой.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В работах Ашгрица [37, 38] представлен обзор современных методов расчета геометрии пелены. В недавних работах [2, 25] даны количественные оценки объема зоны столкновения, объема жидкостной пелены, а также удельной скорости диссипации.

Здесь важно напомнить о теоретических работах Дж. Тейлора [39, 40], а также о базирующихся на них количественных характеристиках горизонтальной (осесимметричной) жидкостной пелены, образующейся при столкновении двух струй. Ниже представлено развитие модели Тейлора, позволяющее связать размер и толщину пелены с числом Вебера.

В соответствии с моделью расширения плоской горизонтальной жидкостной пелены толщиной 2δ , описанной в [39, 40], по всему ее контуру образуется жидкостной валик. При движении валика с радиальной компонентой скорости w_r баланс массы в пелене (рис. 1) представлен в форме

$$\frac{dm}{dt} = 2\delta L_s \rho w_r, \quad (6)$$

где L_s – длина контура пелены, м (для пелены круглой формы радиусом R периметр $L_s = 2\pi R$); ρ – плотность жидкости, кг/м³.

Для того же валика закон сохранения количества движения, с учетом действия поверхностного натяжения с двух сторон пелены:

$$\frac{d(mw_r)}{dt} = m \frac{dw_r}{dt} + w_r \frac{dm}{dt} = 2L_s \sigma. \quad (7)$$

После подстановки (6) в (7) получим

$$m \frac{dw_r}{dt} = 2L_s \sigma - 2\delta L_s \rho w_r^2. \quad (8)$$

Остановка расширения пелены, т.е. остановка жидкостного валика (и его последующее разрушение из-за роста “варикозной” неустойчивости) произойдет при $dw_r/dt = 0$, откуда легко получить радиальную скорость в пелене в момент остановки и распада валика, т.е. при достижении им максимального радиуса пелены R (и минимальной толщины пелены):

$$w_{r,desint} = w_r(r = R) = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \delta_{min}}}. \quad (9)$$

Баланс массы в струях и пелене:

$$2U_j A_j = 2\pi r (2\delta) w_r. \quad (10)$$

Учитывая, что давление в любой точке жидкостной пелены (исключая зону столкновения струй) равно атмосферному, из теоремы Бернулли следует, что радиальная скорость в пелене будет равна скорости в струе, т.е.

$$w_r = U_j, \quad (11)$$

что с достаточной степенью точности подтверждено экспериментально в работах [41, 42].

Исходя из закона сохранения массы, легко получить связь между толщиной пелены для произвольного радиуса r и площадью струй A_j :

$$\delta = \frac{A_j}{2\pi r}. \quad (12)$$

Из уравнения (9) с учетом равенства скоростей (11) найдем минимальную толщину пелены по контуру пелены, при которой происходит распад валика:

$$\delta_{min} = \frac{\sigma}{\rho U_j^2}. \quad (13)$$

Из уравнения (12) легко получить максимальный радиус пелены R

$$R = \frac{A_j}{2\pi \delta_{min}}. \quad (14)$$

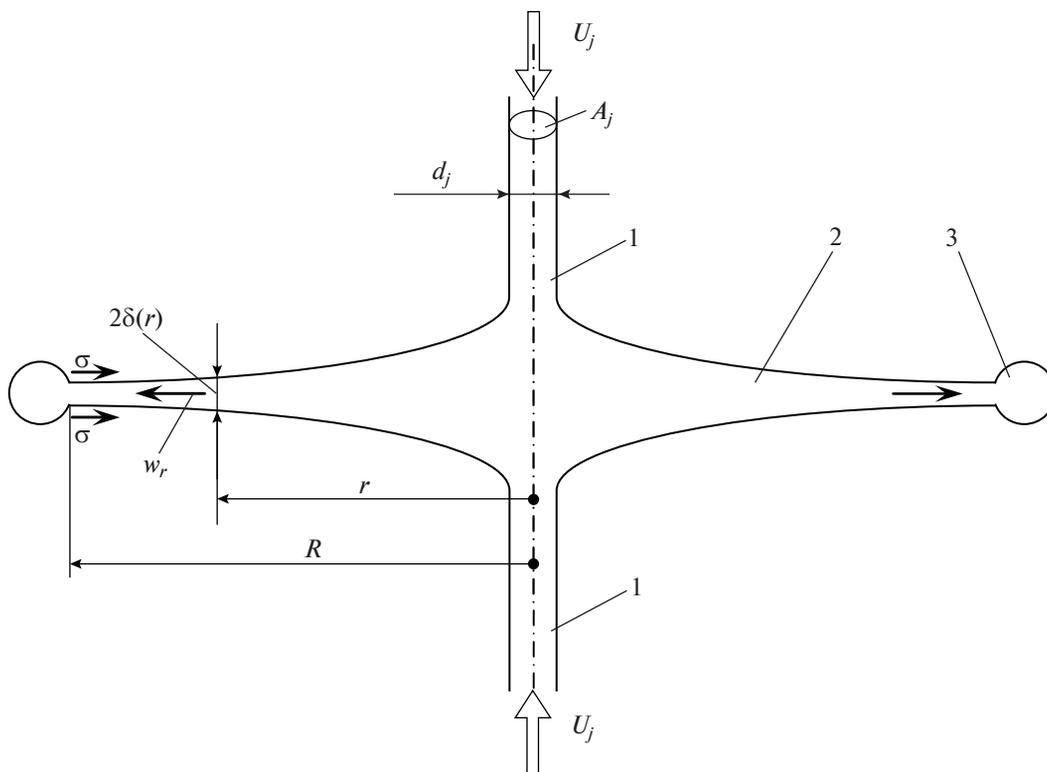


Рис. 1. Схема к расчету предельного размера R и толщины жидкостной пелены. 1 – сталкивающиеся струи; 2 – жидкостная пелена; 3 – жидкостной валик на контуре пелены.

Для цилиндрической струи диаметром d_j площадь струи $A_j = \pi d_j^2/4$, тогда

$$R = \frac{d_j^2}{8\delta_{\min}}. \tag{15}$$

Подставляя в (15) выражение (13), получим

$$R = \frac{d_j^2 \rho U_j^2}{8\sigma} = d_j \frac{We_j}{8}, \tag{16a}$$

или

$$\frac{R}{R_j} = \frac{We_j}{4}. \tag{16b}$$

Соотношение (16б) демонстрирует связь отношения радиуса пелены R и струи R_j со струйным числом Вебера

$$We_j = \frac{d_j \rho U_j^2}{\sigma}. \tag{17}$$

Отсюда следует (довольно очевидный) вывод о том, что струйное число Вебера является одним из определяющих критериев, характеризующих гидродинамику жидкостной пелены.

Интересно отметить связь струйного числа Вебера с диаметром струи d_j при заданном расходе $Q_j = U_j A_j$ жидкости в струе:

$$We_j = \frac{d_j \rho U_j^2}{\sigma} = \frac{\rho 16 Q_j^2}{\sigma \pi d_j^3}. \tag{18}$$

Этим объясняется эффект снижения числа Вебера при фиксированном интервале расходов через сопла, обеспечиваемых имеющимся в распоряжении исследователей насосом, при увеличении диаметра сопла (см. графики ниже).

Еще одним ключевым гидродинамическим параметром является “струйное” число Рейнольдса

$$Re_j = \frac{\rho U_j d_j}{\mu}. \tag{19}$$

Поскольку при турбулентном режиме (а режим в большинстве рассмотренных случаев был турбулентным) роль вязкости снижается, основным определяющим критерием становится число Вебера.

Некоторые геометрические и гидродинамические параметры исследованных сопел микрореактора со сталкивающимися струями представлены в табл. 2.

В последующем изложении для краткости запиши индекс “ j ” у струйного числа Вебера опущен.

Таблица 2. Геометрические и гидродинамические характеристики исследованных сопел микрореактора со сталкивающимися струями

d_j , мм	Q_j , мл/мин	U_j , м/с	We_j	Re_j
0.55	100–400	7.015–28.06	375–6000	3835–15340
1.0	100–400	2.12– 8.49	62.3–998	2109–8438
2.0	2800–3200	14.85–16.98	6114–7986	29530–33750

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование микросмешения в емкости с магнитной мешалкой. Для проведения сравнительного анализа эффективности традиционных способов перемешивания были проведены опыты на магнитной мешалке ULAB, модель US-1500S с регулировкой частоты вращения. Исследование проводилось в конической колбе объемом 250 мл из стекла пирекс (размеры колбы: внутренний диаметр нижней части 82 мм, верхней части 47 мм, высота 147 мм), с магнитным якорем длиной 25 мм и диаметром 7 мм. Для определения качества микросмешения использована йодид-иодатная методика с концентрациями, описанными в [33].

Лабораторный стакан заполняли раствором боратного буфера с солями йодида калия KI и йодата калия KIO₃. Над емкостью помещали сопло, выполненное из стекла марки пирекс длиной $L_n = 50$ мм и внутренним диаметром $d_n = 1$ мм, раствор серной кислоты подавался в центральную часть стакана с помощью перистальтического насоса Heidolph-5201, как показано на рис. 2. Пода-

ча раствора серной кислоты осуществлялась с постоянным расходом 100 мл/мин.

После окончания подачи раствора серной кислоты, отбирали пробу и анализировали на спектрофотометре СФ-2000. Процедура измерений на каждом режиме и анализ проб повторялись трижды.

Исследование микросмешения в микрореакторе со сталкивающимися струями. На кафедре оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры СПбГТИ(ТУ) для изучения процессов микросмешения и синтеза наноразмерных частиц в микрореакторе со сталкивающимися струями (МРСС) разработана лабораторная установка [30], в составе которой использовались МРСС нескольких модификаций: 1) для проведения синтеза оксидных материалов [18–29] и параметров микросмешения – с цельным стеклянным корпусом; 2) для исследования геометрии и условий формирования и распада жидкостной пелены – “бескорпусной” МРСС (рис. 3), в котором сопла закреплялись с заданным углом 2θ на металлической рамке (рис. 4), или на рамке, оснащенной механи-

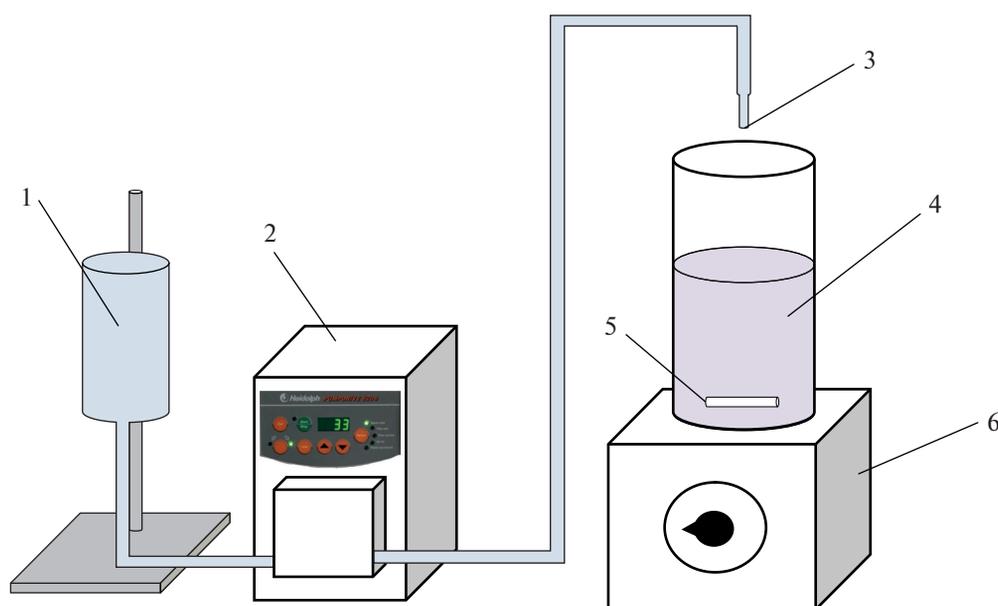


Рис. 2. Схема лабораторной установки для исследования микросмешивания в емкости с магнитной мешалкой: 1 – емкость с раствором серной кислоты; 2 – перистальтический насос Heidolph-5201; 3 – сопло для подачи раствора кислоты; 4 – стакан с раствором боратного буфера и солей йода; 5 – магнитный якорь, 6 – магнитная мешалка.

ческим угломером, для быстрого определения угла между соплами (рис. 5). Эксперименты по определению параметров микросмешения с использованием йодид-иодатной методики проводились с применением дифференциального отбора продуктов реакции: непосредственно под зоной столкновения струй и на периферии (рис. 3).

Подача растворов осуществляется двумя шестеренчатыми насосами фирмы TOPSFLO Micro Pump Technology (модель MG213XKDC24WI, КНР) с номинальной производительностью до 3500 мл/мин и рабочим давлением до 7 бар. Материал внутренней части корпуса – хромоникелевая сталь марки AISI 316L, шестерен – PEEK, уплотнений – PTFE.

Для определения объемных расходов растворов использовались турбинные расходомеры VISION® 1005 2F66 с диаметром проходного сечения 5 мм, пределами измерений расхода 100–2500 мл/мин, с погрешностью измерений $\pm 3\%$, оборудованных электронными цифровыми показывающими блоками ILR750T 56704 с унифицированным токовым выходом.

Принцип действия МРСС (рис. 3) заключается в следующем: смешиваемые растворы подаются в виде тонких струй 5, вытекающих из сопел 2. Сопла расположены в вертикальной плоскости с углом между ними 2θ . Скорость струй должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить хорошее качество микросмешения, определяемое удельной скоростью диссипации энергии. При столкновении струй образуется зона 5 активного перемешивания растворов, которая при расширении формирует жидкостную плену 7. Часть жидкости из пленки стекает вниз, в стакан 8 (центральная зона отбора проб), остальная жидкость разлетается в виде филаментов и капель на периферии пленки и собирается в кольцевой камере 9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микросмешение в реакторе с магнитной мешалкой. Результаты исследования микросмешения в 250 мл колбе представлены на рис. 6. Как видно из графика, индекс сегрегации практически не зависит от частоты вращения якоря, и равен 0.52 ± 0.03 . Напомним, что при $X_s = 1$ в аппарате имеет место полная сегрегация, т.е. проведенные эксперименты выявили крайне низкое качество микросмешения в данном устройстве.

Таким образом, привычная для использования в лабораторных условиях магнитная мешалка, имеющая удовлетворительные показатели по макросмешению, совершенно непригодна для микросмешения. Этот результат может показаться неожиданным для многих исследователей, но он позволяет ответить на многие вопросы, связанные с широким распределением размеров наночастиц, синтезируемых прямым или обратным соосажде-

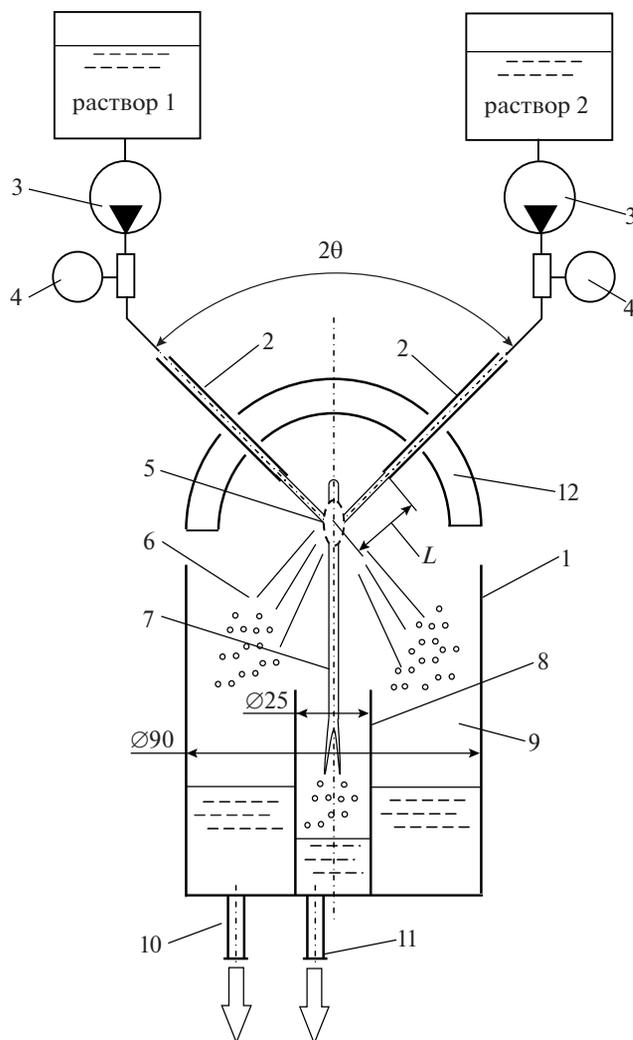


Рис. 3. Лабораторная установка для исследования микросмешивания с дифференциальным отбором продуктов реакции: непосредственно под зоной столкновения струй и на периферии: 1 – емкости для приема продуктов; 2 – сопла; 3 – шестеренчатые насосы TOPSFLO; 4 – расходомеры VISION® 1005 2F66 с блоком ILR750T 56704; 5 – зона столкновения струй; 6 – зона разлета филаментов и капель к стенкам реактора; 7 – жидкостная пленка; 8 – стакан для сбора жидкости из центральной зоны (зоны столкновения струй); 9 – кольцевая камера для сбора жидкости из зоны разлета филаментов и капель; 10, 11 – патрубки для отвода продуктов реакции; 12 – рама для фиксации сопел.

нием, а также наличием больших концентраций побочных продуктов. Подробный анализ влияния условий гидродинамических условий синтеза неорганических наноразмерных материалов будет изложен в нашей следующей работе (направлена в журнал).

Дополнительно в той же конической колбе нами был проведен следующий эксперимент: в 0.05 М раствор щелочи (NaOH), подкрашенной фенол-

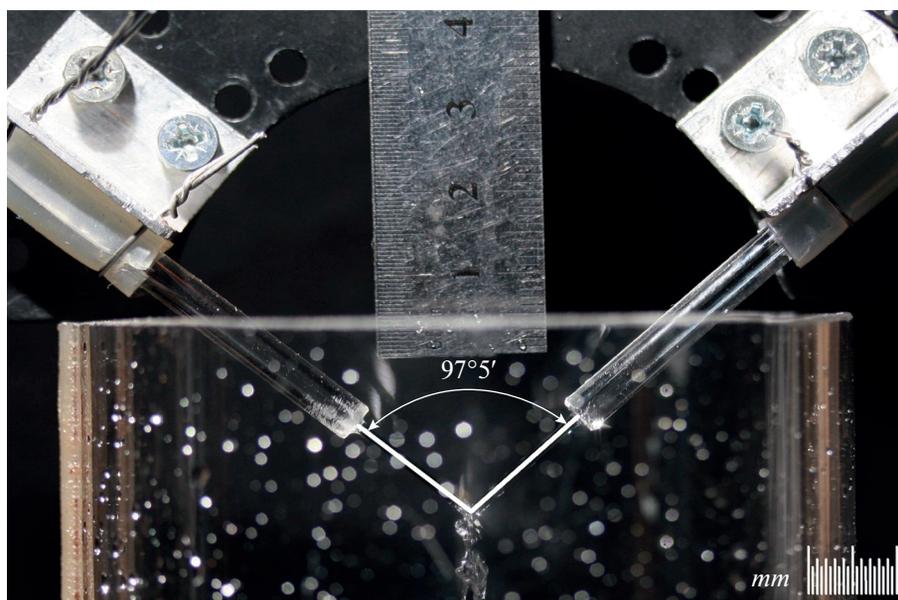


Рис. 4. Фото зоны столкновения струй в микрореакторе со сталкивающимися струями, оснащенного металлической рамкой с дискретными значениями угла 2θ (на фото $2\theta = 97.5^\circ$).

фталеином, при помощи шприца вводили концентрированный раствор HCl , при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Произво-

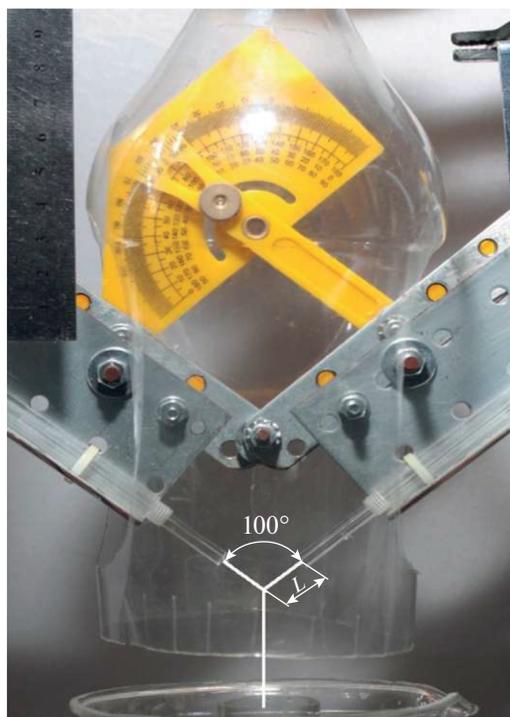


Рис. 5. Фото верхней части лабораторной установки для исследования геометрии и условий формирования и распада жидкостной пелены с “бескорпусным” МРСС; $2\theta = 100^\circ$, $d_j = 1.0$ мм. Расстояние от выхода из сопла до точки столкновения $L = 17$ мм.

дилась видеозапись процесса, из которой хорошо видно, что изменение окраски раствора (с малиновой на бесцветную) происходило не мгновенно во всем объеме аппарата, а в течение 3–5 с, в крупных вихрях, масштаб которых сопоставим с линейными размерами аппарата. Очевидно, для процессов синтеза соосаждением, длительность которых оценивается миллисекундами, столь высокая неравномерность распределения реагентов в растворе неприемлема.

Характер течения жидкостной пелены при различных расстояниях до точки столкновения струй. В табл. 3 и 4 представлены фотографии жидкостной пелены, образованной при столкновении водяных струй при 24°C , при диаметре сопла $d_j =$

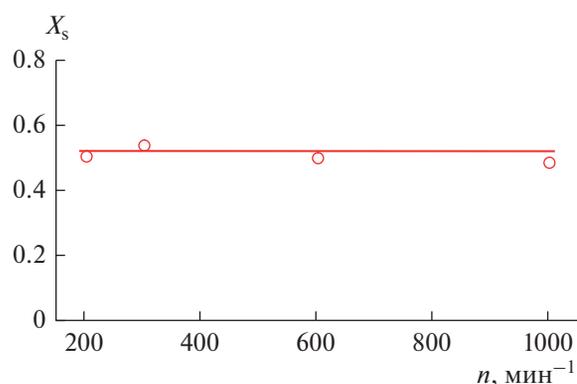
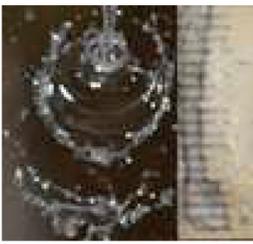
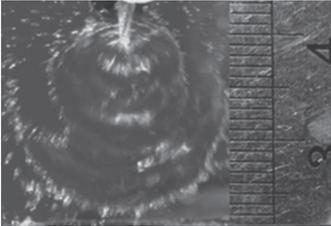
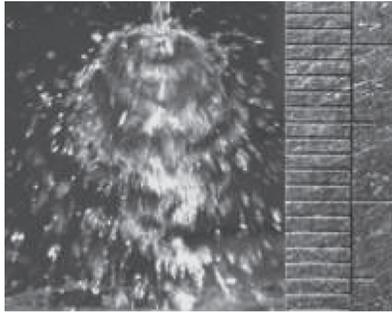


Рис. 6. Зависимость индекса сегрегации X_s от частоты вращения якоря магнитной мешалки n (об/мин). Реактор – коническая колба объемом 250 мл.

Таблица 3. Фотографии жидкостной пелены при диаметре сопла $d_j = 0.55$ мм. Жидкость – вода при 24°C . Ось объектива нормальна к плоскости пелены.

Q , мл/мин	$L = 5$ мм	$L = 20$ мм	$L = 40$ мм
100	н/д		н/д
200			

$= 0.55$ мм и 1.0 мм, и различных расстояниях L между срезом сопла и плоскостью столкновения струй ($L = 5, 20, 40$ мм), ось объектива нормальна к плоскости пелены; в табл. 5 – фотографии струй при диаметре сопла $d_j = 0.55$ мм, ось объектива нормальна к плоскости струй. Снимки производились при помощи цифровой фотокамеры Canon EOS 40D со специализированным макрообъективом Canon EF-S 60 mm f/2.8 macro, с выдержкой 1.25×10^{-4} с и диафрагмой 4.5.

По фотографиям, представленным в табл. 3 и 4, виден ожидаемый результат: с увеличением расхода жидкости в струях (при прочих равных условиях) ускоряется распад пелены (см. формулу (16a)), что связано с увеличением кинетической энергии, вводимой пелену [2, 25, 37].

Влияние числа Вебера на качество микросмешения. На рис. 7 показаны зависимости индекса сегрегации X_s от струйного числа Вебера We для различных диаметров струй: $d_j = 0.55, 1.0$ и 2.0 мм; и для различных расстояний от среза сопла до точки столкновения струй: $L = 5, 20, 40$ мм.

Проанализируем кривые, представленные на рис. 6, с учетом характера течения в пелене и формы струй, представленных в табл. 3–5.

1) Для $d_j = 0.55$ мм анализ ситуации удобно проводить, ориентируясь на характер течения, представленный в табл. 3 и 5.

При $We < 2000$ наихудшее микросмешение оказалось для $L = 40$ мм. Это объясняется тем, что для струй столь малого диаметра при $L/d = 40/0.55 =$

$= 72.7$ возникает капиллярная (так называемая “варикозная”) неустойчивость струй, в результате чего происходит их распад до момента столкновения (см. фото в табл. 5, правый столбец). При несинхронизированном столкновении капель микросмешение ухудшается.

При $We > 2000$ за счет увеличения кинетической энергии струя стабилизируется, и при $We = 6000$ значение X_s для $L = 40$ мм становится таким же, как и для $L = 5$ мм.

Ожидается наиболее высокое качество микросмешения для $We < 2000$ получено для $L = 5$ мм, несколько ниже для $L = 20$ мм. Как следует из фотографий в табл. 5, при $L = 5$ мм меньше разлет капель, пелена более компактная. При этом стоит отметить, что для $L = 20$ мм уже наблюдаются некоторые признаки варикозной неустойчивости, что также может являться причиной увеличения значения X_s по сравнению с $L = 5$ мм.

2) Для $d_j = 1.0$ мм наилучшими являются расстояния $L = 20$ мм и $L = 5$ мм при $We < 50$. При $We > 500$ значение L практически не влияет – это связано с тем, что струя не распадается. А для $L = 40$ мм струя успевает распасться на капли. Наличие максимума на кривой связано, по-видимому, с тем, что при малых числах Вебера ($We \approx 50$) формируется стабильная жидкостная пелена, с незначительным разлетом капель на периферию, а при $We \approx 230$ начинается распад пелены, при этом уровень кинетической энергии струй еще недостаточно высок для обеспечения высокого

Таблица 4. Фотографии жидкостной пелены при диаметре сопла $d_j = 1.0$ мм. Жидкость – вода при 24°C . Ось объектива нормальна к плоскости пелены

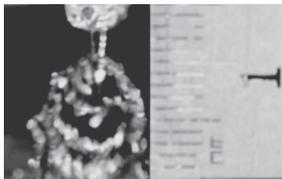
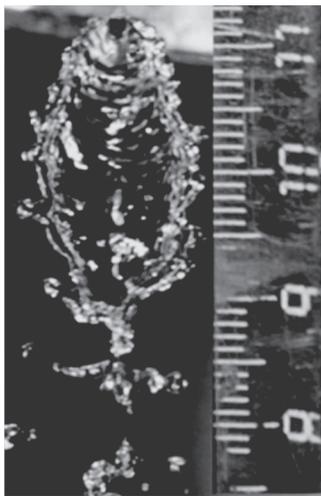
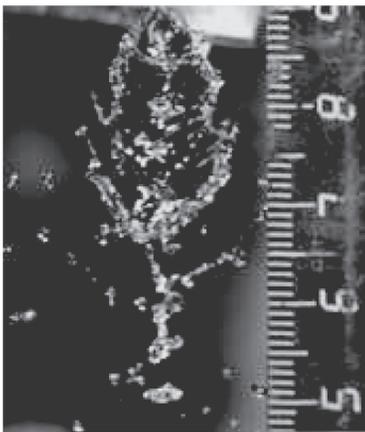
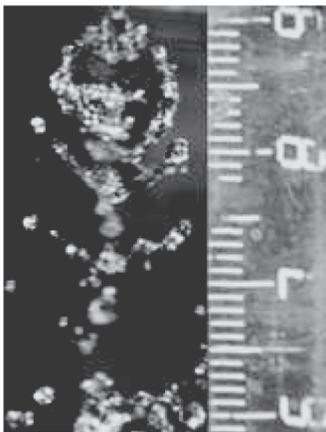
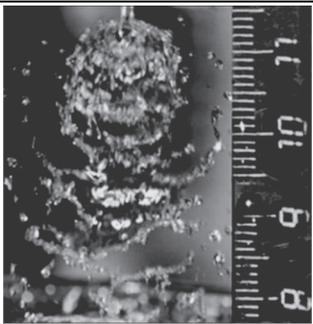
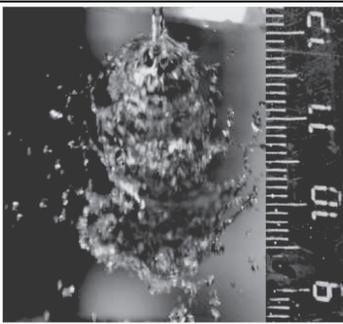
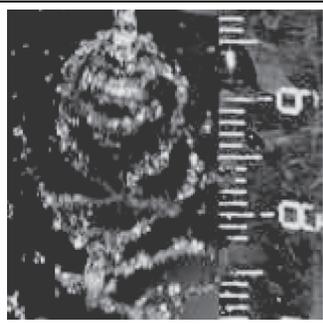
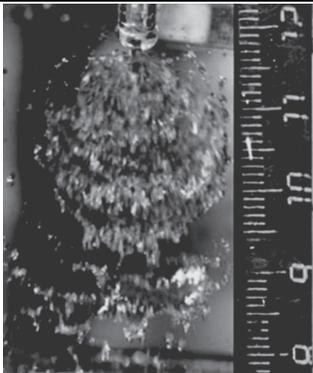
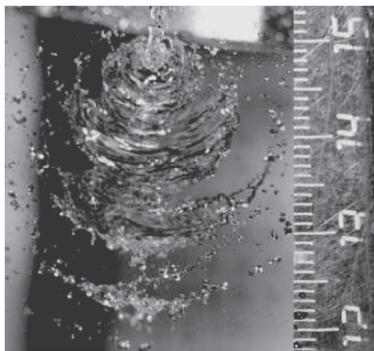
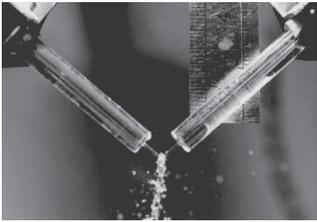
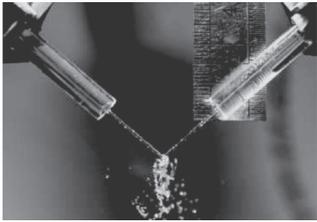
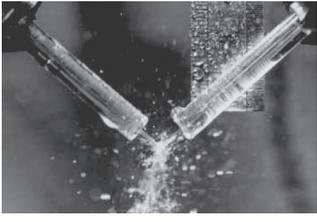
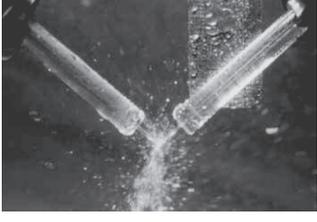
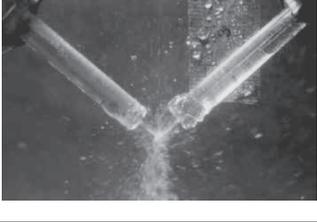
Q , мл/мин	$L = 5$ мм	$L = 20$ мм	$L = 40$ мм
100			
200			
300			
400			н/д

Таблица 5. Фотографии струй и пелены при диаметре сопла $d_j = 0.55$ мм. Жидкость – вода при 24°C. Ось объектива нормальна к плоскости струй

Q , мл/мин	$L = 5$ мм	$L = 20$ мм	$L = 40$ мм
100			
200			
300			
400			

качества микросмешения. По мере дальнейшего увеличения скорости струй ($We > 500$) кинетическая энергия струй возрастает, а пелена (см. табл. 4) становится более компактной, т.е. растет и удельная скорость диссипации энергии ϵ , поскольку на меньший объем приходится больше энергии. В итоге при $We \approx 1000$ (при отборе проб в центральной части аппарата) достигаются примерно такие же значения индекса сегрегации, как и при $We \approx 50$ ($X_s \approx 0.01-0.02$). Отметим, что для $d_j = 1.0$ мм при $L = 5$ мм и $L = 20$ мм в исследованном диапазоне расходов (100–400 мл/мин) разлет капель и филаментов на периферию минимален (или почти отсутствует).

3) Для $d_j = 2.0$ мм вариант $L = 20$ мм существенно лучше, чем $L = 5$ мм и $L = 40$ мм. При $We < 6500$ варианты $L = 5$ мм и $L = 40$ мм мало отличаются друг от друга, но по мере роста числа Вебера отли-

чие между ними немного возрастает. Для всех случаев при увеличении числа Вебера качество микросмешения слабо, но монотонно снижается. Это связано с тем, что при большом диаметре струи расстояние, которое должны преодолеть ионы реагентов, увеличивается.

Резюме: наилучшее качество микросмешения достигается для $d_j = 0.55$ мм, при $L = 5$ мм и $We < 500$. Сопоставимые результаты получены для $d_j = 1.0$ мм, $We \approx 50$, $L = 20$ мм и $L = 5$ мм.

При дальнейшем увеличении диаметра струй (более 1 мм) микросмешение ухудшается, даже при больших числах Вебера (см. рис. 6в).

Отсюда следует вывод об ограничениях на диаметр струй и скорость потока в них. А это ограничивает производительность аппарата в целом. Так,

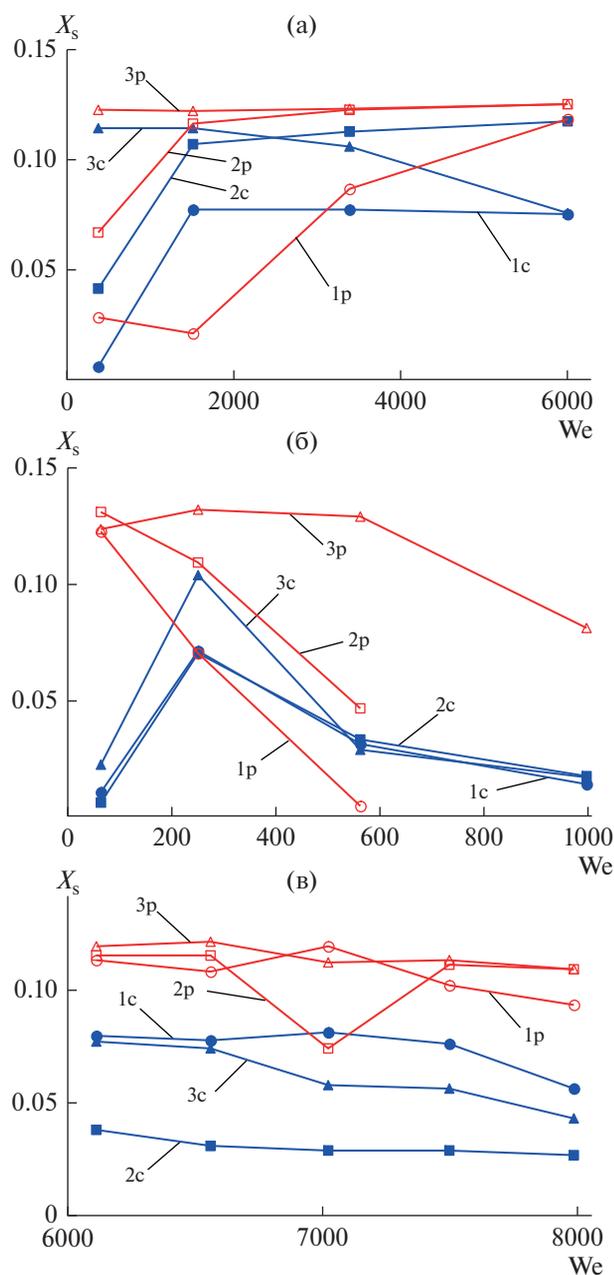


Рис. 7. Зависимость индекса сегрегации от струйного числа Вебера для различных диаметров струй: а – $d_j = 0.55$ мм; б – $d_j = 1.0$ мм; в – $d_j = 2.0$ мм; Линии: 1 – $L = 5$ мм; 2 – $L = 20$ мм; 3 – $L = 40$ мм; заполненные точки (индекс “с”) – центральная зона отбора проб, контурные точки (индекс “р”) – периферийная зона отбора проб.

для $d_j = 0.55$ мм оптимальной является производительность 100 мл/мин.

А для $d_j = 1.0$ мм, вследствие того, что риск распада струй до момента их столкновения снижается (см. ниспадающую ветвь на рис. 6б), в лабораторной и промышленной практике целесообразно использовать большие расходы ($We \approx 1000$),

при этом расстояние L практически не влияет на индекс сегрегации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретический анализ на основе модели Тейлора позволил выявить определяющее число для течения в жидкостной пелене – струйное число Вебера. С учетом турбулентного характера течения струйное число Рейнольдса перестает играть определяющую роль. Сделана оценка минимальной толщины пелены и ее размера, а также связь отношения радиуса пелены R и струи R_j со струйным числом Вебера We_j .

Экспериментально (при помощи йодид-иодатной методики) исследована эффективность микросмешения в лабораторном реакторе с магнитной мешалкой, а также в микрореакторе со сталкивающимися струями (МРСС), при различных диаметрах струй ($d_j = 0.55, 1.0$ и 2.0 мм) и расстояниях от среза сопла до точки столкновения ($L = 5, 20, 40$ мм), для различных расходов жидкости. Качество микросмешения в реакторе с магнитной мешалкой оказалось крайне низким (индекс сегрегации $X_s = 0.52 \pm 0.03$). Этим объясняется низкое качество получаемых продуктов при синтезе наноразмерных частиц при соосаждении в реакторе с магнитной мешалкой. Диаметр струй и расстояние от среза сопла до точки столкновения оказывают существенное влияние на качество микросмешения. Наилучшее качество микросмешения достигается для $d_j = 0.55$ мм, при $L = 5$ мм и $We < 500$. Сопоставимые результаты получены для $d_j = 1.0$ мм, $We \approx 50$, $L = 20$ мм и $L = 5$ мм. Индекс сегрегации при этом в десятки раз ниже ($X_s \approx 0.01–0.02$), чем в реакторе с магнитной мешалкой. Анализ макрофотографий струй и пелены, выполненных с короткой выдержкой (1.25×10^{-4} с) позволил выявить причины влияния расстояния L на индекс сегрегации: при относительно низких числах Вебера ($We < 2000$) и при $L/d_j \approx 73$ возникает капиллярная (так называемая “варикозная”) неустойчивость струй, в результате чего происходит их распад на капли до момента столкновения. При несинхронизированном столкновении капля микросмешения ухудшается. При $We > 2000$ за счет увеличения кинетической энергии струя стабилизируется, и при $We = 6000$ значение X_s для $L = 40$ мм становится таким же, как и для $L = 5$ мм.

Сделан вывод об ограничениях на диаметр струй и скорость потока в них. Для водных растворов оптимальным является диаметр 1 мм, поскольку он позволяет обеспечить относительно высокую производительность при высоком качестве микросмешения, при этом разлет капель и филаментов на периферию минимален (или почти отсутствует). При диаметре струй 0.55 мм хорошее качество микросмешения получено только при минимальном

расходе (100 мл/мин), а для диаметра струй 2 мм минимальный индекс сегрегации ($X_s \approx 0.03$) может быть достигнут при больших скоростях струй (15–17 м/с), но только в центральной зоне.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90299 “Аспиранты”.

Авторы признательны И.В. Макушевой за помощь в проведении исследований микросмешения в лабораторном реакторе в виде конической колбы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A_j	площадь поперечного сечения струи, м ²
d_j	диаметр струи, м
L_s	длина контура пелены, м
L	расстояние от среза сопла до точки столкновения струй, м
$L_{\text{опт}}$	длина оптического пути измерительной ячейки, м
m	масса, кг
n	частота вращения якоря магнитной мешалки, об/мин
OD	оптическая плотность, отн. ед.
P	скорость диссипации механической энергии, Вт
Q_j	расход жидкости в струе, м ³ /с
r	радиальная координата, м
R	радиус жидкостной пелены, м
R_j	радиус струи, м
U_j	скорость жидкости в струе, м/с
V_i	объем зоны столкновения струй, м ³
V_{inj}	объем инжектируемого раствора кислоты, м ³
V_r	объем реактора, м ³
V_{PM}	объем зоны идеального смешения, м ³ ;
V_{ST}	объем зоны полной сегрегации, м ³
w_r	радиальная компонента скорости в жидкостной пелене, м/с
X_s	индекс сегрегации
Y	селективность по определяемому веществу
α	относительный объем идеального смешения
δ	полутолщина жидкостной пелены, м
ϵ	удельная скорость диссипации энергии, Вт/кг
ϵ_{353}	коэффициент затухания волн в триодиоде на длине волны 353 нм ($\epsilon_{353} = 26047$ л/(моль см))

μ	вязкость жидкости, Па·с
ρ	плотность жидкости, кг/м ³
σ	коэффициент поверхностного натяжения, Н/м
Re_j	струйное число Рейнольдса
We_j	струйное число Вебера

ИНДЕКСЫ:

min	минимальный
PM	идеальное смешение
s	жидкостная пелена
ST	полная сегрегация

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stankiewicz A.I., Moulijn J.A.* Process intensification: Transforming chemical engineering. Chem. Eng. Progress. 2000. V. 96(1). P. 22–33.
2. *Абиев Р.Ш.* Микросмесители и микрореакторы со сталкивающимися струями: современное состояние и перспективы применения в химической технологии наноматериалов (обзор) // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 6. С. 668–686. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0040357120060019> (*Abiev R.S.* Impinging-Jets Micromixers and Microreactors: State of Art and Prospects for Use in the Chemical Technology of Nanomaterials (Review) // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 6. P. 1131–1147. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040579520060019>)
3. *Ravi Kumar D.V., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A.* Impinging Jet Micromixer for Flow Synthesis of Nanocrystalline MgO: Role of Mixing/Impingement Zone // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 17376. <https://doi.org/10.1021/ie402012x>
4. *Liu Y., Cheng C., Liu Y., Prud'homme R.K., Fox R.O.* Mixing in a multi-inlet vortex mixer (MIVM) for flash nano-precipitation, Chem Eng Sci. 2008. V. 63. P. 2829–2842. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.10.020>
5. *Pal S., Madane K., Kulkarni A.A.* Antisolvent based precipitation: Batch, capillary flow reactor and impinging jet reactor. Chemical Engineering J. 2019. V. 369. P. 1161–1171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.107>
6. *Nightingale A.M., deMello J.C.* Segmented Flow Reactors for Nanocrystal Synthesis. Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 1813–1821. <https://doi.org/10.1002/adma.201203252>
7. *Kurt S.K., Akhtar M., Nigam K.D.P., Kockmann N.* Continuous Reactive Precipitation in a Coiled Flow Inverter: Inert Particle Tracking, Modular Design, and Production of Uniform CaCO₃ Particles. Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 39. P. 11320–11335. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02240>
8. *Johnson B.K., Prud'homme R.K.* Chemical Processing and Micromixing in Confined Impinging Jets, AIChE

- J. 2003. V. 49(9). P. 2264.
<https://doi.org/10.1002/aic.690490905>
9. Патент РФ № 2625981, Б.И. 20, 2017. Способ получения нанопорошков феррита кобальта и микро-реактор для его реализации.
 10. *Tacsi K., Joo A., Pusztai E., Domokos A., Nagy Z.K., Marosi G., Pataki H.* Development of a triple impinging jet mixer for continuous antisolvent crystallization of acetylsalicylic acid reaction mixture. *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2021. V. 165. P. 108446.
<https://doi.org/10.1016/j.ccep.2021.108446>
 11. *Gavi E., Marchisio D., Barresi A.* On the importance of mixing for the production of nanoparticles, *J. Dispersion Sci. Technol.* 2008. V. 29. P. 548–554.
 12. *Marchisio D.L., Rivautella L., Barresi A.A.* Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation, *AIChE J.* 2006. V. 52. P. 1877–1887.
 13. *Krupa K., Nunes M.I., Santos R.J., Bourne J.R.* Characterization of micromixing in T-jet mixers, *Chem. Eng. Sci.* 2014. V. 111. P. 48–55.
 14. *Metzger L., Kind M.* On the transient flow characteristics in confined impinging jet mixers-CFD simulation and experimental validation, *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 133. P. 91–105.
 15. *Deshpande J.B., Chakrabarty S., Kulkarni A.A.* Heterogeneous nucleation in citrate synthesis of AgNPs: Effect of mixing and solvation dynamics *Chemical Engineering J.* 2021. V. 421. P. 127753.
<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.127753>
 16. *Teychené S., Rodríguez-Ruiz I., Ramamoorthy R.K.* Reactive crystallization: From mixing to control of kinetics by additives. *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* 2020. V. 46. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.01.003>
 17. *Johnson B.K., Prud'homme R.K.* Chemical processing and micromixing in confined impinging jets // *AIChE J.* 2003. V. 49. P. 2264–2282.
 18. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* Formation of nanocrystalline BiFeO₃ during heat treatment of hydroxides co-precipitated in an impinging-jets microreactor. *Chem. Eng. Proc.* 2019. V. 143. P. 107598.
<https://doi.org/10.1016/j.ccep.2019.107598>
 19. *Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С., Данилович Д.П., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Формирование наночастиц BiFeO₃ с использованием струйного микрореактора // *Журн. общей химии.* 2018 Т. 88. № 10. С. 1699–1704. [*Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S., Danilovich D.P., Abiev R.Sh., Gusarov V.V.* Formation of BiFeO₃ Nanoparticles Using Impinging Jets Microreactor. *Russian J. General Chemistry.* 2018. V. 88. № 10. P. 2139–2143.
<https://doi.org/10.1134/S1070363218100183>]
 20. *Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V.* Formation of rhabdophane structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging jets microreactor and rheological properties of sols based on them. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* 2019. V. 10(2). P. 206–214.
<https://doi.org/10.17586/222080542019102206214>
 21. *Park J.I., Saffari A., Kumar S., Günther A., Kumacheva E.* Microfluidic synthesis of polymer and inorganic particulate materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. V. 40. P. 415–443.
 22. *Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш.* Получение фотокатализаторов на основе диоксида титана, синтезированного с использованием микрореактора со сталкивающимися струями // *Физика и Химия Стекла.* 2020. Т. 46. № 4. С. 427–434. (*Kudryashova Yu.S., Zdravkov A.V., Ugolkov V.L., Abiev R.Sh.* Preparation of Photocatalyzers Based on Titanium Dioxide Synthesized Using a Microreactor with Colliding Jets // *Glass Physics and Chemistry.* 2020. V. 46. № 4. P. 335–340.)
<https://doi.org/10.1134/S1087659620040082>
 23. *Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Абиев Р.Ш.* Фотокатализаторы на основе допированного неодимом диоксида титана, синтезированные в микрореакторе со сталкивающимися струями // *Журн. общ. хим.* 2020. Т. 90. № 9. 2020. С. 1422–1426.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20090140> (*Zdravkov A.V., Kudryashova Y.S., Abiev R.S.* Synthesis of Titanium Oxide Doped with Neodymium Oxide in a Confined Impinging-Jets Reactor // *Russian J. General Chemistry.* 2020. V. 90(9). P. 1677–1680.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220090145>)
 24. *Кудряшова Ю.С., Здравков А.В., Абиев Р.Ш.* Синтез иттрий-алюминиевого граната с использованием микрореактора со сталкивающимися струями // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 3. С. 330–336.
<https://doi.org/10.1134/S108765962103007X>) (*Kudryashova Yu.S., Zdravkov A.V., Abiev R.Sh.* Synthesis of Yttrium-Aluminum Garnet Using a Microreactor with Impinging Jets // *Glass Physics and Chemistry.* 2021. V. 47. № 3. P. 260–264.
<https://doi.org/10.1134/S108765962103007X>)
 25. *Абиев Р.Ш., Проскурина О.В., Еникеева М.О., Гусаров В.В.* Влияние гидродинамических условий в микрореакторе со сталкивающимися струями на формирование наночастиц на основе сложных оксидов // *Теор. основы хим. технол.* 2021. Т. 55. № 1. С. 16–33.
<https://doi.org/10.31857/S0040357121010012> (*Abiev R.Sh., Proskurina O.V., Enikeeva M.O., Gusarov V.V.* Effect of Hydrodynamic Conditions in an Impinging-Jet Microreactor on the Formation of Nanoparticles Based on Complex Oxides // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. № 1. P. 12–29.
<https://doi.org/10.1134/S0040579521010012>)
 26. *Проскурина О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Роль условий соосаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического BiFeO₃ // *Журн. Неорг. Хим.* 2021. Т. 66. № 2. С. 160–167.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2102015X> (*Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V.* Role of Hydroxide Precipitation Conditions in the Formation of Nanocrystalline BiFeO₃. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 163–169.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020157>)
 27. *Албади Я., Сироткин А.А., Семенов В.Г., Абиев Р.Ш., Попков В.И.* Синтез суперпарамагнитных наночастиц GdFeO₃ с использованием микрореактора со свободно сталкивающимися струями. *Изв. Академии*

- наук. Сер. хим. 2020. № 7. P. 1290–1295. (*Albadi Y., Sirotkin A.A., Semenov V.G., Abiev R.S., Popkov V.I.* Synthesis of superparamagnetic GdFeO₃ nanoparticles using a free impinging-jets microreactor // *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* 2020. V. 69. № 7. P. 1290–1295. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2900-x>)
28. *Albadi Y., Ivanova M.S., Grunin L.Y., Martinson K.D., Chebanenko M.I., Izotova S.G., Nevedomskiy V.N., Abiev R.S., Popkov V.I.* The Influence of Co-Precipitation Technique on the Structure, Morphology and Dual-Modal Proton Relaxivity of GdFeO₃ Nanoparticles // *Inorganics*. 2021. V. 9. P. 39. <https://doi.org/10.3390/inorganics9050039>
29. *Albadi Y., Abiev R.S., Sirotkin A.A., Martinson K.D., Chebanenko M.I., Nevedomskiy V.N., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Popkov V.I.* Physicochemical and hydrodynamic aspects of GdFeO₃ production using a free impinging-jets methods // *Chem. Eng. and Proc.* 2021. V. 166. P. 108473. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108473>
30. *Fournier C., Falk L., Villermaux J.* A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency – experimental approach. *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 22. P. 5053–5064.
31. *Jasińska M.* Test reactions to study efficiency of mixing // *Chem. Process Eng.* 2015. V. 36. № 2. P. 171–208.
32. *Falk L., Commenge J.M.* Performance comparison of micromixers, *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.045>
33. *Commence J.-M., Falk L.* Villermaux–Dushman protocol for experimental characterization of micromixers. *Chem Eng. Proc.* 2011. V. 50. P. 979–990. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.06.006>
34. *Guichardon P., Falk L.* Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: experimental procedure // *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55. P. 4233–4243. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00068-3)
35. *Guichardon P., Falk P., Villermaux J.* Characterisation of mixing efficiency by the iodide/iodate reaction system. Part 2. Kinetic study // *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55. P. 4243–4245. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00069-5)
36. *Villermaux J.* Micromixing phenomena in stirred reactors. *Encyclopedia of fluid mechanics*. Houston: Gulf Publishing Company. 1986.
37. *Li R., Ashgriz N.* Characteristics of liquid sheets formed by two impinging jets. *Physics Fluids*. 2006. V. 18. P. 087104. <https://doi.org/10.1063/1.2338064>
38. *Handbook of Atomization and Sprays / Ed. N. Ashgriz.* Toronto: Springer Science + Business Media, LLC, 2011. Ch. 30. P. 685. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7264-4-30>
39. *Taylor G.I.* The dynamics of thin sheets of fluid. III. Disintegration of fluid sheets. *Proc. Roy. Soc. A.* 1959. V. 253. P. 313. <https://doi.org/10.1098/rspa.1959.0196>
40. *Фабер Т.Е.* Гидроаэродинамика. М.: Постмаркет, 2001. 560 с.
41. *Choo Y.-J., Kang B.-S.* The velocity distribution of the liquid sheet formed by two low-speed impinging jets. *Physics Fluids*. 2002. V. 14(2). P. 622–627. <https://doi.org/10.1063/1.1429250>
42. *Choo Y.J., Kang B.S.* A study on the velocity characteristics of the liquid elements produced by two impinging jets. *Experiments in Fluids*. 2003. V. 34. P. 655–661. <https://doi.org/10.1007/s00348-002-0554-0>

УДК 66.021.1:66.063.8

ИЗМЕРЕНИЕ ПОЛЕЙ СКОРОСТИ В АППАРАТЕ С ДВУХЛОПАСТНОЙ МЕШАЛКОЙ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ТРАССЕРНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

© 2022 г. К. А. Алексеев^а *, А. Г. Мухаметзянова^а

^а ФГБОУ ВО “Казанский национальный исследовательский технологический университет”, г. Казань, Россия

*e-mail: konstantin_aleks@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

После доработки 26.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Проведены результаты экспериментальных исследований полей скорости в малогабаритных аппаратах квадратного сечения с двухлопастными мешалками различных конструкций. Исследования проводились на лабораторной установке методом цифровой трассерной визуализации с помощью комплекса диагностики многофазных потоков “Полис”. В результате экспериментов определены осредненные гидродинамические характеристики потока жидкости в аппарате с двухлопастной мешалкой, сделаны выводы об эффективности перемешивания.

Ключевые слова: аппарат с мешалкой, двухлопастная мешалка, поле скорости, метод PIV

DOI: 10.31857/S004035712201002X

ВВЕДЕНИЕ

Аппараты с механическими перемешивающими устройствами широко используются во многих промышленных процессах, поэтому их стандартные применения хорошо изучены, разработаны методики расчета, масштабирования и проектирования. Однако в малотоннажных производствах, таких как фармацевтика, каталитический синтез и т.п., часто используются решения с нетрадиционной геометрией [1]. К особенностям организации внутреннего пространства таких аппаратов с перемешивающим устройством можно отнести отсутствие перегородок, нецентральное или эксцентричное расположение мешалки, малые зазоры между рабочим колесом и днищем и т.д. Литературных данных, описывающих гидродинамическую структуру потока в подобных малогабаритных аппаратах, в настоящее время очень мало, поэтому для оптимизации и повышения эффективности перемешивания требуется более детальное их исследование [2].

Самым простым и достаточно распространенным типом механических перемешивающих устройств для малогабаритных аппаратов являются лопастные мешалки. Они формируют малоинтенсивные зоны турбулентности и циркуляции и используются при перемешивании жидкостей низкой вязкости, в процессах кристаллизации, суспендирования и растворения твердых материалов.

Целью данной работы является экспериментальное изучение гидродинамической структуры потока в аппарате квадратного сечения с двухлопастной мешалкой. В качестве инструмента исследования был выбран метод цифровой трас-

серной визуализации (англоязычное название — Particle Image Velocimetry, или PIV), который за последние годы стал стандартом в области исследования полей скорости в аппаратах с перемешивающими устройствами из-за интенсивного развития техники цифровой фотографии и анализа цифровых изображений [3–5].

ПРИНЦИП МЕТОДА ЦИФРОВОЙ ТРАССЕРНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

Измерение мгновенного поля скорости методом PIV [4] основано на фиксировании перемещения частиц примеси цифровой камерой за определенный интервал времени. Размер, плотность и объемная концентрация частиц подбираются таким образом, чтобы эффекты, связанные с двухфазностью потока и плавучестью частиц, были минимальны. Измерительной областью потока считается плоскость, “вырезаемая” световым ножом. Последующая обработка изображений позволяет рассчитать смещение частиц за время между вспышками источника света и построить двухкомпонентное поле скорости в плоскости лазерного ножа; визуализировать картины линии тока; оценить соотношение между компонентами поля скоростей, форму линий тока, обнаружить циркуляционные контуры и застойные зоны [6].

Основными преимуществами указанного метода являются: невозмущающий характер измерений, возможность измерения мгновенных полей скорости, широкий диапазон измеряемых скоростей, высокая технологичность, полная автоматизация проведения процесса измерения.

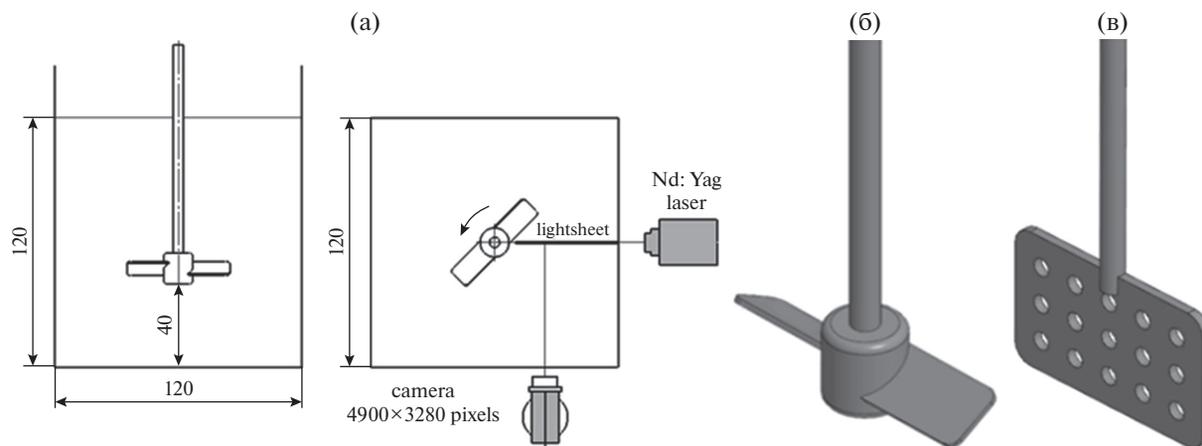


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда (а), двухлопастная мешалка с наклонными лопастями (б), двухлопастная (листовая) мешалка с перфорацией (в).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения полей скорости проводились на экспериментальном стенде для исследования гидродинамической структуры потоков, который состоял из измерительной ячейки, привода с мешалкой и измерительной системы (рис. 1а).

Измерительная ячейка представляла собой прямоугольный стеклянный сосуд с длиной и шириной равной 120 мм, заполненный водой до уровня $H = 120$ мм.

В работе были использованы две конструкции лопастных мешалок:

1. Двухлопастная мешалка с наклонными лопастями, которая включала две прямоугольных лопасти шириной 12 мм и длиной 25 мм ($d_m = 50$ мм), закрепленных на валу под углом 30° – рис. 1б;
2. Двухлопастная (листовая) мешалка с перфорацией, которая представляла собой полотно шириной 50 мм ($d_m = 50$ мм) и высотой 30 мм с отверстиями диаметром 4 мм – рис. 1в.

Мешалки располагались в центре сосуда на расстоянии 40 мм ($1/3 H$) от дна и приводились во вращение с помощью привода ИКА Eurostar 20 digital.

В качестве измерительной системы использовался измерительный комплекс для диагностики многофазных потоков “Полис”, включающий в себя: двойной импульсный твердотельный Nd:YAG лазер “Quantel EverGreen”; цифровую ПЗС камеру GEV-4820 с разрешением 4900×3280 пикселей, оборудованную 50 мм макрообъективом; и синхронизирующий процессор. Цифровая камера устанавливалась на координатный механизм под углом 90° к плоскости лазерного ножа, направленного вдоль оси вала мешалки, и охватывала все поперечное сечение аппарата от оси мешалки до правой границы измерительной ячейки. В качестве трассеров были использованы полиамидные частицы диаметром 20 мкм, в количестве менее

100 мг/л, весовая плотность которых (1.03 г/см^3) достаточно близка к плотности воды.

Автоматизация процесса проведения эксперимента, хранение, обработка, а также визуализации экспериментальных и рассчитанных данных выполнялась с помощью программного комплекса Actual Flow [7]. Обработка полученных в экспериментах трассерных изображений производилась с помощью двухкадровых кросскорреляционных адаптивных алгоритмов с итеративным дроблением расчетных областей и наложением различных фильтров для улучшения качества изображений. Итоговое пространственное разрешение расчетных полей скорости составило 32×32 пикселя. Более подробное описание измерительного стенда и алгоритмов обработки данных представлено в работах [8, 9].

Эксперименты проводились при различной частоте вращения мешалки в диапазоне 50–750 об./мин ($Re^* \approx 2000\text{--}33000$). Нижняя граница диапазона была определена из условия стабильного вращения мешалки; верхняя – из условия образования воронки. Для того чтобы получать достоверные статистические данные, согласно рекомендациям [10], для каждой частоты вращения проводилось по 600 измерений случайных мгновенных полей скорости. Статистическая обработка ансамбля этих измерений позволила рассчитать осредненные гидродинамические характеристики потока жидкости в аппарате, которые были сведены в табл. 1.

Чтобы иметь возможность сравнения результатов различных экспериментов, была проведена нормировка значений скоростей и энергий относительно окружной скорости вращения мешалки $U_{tip} = \pi d n / 60$. Центробежный критерий Рейнольдса для аппаратов с перемешивающими устройствами определялся как $Re^* = \rho n d_m^2 / 60 \mu$.

Усредненные значения радиальной и осевой скорости были использованы для расчета объемного расхода, создаваемого мешалкой – Q_d [11].

Таблица 1. Гидродинамические характеристики потока жидкости в аппарате с двухлопастной мешалкой

n , об/мин	Re^*	U_{tip} , м/с	$\bar{V}/U_{tip} \times 10^2$	Q_d , м ³ /ч	K_Q	$\bar{k}/U_{tip}^2 \times 10^3$	$k_{max}/U_{tip}^2 \times 10^2$
Мешалка с наклонными лопастями							
50	2180	0.13	7.54	0.12	0.319	5.21	2.28
250	10900	0.65	6.32	0.57	0.302	5.76	2.41
500	21800	1.31	5.81	1.12	0.300	6.20	1.97
750	32700	1.96	5.26	1.57	0.279	5.23	1.75
Листовая мешалка							
50	2180	0.13	9.82	0.19	0.502	12.8	3.89
150	6530	0.40	9.82	0.57	0.503	9.15	3.84
250	10900	0.65	9.79	0.94	0.503	9.15	4.17
350	15250	0.92	9.52	1.37	0.522	14.4	4.81

Так для мешалки с наклонными лопастями Q_d рассчитывался как интеграл средней осевой скорости через поверхность, представляющую собой окружность радиусом равным радиусу мешалки:

$Q_d = \int_0^{d_m/2} 2\pi r v dr$. А для листовой мешалки, как интеграл средней радиальной скорости через бо-

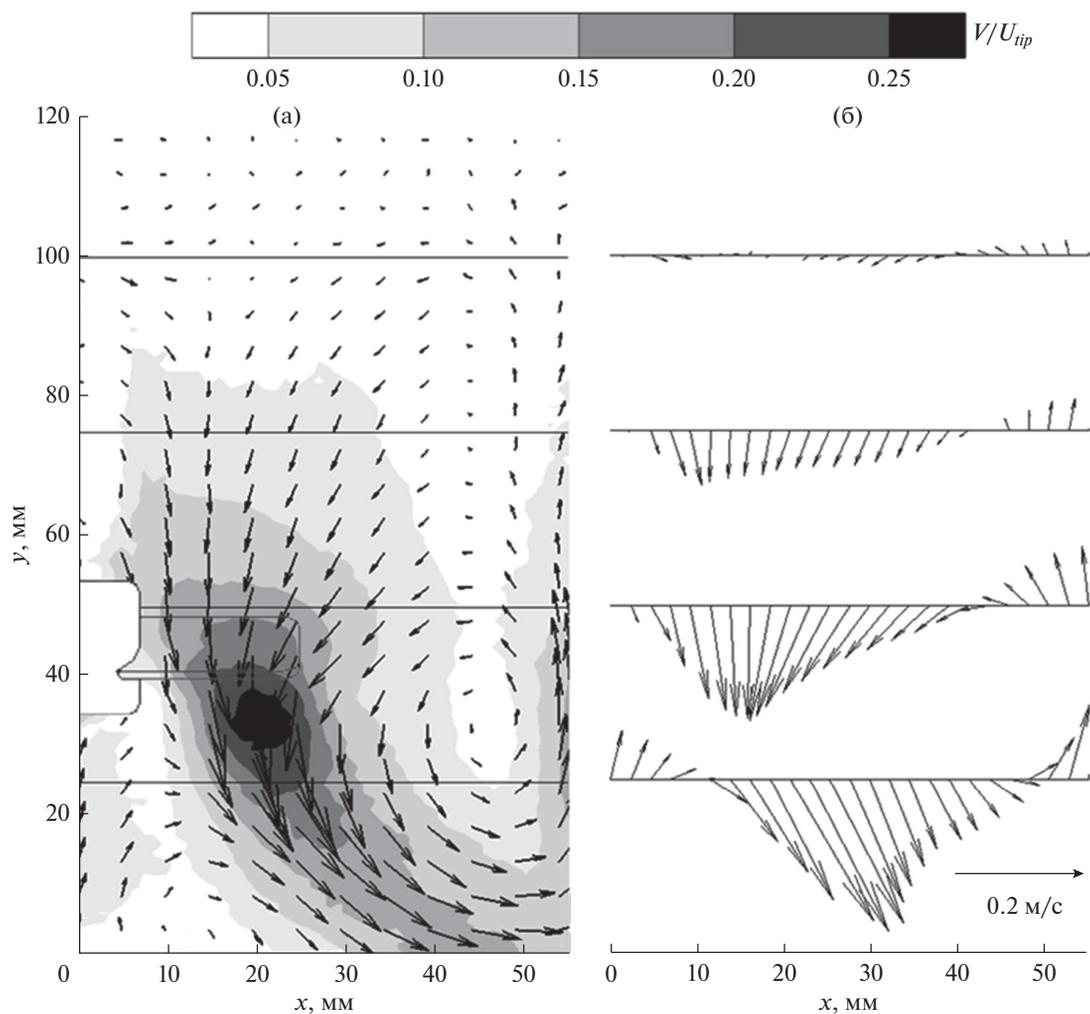


Рис. 2. Векторное поле скорости (а) и профили векторов скорости в различных сечениях по высоте аппарата с мешалкой с наклонными лопастями при $n = 500$ об./мин (б).

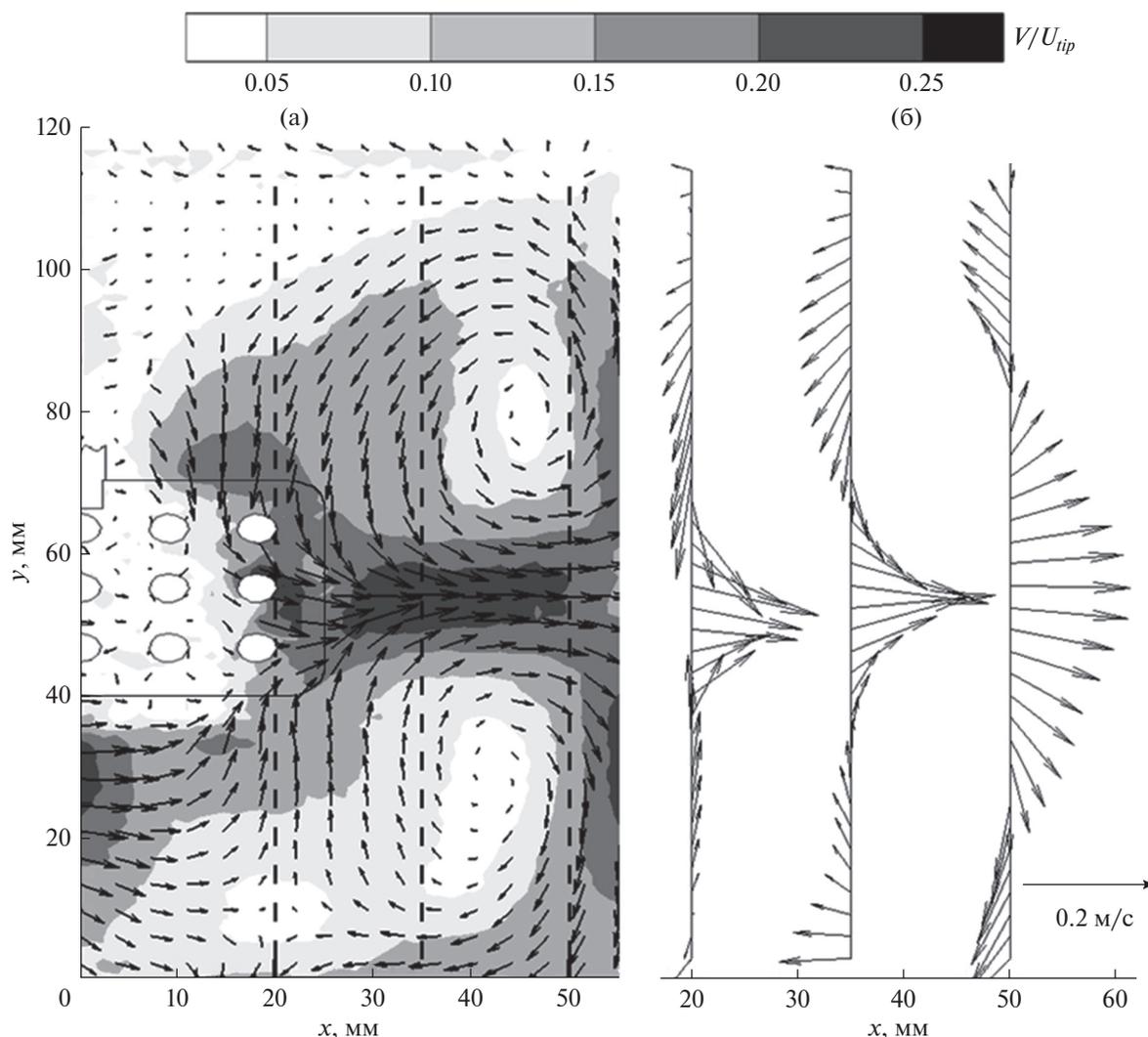


Рис. 3. Векторное поле скорости (а) и профили векторов скорости в различных сечениях по высоте аппарата с листовой мешалкой при $n = 250$ об./мин (б).

вую поверхность цилиндра радиусом равным радиусу мешалки и высотой, равной высоте лопастей

мешалки: $Q_d = \int_{-w/2}^{w/2} 2\pi(d_M/2)udy$. Соответственно коэффициент расхода рассчитывался как:

$$K_Q = \frac{Q_d}{nd_M^3} [12].$$

СТРУКТУРА ПОТОКА В АППАРАТЕ

Экспериментально полученные векторные поля скорости в рассматриваемом сечении измерительной ячейки для лопастных мешалок показаны на рис. 2а и 3а, на которых градиентом серого выделены изолинии величины нормализованного вектора скорости: $V = \sqrt{u^2 + v^2}/U_{tip}$, где u и v – компоненты вектора скорости по осям x и y .

Профили скорости на различных отметках $y = 25, 50, 75, 100$ мм и $x = 20, 35, 50$ мм изображены на рис. 2б и 3б, соответственно. Линии тока жидкости в сечении аппарата, построенные на основе векторного поля скорости в аппарате, представлены на рис. 4.

Сравнение векторных полей скорости полученных для обоих типов конструкций мешалок при различной частоте вращения показало, что структура потоков в аппарате слабо зависит от числа оборотов мешалки; меняются только значения векторов скорости и несколько смещаются координаты центров циркуляционных потоков.

Из представленных рисунков видно, что двухлопастная мешалка с наклонными лопастями создает преимущественно осевое течение, при котором в области мешалки жидкость движется практически параллельно оси вращения. Возле дна направление потока изменяется из-за влияния стенок, образуя большую замкнутую петлю циркуля-

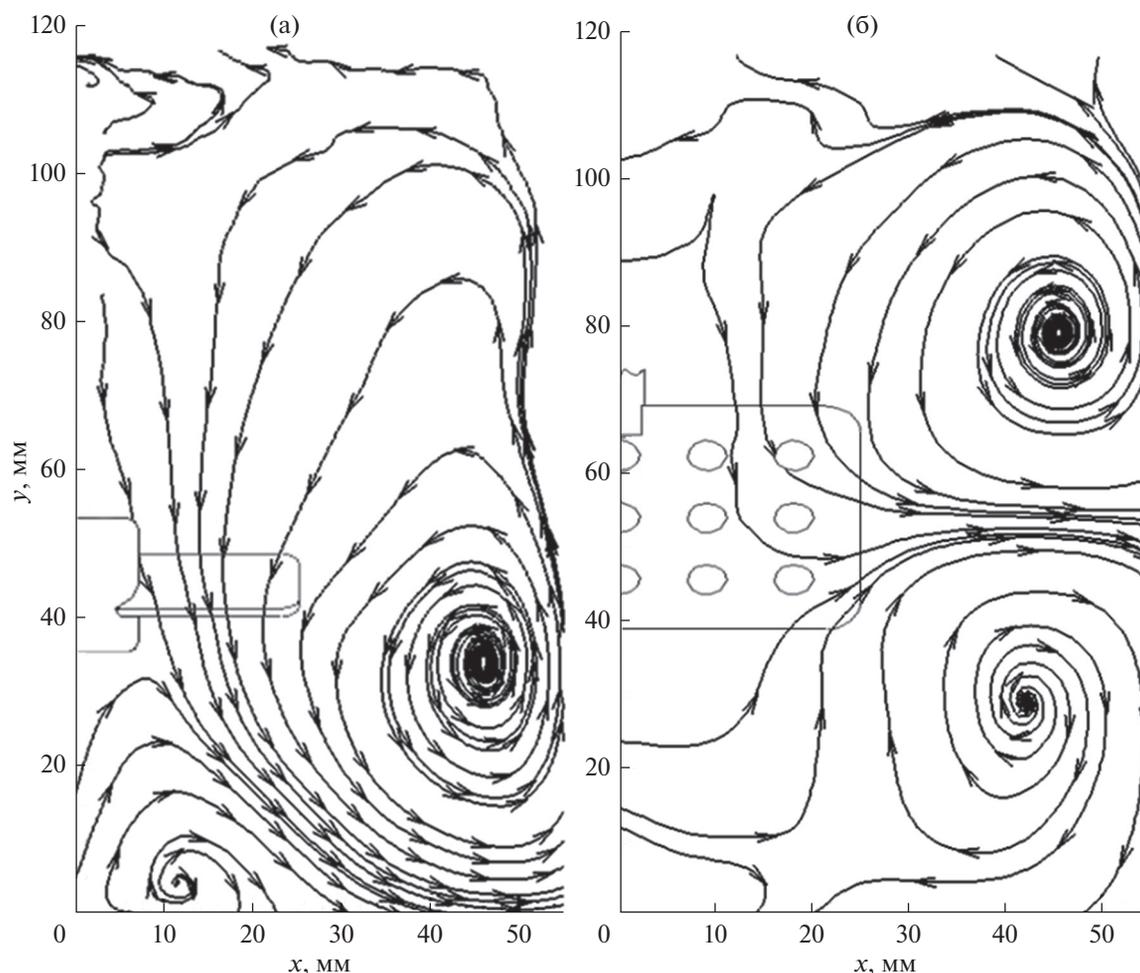


Рис. 4. Линии тока в аппарате с мешалкой с наклонными лопастями (а), с листовой мешалкой (б).

ционного потока, которая занимает собой практически все сечение. При этом в области под мешалкой формируется небольшой вторичный вихрь направленный навстречу основному потоку.

Листовая мешалка обеспечивает радиальное течение перемешиваемой среды, которое образует два характерных потока циркуляции примерно равных по интенсивности и размерам в верхней и нижней части аппарата, которые направлены на встречу друг другу. В литературных источниках отмечается, что при вращении такой мешалки на выходе из отверстий должны образовываться струи, способствующие растворению твердых материалов. Однако из полученных полей скорости (рис. 3а) видно, что интенсивность этих струй незначительна, и они не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на структуру потока в целом по аппарату.

На рис. 2 также можно заметить, что зона наибольших значений скорости находится под лопатками мешалки, тогда как в верхнем сечении аппарата на отметках $y > 80$ мм движение жидкости практически отсутствует. Для листовой же мешалки (рис. 3), напротив областей с нуле-

выми значениями, скорости практически не наблюдается.

Из профилей скорости (рис. 2б) можно заметить, что область восходящего течения значительно уступает нисходящему потоку, как по размеру, так и по величине векторов скорости. Следовательно, значительная часть восходящего потока для мешалки с наклонными лопастями должна быть распределена по углам квадратного сечения аппарата. Профили же скорости в аппарате с листовой мешалкой (рис. 3б) позволяют предположить, что структура потока в поперечном сечении должна быть более однородна.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

Об эффективности перемешивания можно судить по однородности распределения кинетической энергии турбулентности k , которая рассчитывается по значениям трех компонент вектора скорости следующим образом [8]:

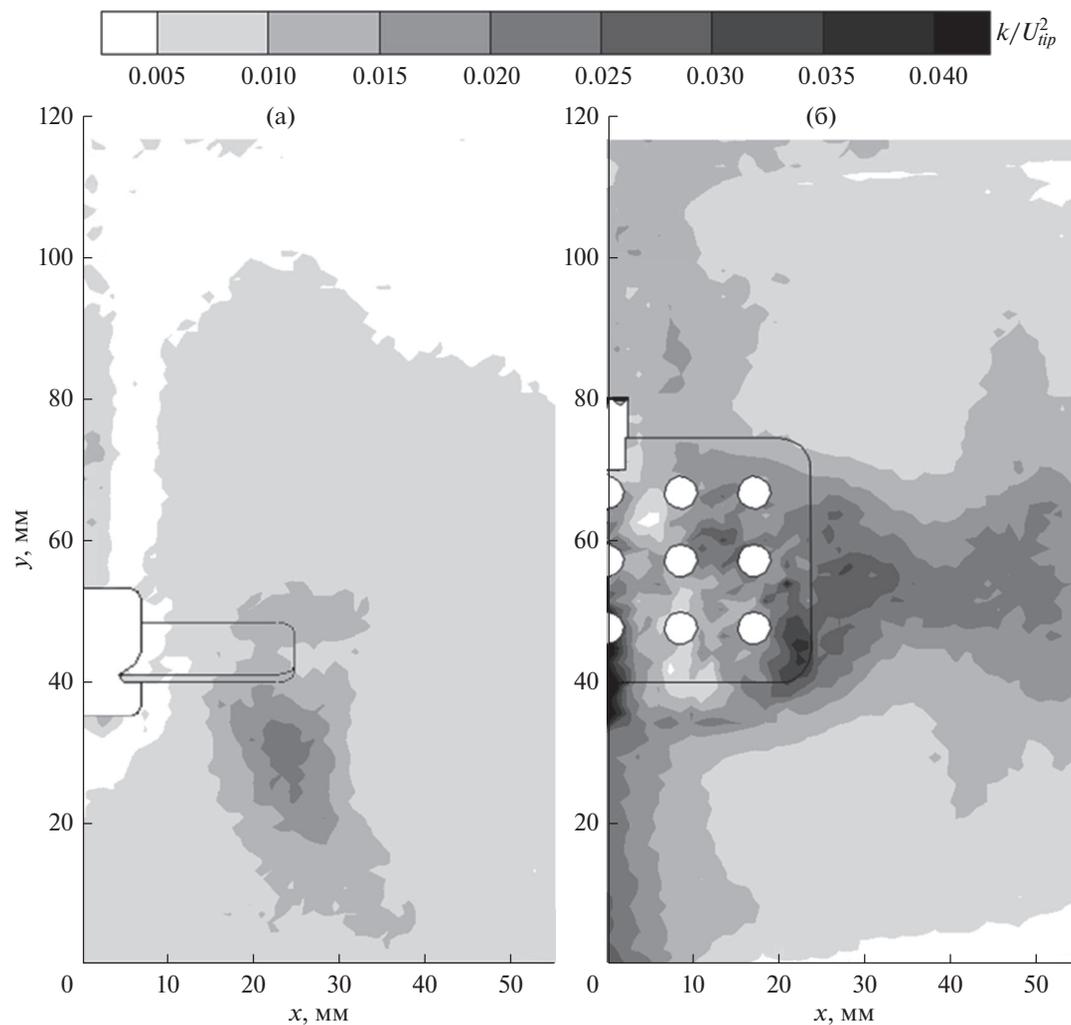


Рис. 5. Распределение нормализованной кинетической энергии турбулентности в аппарате с мешалкой с наклонными лопастями (а), с листовой мешалкой (б).

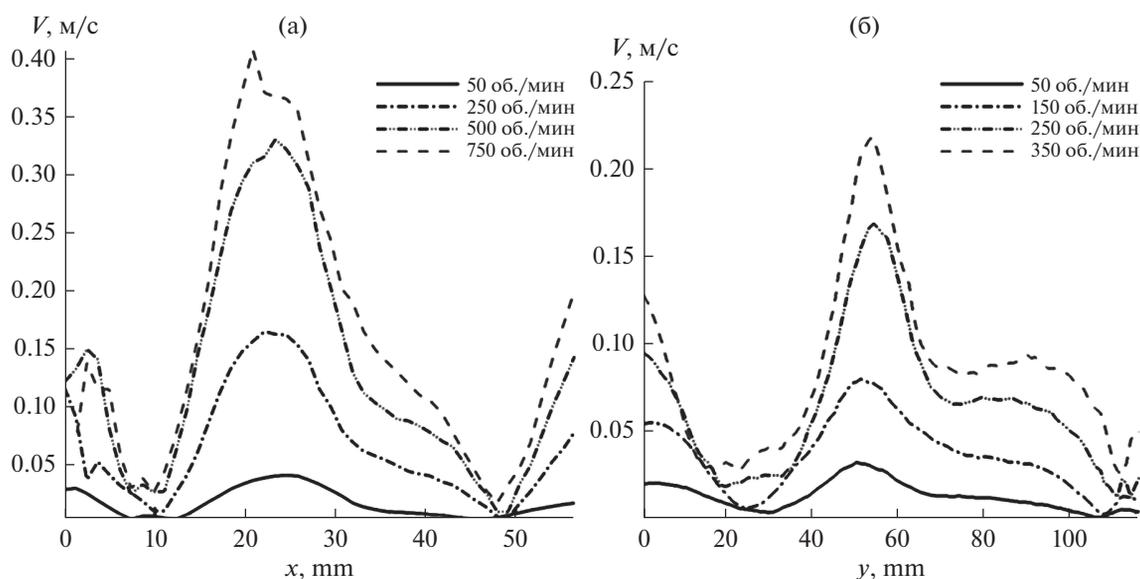


Рис. 6. Зависимость величины абсолютной скорости от числа оборотов в горизонтальном сечении под мешалкой с наклонными лопастями (а) и в вертикальном сечении рядом с листовой мешалкой (б).

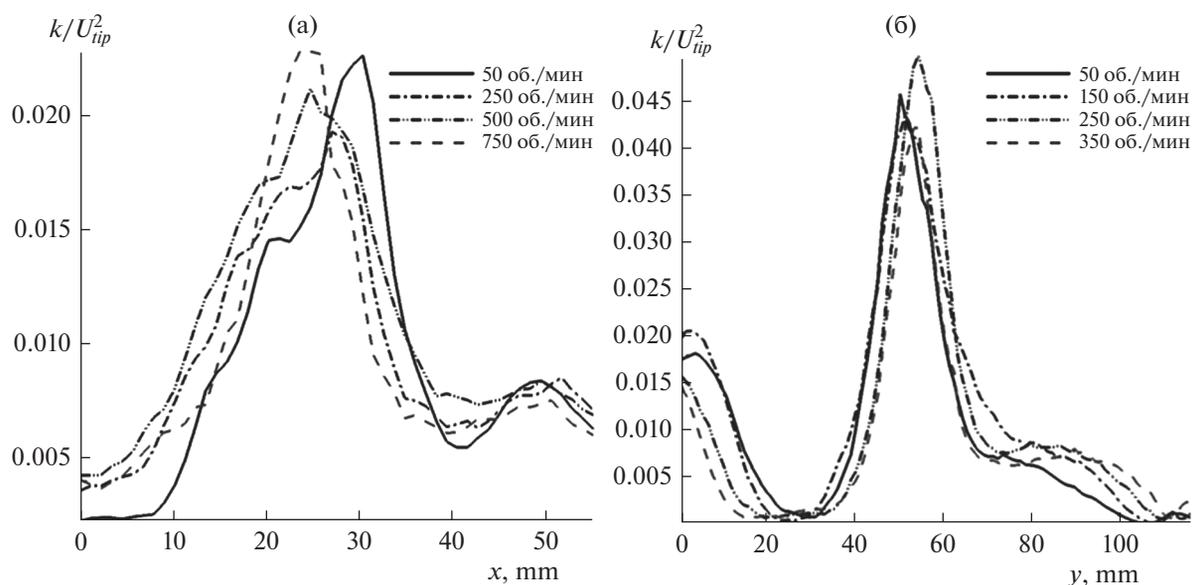


Рис. 7. Зависимость нормализованной кинетической энергии турбулентности от числа оборотов в горизонтальном сечении под мешалкой с наклонными лопастями (а) и в вертикальном сечении рядом с листовой мешалкой (б).

$$k = \frac{1}{2}(\bar{u}'^2 + \bar{v}'^2 + \bar{w}'^2).$$

В 2D PIV измерениях невозможно получить все три компоненты одновременно, поэтому компоненту скорости в направлении оси z находят исходя из предположения об изотропности потока:

$$k = \frac{1}{2}(\bar{u}'^2 + \bar{v}'^2 + \frac{1}{2}(\bar{u}'^2 + \bar{v}'^2)) = \frac{3}{4}(\bar{u}'^2 + \bar{v}'^2).$$

Рассчитанное таким образом поле кинетической энергии турбулентности представлено на рис. 5, из которого видно, что значительная энергия турбулентности для мешалки первой конструкции сосредоточена под лопастями, тогда как в остальном объеме аппарата ее значение не превышает 10% от максимального. Следовательно, мешалки данной конструкции в равных условиях будут обладать меньшей эффективностью перемешивания, и создавать малоинтенсивные локальные напряжения.

В аппарате с листовой мешалкой поле кинетической энергии турбулентности распределено более равномерно по сечению; максимальные значения сосредоточены в области самой мешалки и под ней, минимальные — ближе к центрам зон циркуляции и в верхней части аппарата. В целом среднее значение кинетической энергии (табл. 1) практически в 2 раза выше, чем для мешалки с наклонными лопастями.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ВРАЩЕНИЯ МЕШАЛКИ

Влияние частоты вращения мешалки можно проследить по значениям гидродинамических ха-

рактеристик потока жидкости в аппарате (табл. 1), или по величине абсолютной скорости (рис. 6) и нормализованной кинетической энергии турбулентности (рис. 7).

Согласно этим данным, все рассматриваемые параметры в абсолютных значениях увеличиваются пропорционально числу оборотов мешалки, когда их нормализованные значения показывают обратную тенденцию, что может свидетельствовать об увеличении доли потерь энергии. Наиболее ярко это выражено для мешалки с наклонными лопастями, для которой в диапазоне 50–750 об./мин нормализованное значение средней скорости уменьшается в 1.5 раза. Интересным является то, что в диапазоне 250–500 об./мин как в усредненных (табл. 1), так и в местных (рис. 6) значениях наблюдается практически полное совпадение, что свидетельствует об автономной области работы. Следовательно, в заданных условиях двухлопастные мешалки с наклонными лопастями работают наиболее эффективно при низком числе оборотов мешалки.

При этом гидродинамические характеристики лопастной мешалки остаются примерно постоянными во всем исследованном диапазоне частоты вращения 50–350 об./мин и отличаются друг от друга не более чем на 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью измерительного комплекса “Полис”, предназначенного для определения мгновенных полей скорости и диагностики многофазных потоков, бесконтактным методом цифровой трассерной визуализации PIV получены гидродинамические характеристики потока в ма-

логабаритном аппарате квадратного сечения при различном числе оборотов двухлопастной мешалки различных конструкций.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что мешалки с наклонными лопастями в равных условиях обладают меньшей эффективностью перемешивания и создают интенсивные локальные напряжения только в области под лопатками. Наибольшая эффективность перемешивания этих мешалок в аппаратах квадратного сечения достигается при малых значениях числа оборотов, а автотомельный режим работы наступает при числе оборотов мешалки в диапазоне 250–500 об./мин.

Листовые же мешалки обеспечивают более однородное поле кинетической энергии турбулентности при больших средних и максимальных значениях энергии, и в целом обладают большим значением коэффициента расхода, следовательно, более эффективны в процессах перемешивания. При этом мешалки данного типа показывают высокую стабильность гидродинамических характеристик во всем исследованном диапазоне частот вращения. Оценить влияние перфорации на эффективность перемешивания в проведенных экспериментах не представляется возможным, так как влияние струй, образующихся на выходе из отверстий, практически не заметно в общей структуре потоков в аппарате. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №18-79-10136 <https://rscf.ru/project/18-79-10136/>.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

d_m	диаметр мешалки, м
H	уровень жидкости в аппарате, м
k	кинетическая энергия турбулентности, m^2/c^2
K_Q	коэффициент расхода
n	число оборотов мешалки, об/мин
Q_d	объемный расход, создаваемый мешалкой, $m^3/ч$
Re^*	центробежный критерий Рейнольдса
r	радиус мешалки, мм
u, v, w	радиальная, осевая и тангенциальная составляющие вектора скорости, м/с
$\bar{u}', \bar{v}', \bar{w}'$	осредненные пульсационные составляющие вектора скорости, м/с
$U_{\text{твр}}$	окружная скорость вращения мешалки, м/с
V	абсолютное значение вектора скорости, м/с
x, y	координаты, мм

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барабаш В.М., Абиев Р.Ш., Кулов Н.Н.* Обзор работ по теории и практике перемешивания // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 4. С. 367.
2. *Chung K.H.K., Simmons M.J.H., Barigou M.* Angle-Resolved Particle Image Velocimetry Measurements of Flow and Turbulence Fields in Small-Scale Stirred Vessels of Different Mixer Configurations // Ind.&Eng. Chem. Res. 2009. V. 48(2). P. 1008.
3. *Raffel M., Willert C., Wereley S., Kompenhans J.* Particle Image Velocimetry. A practical guide. Berlin: Springer, 2007.
4. *Šulc R., Dítl P.* Progress in the evaluation of local energy dissipation rate in an agitated vessel // Рос. хим. журн. 2018. Т. 6. № 4. С. 39.
5. *Шульц Р., Дитль П., Яшикова Д., Котек М., Конечный В., Кисела Б.* Минимальное время регистрации для измерений скорости по изображениям частиц (PIV-метод) в резервуаре при перемешивании зубчатой крыльчаткой с высоким усилием сдвига // Изв. Рос. акад. наук. Мех. жидкости и газа. 2020. № 2. С. 88.
6. *Баранов Д.А., Блинчев В.Н., Вязьмин В.А. и др.* Процессы и аппараты химической технологии. Явления переноса, макрокинетика, подобие, моделирование / Под ред. Кутепова А.М. М.: Логос, 2001.
7. *Ахметбеков Е.К., Бильский А.В., Ложкин Ю.А., Маркович Д.М., Токарев М.П., Тюрюшкин А.Н.* Система управления экспериментом и обработки данных, полученных методами цифровой трассерной визуализации (ActualFlow) // Вычислит. методы и програм. 2006. Т. 7. С. 79.
8. *Мухаметзянова А.Г., Алексеев К.А., Кутепов Р.Р.* Экспериментальный стенд для исследования гидродинамической структуры потоков в аппаратах с мешалкой // Вестник Казанского технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 6. С. 51.
9. *Alekseev K.A., Mukhametzyanova A.G., D'yakonov G.S.* Experimental Investigations of Velocity Fields in Packed Bed Static Mixers // Theor. Found. of Chem. Eng. 2017. V. 51. № 3. P. 266.
10. *Chunmei P., Jian M., Xinhong L., Zhengming G.* Investigation of fluid flow in a dual Rushton impeller stirred tank using particle image velocimetry // Chinese J. Chem. Eng. 2008. V. 16(5). P. 693.
11. *Zhao J., Gao Z., Bao Y.* Particle Image Velocimetry Study of Flow Patterns and Mixing Characteristics in Multiple Impeller Stirred Tank // J. Chem. Eng. of Japan. 2011. V. 44. № 6. P. 389.
12. *Доманский И.В., Мильченко А.И., Некрасов В.А., Воробьев-Десятовский Н.В.* Производительность осевых мешалок в смесителях с отражательными перегородками // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 97.

УДК 660:51.001.57+66

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ СХЕМ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ БЕНЗОЛ–ЦИКЛОГЕКСАН–ТОЛУОЛ

© 2022 г. А. С. Бурачук^{а, *}, Е. А. Анохина^а, А. В. Тимошенко^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), пр. Вернадского, 78, Москва, 119571 Россия

*e-mail: anton@burachuk.com

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 29.08.2021 г.

В работе рассмотрено четыре схемы экстрактивной ректификации смеси бензол–циклогексан–толуол различной структуры: одна традиционная, состоящая из трех двухотборных колонн, и три, включающие комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками. Для каждой схемы определены оптимальные по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн статические параметры, разработаны автоматические системы управления и выполнен анализ устойчивости к внешним возмущающим воздействиям в виде изменения расхода и состава потока питания. Показано, что экономия энергозатрат за счет применения комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками достигает 31.98%. Для комплекса с боковой исчерпывающей секцией, обеспечивающего сокращение энергопотребления на 28.37%, предложена структура автоматического управления, которая обеспечивает эффективность регулирования и устойчивость к возмущающим воздействиям, сопоставимые с аналогичными показателями традиционной схемы.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, энергосбережение, комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками, управление, автоматизация

DOI: 10.31857/S0040357122010043

ВВЕДЕНИЕ

Бензол является ценным полупродуктом для промышленности основного органического и нефтехимического синтеза. Он используется для получения алкилбензолов, фенола, циклогексана и других органических соединений. В промышленности бензол получают в процессах коксования каменного угля, пиролиза и риформинга нефтяного сырья, гидродеалкилирования ароматических фракций. В результате предварительного разделения смесей компонентов, образующихся в этих процессах, выделяют фракцию сырого бензола, которая содержит большое число как ароматических, так и неароматических соединений. Для извлечения товарного бензола из этой фракции применяют методы экстракции и экстрактивной ректификации (ЭР) [1–6].

Вследствие больших объемов производства бензола снижение энергетических затрат на его выделение является актуальной задачей. Один из возможных способов ее решения – проведение ЭР в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП) [7], что позволяет приблизить условия протекания реального

процесса к гипотетическому режиму термодинамически обратимой ректификации [8], который характеризуется минимальными энергетическими затратами на разделение. Как следует из анализа литературных данных, применение комплексов с ЧСТМП в экстрактивной ректификации в ряде случаев позволяет снизить энергоемкость разделения на 20–30% [9].

Авторы [8] отмечают, что широкому внедрению комплексов с ЧСТМП в промышленность препятствует более сложная система управления по сравнению с обычными ректификационными колоннами. Вызвано это сложной взаимосвязью параметров работы таких комплексов, уменьшением степеней свободы и наличием большего количества каналов обратного распространения возмущающих воздействий (ВВ). В последнее время предложено несколько эффективных схем регулирования комплексов ЭР с ЧСТМП [10–13], и исследования в этом направлении продолжаются.

Цель работы – моделирование и оптимизация схем ЭР смеси бензол (Б) – циклогексан (ЦГ) – толуол (Т) различной структуры, оценка устойчи-

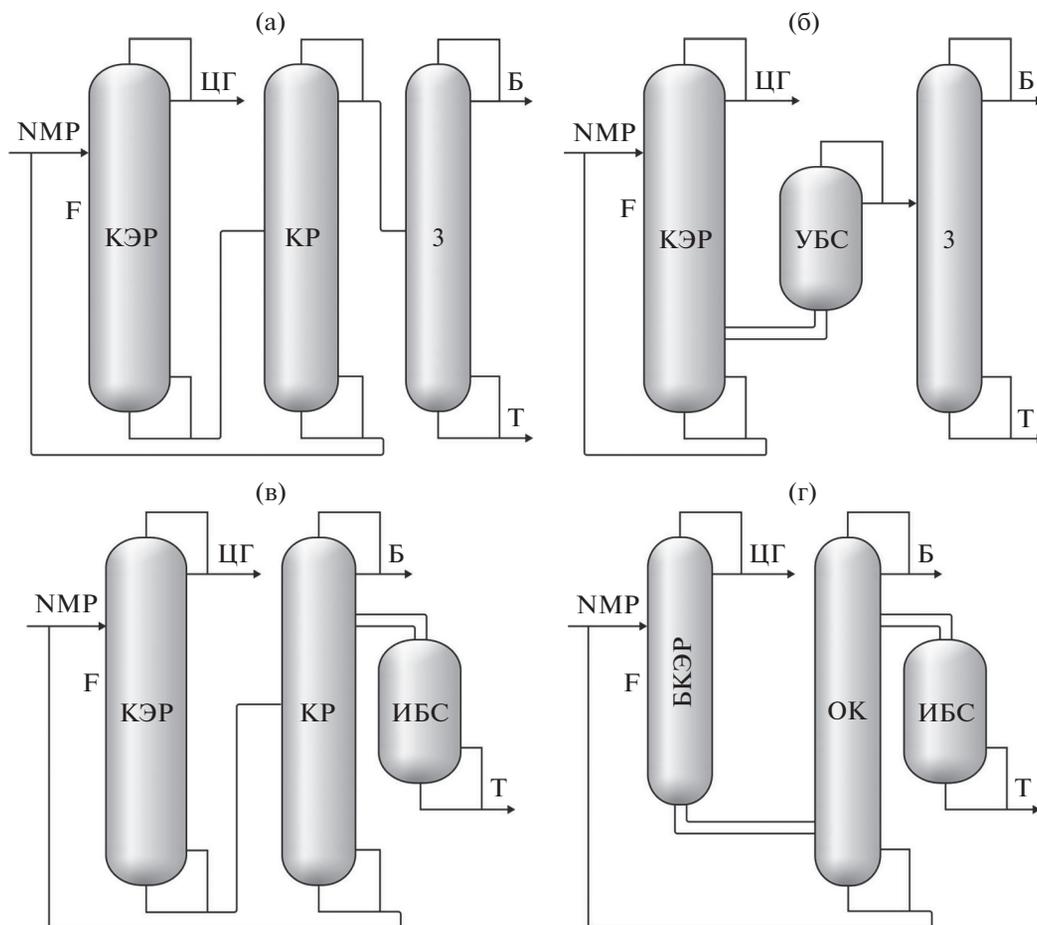


Рис. 1. Принципиальные схемы экстрактивной ректификации: а – традиционная схема П; б–г – схемы с частично связанными тепловыми и материальными потоками: О.1, О.2 и О.3, соответственно. БКЭР – боковая колонна экстрактивной ректификации; ИБС – исчерпывающая боковая секция; КР – колонна регенерации экстрактивного агента; КЭР – колонна экстрактивной ректификации; ОК – основная колонна; УБС – укрепляющая боковая секция; 3 – колонна разделения бензола и толуола. F – поток питания; Б – бензол; Т – толуол; ЦГ – циклогексан; NMP – N-метил-2-пирролидон (экстрактивный агент).

ности динамических режимов их работы, вызванных внешними возмущающими воздействиями.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В системе Б–ЦГ–Т имеется азеотроп с минимумом температуры кипения в бинарной составляющей бензол–циклогексан. Основываясь на литературных данных [6], в качестве экстрактивного агента выбран N-метил-2-пирролидон (NMP), который увеличивает летучесть ЦГ по отношению к бензолу.

Схемы ЭР смеси Б–ЦГ–Т, рассматриваемые в данной работе, представлены на рис. 1.

Схема П (рис. 1а) состоит из трех двухотборных колонн. Схемы О.1, О.2 и О.3 (рис. 1б–1г), включающие комплексы с ЧСТМП, получены из схемы П с помощью алгоритма [15]. В основе данного алгоритма лежит структурное представление схем ректификационного разделения посредством

графов. Схемы, на основе которых синтезируют новые технологические решения, называют прообразами, а схемы, полученные в результате операций трансформации над графами схем-прообразов, – образами.

В рассматриваемом случае схемой-прообразом выступает схема, представленная на рис. 1а, а схемы, представленные на рис. 1б–1г, являются ее образами.

Схема-образ О.1 (рис. 1б) включает сложную колонну с укрепляющей боковой секцией (УБС), которая получена в результате термического связывания колонны экстрактивной ректификации (КЭР) и колонны регенерации (КР) экстрактивного агента схемы-прообраза П, а также колонну разделения бензола и толуола, которая идентична третьей колонне схемы П.

Трансформация схемы П в схему-образ О.2 (рис. 1в) осуществлена путем термического свя-

Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия модели NRTL (кПа и К) [14]

Комп. <i>i</i>	Б	Б	Б	ЦГ	ЦГ	Т
Комп. <i>j</i>	ЦГ	Т	NMP	Т	NMP	NMP
A _{II}	0.657505	0	0	-0.10246	0	-0.4766
A _{JI}	-1.2279	0	0	-0.77637	0	1.5075
B _{II}	-64.7939	55.9156	663.349	142.48	523.919	270.966
B _{JI}	400.999	-61.0122	-502.497	271.031	323.62	-615.651
C _{II}	0.3375	0.3033	0.1771	0.4299	0.2902	0.3

звания колонны регенерации экстрактивного агента и колонны 3. В полученном комплексе с ЧСТМП бензол отбирается в виде дистиллята основной колонны, толуол – в качестве кубового продукта исчерпывающей боковой секции (ИБС), а NMP – в виде кубового потока КР. Экстрактивная колонна схемы-прообраза осталась без изменений.

Более глубокие преобразования схем О.1 и О.2 приводят к одному и тому же комплексу с ЧСТМП (схема О.3, рис. 1г), состоящему из основной колонны (ОК), в дистилляте которой происходит выделение бензола, а в кубе – NMP, и термически связанных с ней боковой колонны экстрактивной ректификации (БКЭР) и исчерпывающей боковой секции. В дистилляте БКЭР выделяется циклогексан, продуктовым потоком ИБС является толуол.

Определение оптимальных рабочих параметров схем. Расчеты проводились на $G_F = 15000$ кг/ч исходной смеси, содержащей 78, 12 и 10 мас. % Б, ЦГ и Т, соответственно. Качество продуктовых потоков Б и ЦГ было задано 99.9 мас. % (ГОСТ 9572-93 и ГОСТ 14198-78), Т – 99.75 мас. % (ГОСТ 14710-78). Концентрация NMP в потоке регенерированного ЭА составляла 99.99 мас. %. Расчет колонн проводили с теоретическими тарелками, но с учетом гидравлического сопротивления тарелки, которое задавали равным $\Delta p = 0.689$ кПа.

Для расчета коэффициентов активности использовали уравнение локальных составов NRTL, а для описания зависимости давления насыщенных паров чистых компонентов от температуры – уравнение Антуана (1). Параметры уравнений представлены в табл. 1 и 2 [14].

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T + C_3} + C_4 T + C_5 \ln T + C_6 T^{C_7} \quad (1)$$

Были определены оптимальные параметры исследуемых схем в статическом режиме работы по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн Q_{Σ} . Ограничения на оптимизацию – качество продуктов разделения. Параметры оптимизации для схемы П: число теоретических тарелок (т.т.) в колоннах $N_{\text{общ}}$, температура подачи ЭА в экстрактивную колонну, расход экстрактив-

ного агента $G_{\text{ЭА}}$, положение тарелок питания в колоннах N_F (для колонны ЭР дополнительно находили оптимальный уровень ввода ЭА, $N_{\text{ЭА}}$). При определении оптимальных параметров схем, включающих комплексы с ЧСТМП, были закреплены положение тарелок подачи питания и ЭА, температура и расход ЭА в соответствии с оптимальными значениями этих величин, определенными для схемы-прообраза П. Суммарное количество тарелок в комплексах с ЧСТМП было равно суммарному числу тарелок в двухотборных колоннах схемы-прообраза. Параметры оптимизации для схем-образов О.1, О.2 и О.3: положение тарелки (тарелок) отбора в боковые секции $N_{\text{БО}}$ и количество потока, отбираемого в боковые секции.

Оптимизация схем осуществлялась в соответствии с алгоритмами, описанными в работах [14, 16], в программном комплексе Aspen Plus V9 с помощью встроенных модулей: Sensitivity Analysis и Optimization.

Оптимальные параметры схем ЭР представлены в табл. 3. Согласно алгоритму синтеза комплексов с ЧСТМП [15], в ходе преобразований схемы-прообраза в схемы-образы экстрактивная секция КЭР остается неизменной. Поэтому для всех схем-образов по результатам оптимизации

Таблица 2. Параметры уравнения Антуана (1), температура в К, давление в кПа для всех компонентов кроме NMP (для NMP давление в Па) [14]

	Б	ЦГ	Т	NMP
C ₁	76.1992	44.1792	70.0372	22.687
C ₂	-6486.2	-5226.4	-6729.8	-4958.4
C ₃	0	0	0	-31.139
C ₄	0	0	0	0
C ₅	-9.2194	-4.2278	-8.179	0
C ₆	6.98×10^{-6}	9.76×10^{-18}	5.30×10^{-6}	0
C ₇	2	6	2	0
C ₈	278.68	279.69	178.18	249.15
C ₉	562.05	553.8	591.75	710

Таблица 3. Оптимальные статические параметры исследуемых схем

Схема	Аппарат	$N_{\text{общ}}$, т.т.	N_F ($N_{\text{БО}}$)	RR	$Q_{\text{кип}}$, кВт	$Q_{\text{кип.С}}$, кВт	Снижение $Q_{\text{кип.С}}$, %
П	КЭР	34	15	3.21	1552	7136	0
	КР	13	7	0.31	2801		
	Колонна 3	25	14	1.16	2783		
О.1	КЭР	40	15 (34)	3.48	4268	7051	1.20
	УБС	7	7	0.31			
	Колонна 3	25	14	1.16			
О.2	КЭР	34	15	3.48	1552	5559	28.37
	КР	27	21 (14)	1.38	2863		
	ИБС	11	1	–	1144		
О.3	БКЭР	34	15	3.36	4293	5407	31.98
	ОК	27	(17/22)	1.23			
	ИБС	11	1	–			

схемы-прообраза П расход ЭА $G_{\text{ЭА}}$ принят равным 22600 кг/ч, температура потока ЭА – 70°C, уровень подачи ЭА $N_{\text{ЭА}} = 4$ т.т. и уровень подачи питания в КЭР $N_F = 15$ т.т.

Традиционная схема экстрактивной ректификации П, как и ожидалось, обладает наибольшими энергетическими затратами в кипятильниках колонн. Минимальное значение Q_{Σ} среди всех исследуемых схем достигнуто в схеме О.3 с боковой колонной ЭР и боковой исчерпывающей секцией. Данная схема обеспечивает снижение энергозатрат по сравнению со схемой П на 31.98%.

Моделирование динамического режима работы схем ЭР. Моделирование динамического режима работы схем, разработка автоматических систем управления и анализ устойчивости переходных процессов произведены в программном комплексе Aspen Plus Dynamics V9.

Главным каналом поступления возмущающих воздействий (ВВ) в исследуемые схемы ректификации является поток питания, которому свойственны колебания расхода, температуры и состава.

Колебание количества подачи исходной смеси в колонну является одним из наиболее сильных ВВ процесса. В технологической схеме для обеспечения постоянства потока питания колонн предусматривают автоматические системы регулирования (АСР) расхода, наличие которых существенно облегчает работу всех других АСР установки.

Колебания температуры поступающего на разделение потока также регулируется локальной АСР, состоящей из измерителя температуры, установленного после теплообменника (ТО), и регулятора, функцией которого является выработка управляю-

щего воздействия – изменение расхода греющего пара в ТО – по отклонению температуры.

Как и первые два параметра, колебания состава исходной смеси определяются предшествующим технологическим процессом. Однако, возмущающее воздействие не может быть устранено в материальном потоке до попадания его в колонну, тем самым оказывая воздействие непосредственно на параметры работы самой колонны.

Были исследованы следующие ВВ:

1. Ступенчатое изменение массового потока исходной смеси на $\pm 10\%$ от заданного значения $G_F = 15000$ кг/ч, которое будет задаваться АСР расхода, таким образом симулируя выход на новый режим по потоку питания.

2. Ступенчатое изменение концентрации циклогексана в исходной смеси $X_{\text{ЦГ}}^F$ на величину ± 5 мас. % от 12 мас. % ЦГ в исходной смеси F, т.е. во входном потоке задавались концентрации 7 и 17 мас. %.

АСУ традиционной схемы П. На первом этапе рассмотрим вопросы проектирования одноконтурных систем автоматического регулирования отдельных технологических параметров, совокупность которых отвечает за поддержание материального баланса схемы в целом, поскольку они являются наиболее простыми и надежными как в наладке, так и в работе [17]. К таким АСР относятся регуляторы уровней жидкости в кубовых и флегмовых емкостях, контуры регулирования потока питания и расхода ЭА, локальные АСР температур на выходах из теплообменников и регуляторы давления верха колонн (рис. 2).

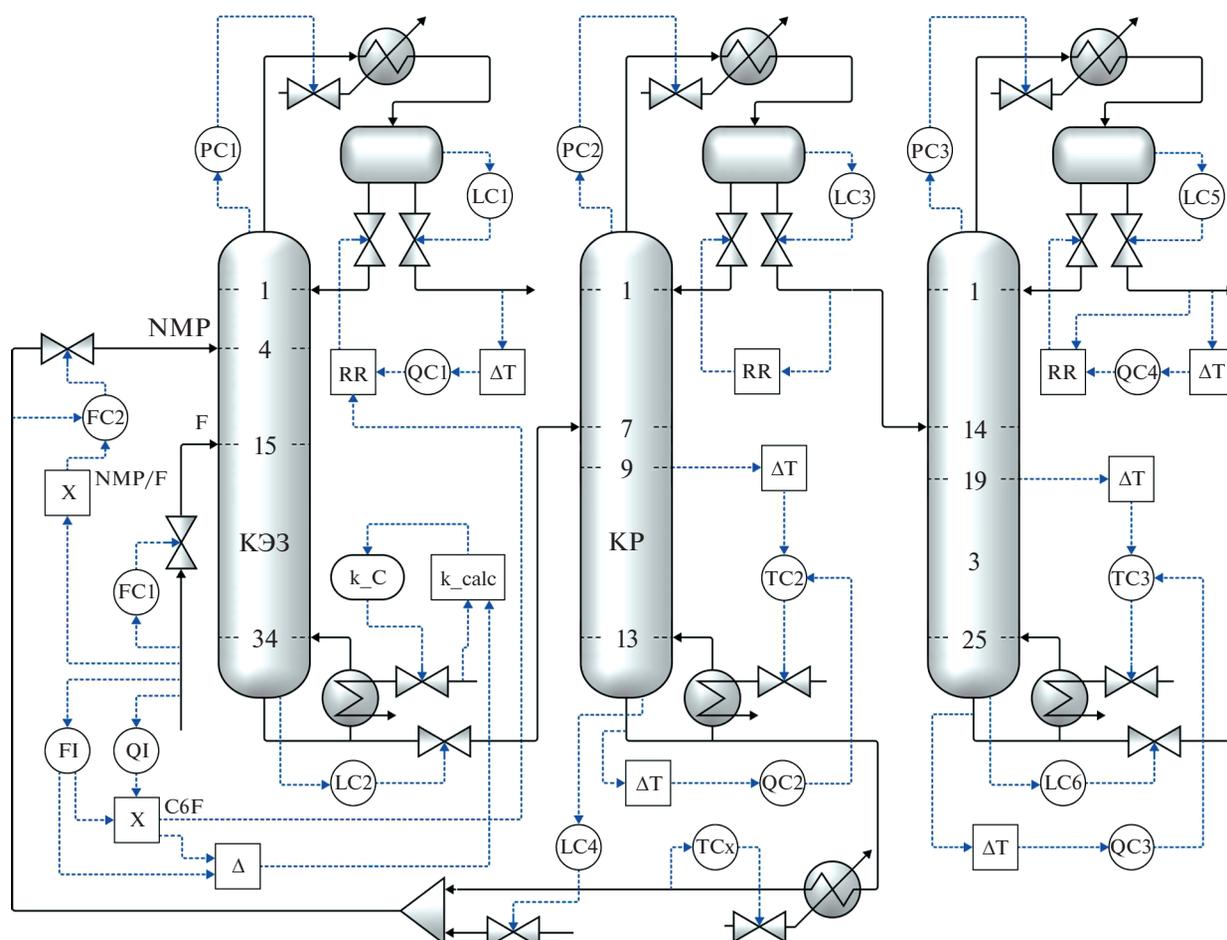


Рис. 2. Автоматическая система управления традиционной схемы П. КР – колонна регенерации экстрактивного агента; КЭР – колонна экстрактивной ректификации; 3 – колонна разделения бензола и толуола. F – поток питания; NMP – N-метил-2-пирролидон (экстрактивный агент).

Регуляторы уровней LC подчиняются пропорциональному закону регулирования. Все остальные регуляторы, входящие в базовую АСУ, подчиняются пропорционально-интегральному закону. Настройки АСУ, общих для всех исследуемых схем, занесены в табл. 4.

Принцип действия всех АСУ уровня емкостей LC одинаков: прямое действие регулятора при повышении уровня жидкости увеличивает проходное сечение вентиля, тем самым увеличивая расход соответствующего потока, и наоборот. Исключение – регулятор LC4, обратное действие которого направлено на изменение потока подпитки свежим ЭА. При снижении уровня в кубе КР, который заполнен регенерированным NMP, управляющее воздействие должно быть направлено на увеличение расхода NMP в соответствующую емкость, а, т. к. рецикл замкнут, единственным источником NMP в системе является поток свежего экстрактивного агента.

АСУ FC обратным действием регулирует поток питания: при изменении расхода управляет положением вентиля.

Регулятор расхода потока ЭА FC2 работает в каскадном режиме. Заданием регулятору служит массовый расход потока питания F, умноженный

$$\text{на константу } \frac{G_{\text{ЭА}}}{G_F} = \frac{22\,600 \text{ кг/ч}}{15\,000 \text{ кг/ч}} = 1.5067.$$

Температуры потоков на выходе из теплообменного оборудования регулируются АСУ TCx, вырабатывающими управляющие воздействия (УВ) в

Таблица 4. Настройки базовых регуляторов

Обозначение	К _p	T _и , мин
LC	2	9999
FC	0.5	0.3
PC	20	12
TCx	0.34	1.3

Таблица 5. Зависимость $\frac{Q_{\text{кип}}}{G_F^{Б+Т}}$ от состава исходной смеси

$X_{\text{ЦГ}}^F$, мас. д.	$G_F^{Б+Т}$, кг/ч	$\frac{Q_{\text{кип}} \times 0.0036}{G_F^{Б+Т}} \times 10^{-3}$
0.10	13500	0.405
0.11	13350	0.415
0.12	13200	0.425
0.13	13050	0.435
0.14	12900	0.447

виде изменения расхода греющего пара вентилем по отклонению температур от заданных значений. Аналогично действуют регуляторы давления верха колонн РС: измеряемая величина – давление, регулируемая величина – теплоотвод в конденсаторе соответствующей колонны.

Управление процессом ректификации в КЭР.

Ключевым аппаратом всех исследуемых схем является колонна экстрактивной ректификации. Нарушение режима в ней приведет к отклонению составов всех продуктовых потоков от заданных значений. Регулирование осложняется также и тем, что в КЭР присутствует наибольшее количество компонентов.

Т.к. товарным продуктовым потоком КЭР является дистиллят, то основной регулируемой величиной ректификационной установки будет состав паров в верхней части колонны или состав дистиллята, которые регулируются изменением подачи флегмы в колонну. При этом регулятор может быть установлен как на линии подачи флегмы, так и на линии отвода дистиллята. С точки зрения статики – это равноценно. Однако для повышения качества регулирования АСР состава целесообразно устанавливать на линию подачи флегмы в колонну. При этом для сохранения материального баланса укрепляющей части колонны количество отводимого дистиллята необходимо регулировать с помощью АСР уровня во флегмовой емкости (регулятор LC1). Иначе инерционные свойства емкости будут влиять на качество процесса регулирования, что может привести к нежелательным последствиям [18].

Регулирующие воздействия в исчерпывающей секции колонны могут осуществляться изменением расхода кубового продукта и тепловой нагрузки кипятильника. Одно из них, а именно расход, следует использовать для поддержания материального баланса колонны, т.е. для стабилизации уровня жидкости в кубе (регулятор LC2). Тогда единственным регулирующим воздействием при регулировании температуры (состава) кубового потока является изменение расхода теплоносителя, подаваемого в теплообменник.

Проведен анализ статических моделей колонн исследуемых схем, целями которого являлись:

1. Определение чувствительных к возмущающим воздействиям тарелок колонны в плане изменения температуры (состава) на них. Для этого в настоящей работе использованы методы Slope Criterion и Sensitivity Criterion [19].

2. Определение измеряемых величин для выбранных регулируемых параметров, поиск величин, которые могли бы служить заданными значениями для АСР.

При разделении бинарной смеси температура контрольной тарелки однозначно соответствует составу на этой тарелке, тем самым предоставляя возможность использовать значение температуры как задание регулятору, управляющим воздействием которого является расход флегмы, а цель – поддержание требуемого состава дистиллята. Однако, даже в столь простой системе, такой контур АСР способен выдержать только ВВ в виде изменения количества потока питания. Изменение же состава исходной смеси повлечет за собой изменение температурного профиля колонны, делая задание регулятора неактуальным и приводя к ошибкам регулирования. В таких случаях переходят к регулированию по составу [20].

Выбор регулируемого параметра в исчерпывающей секции колонны, делящей многокомпонентную смесь по первому заданному разделению, задача нетривиальная. Возникает проблема отыскания постоянного параметра для обеспечения регулирования. Часто таким показателем становится соотношение тепловой нагрузки куба и потока,

поступающего на разделение $\frac{Q_{\text{кип}}}{G_F} = \text{const}$. Однако, при изменении состава потока питания должного управляющего воздействия АСР с заданным значением $\frac{Q_{\text{кип}}}{G_F}$ не обеспечит.

В ходе поиска заданного значения для регулирования исчерпывающей части КЭР при изменении состава питания были обнаружены определенные закономерности (табл. 5). Если относить энергозатраты кипятильника $Q_{\text{кип}}$ КЭР не ко всему потоку питания, а только к той его части, которая направится в куб колонны ($G_F^{Б+Т}$ – массовый поток бензола и толуола в исходной смеси), то соотношение $\frac{Q_{\text{кип}} \times 0.0036}{G_F^{Б+Т}}$, где 0.0036 – коэффициент перевода кВт в ГДж/ч, используемые в среде Aspen Dynamics, линейно зависит от концентрации ЦГ в потоке питания как представлено на рис. 3.

Функция, описывающая линейную зависимость (рис. 3),

$$\frac{Q_{\text{кип}} \times 0.0036}{G_F^{\text{Б+Т}}} = 1.0507 X_{\text{ЦГ}}^F + 0.2991 \quad (2)$$

предоставляет возможность применить регулятор с прогнозирующей моделью [17, 21, 22]. Коэффициент $k = 1.0507$ зависимости (2) можно использовать в качестве заданного значения. Поскольку множитель перед аргументом линейной зависимости есть первая производная этой функции, то физический смысл такого регулятора будет в поддержании постоянной скорости изменения $\frac{Q_{\text{кип}}}{G_F^{\text{Б+Т}}}$.

Чтобы организовать такой контур регулирования требуется установка вычислительного устройства (ВУ) на потоке питания, которое по выходным сигналам анализатора содержания циклогексана в исходной смеси QI и измерителя расхода FI будет определять его текущее количество $G_F^{\text{ЦГ}}$, поступающее в колонну. Таким образом значение $G_F^{\text{Б+Т}}$ определится как

$$G_F^{\text{Б+Т}} = G_F - G_F^{\text{ЦГ}}. \quad (3)$$

Структура регулирования колонны ЭР представлена на рис. 2. Блоки $X_{\text{С6F}}$ и Δ выполняют расчет по уравнению (3) и направляют значение $G_F^{\text{Б+Т}}$ в вычислительное устройство k_calc , рассчитывающее по (2) текущую скорость изменения $\frac{Q_{\text{кип}}}{G_F^{\text{Б+Т}}}$. Сигнал от ВУ направляется в регулятор K_C и сравнивается с заданным значением $k = 1.0507$. В случае отклонения текущего значения от заданного, регулятор тепловой нагрузки куба вырабатывает управляющее воздействие в виде изменения расхода греющего пара. Т. к. предложенная АСР – контур с отрицательной обратной связью, применен Closed-loop ATV test по правилу Tyreus–Luyben. Настройки представлены в табл. 6.

Применение ВУ открывает еще большие возможности для регулирования состава дистиллята КЭР. Выход блока $X_{\text{С6F}}$, значение которого равно массовому потоку ЦГ в исходной смеси, целесообразно использовать в качестве задания регулятору расхода флегмы. При этом сигнал ВУ необходимо корректировать по составу верхнего продукта колонны с помощью QC1. Данная каскадная система обеспечивает отбор дистиллята заданного качества в соответствии с количеством ЦГ, поступающего в колонну.

Таким образом, АСУ КЭР на рис. 2 состоит из комбинированных АСР с элементами управления по возмущающему воздействию. Достоинством такого принципа является быстродействие, так как возмущающее воздействие может быть скомпенсировано до появления рассогласования между текущим значением регулируемого параметра и его заданным значением.

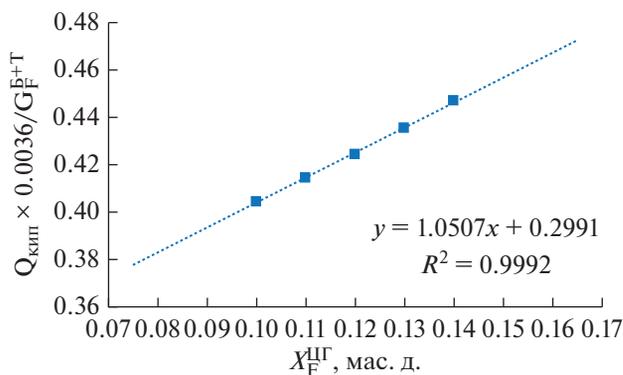


Рис. 3. Зависимость отношения энергозатрат кипятильника КЭР к массовому потоку бензола и толуола в исходной смеси от концентрации ЦГ в исходной смеси.

Далее разработаны контуры регулирования параметров остальных колонн схемы П. За регулирование продуктовых потоков бензола и толуола и потока регенерированного ЭА отвечают каскадные АСР (рис. 2). Регуляторы состава QC вырабатывают управляющее воздействие в виде задания регуляторам температур ТС на контрольных тарелках. Управляющее воздействие – изменение расхода греющего пара в кипятильник колонны. Такие каскадные контуры позволяют сочетать преимущества двух контуров АСР: быстродействие регулирования по температуре и точность управления по составу. Задержки измерения параметров для всех исследуемых схем для температурных контуров составляют 1 минуту, для контуров по составу – 3 минуты. Настройки для вышеуказанных контуров также получены с помощью Closed-loop теста (табл. 6). Колонна регенерации ЭА работает при постоянном флегмовом числе.

В среде моделирования Aspen Dynamics к АСУ схемы П были приложены возмущающие воздействия, получены графики переходных процессов (рис. 4–5), определены их характеристики. По осям ординат графиков отложены концентрации компонентов в соответствующих продуктовых потоках: для бензола и циклогексана ось с

Таблица 6. Настройки АСР схемы П

Обозначение	K_p	$T_{\text{и}}, \text{мин}$
K_C	0.2495	0.264
QC1	1590.8	71.478
ТС2	0.5573	18.414
ТС3	1.886	9.702
QC2	451.4	48.84
QC3	11.11	29.96
QC4	3561.6	81.84

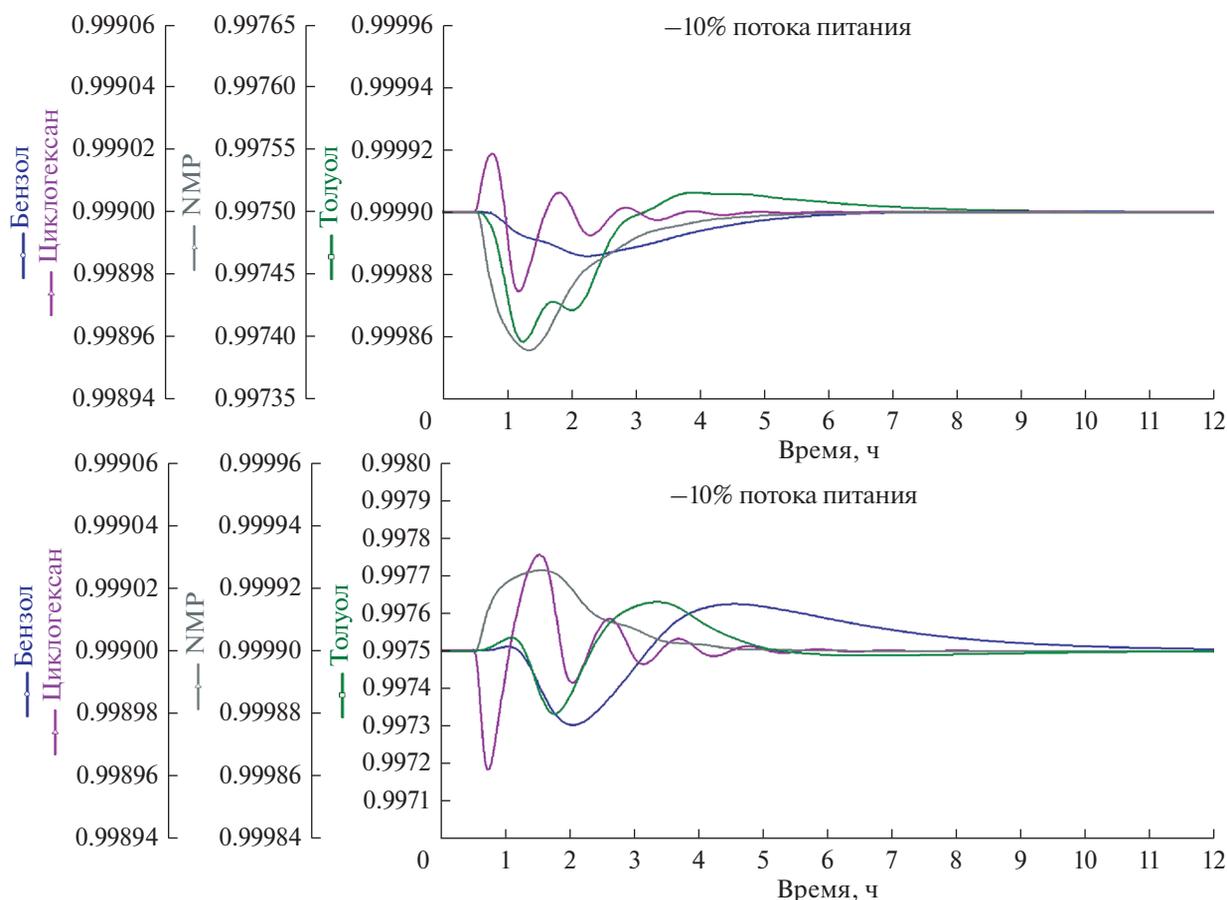


Рис. 4. Переходные процессы для составов продуктовых потоков АСУ схемы П. Отклик на изменение расхода потока питания.

заданным значением 99.9 мас. %, для толуола – 99.75 мас. %, для NMP в потоке регенерированного ЭА – 99.99 мас. %.

АСУ схемы О.1. АСУ схемы О.1 представлена на рис. 6. Настройки регуляторов схемы О.1 занесены в табл. 7. АСР на колонне 3, как и сама колонна, полностью идентичны, предложенным для традиционной схемы П.

Таблица 7. Настройки АСР схемы О.1

Обозначение	K_p	T_i , мин
FC3	1.5	1.3
QC1	478.62	42.834
QC2	402.7	56.19
QC3	11.11	29.96
QC4	3561.6	81.84
TC1	792.8	45.12
TC2	2.53	22.05
TC3	1.886	9.702

Особенностью схемы разделения О.1 является наличие укрепляющей боковой секции (УБС), поток пара в которую генерируется кипятильником КЭР. На этом основана логика регулирования расхода пара в УБС: обеспечить регулирующей вентиль таким управляющим воздействием, которое бы позволило отбирать из основной колонны достаточный для осуществления разделения в УБС поток паровой фазы. При этом тепловой нагрузкой кипятильника решается задача стабилизации состава NMP в потоке регенерированного ЭА с применением каскадного регулирования по температуре и составу (регуляторы TC2 и QC2).

Регулирование расхода пара в УБС реализовано по принципу каскадного комбинированного управления. Управление по отклонению осуществляется блоком FC3, заданием которому служит выход предшествующего блока X, отвечающего за поддержание пропорциональности расхода греющего пара в кипятильник КЭР к расходу пара в УБС. Его значение определяется как расход греющего пара, умноженный на коэффициент пропорциональности. Последний в свою очередь регулирует

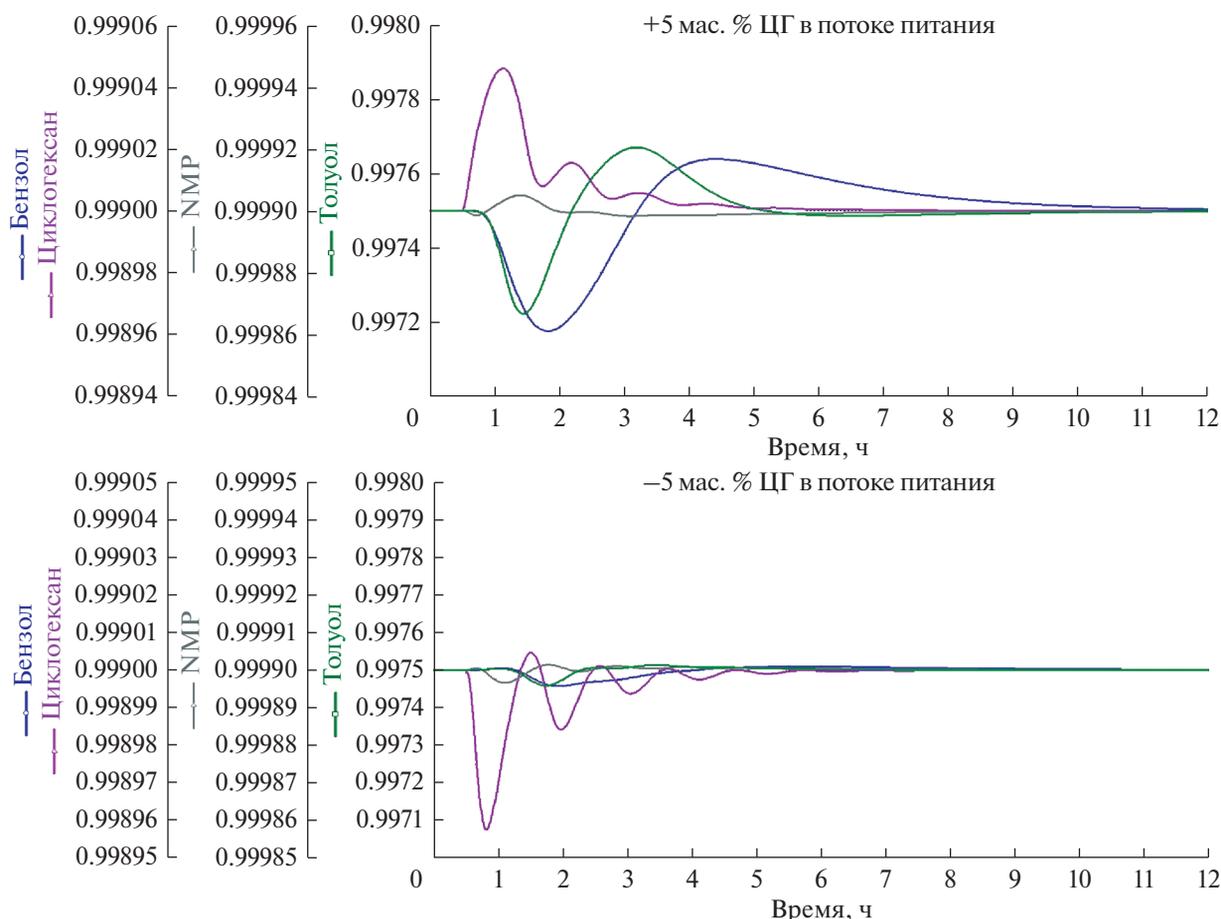


Рис. 5. Переходные процессы для составов продуктовых потоков АСУ схемы П. Отклик на изменение состава потока питания.

ется АСР температуры контрольной тарелки ТС1, расположенной выше уровня отбора в УБС.

Среди известных способов стабилизации состава дистиллята боковой укрепляющей секции [19], сделан выбор в пользу регулирования расхода флегмы по температуре контрольной тарелки ТС3.

Результаты исследования переходных процессов схемы О.1 занесены в табл. 10.

Выяснено, что схема О.1 не способна выдерживать принятые возмущающие воздействия, кроме +10% потока питания. Величина возмущающих воздействий по изменению состава исходной была снижена до ± 3 мас. %, по отклонению потока питания в меньшую сторону – до –5%.

АСУ схемы О.2. Полная схема управления процессом ЭР в схеме с исчерпывающей боковой секцией (ИБС) О.2 приведена на рис. 7, настройки АСР занесены в табл. 8.

В основу регулирования колонны экстрактивной ректификации легла АСУ колонны ЭР схемы-прообраза. Контуры регулирования состава продуктовых потоков бензола и толуола и потока

регенерированного ЭА также аналогичны предложенным для схемы-прообраза П.

Особая роль в комплексе с исчерпывающей боковой секцией отведена контролю расхода жидкости в ИБС. Задача регулирования – обеспечить отбор толуола из колонны во избежание его попадания в продуктовый поток бензола.

Таблица 8. Настройки АСР схемы О.2

Обозначение	K_p	T_I , мин
FC3	1.5	1.3
K_C	0.2495	0.264
QC1	1590.8	71.478
QC2	2074.7	38.28
QC3	15.8	36.89
QC4	1700.8	79.2
TC2	0.8959	15.37
TC3	1.62	10.09

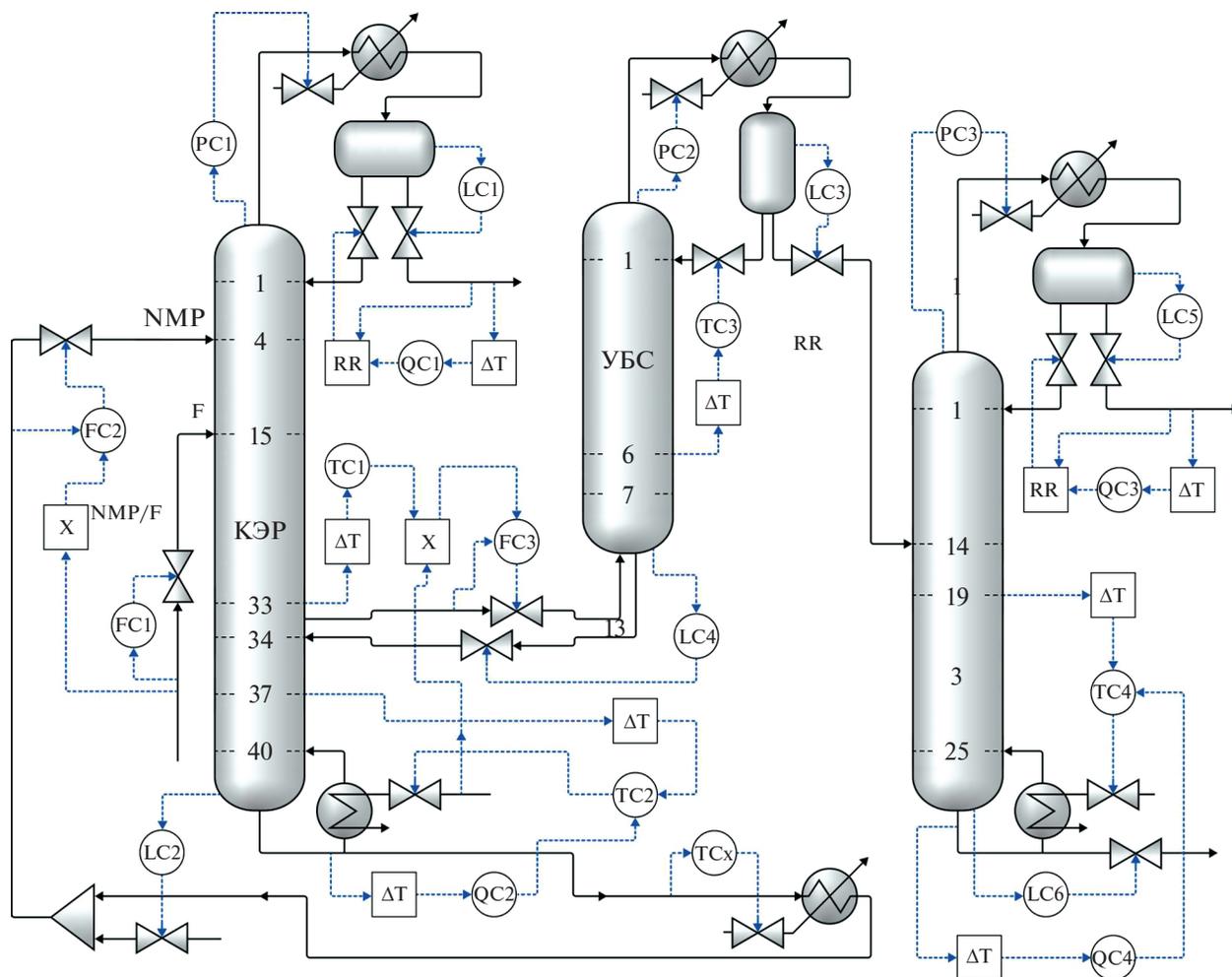


Рис. 6. Автоматическая система управления схемы О.1. КЭР – колонна экстрактивной ректификации; УБС – укрепляющая боковая секция; 3 – колонна разделения бензола и толуола. F – поток питания; NMP – N-метил-2-пирролидон (экстрактивный агент).

Блок $X_{Sst/RR}$ (рис. 7) осуществляет расчет количества бокового отбора на основе его отношения к массовому потоку флегмы колонны. Таким образом, реализуется следующая логика регулирования. Отклонение состава бензола в дистилляте колонны в меньшую сторону возможно только в случае попадания в верх колонны среднекипящего толуола. Тогда АСР QC1 отдаст управляющее воздействие, направленное на увеличение расхода флегмы в колонну, что повлечет за собой увеличение расхода в ИБС и отвод необходимого количества толуола. Значение блока $X_{Sst/RR}$ служит заданием регулятору расхода FC3.

Давление ИБС регулируется вентилем на потоке пара, направляемого в КР (регулятор PC3).

Данные о качестве переходных процессов представлены в табл. 10.

Было установлено, что схема О.2 при уменьшении концентрации ЦГ в потоке питания на 5 мас. % неспособна обеспечить разделение ис-

ходной смеси с заданным качеством продуктовых потоков. С приемлемыми динамическими ошибками и временем регулирования протекают переходные процессы, вызванные изменениями концентрации ЦГ в исходной смеси на -3.5 и $+5$ мас. %.

АСУ схемы О.3. Предложенная АСУ процессом ЭР схемы О.3 (рис. 8) состоит из локальных АСР потоков боковых отборов, разработанных для схем О.1 и О.2. Настройки контуров регулирования занесены в табл. 9, результаты анализа переходных процессов представлены в табл. 10.

АСУ схемы О.3 способна обеспечивать адекватное качество переходных процессов при изменении потока питания в пределах $\pm 5\%$ массового расхода от режимного значения и в пределах ± 2 мас. % изменения концентрации циклогексана в исходной смеси. Последний переходный процесс отличается стабильностью, маленькими динамическими ошибками и продолжительным временем регулирования.

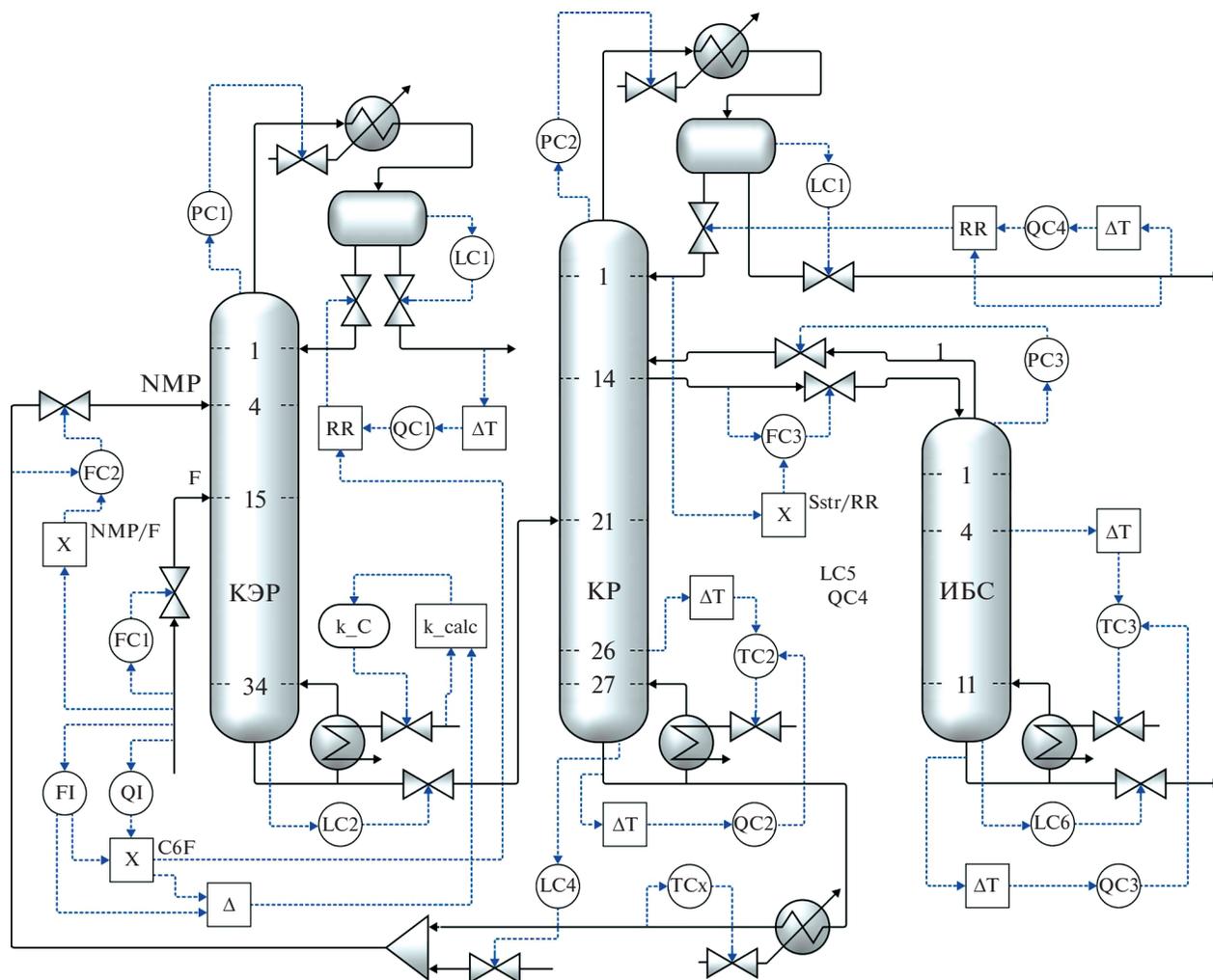


Рис. 7. Автоматическая система управления схемы О.2. ИБС – исчерпывающая боковая секция; КР – колонна регенерации экстрактивного агента; КЭР – колонна экстрактивной ректификации. F – поток питания; NMP – N-метил-2-пирролидон (экстрактивный агент).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ключевые результаты исследования приведены в табл. 10.

Полученные нами результаты динамического моделирования соотносятся с данными других исследователей [10]. Установлено, что усложнение схемы разделения за счет ее преобразования в комплекс с ЧСТМП приводит к снижению качества регулирования основных технологических величин. Наиболее перспективная в плане энергоэффективности схема разделения О.3 с боковой колонной ЭР и исчерпывающей боковой секцией способна выдерживать наименьшие величины возмущающих воздействий среди всех исследуемых схем.

Интересным результатом является различие в настройках локальных регуляторов для идентичных параметров в различных схемах. Боковые секции в схемах О.2 и О.3 идентичны. Соответ-

ственно, идентичны и АСР температуры на контрольной тарелке этих секций ТС3. Однако, одинаковыми тестами нами были получены разные

Таблица 9. Настройки АСР схемы О.3

Обозначение	K_p	$T_{и}, \text{мин}$
FC3	1.5	1.3
FC4	1.5	1.3
QC1	1737.19	88.8
QC2	2070.7	42.72
QC3	15.8	36.89
QC4	1700.8	79.2
TC1	771.8	45.02
TC2	1.598	19.71
TC3	1.62	11.54

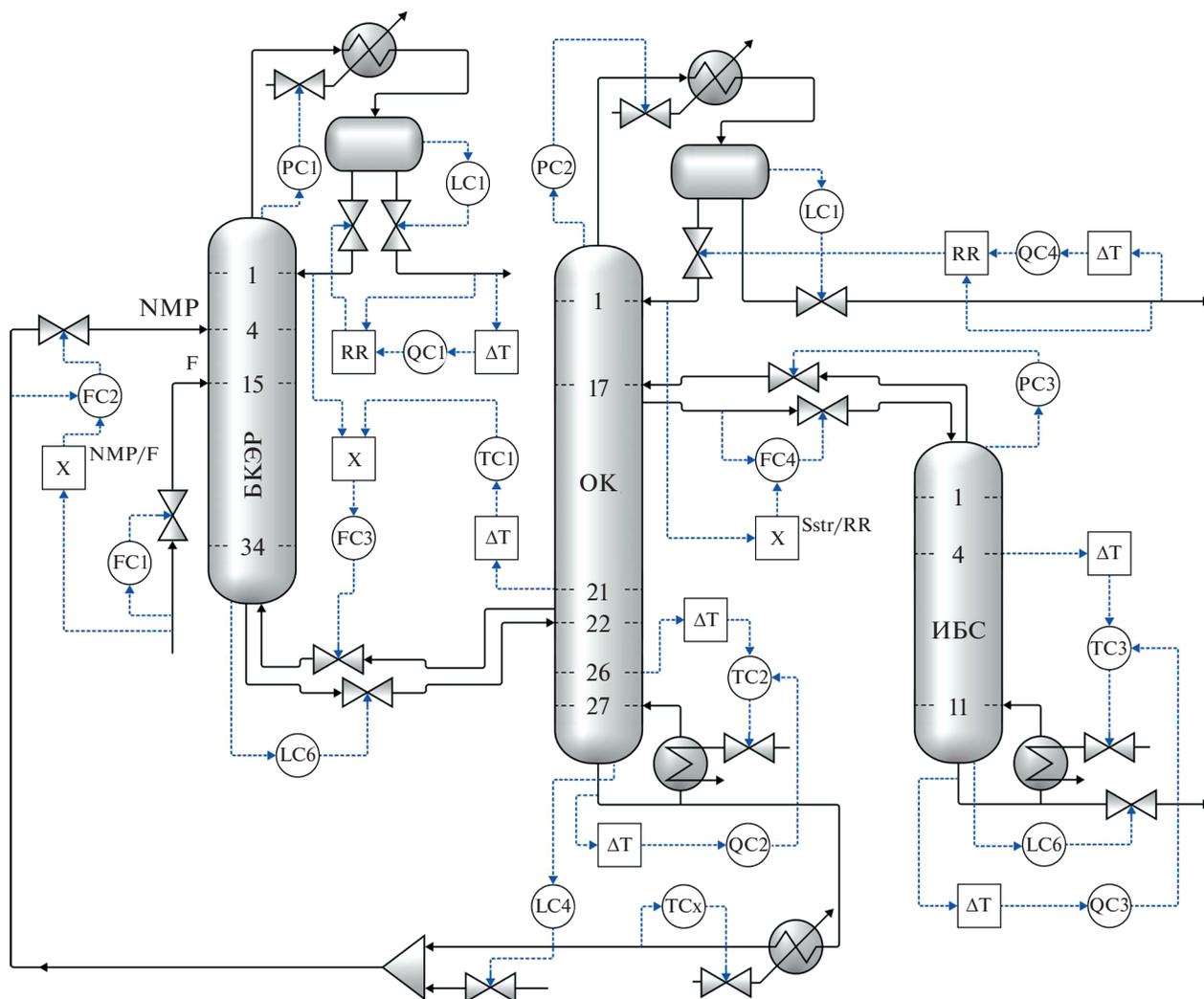


Рис. 8. Автоматическая система управления схемы О.3. БКЭР – боковая колонна экстрактивной ректификации; ИБС – исчерпывающая боковая секция; ОК – основная колонна. F – поток питания; NMP – N-метил-2-пирролидон (экстрактивный агент).

Таблица 10. Результаты динамического моделирования исследуемых схем

	Схема П	Схема О.1	Схема О.2	Схема О.3
$Q_{\text{кип.}\Sigma}$, кВт	7136	7051	5559	5407
Снижение $Q_{\text{кип.}\Sigma}$ относительно схемы П, %	0	1.20	28.37	31.98
Устойчивость к возмущающим воздействиям				
Изменение G_F , %	± 10	+10, -5	± 10	± 5
Изменение $X_F^{\text{ПГ}}$, мас. %	± 5	± 3	+5, -3.5	± 2
Среднее время регулирования при ВВ по каналу, ч				
Изменение G_F	5.12	6.75	4.18	8.01
Изменение $X_F^{\text{ПГ}}$	4.21	7.43	7.36	9.53

значения параметров настройки ПИ-регуляторов. Так для регулятора в схеме О.2 время интегрирования $T_{и}$ (время, в течение которого выходная величина регулятора (расход греющего пара) изменяется настолько, насколько изменилась его входная величина – температура 4 тарелки ИБС) составляет 10.09 мин, а для регулятора в схеме О.3 – $T_{и} = 11.54$ мин (табл. 8 и 9, соответственно). Это свидетельствует о более медленном изменении одного и того же параметра при усложнении структуры схемы и, как следствие, о более продолжительном времени регулирования.

Установлено, что схема разделения О.2, включающая комплекс с исчерпывающей боковой секцией, является наиболее устойчивой схемой ЭР с ЧСТМП в плане динамического поведения при наличии внешних возмущающих воздействий. Также следует отметить, что при изменении количества потока питания на $\pm 10\%$ время регулирования для схемы О.2 примерно на 1 ч меньше, чем для схемы П, состоящей из двухотборных колонн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведены моделирование и оптимизация по критерию суммарных энергетических затрат четырех схем экстрактивной ректификации смеси Б–ЦГ–Т с NMP: традиционной схемы, состоящей из трех двухотборных колонн, и трех схем, включающих комплексы с ЧСТМП. Для каждой схемы разделения разработаны эффективные автоматические системы управления и выполнен анализ устойчивости к внешним возмущающим воздействиям в виде изменения расхода и состава потока питания. Для регулирования качества кубового потока колонны экстрактивной ректификации предложен контур управления с прогнозирующей моделью. Показано, что применение комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками позволяет добиться значительного снижения энергозатрат: комплекс, состоящий из основной колонны и термически связанных с ней боковой колонны ЭР и исчерпывающей боковой секции, на 31.98% энергоэффективнее традиционной схемы. Однако схемы, включающие комплексы с ЧСТМП, как объекты регулирования показывают ухудшение динамической устойчивости, и для их промышленного применения необходима разработка сложных систем регулирования. Для комплекса с исчерпывающей боковой секцией, позволяющего снизить энергозатраты на 28.37%, предложена структура автоматического управления, которая обеспечивает сопоставимые с традиционной схемой эффективность регулирования и устойчивость к возмущающим воздействиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания РТУ МИРЭА, тема № 0706-2020-0020.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Δp	гидравлическое сопротивление тарелки, кПа
G	массовый расход, кг/ч
K_p	безразмерный коэффициент усиления
N	общее число тарелок или положение конкретной тарелки
P	давление, кПа
Q	тепловая нагрузка, кВт
T	температура, К
$T_{и}$	интегральное время, мин
X	концентрация j -го компонента в потоке i , мас. д. или мас. %

ИНДЕКСЫ

Σ	суммарное значение
Б	бензол
кип	кипятильник
Т	толуол
ЦГ	циклогексан
ЭА	экстрактивный агент
F	поток питания
NMP	N-метил-2-пирролидон

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berg L. Separation of benzene and toluene from close boiling nonaromatics by extractive distillation // *AIChE J.* 1983. V. 29. № 6. P. 961–966.
2. Chen B., Lei Z., Li J. Separation on Aromatics and Non-aromatics by Extractive Distillation with NMP. // *J. Chem. Eng. JAPAN.* 2003. V. 36. № 1. P. 20–24.
3. Ghaee A., Sotudeh-Gharebagh R., Mostoufi N. Dynamic optimization of the benzene extractive distillation unit // *Brazilian J. Chem. Eng.* 2008. V. 25. № 4. P. 765–776.
4. Abushwreb F., Elakrami H., Emtir M. The effect of solvent selection on energy-integrated extractive distillation for aromatics recovery from pyrolysis gasoline: simulation and optimization // *Chem. Eng. Trans.* 2009. P. 243.
5. Li W. et al. Separation of benzene and cyclohexane by extractive distillation intensified with ionic liquid // *Chem. Eng. Process. – Process Intensif.* 2018. V. 126. P. 81–89.
6. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа: учеб. пособие // СПб.: Химиздат, 2012. 376 с.
7. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Ребровская А.Е. Энергосберегающие схемы экстрактивной ректификации смеси бензол-циклогексан-толуол с N-метилпирро-

- лидоном. Часть 2. Схемы, включающие комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Хим. пром. сегодня. 2015. № 3. P. 47–56.
8. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 303 с.
 9. Gerbaud V. et al. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 141. P. 229–271.
 10. Luyben W.L. Control comparison of conventional and thermally coupled ternary extractive distillation processes // Chem. Eng. Res. Des. 2016. V. 106. P. 253–262.
 11. Ma K. et al. Control of an energy-saving side-stream extractive distillation process with different disturbance conditions // Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V. 2019. V. 210, № August 2018. P. 195–208.
 12. Luyben W.L. Control of a distillation column with side stripper and side rectifier // Chem. Eng. Res. Des. Institution of Chemical Engineers. 2020. V. 161. P. 38–44.
 13. Zhang Q. et al. Control comparison of conventional and thermally coupled ternary extractive distillation processes with recycle splitting using a mixed entrainer as separating agent // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 224. P. 70–84.
 14. Anokhina E.A., Berdibekova S.A., Timoshenko A.V. Energy saving schemes for separation of benzene-cyclohexane-toluene mixture with different initial compositions by extractive distillation // Chem. Eng. Trans. 2018. V. 69. P. 871–876.
 15. Timoshenko A.V., Morgunov A.V., Anokhina E.A. Flow-sheet synthesis for the extractive distillation of azeotropic mixtures in systems consisting of columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 6. P. 845–850.
 16. Анохина Е.А., Грачева И.М., Акишин А.Ю., Тимошенко А.В. Разделение смеси ацетон-хлороформ-н-бутанол с применением экстрактивной ректификации в схемах из двухотборных колонн // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 5. С. 34–46.
 17. Беспалов А.В., Харитонов Н.И. Системы управления химико-технологическими процессами. М.: Академкнига, 2007. 696 с.
 18. Полоцкий Л.М., Лапишев Г.И. Автоматизация химических производств. М.: Химия, 1988. 288 с.
 19. Luyben W.L., Chien I.L. Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes // Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes. Wiley, 2010.
 20. Голубятников В.А., Шувалов В.В. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности. 2nd ed. М.: Химия, 1985. 352 р.
 21. Qian X. et al. Composition/temperature cascade control for a Kaibel dividing-wall distillation column by combining PI controllers and model predictive control integrated with soft sensor // Comput. Chem. Eng. 2019. Vol. 126. P. 292–303.
 22. Mahindrakar V., Hahn J. Model predictive control of reactive distillation for benzene hydrogenation // Control Eng. Pract. 2016. Vol. 52. P. 103–113.

УДК 561.42

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЫ Co/Ni ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ Aliquat 336/ТИМОЛ

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

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

*E-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

В настоящей работе представлены результаты исследования физических свойств гидрофобного глубокого эвтектического растворителя (HDES) на основе Aliquat 336 и тимола. Построена фазовая диаграмма твердое–жидкость по значениям температур стеклования смеси Aliquat 336/тимол в разном мольном соотношении. Впервые изучены зависимости плотности, вязкости и показателя преломления данного HDES от температуры. Проведено исследование экстракции ионов Co(II) и Ni(II) при различных условиях с использованием HDES Aliquat 336/тимол в качестве экстрагента: изучено влияние концентрации соляной кислоты, концентрации хлоридов аммония/лития/натрия и объемного соотношения фаз. Установлен механизм экстракции ионов Co(II) предложенным HDES. На основании полученных экспериментальных данных показана возможность разделения пары Co/Ni из солянокислых растворов с использованием предложенного HDES.

Ключевые слова: гидрофобный глубокий эвтектический растворитель, физические свойства, жидкостная экстракция, кобальт, никель, разделение

DOI: 10.31857/S0040357122010080

ВВЕДЕНИЕ

Темпы производства литий-ионных аккумуляторов (LIB) неуклонно растут. Данный тип химических источников тока повсеместно используется в электронике и электрических транспортных средствах [1]. Учитывая небольшую продолжительность срока службы LIB, которая редко превышает 10 лет, существует проблема роста все большего количества отработанных батареек. Состав LIB весьма разнообразен: туда входят такие металлы как Fe, Mn, Co, Li, Ni, Al [2]. Кобальт, содержащийся в катоде LIB в форме кобальтата лития, является весьма токсичным металлом с канцерогенными свойствами, в связи с чем недопустимо его неправильное хранение и попадание в почву и сточные воды [3]. Не менее важна ценность этого металла в стратегическом и экономическом плане, но при этом, комплексного пути переработки таких источников тока все еще не разработано.

Одной из ключевых проблем в схемах переработки LIB является этап разделения сложной смеси вышеупомянутых металлов. В настоящее время в химической технологии все чаще находят применение жидкостная экстракция как метод для решения таких задач. Жидкостная экстракция применима для разделения смесей цветных [4, 5], редкоземельных [6, 7] и благородных [8, 9] металлов, а так же проста в аппаратном оформлении. Ос-

новным предметом исследований в области экстракции является поиск и изучение новых экстрагентов с целью повышения экологичности, экономичности и безопасности на производстве. К настоящему времени уже предложено несколько типов новых экстрагентов: двухфазные водные системы [10], ионные жидкости [11], бинарные экстрагенты [12].

Сравнительно недавно так же появился новый класс гидрофобных глубоких эвтектических растворителей, которые совмещают в себе все достоинства упомянутых экстракционных систем: простота приготовления, легкодоступность и сравнительно низкая цена исходных компонентов, низкая вязкость, а также простота реэкстракции. Глубокие эвтектические растворители уже нашли широкое применение в процессах переработки отходов электроники как на стадии выщелачивания [13], так и на этапе экстракционного разделения [14] ионов металлов. Однако разработка систем такого класса требует широкого изучения их физико-химических свойств, таких как плотность, вязкость, гидрофобность. Анализ этих свойств позволяет в полной мере оценить применимость HDES в технологических схемах для реализации на существующем экстракционном оборудовании, а так же их стабильность, и как следствие общий экономический эффект от их применения.

Для создания ранее не описанного HDES нами предложен Aliquat 336, как эффективный промышленный экстрагент в комбинации с тимолом. Выбор тимоло обусловлен несколькими факторами: высокая доступность и низкая цена данного вещества, а также его природное происхождение, что в совокупности положительно сказывается на экономичности и экологичности HDES. Таким образом, целью данной работы стало описание физико-химических свойств и изучение в качестве экстрагента нового HDES на основе Aliquat 336 и тимолола. В качестве модельной системы для изучения экстракционных свойств использовали пару Co/Ni ввиду того, что она является одной из самых трудноразделимых смесей. Необходимость в ее разделении возникает в том числе и при переработке LIB.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Aliquat 336 (Acros Organics, чистота 99%) и тимол квалификации “х. ч.” были использованы без дополнительной очистки. Хлориды кобальта(II) и никеля(II) (Химмед) использовали со степенью чистоты >99%.

Температуры фазовых переходов для смеси донора (HBD) и акцептора (HBA) водородной связи измерены на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC 3+ (Швейцария). Все температуры стеклования HDES определяли в диапазоне температур от -100 до $+50^\circ\text{C}$ при скорости нагрева и охлаждения $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Спектры ^1H записаны в DMSO- D_6 на спектрометре Bruker Fourier 300 HD (USA). ИК-Фурье-спектры в диапазоне $4000-600\text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (Япония). Плотность HDES определяли на приборе Anton Paar DMA 1001 (Австрия) с точностью измерения плотности $\pm 0.0001\text{ г}/\text{см}^3$. Вязкость HDES измеряли с помощью TA HR30 discovery series (США).

В качестве экстрагента был использован HDES на основе Aliquat 336 и тимолола эвтектического состава в мольном соотношении 0.55 : 0.45, соответственно. Взвешенные на аналитических весах AND HR-100AZ (Япония) реагенты помещали в стеклянные виалы объемом 10 мл. Для образования глубокого эвтектического растворителя виалы помещали в термостатированный шейкер Envigo-Genie SI-1202 (США) при температуре 70°C и перемешивали при 35 об./мин в течение 30 мин до образования жидкой смеси.

Все эксперименты по изучению экстракции проводили при температуре 25°C и атмосферном давлении $\sim 100\text{ кПа}$ в градуированных центрифужных пробирках с использованием термостатированного шейкера. Объемное соотношение водной фазы и фазы HDES составило 1 : 5, за исключением экспериментов по его варьированию. Градуированные пробирки помещали в шейкер и перемешивали при постоянной температуре в течение всего процесса со скоростью вращения

35 об./мин до установления термодинамического равновесия (30 мин). Образцы после перемешивания центрифугировали при 2500 об./мин в течение 10 мин до полного разделения фаз на центрифуге CM-6MT (SIA ELMI, Латвия). Затем фазы разделяли в делительных воронках. Концентрацию металлов в исходном растворе и в водной фазе после экстракции определяли спектрофотометрическим методом с использованием 4-(2-пиридилазо)резорцина, образующего комплексы с металлами, которые поглощают в видимой области спектра на следующих длинах волн, нм: Ni (495), Co (510) относительно холостых растворов. Концентрацию ионов металлов в фазе HDES определяли по разности между концентрациями в исходном растворе и в водной фазе после экстракции. Определение значений оптической плотности проводили на приборе Экросхим ПЭ-5400УФ (Россия) в стеклянных кюветах $l = 10\text{ мм}$.

Для установления механизма экстракции спектры поглощения в видимой области чистого HDES и после экстракции регистрировали на спектрофотометре Agilent Technology Cary-60 (США) в кварцевых кюветах $l = 1\text{ мм}$.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеризация HDES. В данной работе показана возможность применения тимолола — легкодоступного природного соединения — в качестве HBD в паре с Aliquat 336, состав которого представляет собой триоктилметиламмоний хлорид с небольшой примесью тридецилметиламмоний хлорида, для создания нового HDES. Экстракционные свойства Aliquat 336 хорошо изучены в большом количестве работ [15–17]. Однако для его применения в классической жидкостной экстракции необходим разбавитель, который чаще всего представляет собой органический растворитель, токсичность и горючесть которого ведет к повышенным рискам на производстве. Тимол снижает токсичность экстрагента и общую вязкость системы относительно чистого Aliquat 336, при этом сохраняются отличные экстракционные свойства.

Точка эвтектики является основной определяющей характеристикой глубокого эвтектического растворителя. Для ее поиска были получены температуры стеклования серия смесей Aliquat 336 и тимолола в различном мольном соотношении. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма, построенная по полученным данным о температуре стеклования смесей. Точка эвтектики соответствует мольному соотношению HBA и HBD равному 0.55 : 0.45. При этом на диаграмме присутствует плато в области мольной доли тимолола равной 0.6–0.8. Такой характер кривой может быть связан с наличием небольшой примеси тридецилметиламмоний хлорида в Aliquat 336.

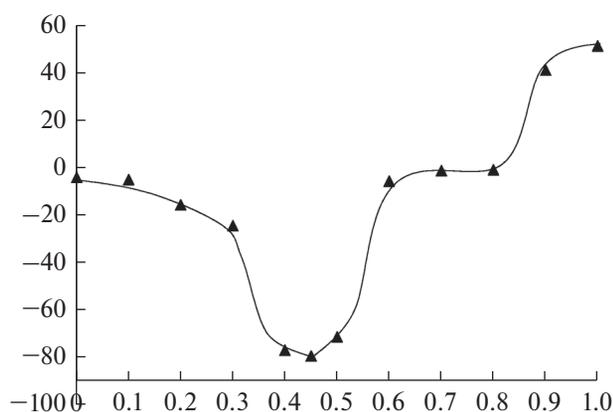


Рис. 1. Фазовая диаграмма жидкость–твердое для смеси Aliquat 336/тимол.

Полученный глубокий эвтектический растворитель представляет собой желтоватую текучую гидрофобную жидкость. Анализ ^1H ЯМР и ИК-Фурье спектров полученного HDES (рис. 2 и 3) показывает отсутствие новых пиков для HDES. Все пики исходных веществ соответствуют пикам на спектре HDES. При этом пик на ИК-спектре HDES, характерный для гидроксильной группы тимола, сдвигается с 3164.35 на 3124.28 cm^{-1} . Это указывает на механизм формирования HDES через связывание гидроксильной группы тимола с анионом Cl^- , входящим в состав Aliquat 336. Схожий эффект возникает на спектре ^1H ЯМР: характерный пик гидроксильной группы на спектре тимола после образования HDES сдвигается с 9.07 на 9.27 ppm.

Для определения возможности применения данного HDES на практике нами были изучены его важные физические свойства. Плотность является основным физическим параметром при изучении экстракционных систем, поскольку от нее в значительной степени зависит скорость расслоения фаз. На рисунке 4 представлена зависимость плотности HDES от температуры в диапазоне от 15 до 60°C. При стандартной температуре проведения экстракции HDES имеет плотность 0.90 г/см^3 , что согласуется с литературными данными, где указано, что зачастую плотность гидрофобных эвтектических растворителей варьируется в диапазоне от 0.88 до 0.97 г/см^3 в зависимости от компонентов [18, 19].

Еще одним физическим свойством, влияющим на организацию технологического процесса, является вязкость. На рисунке 5 приведен график зависимости вязкости HDES от температуры. Как упоминалось ранее [20, 21] Aliquat 336 практически невозможно использовать в чистом виде из-за его высокой вязкости 1502.04 сП при 25°C. Исследуемый HDES имеет вязкость в 1.5 раза меньше, относительно чистого Aliquat, что делает возможным его применение на классическом экстракционном оборудовании.

Показатель преломления – это параметр, характеризующий электронную поляризуемость молекулы и важный для понимания межмолекулярных взаимодействий или поведения молекул в растворе. Изучена зависимость показателя преломления глубокого эвтектического растворителя на основе Aliquat 336 и тимола от температуры (рис. 6). Как видно из рисунка, значения показателя преломления HDES линейно уменьшаются с увеличением

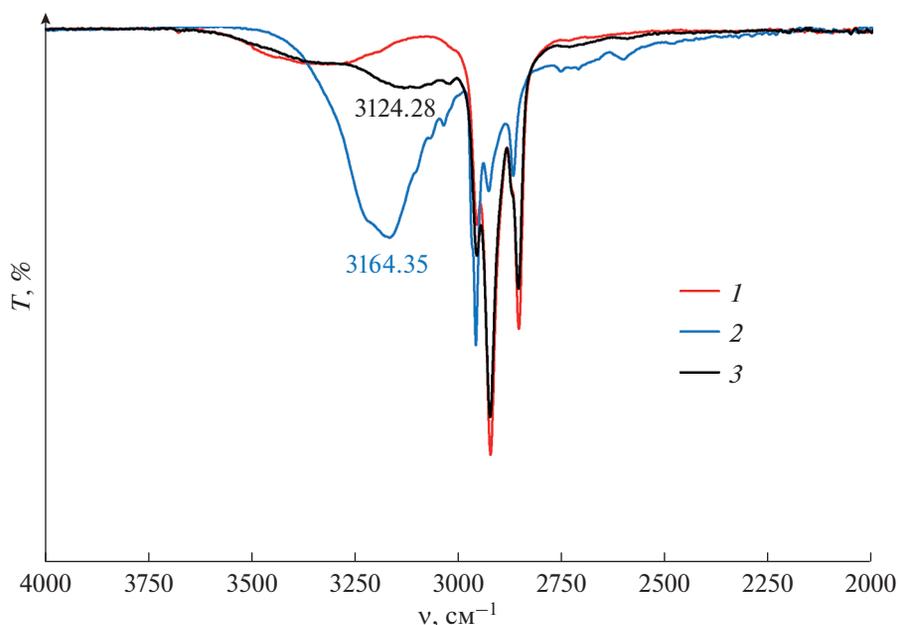


Рис. 2. ИК-спектры 1 – Aliquat 336, 2 – тимол, 3 – HDES.

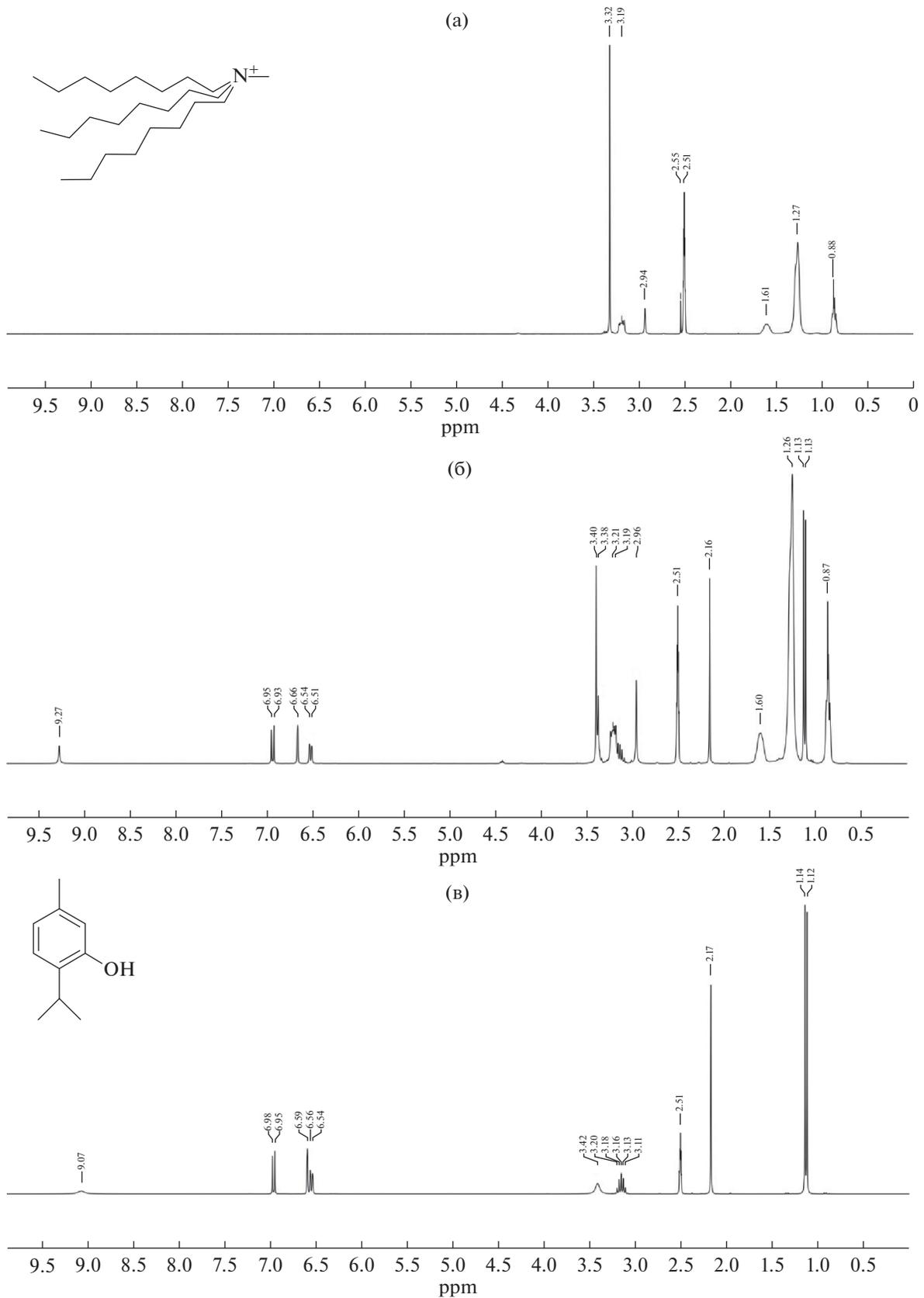


Рис. 3. ¹H ЯМР спектры Aliquat 336 (а), HDES (б), тимол (в), снятые в DMSO-D₆.

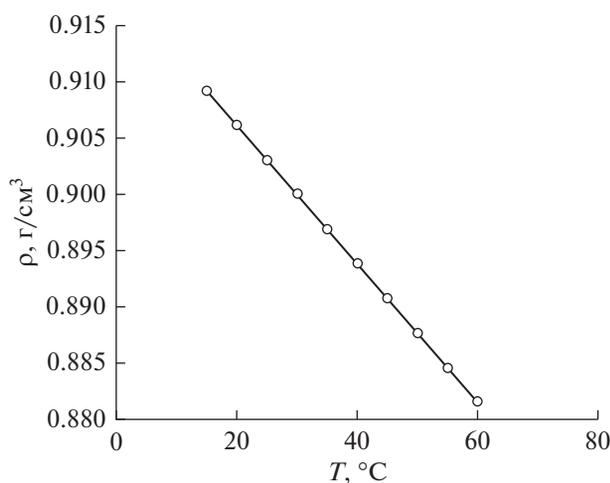


Рис. 4. Зависимость плотности HDES Aliquat 336/тимол от температуры.

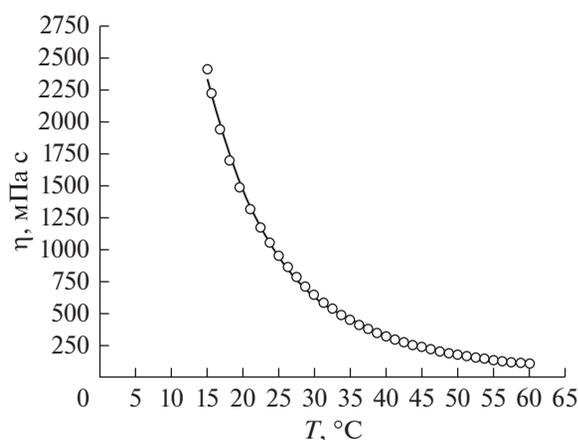


Рис. 5. Зависимость вязкости HDES Aliquat 336/тимол от температуры.

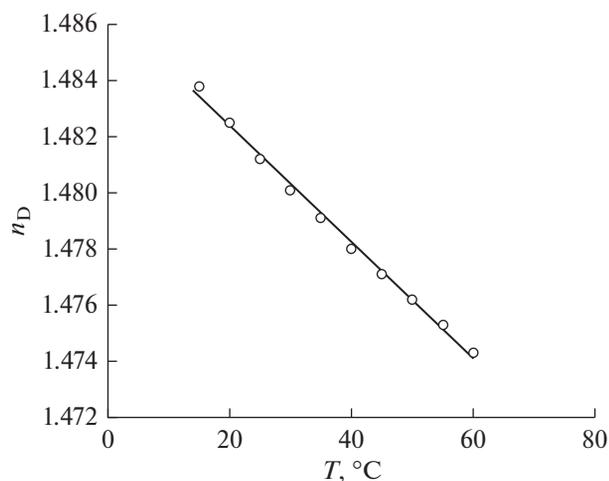


Рис. 6. Зависимость показателя преломления HDES Aliquat 336/тимол от температуры.

ем температуры в диапазоне от 15 до 60°C, что коррелирует с характером зависимости плотности от температуры.

Экспериментальные данные плотности и показателя преломления позволяют рассчитать молярную рефракцию ($R_{\text{мол}}$), молярный объем ($V_{\text{мол}}$) и свободный молярный объем ($V_{\text{св}}$) исследуемого HDES (рис. 7). Молярная рефракция HDES рассчитана по следующему уравнению

$$R_{\text{мол}} = (M_{\text{HDES}}/\rho)[(n_D^2 - 1)(n_D^2 + 2)] = \\ = V_{\text{мол}}[(n_D^2 - 1)(n_D^2 + 2)], \quad (1)$$

где M_{HDES} — это молярная масса HDES Aliquat 336/тимол.

Зная молярную рефракцию, можно рассчитать свободный молярный объем HDES по уравнению

$$V_{\text{св}} = V_{\text{мол}} - R_{\text{мол}}. \quad (2)$$

Изучение экстракционных возможностей. Объектом данного исследования является смесь ионов Co(II) и Ni(II), которые входят в состав катода LIB. Задача разделения данной пары металлов представляет наибольший интерес к изучению, поскольку Co(II) и Ni(II) имеют схожий характер при экстракции, что вызывает трудности в их разделении. Для разработки технологической схемы и оптимизации условий проведения экстракции были исследованы зависимости степени извлечения металлов от различных параметров: времени перемешивания, концентрации NaCl, LiCl, NH₄Cl, HCl и объемного соотношения фаз. Температура и атмосферное давление во всех экспериментах соответствовали стандартным условиям. Объем водной фазы и фазы HDES был равен 1 и 0.2 мл соответственно. В случае проведения экстракции в условиях, не требующих добавления HCl, ее концентрация поддерживалась постоянной 0.01 моль/л для предотвращения выпадения осадков.

Для изучения зависимости степени извлечения от времени контакта фаз в качестве модельного объекта был выбран 0.01 моль/л раствор хлорида Co(II) с концентрацией HCl, равной 6 моль/л. Результаты исследования показали, что время установления равновесия составляет 30 мин. Все дальнейшие эксперименты проводили при данном условии. Главным параметром, влияющим на степень извлечения металлов, является концентрация HCl. На рис. 8 приведены зависимости степени извлечения для индивидуальных металлов в зависимости от концентрации кислоты.

Как видно из графика, разделение кобальта и никеля происходит уже при концентрации HCl, равной 3 моль/л, при этом эффективность разделения растет при дальнейшем увеличении концентрации кислоты.

Для установления механизма экстракции нами были проведены исследования по определению состава экстрагируемых соединений на примере Co(II) в исследуемой экстракционной

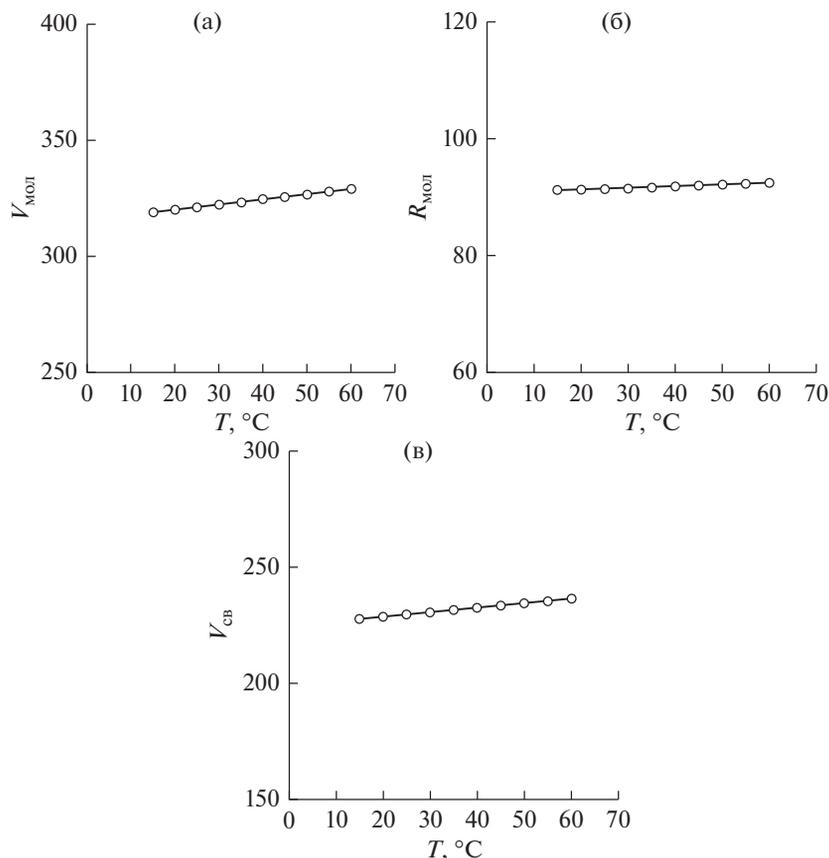


Рис. 7. Зависимость (а) – молярного объема; (б) – молярной рефракции; (в) – свободного молярного объема HDES от температуры.

системе. Были получены электронные спектры поглощения фазы HDES после экстракции ионов металлов из солянокислых растворов в диапазоне от 0 до 6 моль/л в видимой области спектра (рис. 9).

Из полученных результатов видно, что Co(II) в фазе глубокого эвтектического растворителя существует только в виде анионного хлорокомплекса, что подтверждается максимумами поглощения при 635, 670 и 700 нм, характерным для комплекса $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ [22]. При этом на всех спектрах отсутствует максимум поглощения при 510 нм, относящемуся к гексакоординированному аквакомплексу $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. С увеличением концентрации HCl в водной фазе доля анионных форм Co(II) увеличивается, что обуславливает резкое возрастание его степени извлечения.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что механизм экстракции предполагает анионообменную реакцию между Cl^- в HDES и анионами CoCl_4^{2-} . При этом экстракция ионов Ni(II) не происходит, так как хлоридный комплекс NiCl_4^{2-} появляется в водных растворах в очень небольшом количестве лишь при высокой концентрации хлорид-ионов [23].

Основываясь на предполагаемом механизме, нами предложен метод увеличения эффективности разделения пары Co/Ni без повышения концентрации HCl больше 3 моль/л: дополнительное введение хлоридов в систему сместит равновесие в водной фазе в сторону образования экстрагируемого комплекса $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Для того, чтобы выяснить влияние ионов Cl^- вне зависимости от concentra-

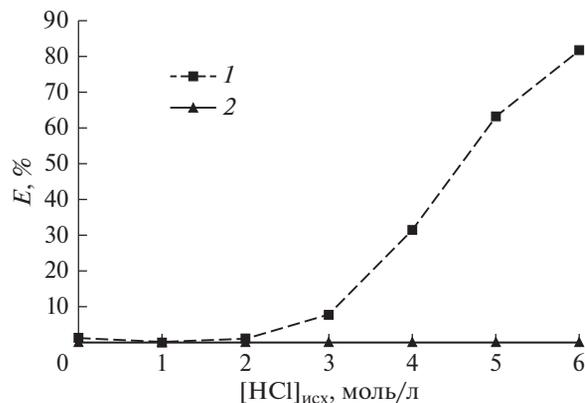


Рис. 8. Зависимость степени извлечения 1 – Co(II) и 2 – Ni(II) от исходной концентрации HCl.

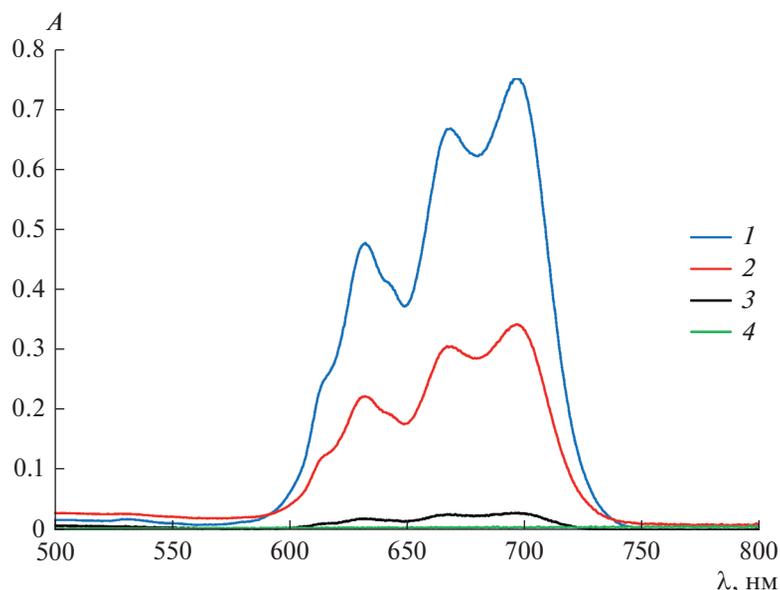


Рис. 9. Электронные спектры поглощения фазы HDES после экстракции Co(II) из раствора HCl различных концентраций, моль/л: 1 – 6; 2 – 4; 3 – 2; 4 – 0.

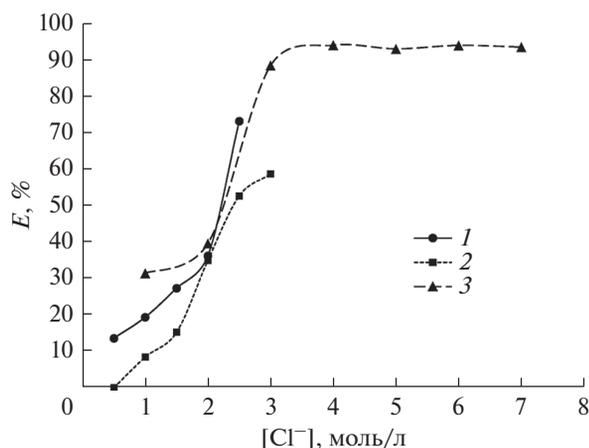


Рис. 10. Зависимость степени извлечения Co(II) от исходной концентрации хлоридов: 1 – натрия; 2 – аммония; 3 – лития.

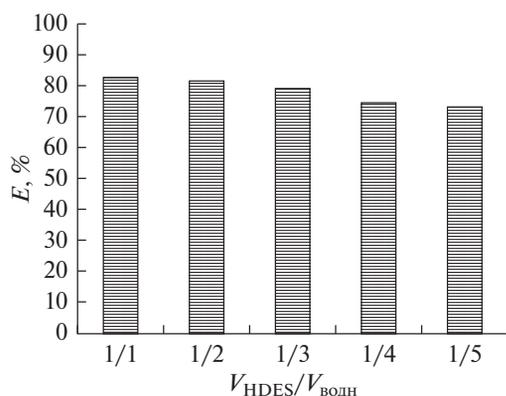


Рис. 11. Зависимость степени извлечения Co(II) от объемного соотношения фаз.

ции ионов H^+ на эффективность экстракции отдельных ионов были проведены эксперименты по варьированию концентрации иона Cl^- путем добавления хлоридов натрия, лития и аммония до насыщения раствора. Существенное влияние на степень извлечения это оказало только в случае Co(II) (рис. 10). Для иона Ni(II) переход в фазу HDES был зафиксирован только в случае использования насыщенного до 7 моль/л раствора LiCl, и степень извлечения составила 32.31%.

Для подтверждения эффективности выбранного нами объемного соотношения HDES и водной фазы была построена зависимость степени извлечения Co(II) в системе 3 моль/л раствора HCl и 2.5 моль/л NaCl (рис. 11).

С ростом объемной доли HDES до соотношения O/B 1 : 1 эффективность экстракции возрастает лишь на 9.5%, при увеличении расхода экстрагента в 5 раз. Таким образом, соотношение O/B 1/5 является оптимальным для проведения экстракции исследуемым HDES, что подчеркивает экономическую целесообразность его применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен новый гидрофобный глубокий эвтектический растворитель Aliquat 336/тимол в качестве экстрагента для разделения пары Co/Ni из солянокислого раствора. Изучены его физико-химические свойства: построена фазовая диаграмма твердое–жидкость, получены зависимости плотности, показателя преломления и вязкости от температуры. Проведено исследование экстракции ионов Co(II) и Ni(II) в экстракционной системе с HDES Aliquat

336/тимол при варьировании концентрации HCl, хлоридов натрия/лития/аммония и объемного соотношения фаз. Установлен механизм извлечения ионов Co(II). Полученные результаты иллюстрируют возможность потенциального применения предложенного HDES для эффективного разделения исследуемых ионов металлов из солянокислых растворов переработки катодов литий-ионных аккумуляторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xie J., and Lu Y.-C. A retrospective on lithium-ion batteries, *Nat. Comm.*, 2020, vol. 11, p. 2499. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16259-9>
- Thompson, D., Hartley, J., Lambert, S., Shiref, M., Harper, G., Kendrick, E., and Abbott, A.P. The Importance of Design in Lithium Ion Battery Recycling – A Critical Review, *Green Chem.*, 2020, vol. 22, pp. 7585–7603. <https://doi.org/10.1039/D0GC02745F>
- Leyssens L., Vinck B., Van Der Straeten C., Wuyls F., and Maes L., Cobalt toxicity in humans – A review of the potential sources and systemic health effects, *Toxicology*, 2017, vol. 387, pp. 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2017.05.015>
- Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., and Voshkin A.A. Complex Extraction of Metals in an Aqueous Two-Phase System Based on Poly (Ethylene Oxide) 1500 and Sodium Nitrate, *Molecules*, 2019, vol. 24, p. 4078. <https://doi.org/10.3390/molecules24224078>
- Zhang L., Ji L., Li L., Shi D., Xu T., Peng X., and Song X., Recovery of Co, Ni, and Li from solutions by solvent extraction with β -diketone system. *Hydrometallurgy*, 2021, vol. 204, p. 105718. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105718>
- Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., and Payrtman A.K., Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants, *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 97, pp. 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.03.004>
- Fedorova, M.I., Zakhodyaeva, Y.A., Zinov'eva, I.V., and Vosjkin, A.A., Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, pp. 1344–1348. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2908-2>
- Milevskiy, N.A., Boryagina, I.V., Karpukhina, E.A., Kuznetsov, V.N., and Kabanova, E.G., Effect of Sodium Chloride and pH on the Composition of the Equilibrium Phases and the Partition of Palladium(II) in the Aqueous Two-Phase System PEG1500–Na₂SO₄–Water, *J. Chem. Eng. Data*, 2021, vol. 66, pp. 1021–1031. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00832>
- Xing, W.D., and Lee, M.S., A Process for the Separation of Noble Metals from HCl Liquor Containing Gold(III), Palladium(II), Platinum(IV), Rhodium(III), and Iridium(IV) by Solvent Extraction, *Process.*, 2019, vol. 7, p. 243. <https://doi.org/10.3390/pr7050243>
- Bulgariu, L., and Bulgariu, D., Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Tech.*, 2013, vol. 118, pp. 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.007>
- Shi, C., Jing, Y., Xiao, J., Wang, X., Yao, Y., and Jia, Y., Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as extraction agents, *Sep. Purif. Tech.*, 2017, vol. 172, pp. 473–479. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.034>
- Belova, V.V., Voshkin, A.A., Kholkin, A.I., and Payrtman, A.K., Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants, *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 97, pp. 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.03.004>
- Zinov'eva, I.V., Fedorov, A.Y., Milevskii, N.A., Zakhodyaeva, Y.A., Voshkin A.A., A Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride and Sulfosalicylic Acid: Properties and Applications, *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2021, vol. 3, pp. 371–379. <https://doi.org/10.1134/S0040579521030246>
- Liu, R., Geng, Y., Tian, Z., Wang, N., Wang, M., Zhang, G., and Yang, Y., Extraction of platinum(IV) by hydrophobic deep eutectic solvents based on trioctylphosphine oxide, *Hydrometallurgy*, 2020, vol. 199, p. 105521. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105521>
- Nayl, A.A., Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336, *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 173, pp. 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.072>
- Salazar, Ernesto, Ortiz, M. Inmaculada, Urtiaga, Ane M., and Irabien, J. Angel, Equilibrium and kinetics of chromium(VI) extraction with Aliquat 336, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, vol. 31, pp. 1516–1522. <https://doi.org/10.1021/ie00006a014>
- Mishra, R.K., Rout, P.C., Sarangi, K., and Nathsarma, K.C., Solvent extraction of Fe(III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336, *Hydrometallurgy*, 2011, vol. 108, pp. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.003>
- Florindo, C., Romero, L., Rintoul, I., Branco, L., and Marrucho, I.M., From Phase Change Materials to Green Solvents: Hydrophobic Low Viscous Fatty Acid-based Deep Eutectic Solvents, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, pp. 3888–3895. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04235>
- Cao, J., and Su, E., Hydrophobic deep eutectic solvents: the new generation of green solvents for diversified and colorful applications in green chemistry, *J. Clean. Prod.*, 2021, vol. 314, p. 127965. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127965>
- Amit Keshav, and Kailas L. Wasewar; Shri Chand. Reactive extraction of propionic acid using tri-n-octylamine, tri-n-butyl phosphate and aliqat 336 in sunflower oil as diluent. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2009, vol. 84, pp. 484–489. <https://doi.org/10.1002/jctb.2066>
- Kailas L. Wasewar, Diwakar Shende, and Amit Keshav, Reactive Extraction of Itaconic Acid Using Quaternary Amine Aliquat 336 in Ethyl Acetate, Toluene, Hexane, and Kerosene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, vol. 50, pp. 1003–1011. <https://doi.org/10.1021/ie1011883>
- Chaverra, D.E., Restrepo-Baena, O.J., and Ruiz, M.C., Cobalt Extraction from Sulfate/Chloride Media with Trioctyl(alkyl)phosphonium Chloride Ionic Liquids, *ACS Omega*, 2020, vol. 5, pp. 5643–5650. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03266>
- Экстракция галогенидных комплексов металлов. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Изд-во “Наука”, 1973.

УДК 66.061.35

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С СОЕДИНЕНИЯМИ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Н. М. Мурашова^а, *, **Е. В. Юртов^а**

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

*e-mail: namur_home@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Рассмотрено современное состояние исследований в области структурообразования в экстракционных системах с соединениями металлов. Структурообразование происходит как за счет образования координационных полимеров и частиц твердой фазы, формирующих осадки и гели, которые, в свою очередь, могут стабилизировать эмульсии, так и при ассоциации амфифильных молекул с образованием мицелл, микроэмульсий и лиотропных жидких кристаллов. Представлены примеры структурообразования в области границы раздела водной и органической фаз и в объеме одной из жидких фаз. Рассмотрены перспективные направления по применению структурообразования в экстракционных системах для разработки новых и усовершенствования имеющихся технологий, таких как процессы экстракции с использованием обратных мицелл или микроэмульсий, выщелачивание металлов с помощью экстрагентсодержащих микроэмульсий, извлечение металлов с помощью прямых мицелл, синтез наночастиц в экстракционных системах.

Ключевые слова: экстракция металлов, структурообразование в экстракционных системах, наноструктуры, медузы (англ. crud), гелеобразование, мицеллы, микроэмульсии, синтез наночастиц

DOI: 10.31857/S0040357121060075

ВВЕДЕНИЕ

Жидкостная экстракция широко используется для извлечения, разделения и очистки цветных металлов (Co, Ni, Cu), редких металлов (разделение Zr и Hf, Nb и Ta, разделение и очистка лантаноидов), в технологии урана, при переработке отработавшего ядерного топлива, для очистки сточных вод [1, 2]. Одной из проблем жидкостной экстракции металлов, привлекающей внимание исследователей и технологов на протяжении нескольких десятилетий, является проблема структурообразования в экстракционных системах. Исследование структурообразования, в том числе на уровне размеров в нанометры, дает возможность улучшать характеристики существующих экстракционных процессов и разрабатывать новые технологии разделения и выделения металлов.

Цель настоящей работы – проанализировать современные подходы к проблеме структурообразования в экстракционных системах с соединениями металлов и описать новые направления исследований в этой области.

С точки зрения механизма структурообразования в экстракционных системах с солями металлов может происходить за счет образования коор-

динационных полимеров и частиц твердой фазы с аморфной или кристаллической структурой, формирующих осадки, гидрогели и органогели, которые, в свою очередь, могут стабилизировать эмульсии, и при ассоциации амфифильных молекул с образованием мицелл, микроэмульсий и лиотропных жидких кристаллов.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЗА СЧЕТ ОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЧАСТИЦ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Образование стабильных эмульсий, гелей и осадков вблизи границы раздела жидких фаз при экстракции. Образование стабильных эмульсий, гелей и осадков вблизи границы раздела жидких фаз – это одно из наиболее известных осложнений технологического процесса жидкостной экстракции металлов [1]. В экстракционной технологии материал в виде геля или стабилизированной твердыми частицами эмульсии, обычно собирающийся на границе раздела водной и органической фаз в экстракторе, обозначают словом “crud”. В русскоязычной литературе этот материал называют “медузы”. Образование медуз серьезно затрудня-

ет работу экстракторов, так как ухудшает разделение жидких фаз, вызывает потери экстрагента и извлекаемого металла. Образование медуз наблюдается в различных экстракционных процессах, например при экстракционной переработке отработавшего ядерного топлива, в ходе экстракции циркония, меди, рения, хрома, ванадия и других металлов [3–10].

Химический состав медуз специфичен для каждого конкретного завода и применяемой технологии, поэтому общую причину их образования определить не удастся [3, 11]. Образцы медуз могут содержать водную фазу, органический растворитель, экстрагент, продукты разложения экстрагента, соединения извлекаемых металлов (в том числе с продуктами разложения экстрагента), органические примеси и примеси твердых частиц, внесенные с водной фазой, продукты коррозии оборудования и т.д. Причины, приводящие к формированию медуз, можно объединить в две группы: 1) внесение извне, вместе с питающим водным раствором, твердых частиц, органических примесей, например, гуминовых кислот, и склонных к гелеобразованию веществ, например, соединений кремния; 2) образование малорастворимых соединений в ходе экстракционного процесса, например, при высоком содержании извлекаемого металла в органической фазе, в присутствии растворимых соединений кремния и циркония, а также катионов Al, Mg, Ca, Co, Fe и других, склонных к гидролизу и образованию гидролитических полимеров, при высоких значениях рН водной фазы, способствующих гидролизу, при наличии примесей в коммерческих экстрагентах, при накоплении продуктов разложения экстрагента, например, продуктов радиолиза трибутилфосфата, при нарушении технологического регламента; часто к образованию медуз приводит сочетание указанных выше причин [3–11]. Чтобы эффективно предотвращать возникновение медуз и разрушать уже появившиеся, необходимо знание механизмов образования и стабилизации этих структур.

Образование “межфазных пленок” и органогелей в области границы раздела фаз и их влияние на кинетику экстракции. Структурообразование в экстракционных системах может наблюдаться в виде формирования так называемых межфазных пленок в ходе экстракции соединений металлов, склонных к гидролизу и полимеризации. Описано образование слоев толщиной до 1 мкм вблизи границы раздела водной и органической фаз, обладающих повышенной вязкостью или механической прочностью, при экстракции циркония, тантала, ниобия, лантаноидов растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) [12–14]. Установлено, что при экстракции европия и самария Д2ЭГФК на границе водной и органической фазы при определенных концентрациях H^+ ,

экстрагента и солей металла образуются твердые пленки, состоящие из кристаллов промежуточного комплекса $Ln(D2ЭГФ)_3$ (т.е. средней соли), в то время как в растворе в равновесии присутствует стабильный комплекс $Ln(D2ЭГФ \cdot D2ЭГФК)_3$ (т.е. кислая соль) [15]. В последние годы детальные исследования структурообразования на межфазной границе в экстракционных системах с хлоридами и нитратами редкоземельных элементов (Er, Pr, Nd, Ho, Yt) и растворами Д2ЭГФК и трибутилфосфата в гептане, толуоле и тетрагидрометане были проведены в научной группе Н.Ф. Кизима и Е.Н. Голубиной. Показано формирование пленок органогеля, образованного полимерами ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов на границе раздела водной и органической фазы, изучены их реологические свойства в зависимости от состава экстракционной системы, изучена кинетика накопления лантаноидов в межфазном слое экстракционных систем [16, 17].

Образование межфазных пленок влияет на кинетику экстракции. Постепенный рост межфазной пленки в ходе экстракции в случае слабого обновления поверхности контакта фаз вызывает дополнительное сопротивление массопереносу, что приводит к снижению скорости экстракции задолго до достижения равновесия в системе. Снижение скорости экстракции при образовании межфазных пленок показано, например, при извлечении циркония и гафния из водных растворов в алкилфосфорные кислоты, в экстракционных системах с лантаноидами и Д2ЭГФК [13, 14]. Межфазная пленка, образованная полимеризованными формами кремниевой кислоты, препятствует массопередаче при экстракции HCl , HNO_3 и нитрата циркония в трибутилфосфат [18].

Основной причиной формирования межфазных пленок, осадков и гелей в ходе экстракции считают образование координационных полимеров промежуточными и/или конечными соединениями металлов и экстрагентов при определенных составах водной и органической фаз. Например, было изучено образование солями ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в органических растворителях координационных полимеров, где в качестве “мостика” выступает фосфатная группа, связанная координационными связями с атомами металла. Показано образование координационных полимеров ди-(2-этилгексил)фосфатов уранила в бензоле и четыреххлористом углероде. Кислые ди-(2-этилгексил)фосфаты циркония и гафния могут образовывать смешанные координационные полимеры с катионами других металлов, например Fe^{3+} и Eu^{3+} и повышать их экстракцию [19, 20]. Описаны стержнеобразные координационные полимеры с длиной цепи до 53 нм и радиусом 0.9–1.0 нм среднего ди-(2-этилгексил)фосфата кобальта(II) в дейтериобензоле, при

этом соли кобальта(II) и таких экстрагентов, как 2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфорной кислоты, ди-(2-этилгексил)фосфиновая кислота, ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота формируют малые агрегаты радиусом 1.8–2.3 нм [21]. Установлено, что средние ди-(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов (La и Eu) $\text{Ln}(\text{D2ЭГФ})_3$ формируют линейные жесткоцепные координационные полимеры, где остатки ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты выступают в роли мостиков. Среднюю длину полимерной цепи оценивают в 800 нм. $\text{Ln}(\text{D2ЭГФ})_3$ мало растворимы в алканах, они кристаллизуются в игольчатые кристаллы с гексагональной элементарной ячейкой [22].

Описано образование геля в органической фазе, состоящего из цепочечных полимеров среднего ди-(2-этилгексил)фосфата иттрия при экстракции иттрия из хлоридного раствора раствором Д2ЭГФ в керосине в условиях относительно низких концентраций H^+ (0.1–0.3 моль/л) и относительно высоком содержании металла и экстрагента: концентрация металла в водной фазе (0.09 моль/л), соотношения Y(III) : Д2ЭГФ от 1 : 2.2 до 1 : 9.9 [23]. Аналогичные результаты были получены для экстракционной системы с ди-(2-этилгексил)фосфатом неодима. При низком насыщении экстрагента металлом преобладают растворимые в органической фазе ассоциаты Nd и Д2ЭГФ — хорошо известные димерная форма Д2ЭГФ и кислая соль $\text{Nd}(\text{D2ЭГФ} \cdot \text{D2ЭГФ})_3$, а также комплексы, содержащие более чем один атом Nd и 4, 5 или 8 молекул Д2ЭГФ или групп ди-(2-этилгексил)фосфата. При высоком насыщении экстрагента неодимом наблюдается образование геля в органической фазе, состоящего из координационного полимера средней соли $\text{Nd}(\text{D2ЭГФ})_3$ [24].

Связь гелеобразования в объеме органической фазы и вблизи межфазной границы. Чтобы лучше понять механизм образования структурированной пленки при экстракции лантаноидов, на примере Д2ЭГФ и соединений Tb^{3+} было предложено сопоставлять структурообразование в ходе массопереноса вблизи межфазной границы (т.е. в неравновесных условиях) со структурообразованием в равновесии в объеме жидких фаз при составах систем, сходных с составами, возникающими в межфазной области в неравновесных условиях. Было исследовано гелеобразование в системе гидроксид тербия—ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота—декан—вода в объеме органической фазы и структурообразование в межфазной области в ходе экстракции тербия из его нитратного раствора раствором Д2ЭГФ в декане. Показано, что образование органогеля из частиц твердой фазы в системе $\text{Tb}(\text{OH})_3$ —Д2ЭГФ—декан—вода происходит при соотношении молярных концентраций $C_{\text{D2ЭГФ}}/C_{\text{Tb}(\text{OH})_3} \leq 1.8$, т.е. в области существования основных (одно- и двузамещенных)

ди-(2-этилгексил)фосфатов. Электронная микроскопия высушенных образцов показала, что свежеполученный органогель образован аморфными частицами, а с течением времени происходит образование кристаллов игольчатой формы (рис. 1). Гелеобразование не наблюдалось при $C_{\text{D2ЭГФ}}/C_{\text{Tb}(\text{OH})_3} \geq 3.0$, т.е. в области существования среднего и кислого ди-(2-этилгексил)фосфатов. В этих условиях в области границы масло—вода образуется осадок из кристаллов игольчатой формы, а при концентрации кислоты, достаточной для образования растворимой кислой соли $\text{Tb}(\text{D2ЭГФ} \cdot \text{D2ЭГФ})_3$ — две жидкие фазы [25, 26]. Показано образование структурированного слоя толщиной до нескольких десятков микрометров вблизи межфазной границы при контакте водного раствора $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ с раствором Д2ЭГФ в декане. Анализ с помощью поляризационного микроскопа показал, что в системе водный раствор нитрата тербия — раствор Д2ЭГФ в декане в межфазной области образуются как участки с преимущественно аморфной структурой и небольшой долей кристаллической фазы (рис. 2а и 2б), так и участки с преобладанием кристаллов (рис. 2в и 2г).

Толщина слоя, образующегося в межфазной области, достигает десятков мкм, она выше при больших концентрациях $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ в водной фазе. Средние значения толщины возрастают пропорционально корню квадратному из времени. Доля межфазной границы, покрытая структурированным слоем, увеличивается от 0 до приблизительно 90% с ростом концентрации тербия. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что структурированный слой, возникающий в ходе экстракции тербия раствором Д2ЭГФ в декане, состоит как из участков с аморфной структурой, так и из участков с преобладанием игольчатых кристаллов. Эти участки аналогичны по строению с органогелями основных ди-(2-этилгексил)фосфатов, обладающими аморфной структурой и кристаллизующимися с течением времени, и с кристаллическим осадком средних ди-(2-этилгексил)фосфатов [25].

Аналогичные результаты были получены при изучении гелеобразования в системах, содержащих $\text{Nd}(\text{OH})_3$ и чистую и техническую Д2ЭГФ — наблюдалось образование органогеля и эмульсии, стабилизированной органогелем, в области существования основных ди-(2-этилгексил)фосфатов. Дисперсионной средой в таких эмульсиях является органогель, в нем распределены капли водной фазы. Образование органогелей из твердых частиц и эмульсий, стабилизированных органогелем, показано также для системы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ —Д2ЭГФ (техническая)—декан—вода в области существования основных солей. В этом случае структурообразование объясняется наличием

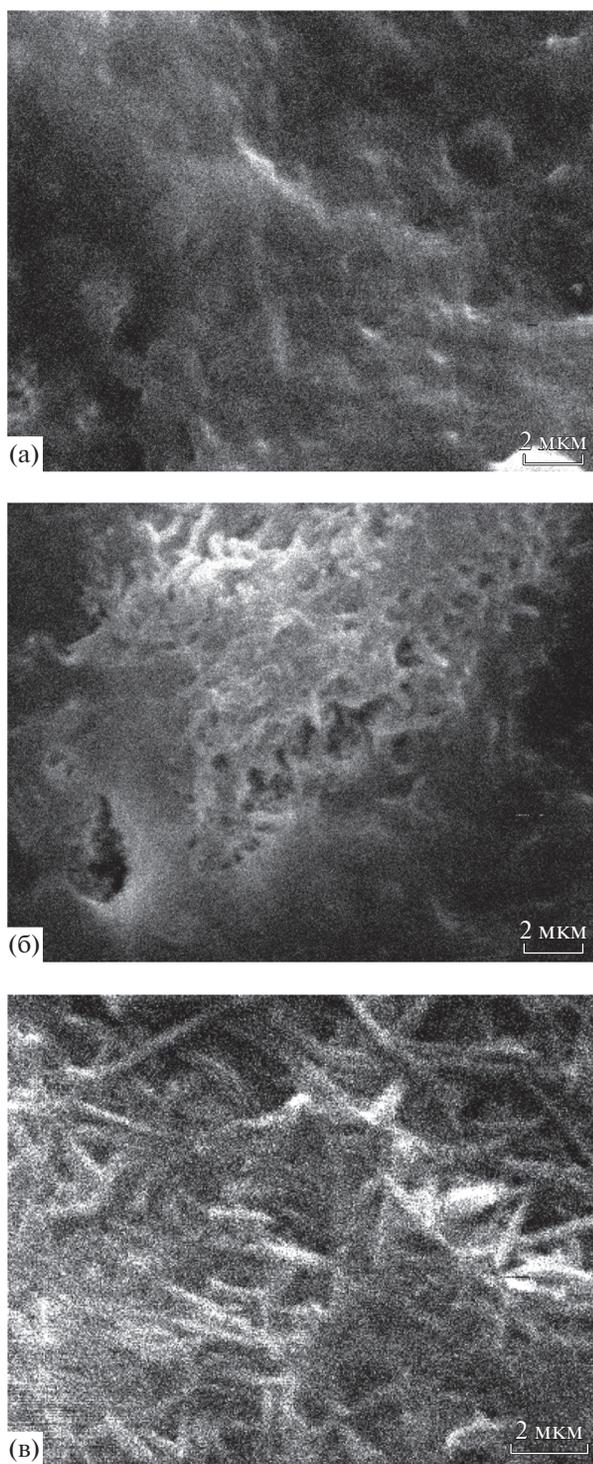


Рис. 1. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) высушенного органогеля, полученного в системе $Tb(OH)_3$ –Д2ЭГФК–декан–вода. Исходная концентрация Д2ЭГФК в органической фазе 0,3 моль/л; Соотношение молярных концентраций $C_{Д2ЭГФК}/C_{Tb(OH)_3}$: (а) и (б) – 1,4; (в) – 1,5. Органогель после получения стоял при комнатной температуре: (а) – 1 день; (б) – 8 недель; (в) – 12 недель [25, 26].

примеси моно-(2-этилгексил)фосфорной кислоты и формированием органогеля из частиц среднего и основного моно-(2-этилгексил)фосфата меди [26, 27].

Образование третьей фазы в экстракционных системах. Еще одним осложнением при экстракции металлов является расщепление органической фазы на две – более тяжелую, обогащенную экстрагируемым соединением, и более легкую, обогащенную органическим растворителем. В экстракционной технологии третьей (средней) фазой принято называть более тяжелую из двух органических фаз. Образование третьей фазы нарушает нормальную работу экстракторов, которые рассчитаны на присутствие двух гомогенных фаз – водной и органической [1].

Образование третьей фазы часто отмечалось в экстракционных системах с три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ) при высоких концентрациях экстрагента и извлекаемого вещества. Основной причиной образования третьей фазы в системах с трибутилфосфатом считают ограниченную растворимость сольвата экстрагируемого вещества с ТБФ в органическом растворителе. Например, изучено образование третьей фазы при определенных соотношениях компонентов в системах ТБФ–додекан– $U(IV)$ – HNO_3 –вода, водный раствор $UO_2(NO_3)_2$ и $Th(NO_3)_4$ –раствор ТБФ в додекане и других практически важных экстракционных системах с трибутилфосфатом [28, 29]. Чтобы избежать образования третьей фазы при экстракции, в состав органической фазы обычно вводят модификатор, который повышает растворимость экстрагируемых веществ [30]. Для предотвращения выделения третьей фазы в последнее время вместо три-*n*-бутилфосфата для экстракции актиноидов и лантаноидов предлагаются новые экстрагенты, например три-*втор*-бутилфосфат [31], N,N,N',N' -тетраалкил-3-оксапентандиамиды (дигликоламиды) различного строения [30, 32], тетраалкилкарбамиды с длинной (больше, чем бутил) углеводородной цепью [33].

Вероятнее всего, третья фаза в классических экстракционных системах с ТБФ не является микроэмульсией. Установлено, что третья фаза в экстракционной системе водный раствор $UO_2(NO_3)_2$ и $Th(NO_3)_4$ –раствор ТБФ в додекане, содержащая высокие концентрации нитратов уранила или тория, проявляет упорядоченность, аналогично жидким кристаллам [34]. При определенных соотношениях компонентов в экстракционной системе ТБФ–керосин–серная кислота–вода в третьей фазе обнаружена ламеллярная структура, образованная агрегатами комплексов $TbF \cdot H_2SO_4$ [35].

В отличие от систем с ТБФ, в экстракционных системах с Д2ЭГФК и солями металлов возможно появление третьей фазы в форме микроэмульсии

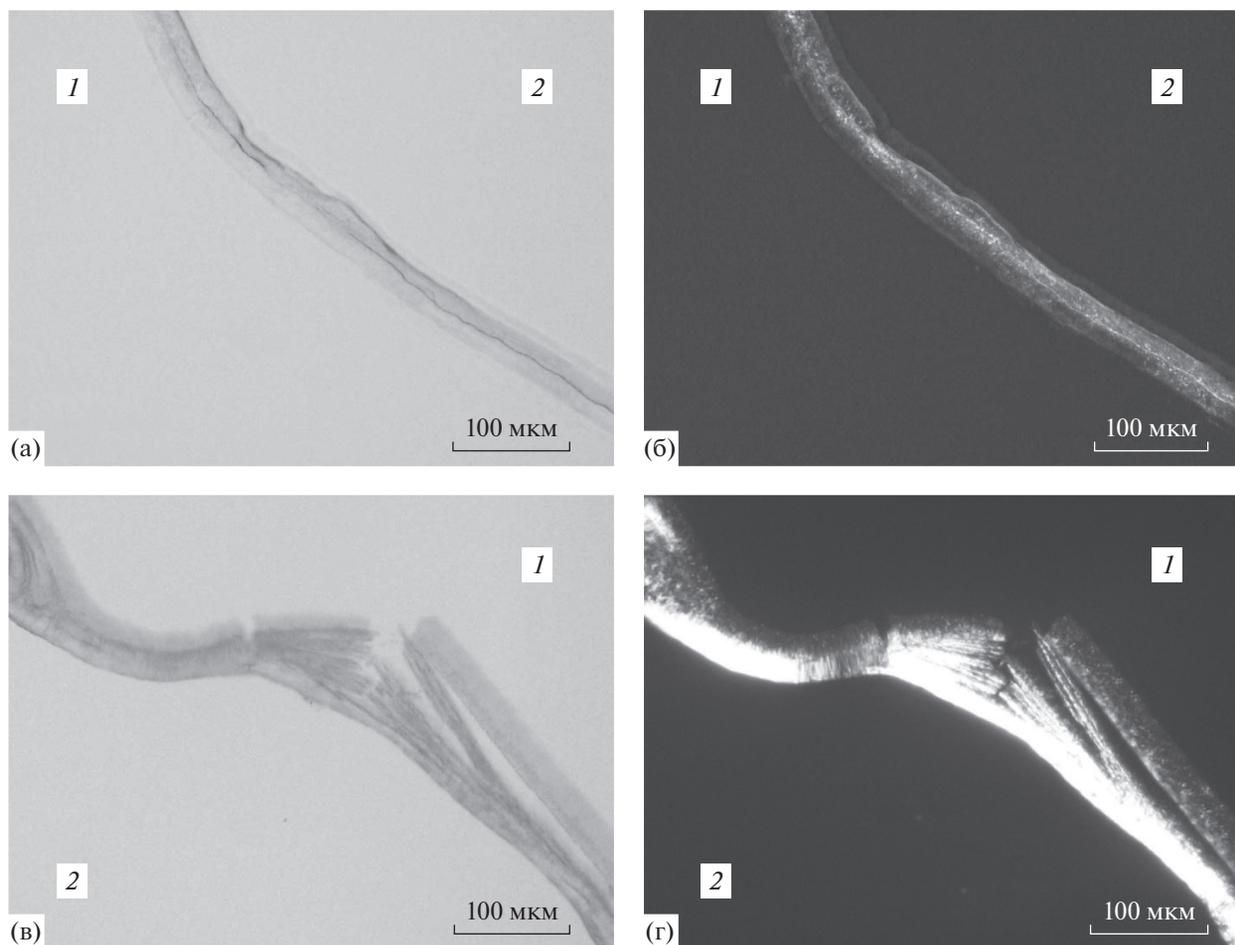


Рис. 2. Вид межфазной области при контакте фаз 1.0 М раствора Д2ЭГФК в декане (фаза 1) с 0.3 М водным раствором $Tb(NO_3)_3$ (фаза 2): (а), (б) – 10 мин после контакта фаз; (в), (г) – 20 мин после контакта фаз; (а), (в) – поляризаторы не скрещены; (б), (г) – поляризаторы скрещены [25].

(микроэмульсионная система Винзор III). Более подробно о микроэмульсиях и других структурах, образующихся в экстракционных системах при ассоциации амфифильных молекул, изложено в следующих разделах.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЗА СЧЕТ АССОЦИИАЦИИ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Мицеллы в экстракционных системах. Многие экстрагенты, применяемые для жидкостной экстракции металлов, имеют в составе молекулы полярную и неполярную часть и обладают поверхностной активностью. Например, площадь, приходящаяся на одну молекулу Д2ЭГФК на межфазной границе, для растворов Д2ЭГФК в алканах в равновесии с 0.1 М раствором HCl увеличивалась с уменьшением длины углеводородной цепи алкана от 82 \AA^2 для гексадекана до 123 \AA^2 для октана [36]. Исследовано межфазное натяжение в экстракционной системе раствор Д2ЭГФК в гексане–водные растворы хлоридов Na, Mg, Ca, Sr,

Ba, Co, Ni и Cu при различных концентрациях Д2ЭГФК и ионов металлов и разных величинах pH равновесной водной фазы, определены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Показано, что в присутствии катионов металлов Д2ЭГФК на межфазной границе вода–масло и в составе обратных мицелл не димеризована, как в объеме органической фазы, и образует с катионами двухвалентных металлов средние соли состава $Me(D2EGF)_2$ [37].

Было показано существование обратных мицелл ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФ-На) в бензоле и в циклогексане в присутствии воды, для бензола значение ККМ составило $8 \times 10^{-3} \text{ М}$, среднее число агрегации 12 ± 1 , площадь, занимаемая одной молекулой на межфазной границе, была 64 \AA^2 [38]. Обнаружено, что Д2ЭГФ-На в бензоле при малом содержании воды (соотношение молярных концентраций воды и ПАВ $W = C_B/C_{ПАВ} < 3.0$) образует стержнеобразные кристаллиты порядка 300 нм длиной, при более высоких значениях W в системе существуют несфе-

рические обратные мицеллы [39]. Гигантские стержнеобразные мицеллы Д2ЭГФNa обнаружены в безводном гептане, введение воды приводит к уменьшению их размера и снижению вязкости системы, а при высоких концентрациях Д2ЭГФNa – к образованию микроэмульсии [40]. Описаны стержнеобразные обратные мицеллы ди-(2-этилгексил)фосфата аммония в безводном циклогексане, введение воды приводит к уменьшению длины мицелл, при $W > 5$ в системе образуется микроэмульсия со сферическими каплями [41].

Известны стержнеобразные обратные мицеллы средних ди-(2-этилгексил)фосфатов двухвалентных катионов Ca, Co, Ni, Cu, Mn в циклогексане [42]. Показано образование цилиндрических обратных мицелл, содержащих ди-(2-этилгексил)фосфат никеля и небольшое количество Д2ЭГФNa при экстракции никеля из нитратной среды раствором Д2ЭГФК в гептане [43]. Однако средние ди-(2-этилгексил)фосфаты трехвалентных катионов – La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} в гептане и в смеси гептана с 20% октанола [44] и Al^{3+} в циклогексане [42] не образуют мицеллы при комнатной температуре. Трехвалентные катионы в составе таких ди-(2-этилгексил)фосфатов со всех сторон окружены шестью неполярными “хвостами” 2-этилгексила, что не способствует образованию мицелл.

Обобщенная модель агрегации комплексов металл–экстрагент в экстракционных системах с фосфорорганическими кислотами была предложена в работе [45]. Согласно этой модели при низком насыщении экстрагента извлекаемым металлом в органической фазе образуются кислые ди-(2-этилгексил)фосфаты, такие как $\text{Me}(\text{D2ЭГФ} \cdot \text{D2ЭГФК})_2$ для двухвалентных катионов. При постепенном насыщении экстрагента происходит формирование и рост линейных агрегатов (координационных полимеров), аналогично образованию предмицеллярных ассоциатов ПАВ. При превышении определенной критической концентрации (порядка 10^{-3} – 10^{-2} моль/л для Д2ЭГФК, находящейся в равновесии с водным раствором соли металла) происходит реорганизация структуры агрегатов и формирование обратных мицелл, что сопровождается сольubilизацией воды. В зависимости от состава и условий могут формироваться как сферические, так и цилиндрические мицеллы.

Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы в экстракционных системах. Соли экстрагентов-кислот и одновалентных катионов могут формировать микроэмульсии. Например, показаны микроэмульсии с широкой областью существования в системах Д2ЭГФNH₄–вода–гептан, пентан, нонан, циклогексан и изооктан [41]. Описана обратная микроэмульсия в системе натриевая соль нафтеновых кислот–смесь 80 об. % *n*-гептана и 20 об. % 2-октанола–вода, при введении солей Ln^{3+} микроэмульсия разрушается [44].

Обратная микроэмульсия образуется в экстракционной системе с частично нейтрализованным концентрированным раствором аммиака коммерческим экстрагентом Versatic 10 (смесь высококорветвленных изомеров C₁₀ монокарбоновых кислот); однофазная область с максимальной сольubilизационной емкостью по воде наблюдалась при степени нейтрализации 50% [46].

Наиболее подробно изучены микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия. Для системы Д2ЭГФNa–гептан–вода исследован переход от обратных мицелл к бинепрерывной и прямой микроэмульсии, на фазовой диаграмме определена область существования микроэмульсии [40]. Изучена фазовая диаграмма системы Д2ЭГФNa–гептан–водный раствор NaCl, показано существование обратной микроэмульсии [47]. Описано образование обратных микроэмульсий в системах Д2ЭГФNa–изооктан–вода и Д2ЭГФNa–толуол–вода при добавлении длинноцепочечных алифатических спиртов [48]. Расширение, последующее сужение и исчезновение однофазной области микроэмульсии с ростом концентрации Д2ЭГФК в смеси Д2ЭГФNa + Д2ЭГФК показано для системы Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–толуол–вода, для этой же системы определена область существования жидких кристаллов [49]. На фазовой диаграмме системы Д2ЭГФNa–декан–вода показаны области существования микроэмульсии, жидких кристаллов и равновесий с участием этих фаз (рис. 3) [50]. Подробно изучено влияние экстрагента Д2ЭГФК на область существования, свойства и структурную организацию микроэмульсии Д2ЭГФNa в декане [51].

Влияние мицелл и микроэмульсий на основные параметры экстракции. Образование мицелл и микроэмульсий в органической фазе при экстракции металлов может влиять на основные параметры экстракционного процесса – коэффициенты распределения и скорость экстракции.

В работе [52] теоретически обосновано влияние обратных мицелл и микроэмульсий на коэффициент распределения металла. При формировании мицелл за счет введения ПАВ наблюдаемый коэффициент распределения D_{obs} представляет собой сумму вкладов от распределения в органическую фазу комплекса металл–ПАВ (т.е. распределения в отсутствие экстрагента) и комплекса металл–экстрагент–ПАВ:

$$D_{\text{obs}} = D_0 + D_m, \quad (1)$$

где D_0 – коэффициент распределения металла в отсутствие экстрагента, но в присутствии ПАВ; при постоянном значении pH зависимость логарифма D_0 от логарифма концентрации ПАВ представляет собой возрастающую прямую линию; D_m – коэффициент распределения комплекса металл–экстрагент–ПАВ; при постоянном pH с ростом концентрации ПАВ значение логарифма D_m проходит через максимум.

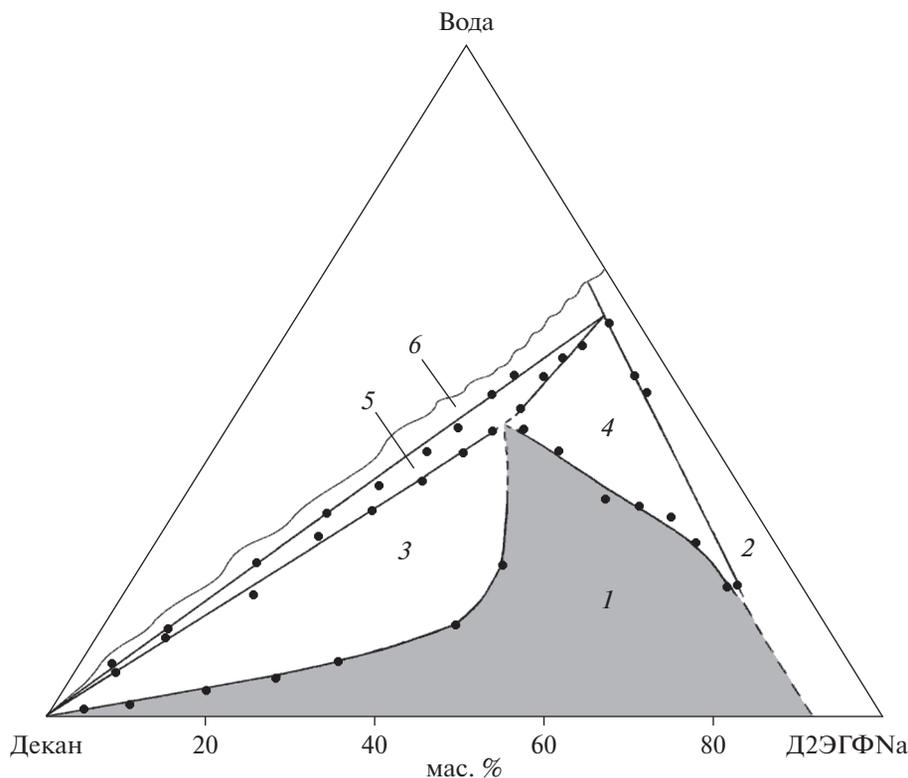


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Д2ЭГФNa–декан–вода при температуре 20°C. Области существования: 1 – обратной микроэмульсии (закрашена), 2 – жидких кристаллов, 3 – микроэмульсии в равновесии с органическим растворителем, 4 – микроэмульсии в равновесии с жидкими кристаллами, 5 – равновесия трех фаз, 6 – органического растворителя в равновесии с жидкими кристаллами [50].

Таким образом, было теоретически обосновано и показано экспериментально наличие локального максимума на зависимости наблюдаемого коэффициента распределения металла от концентрации ПАВ в экстракционной системе [52].

Известны примеры значительного роста коэффициента распределения кальция(II), цинка(II), Ni(II) и Co(II) при образовании обратных мицелл ди-(2-этилгексил)фосфатов этих металлов [45]. Показано увеличение коэффициента распределения кальция, лантана и циркония при реализации мицеллярного механизма экстракции этих металлов Д2ЭГФК за счет добавления в органическую фазу определенных количеств октанола [53]. При экстракции Al(III) и Zn(II) в обратную микроэмульсию, содержащую экстрагент Д2ЭГФК, ПАВ дидодецилбензолсульфонат и со-ПАВ бутанол в керосине, наблюдали десятикратный рост извлечения Al и снижение извлечения Zn по сравнению с раствором Д2ЭГФК [54].

Влияние мицелл и микроэмульсий на кинетику экстракции металлов проанализировано в обзорной работе [55]. При рассмотрении влияния ПАВ (как специально введенных в экстракционную систему, так и поверхностно-активных экстрагентов и их соединений с металлами) на кинетику экстракции нужно учитывать следующие яв-

ления: модификацию межфазной границы за счет адсорбции молекул ПАВ; катализ массопереноса через межфазную границу при образовании промежуточного комплекса с веществом, более гидрофильным, чем экстрагент; образование прямых и обратных мицелл; образование микроэмульсии; спонтанную поверхностную конвекцию в результате градиента межфазного натяжения (эффект Марангони); т.е. влияние ПАВ на кинетику может быть сложным и неоднозначным. В этой же работе приведены многочисленные примеры повышения скорости экстракции металлов при образовании обратных мицелл и микроэмульсий за счет введения ПАВ или ПАВ + соПАВ в экстракционную систему, однако в некоторых случаях увеличения скорости экстракции не наблюдалось [55]. Влияние обратных мицелл и капель обратных микроэмульсий на скорость массопереноса между водной и органической фазами объясняют их высокой удельной поверхностью и их участием в переносе ионов металлов из водной в органическую фазу за счет взаимодействия с межфазной границей масло–вода и обмена содержимым между водным ядром мицелл (или капель микроэмульсии) и водной фазой [55, 56].

Применение обратных микроэмульсий и обратных мицелл для жидкостной экстракции металлов. Было предложено использовать в жидкостной

экстракции обратные микроэмульсии, находящиеся в равновесии с водной фазой, из которой идет извлечение (микроэмульсионные системы типа Винзор II). Органическую фазу (раствор экстрагента, ПАВ и/или соПАВ) приводят в контакт с исчерпываемым водным раствором, при этом в органической фазе формируется обратная микроэмульсия, которая находится в равновесии с водной фазой. При таком подходе достигается более высокое извлечение металла в органическую фазу. В одних системах роль ПАВ и экстрагента выполняет одно и то же вещество, в другие системы наряду с экстрагентом вводят одно или несколько ПАВ. Недавние примеры экстракции металлов в микроэмульсионных системах представлены в табл. 1.

Аналогично обратным микроэмульсиям, для экстракции металлов можно использовать обратные мицеллы. Например, изучено экстракционное извлечение из кислых сульфатно-хлоридных растворов анионных комплексов Pt(IV) и Au(III) с помощью обратных мицелл оксиэтилированных ПАВ, таких как Triton N-42 в декане, и смешанных мицелл нескольких ПАВ [70, 71].

Нужно отметить, что для извлечения органических веществ, в том числе белков, обратные мицеллы и микроэмульсии получили существенно большее распространение, чем для экстракции металлов. Солюбилизация белковых молекул в обратных мицеллах или каплях обратной МЭ и последующая стадия реэкстракции позволяет выделять их из водной среды с высокой степенью извлечения и с сохранением активности ферментов [72, 73]. Тот факт, что применение обратных мицелл и микроэмульсий для экстракции металлов не получило широкого распространения, объясняется, вероятно, сложностью предлагаемых систем. В отличие от экстракции металлов, при извлечении белков не происходит химической реакции, т.е. это более простые системы с точки зрения их описания. Для экстракционной системы с химической реакцией и со структурированной органической фазой (мицеллы или микроэмульсия) становится довольно сложно предсказать поведение, особенно в условиях реального технологического процесса, в присутствии различных примесей. Возможно, микроэмульсии и мицеллы, образующиеся в экстракционных системах, могут быть более востребованы не в жидкостной экстракции металлов, а в смежных областях.

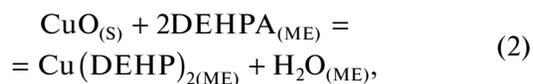
ДРУГИЕ ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Микроэмульсионное выщелачивание. Был предложен новый метод извлечения металлов из частиц твердой фазы с помощью экстрагентсодержащих микроэмульсий (микроэмульсионного выщелачи-

вания) [74]. Метод микроэмульсионного выщелачивания предполагает извлечение металлов из природного или техногенного сырья (рудных концентратов, шламов, зол, пылей и т.д.) путем его контакта с экстрагентсодержащей микроэмульсией. После выщелачивания твердая фаза отделяется и целевые компоненты из микроэмульсии реэкстрагируются (рис. 4).

Главным достоинством микроэмульсионного выщелачивания является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в капли микроэмульсии (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), то есть совмещение выщелачивания и экстракции в одном аппарате. Таким образом, микроэмульсионное выщелачивание можно отнести к группе активно исследуемых в настоящее время совмещенных процессов, таких как, например, реакционная дистилляция или экстрактивная дистилляция [75–77].

На модельной системе с оксидом меди и микроэмульсией Д2ЭГФNa, содержащей Д2ЭГФК, было изучено влияние концентрации экстрагента и условий выщелачивания на извлечение металла [74, 78]. Показано [79], что извлечение меди идет с образованием среднего ди-(2-этилгексил)фосфата согласно уравнению реакции



где индекс “S” обозначает твердую фазу, “ME” – микроэмульсию.

Селективность извлечения целевых компонентов при микроэмульсионном выщелачивании обеспечивается за счет селективности экстрагента, входящего в состав микроэмульсии. Поэтому можно избежать перехода в жидкую фазу при выщелачивании веществ, которые плохо извлекаются соответствующим экстрагентом, например соединений кальция, железа, кремния. Например, было исследовано выщелачивание меди, кобальта, никеля и железа из окисленного кобальтово-медного концентрата с помощью обратных микроэмульсий Д2ЭГФNa, содержащих в качестве экстрагента Д2ЭГФК или смесь ТБФ и уксусной кислоты. Микроэмульсия, содержащая в органической фазе 0.3 моль/л Д2ЭГФК и 1.6 моль/л Д2ЭГФNa, показала сочетание высокой степени извлечения Cu (72.1%) с селективностью выщелачивания; степень извлечения Fe не превышала 0.5% [79].

В процессе микроэмульсионного выщелачивания можно применять микроэмульсии на основе ПАВ, которые промышленно производятся в больших объемах. Например, показана возможность применения микроэмульсии додецилсульфата натрия, содержащей экстрагенты капроновую кислоту, Д2ЭГФК, смесь ТБФ и уксусной кислоты, для выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья. Наиболее высокие степени

Таблица 1. Примеры экстракции металлов в микроэмульсионных системах Винзор II

№	Извлекаемый металл	Экстрагент	Микроэмульсионная система	Год	Литературный источник
1	V(V)	Aliquat 336 (хлорид триоктилметиламмония)	Aliquat 336–изоамиловый спирт–гептан–водный раствор NaCl и NaOH	2020	57
2	Co(II), Mn(II)	додеканоат натрия, олеат натрия	Додеканоат натрия– <i>n</i> -пентанол–гептан–водный раствор NaCl, CoCl ₂ и MnCl ₂ ; олеат натрия– <i>n</i> -пентанол–гептан–водный раствор NaCl, CoCl ₂ и MnCl ₂	2019	58
3	Co(II)	Д2ЭГФК + Д2ЭГФNa, Д2ЭГФК + Д2ЭГФNH ₄	Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–толуол–водный раствор CoSO ₄ ; Д2ЭГФNH ₄ –Д2ЭГФК–толуол–водный раствор CoSO ₄ ;	2019	59
4	Mn(II)	Олеат натрия	Олеат натрия– <i>n</i> -пентанол–гептан–водный раствор NaCl и MnCl ₂	2018	60
5	V(V)	N263 (хлорид метилтриоктил-аммония)	N263–изоамиловый спирт–гептан–водный раствор NaCl и Na ₃ VO ₄	2018	61
6	Re(VII) и его отделение от Mo(VI)	N263 (хлорид метилтриоктил-аммония)	N263–ТБФ–гептан–водный раствор NaCl, NH ₄ ReO ₄ и HCl (в том числе в присутствии MO(VI))	2016	62
7	Pd(II) и его отделение от Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Al(III), Zn(II), Ce(III), Li(I), Mg(II), Sn(IV)	[Si ₄ mim]Cl (хлорид 1-метил-3-[три-(триметилсилокси)]силил-пропил имидазолия, ионная жидкость)	[Si ₄ mim]Cl– <i>n</i> -гексанол–гептан–водный раствор NaCl, PdCl ₂ и HCl (в том числе в присутствии хлоридов Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Al(III), Zn(II), Ce(III), Li(I), Mg(II), Sn(IV))	2016	63
8	Re(VII) и его отделение от Mo(VI)	N235 (триалкил-амин)	Triton X-100–N235–изоамиловый спирт–гептан–водный раствор NaCl, NH ₄ ReO ₄ и HCl (в том числе в присутствии MO(VI))	2015	64
9	Co(II)	АОТ (бис-2-этилгексил)сульфо-сукцинат натрия	АОТ– <i>n</i> -пентанол–гептан–водный раствор NaCl и CoCl ₂	2012	65
10	Th(IV)	Д2ЭГФК + Д2ЭГФNa, Д2ЭГФК + АОТ	Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК– <i>n</i> -октанол–гептан–водный раствор Th(NO ₃) ₄ ; АОТ–Д2ЭГФК– <i>n</i> -октанол–гептан–водный раствор Th(NO ₃) ₄	2012	66
11	Eu(III)	Олеат натрия	Олеат натрия–пентанол–гептан–водный раствор NaCl и EuCl ₃	2012	67

Таблица 1. Окончание

№	Извлекаемый металл	Экстрагент	Микроэмульсионная система	Год	Литературный источник
12	Au(III) и его отделение от Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Sb(III), Fe(III), Al(III), Sn(IV))	[C14mim]Br (бромид 1-н-тетрадецил-3-метилимидазолия, ионная жидкость)	[C14mim]Br–гексанол–циклогексан–водный раствор HCl и HAuCl ₄ (в том числе в присутствии хлоридов Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Sb(III), Fe(III), Al(III), Sn(IV))	2012	68
13	Au(III)	СТАВ (бромид цетилтриметил аммония)	СТАВ–изоамиловый спирт–гептан–водный раствор Na ₂ SO ₃ , HAuCl ₄ и HCl	2011	69

извлечения меди достигались при содержании в микроэмульсии 2.0 моль/л капроновой кислоты или 0.25 моль/л ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты [80].

Отметим, что микроэмульсионное выщелачивание может служить альтернативой развивающемуся в последние годы методу извлечения металлов из частиц твердой фазы (в том числе из рудного и вторичного сырья) за счет селективного растворения их оксидов в глубоких эвтектических растворителях [81, 82].

Химическое полирование металлов с помощью обратных микроэмульсий Д2ЭГФNa, содержащих кислоту и ТБФ. Микроэмульсии в качестве наноструктурированных носителей реагентов могут использоваться не только для выщелачивания, но и для разработки и усовершенствования других процессов, происходящих в системах жидкость–

твердая фаза. Обратная микроэмульсия, как носитель реагента, растворяющего металл, может применяться для снижения шероховатости поверхности (химического полирования) металлов. Механизм такого полирования, вероятно, заключается в ограничении диффузии полирующего реагента (кислоты) к ровным участкам и углублениям на поверхности металла и преимущественному растворению выступов за счет локализации кислоты в каплях с размером порядка 10 нм [83].

На примере алюминия было исследовано химическое полирование металла с помощью обратных микроэмульсий Д2ЭГФNa в керосине. Показана возможность снижения шероховатости поверхности алюминиевой фольги при ее обработке микроэмульсией Д2ЭГФNa, содержащей соляную, уксусную или азотную кислоту и ТБФ. Трибутилфосфат вводили в состав микроэмуль-



Рис. 4. Обобщенная схема микроэмульсионного выщелачивания [74, 79].

сии, чтобы он образовал аддукт с кислотой, что позволяет увеличить количество кислоты, которое может солюбилизироваться в микроэмульсии. При времени полирования 2 ч среднеарифметическая шероховатость поверхности алюминия снижалась с 54 до 29–30 нм для микроэмульсий, содержащих указанные кислоты в концентрации 0.026 моль/л; концентрации ТБФ и Д2ЭГФNa в микроэмульсии составляли 0.15 и 1.22 моль/л соответственно. При этом составы, не образующие микроэмульсии (водный раствор соляной кислоты, раствор аддукта трибутилфосфата с соляной кислотой в керосине, дисперсия Д2ЭГФNa в водном растворе соляной кислоты), не обладали полирующим действием [83].

Получение металлических и оксидных наночастиц. Для синтеза наночастиц можно использовать процесс образования твердых частиц при химической реакции, происходящей вблизи границы раздела двух жидких фаз, аналогично образованию межфазных пленок и медуз в экстракционных системах. Предложены новые методы получения микро- и наночастиц оксида цинка и оксида железа (магнетита) в двухфазных водных экстракционных системах, содержащих полиэтиленгликоль. Одна из фаз содержала исходную соль (или соли) металла, другая – осадитель (NaOH или NH₄OH), в межфазной области наблюдалось образование твердых частиц [84, 85]. Были синтезированы наночастицы серебра в двухфазной водной системе с полиэтиленгликолем и цитратом натрия [86].

Можно синтезировать наночастицы, используя мицеллы и микроэмульсии в экстракционных системах. Например, изучено образование наночастиц золота в обратных мицеллах неионного ПАВ Triton N-42 в декане восстановлением гидразином AuCl₄⁻ после его экстракции из кислых сульфатно-хлоридных растворов [87]. После экстракции в обратные мицеллы бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия были синтезированы наночастицы серебра и CdS [88].

В качестве темплата для синтеза наночастиц и наноматериалов можно применять структурированную третью фазу, образующуюся в экстракционных системах с нейтральными фосфорорганическими экстрагентами. Описано получение наночастиц TiO₂ размером 20 нм в форме анатаза при воздействии раствора аммиака на третью фазу, образующуюся в экстракционной системе трибутилфосфат–керосин–водный раствор H₂SO₄–TiOSO₄ [89]. Показан синтез мезопористого ZrO₂ при осаждении раствором аммиака Zr(IV) в третьей фазе в экстракционной системе триоктилфосфинид или триалкилфосфиноксид–керосин–водный раствор ZrOCl₂ и HCl [90]. Полые микросферы из CeF₃, допированного Tb³⁺, были получены в экстракционной системе, содержащей комплекс из экстрагентов Суанех 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота) и Aliquat 336

(хлорид метилтриоктиламмония) в *n*-гептане и водный раствор Ce³⁺, Tb³⁺ и HNO₃, при обработке третьей фазы раствором NaBF₄ [91]. Синтезированы цветочноподобные наноструктуры CePO₄ на границе двух жидких фаз при контакте третьей фазы экстракционной системы, насыщенной Ce(III), и водного раствора, содержащего фосфат-ионы [92].

Как метод, в котором для синтеза наночастиц используются экстракционные системы, можно рассматривать экстракционно-пиролитический. Для получения неорганических частиц сложного состава проводят экстракцию металлов из водных растворов, смешивание экстрактов различных металлов в нужных соотношениях, отгонку под вакуумом органического растворителя и избытка экстрагента и затем термическую обработку (пироллиз). При этом после испарения растворителя и избытка экстрагента образуется аморфный осадок (паста) карбоксилатов или ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов, а после прокалывания формируются кристаллические частицы [93, 94].

Использование прямых мицелл для извлечения металлов из водной фазы. Предложено использовать прямые мицеллы, содержащие подходящий ПАВ, экстрагент или комплексообразователь, для извлечения металлов из водной фазы. В отличие от жидкостной экстракции, органический растворитель в систему не вносится. Ионы металла распределяются из водного раствора в прямые мицеллы, которые затем отделяются. Такой метод позволяет концентрировать выделяемый металл в небольшом объеме мицеллярной псевдофазы. Этот подход можно применять для очистки сточных вод, где загрязнитель находится в малых концентрациях, и для предварительного концентрирования металла в аналитической химии. Мицеллы можно отделить от водного раствора с помощью ультрафильтрации, используя мембрану с порами нужного размера – этот метод известен как мицеллярно-усиленная ультрафильтрация (англ. micellar enhanced ultrafiltration). Другой способ основан на осаждении обогащенной ПАВ и выделяемым металлом фазы (коацервата) при изменении температуры или добавлении соли – это метод экстракции в точке помутнения (англ. cloud point extraction) [95–97].

В качестве примеров использования прямых мицелл для экстракции металлов можно привести недавно опубликованные работы по извлечению иона UO₂²⁺ мицеллами неионного ПАВ Triton X-100, содержащего экстрагент Д2ЭГФК [98], по экстракции хлорокомплексов Au(III), Pd(II), Pt(IV) из раствора HCl с помощью мицелл Triton X-100, содержащих ионную жидкость хлорид три(гексил)тетрадецилфосфония [99], извлечение Со смешанными мицеллами неионного ПАВ моно-*n*-додецилового эфира октаэтиленгликоля и додецилсульфата натрия, содержащими экстрагент Суанех 272 (бис-2,4,4-триметилпентилфос-



Рис. 5. Проблемы и перспективы структурообразования в экстракционных системах.

финовую кислоту) [100], отделение UO_2^{2+} от Th^{4+} и Ln^{3+} при помощи мицелл неионного ПАВ Triton X-114, содержащих экстрагент Суанех 301 (бис-2,4,4-триметилпентил)дитиофосфинат) [101].

Таким образом, развитие научных основ по применению самоорганизующихся наноструктур поверхностно-активных веществ в процессах гидрометаллургии позволяет решать крайне актуальную в настоящее время задачу разработки энергоресурсоэффективных химико-технологических процессов [102].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурообразование в экстракционных системах с солями металлов может происходить за счет образования координационных полимеров и частиц твердой фазы, формирующих осадки и гели, которые, в свою очередь, могут стабилизировать эмульсии, и при ассоциации амфифильных молекул с образованием мицелл, микроэмульсий и лиотропных жидких кристаллов. Структурообразование может протекать как в области границы раздела водной и органической фаз, так и в объеме одной из жидких фаз.

Структурообразование в экстракционных системах может иметь как отрицательные, так и положительные стороны (рис. 5).

В одних случаях структурообразование нежелательно, оно приводит к уменьшению скорости экстракции при образовании межфазных пленок, ухудшает разделение фаз за счет формирования

стабильных эмульсий, гелей и межфазных взвесей (медуз). Еще одним осложнением процесса экстракции является образование третьей (средней) фазы. В других случаях самопроизвольно образующиеся наноструктуры, например обратные мицеллы или микроэмульсии, могут повышать степень извлечения веществ, повышать скорость извлечения, что дает возможность улучшать существующие процессы жидкостной экстракции.

Использование самоорганизующихся наноструктур перспективно для разработки новых технологий извлечения и разделения веществ, таких как процесс экстракции с использованием обратных мицелл или микроэмульсий. Структурообразование в экстракционных системах можно применять в смежных областях, например для синтеза наночастиц и для выщелачивания металлов с помощью экстрагентсодержащих микроэмульсий. Такой подход позволит создавать новые энерго- и ресурсосберегающие процессы разделения веществ, в том числе совмещенные, при которых несколько процессов объединены в одном аппарате.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>C</i>	молярная концентрация, моль/л
<i>D</i>	коэффициент распределения металла
<i>W</i>	соотношение молярных концентраций воды и ПАВ

ИНДЕКСЫ

0	в отсутствие экстрагента, но в присутствии ПАВ
МЕ	микроэмульсия
m	в присутствии экстрагента и ПАВ
obs	наблюдаемый
S	твёрдая фаза
Tb(OH) ₃	гидроксид тербия
В	вода
Д2ЭГФК	ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота
ПАВ	поверхностно-активное вещество

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sole K.C.* Solvent extraction in the hydrometallurgical processing and purification of metals // *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials* / Eds. Aguilar M., Cortina J.L. Boca Raton, Fla.: CRC, 2008. P. 141.
2. *Narbutt J.* Solvent Extraction for Nuclear Power // *Liquid-Phase Extraction (Handbooks in Separation Science)* / Ed. Poole C.F. Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 725.
3. *Ritcey G.M.* Crud in solvent extraction processing – a review of causes and treatment // *Hydrometallurgy*. 1980. V. 5. № 2–3. P. 97.
4. *Zimmer E., Borchardt J.* Crud formation in the Purex and Thorex processes // *Nucl. Technol.* 1986. V. 75. № 3. P. 332.
5. *Sugai H.* Crud in solvent washing process for nuclear fuel reprocessing // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1992. V. 29. № 5. P. 445.
6. *Sperline R.P., Song Y., Ma E., Freiser H.* Organic constituents of cruds in Cu solvent extraction circuits. I. Separation and identification of diluents-soluble compounds // *Hydrometallurgy*. 1998. V. 50. № 1. P. 1.
7. *Taghizadeh M., Ghasemzadeh R., Ghanadi Maragheh M., Ashrafizadeh S.N.* Crud formation in the solvent extraction system Zr(IV), HNO₃-D2EHPA // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2009. V. 30. P. 260.
8. *Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sadykanova S.E. et al.* The characterisation and origins of interphase substances (cruds) in the rhenium solvent extraction circuit of a copper smelter // *Hydrometallurgy*. 2010. V. 104. P. 308.
9. *Ning P., Cao H., Xiao Lin X., Zhang Y.* The crud formation during the long-term operation of the V(V) and Cr(VI) extraction // *Hydrometallurgy*. 2013. V. 137. P. 133.
10. *Matyushina V.A., Kolmachikhina O.B., Vakula K.A.* Centrifugation of interphase suspension with the use of surfactants // *Solid State Phenom.* 2020. V. 299. P. 1075.
11. *Wang C.* Crud formation and its control in solvent extraction // *Proc. International Solvent Extraction Conference ISEC'2005* / Eds. Fei W., Liu H., Yan Ch. Beijing, 2005. P. 1066.
12. *Yagodin G.A., Tarasov V.V., Ivakhno S.Yu.* Condensed interfacial films in metal extraction systems // *Hydrometallurgy*. 1982. V. 8. № 3. P. 293.
13. *Yagodin G.A., Tarasov V.V.* Interfacial phenomena in liquid-liquid extraction // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1984. V. 2. № 2. P. 139.
14. *Kizim N.F., Nesterova O.P., Davydov Yu.P.* Rheological properties of interface in extraction systems with organophosphorus acids // *Russ. J. Appl. Chem.* 1998. V. 71. № 9. P. 1537. [*Кизим Н.Ф., Нестерова О.П., Давыдов Ю.П.* Реологические свойства межфазного слоя в экстракционных системах с фосфорорганическими кислотами // *Ж. прикл. хим.* 1998. Т. 71. № 9. С. 1444.]
15. *Tomita A., Kanki T., Asano T., Sano N.* Formation of crystal film at interface in process of extraction of rare earth metals by D2EHPA // *J. Chem. Eng. Jpn.* 2000. V. 33. № 4. P. 661.
16. *Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M.* Properties of the material of interphase formations based on lanthanide di-(2-ethylhexyl)phosphate // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. № 9. P. 1594. [*Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмареv А.М.* Свойства межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида // *Журн. физ. хим.* 2014. Т. 88. № 9. С. 1429.]
17. *Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N.* Self-assembled structures based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid / liquid system // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 1. P. 110.
18. *Sinegribova O.A., Chizhevskaya S.V., Glagolenko I.Yu., Klimenko O.M.* Effect of silicic acid on mass transfer in extraction of mineral acids and zirconium nitrate to TBP // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1996. V. 41. № 11. P. 1801. [*Синегрибова О.А., Чижевская С.В., Глаголенко И.Ю., Клименко О.М.* Влияние кремниевой кислоты на массопередачу при экстракции неорганических кислот и нитрата циркония в ТБФ // *Журн. неорг. хим.* 1996. Т. 41. № 11. С. 1898.]
19. *Stoyanov E.S.* IR spectroscopic investigation of the structure of polymeric uranyl di(2-ethylhexyl)phosphate molecules in C₆H₆ and CCl₄ solutions // *J. Struct. Chem.* 1994. V.35. №6. P.804. [*Стоянов Е.С.* О строении полимерных молекул ди-(2-этилгексил)фосфата уранила в растворах C₆H₆ и CCl₄ по данным ИК-спектроскопии // *Журн. структ. хим.* 1994. Т. 35. № 6. С. 60.]
20. *Stoyanov E.S., Mikhailov V.A., Petrukhin O.M. et al.* A study of complexes yielded by HNO₃ Fe(III) and Eu(III) extraction from nitrate media with acidic Zr(IV) and Hf(IV) di-2-ethylhexylphosphates // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1991. V. 9. № 5. P. 787.
21. *Thiyagarajan P., Diamond H., Danesi P.R., Horwitz E.P.* Small-angle neutron-scattering studies of cobalt(II) organophosphorus polymers in deuteriobenzene // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. № 25. P. 4209.
22. *Suglovov D.N., Trifonov Yu.I., Legin E.K., Tutov A.G.* DEHP complexes of lanthanides (III) and actinides (III) // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 213–214. P. 523.
23. *Antico E., Masana A., Hidalgo M. et al.* Solvent extraction of yttrium from chloride media by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene. Speciation studies and gel formation // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 327. P. 267.
24. *Scharf C., Ditze A., Schwerdtfeger K. et al.* Investigation of the structure of neodymium–di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid combinations using electrospray ionization and matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry and nuclear magnetic resonance

- spectroscopy // Metall. Mater. Trans. B. 2005. V. 36. P. 429.
25. Yurtov E.V., Murashova N.M., Datsenko A.M. Gel formation in extraction of terbium by bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 4. P. 670. [Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Даценко А.М. Гелеобразование при экстракции тербия ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Ж. неорг. хим. 2006. Т. 51. № 4. С. 728.]
 26. Yurtov E.V., Murashova N.M. Gels, emulsions, and liquid crystals in extraction systems with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 5. P. 738. [Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Гели, микроэмульсии и жидкие кристаллы в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Хим. технол. 2006. Т. 7. № 6. С. 26.]
 27. Yurtov E.V., Murashova N.M. Gelation in extraction systems with basic copper(II) and neodymium(III) alkyl phosphates // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 7. P. 1064. [Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Гелеобразование в экстракционных системах с алкилфосфатами меди (II) и неодима (III) // Журн. прикл. хим. 2002. Т. 75. № 7. С. 1081.]
 28. Rao P.R.V., Kolarik Z. A review of third phase formation in extraction of actinides by neutral organophosphorus extractants // Solvent Extr. Ion Exch. 1996. V. 14. № 6. P. 955.
 29. Durain J., Bourgeois D., Bertrand M., Meyer D. Comprehensive Studies on Third Phase Formation: Application to U^(VI)/Th^(IV) Mixtures Extracted by TBP in *N*-dodecane // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. V. 37. № 5. P. 328.
 30. Rama Swami K., Venkatesan K.A., Antony M.P. Role of Phase Modifiers in Controlling the Third-phase Formation During the Solvent Extraction of Trivalent Actinides // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. V. 37. № 7. P. 500.
 31. Chandrasekar A., Sivaraman N., Ghanty T.K., Suresh A. Experimental evidence and quantum chemical insights into extraction and third phase aggregation trends in Ce(IV) organophosphates // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 217. P. 62.
 32. Wesling P., Mullich U., Guerinoni E. et al. Solvent extraction of An(III) and Ln(III) using TODGA in aromatic diluents to suppress third phase formation // Hydrometallurgy. 2020. V. 192. № 3. Article number 105248.
 33. Berger C., Marie C., Guillaumont D. et al. Extraction of Uranium(VI) and Plutonium(IV) with Tetra-Alkylcarbamides // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. V. 37. № 2. P. 111.
 34. Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S., Borovikov E.A. et al. Extraction of uranium into a third phase of thorium nitrate – tributyl phosphate // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1991. V. 150. № 2. P. 363.
 35. Fu X., Xiaopeng H., Zuhua Z. et al. Three phase extraction study. I. Tri-butyl phosphate-kerosene/H₂SO₄–H₂O extraction system // Colloids Surf., A. 1999. V. 152. P. 335.
 36. Szymanowski J., Cote G., Blondet I. Interfacial activity of bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid in model liquid-liquid extraction systems // Hydrometallurgy. 1997. V. 44. № 1–2. P. 163.
 37. Gaonkar A.G., Neuman R.D. Interfacial activity, extractant selectivity, and reversed micellization in hydrometallurgical liquid/liquid extraction systems // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 119. № 1. P. 251.
 38. Faure A., Tistcheko A.M., Zemb T., Chachaty C. Aggregation and dynamical behavior in sodium diethylhexyl phosphate/water/benzene inverted micelles // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 15. P. 3373.
 39. Feng K.I., Schelly Z.A. Equilibrium properties of crystallites and reverse micelles of sodium bis(2-ethylhexyl)phosphate in benzene // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 47. P. 17207.
 40. Yu Z.-J., Neuman R.D. Reversed micellar solution-to-bicontinuous microemulsion transition in sodium bis(2-ethylhexyl)phosphate/*n*-heptane/water system // Langmuir. 1995. V. 11. № 4. P. 1981.
 41. Steytler D.C., Sargeant D.L., Welsh G.E. et al. Ammonium bis(ethylhexyl) phosphate: a new surfactant for microemulsions // Langmuir. 1996. V. 12. № 22. P. 5312.
 42. Steytler D.C., Jenta T.R., Robinson B.H. Structure of reversed micelles formed by metal salts of bis(ethylhexyl) phosphoric acid // Langmuir. 1996. V. 12. № 6. P. 1483.
 43. Neuman R.D., Park S.J. Characterization of association microstructures in hydrometallurgical nickel extraction by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 152. № 1. P. 41.
 44. Zhou N., Wu J., Yu Z. et al. Investigation of aggregation in solvent extraction of lanthanides by acidic extractants (organophosphorus and naphthenic acid) // Sci. China, Ser. B: Chem. 1997. V. 40. № 1. P. 61.
 45. Neuman R.D., Zhou N., Wu J. et al. General model for aggregation of metal-extractant complexes in acidic organophosphorus solvent extraction systems // Sep. Sci. Technol. 1990. V. 25. № 13–15. P. 1655.
 46. Jääskeläinen E., Paatero E. Properties of the ammonium form of Versatic 10 in a liquid–liquid extraction system // Hydrometallurgy. 1999. V. 51. № 1. P. 47.
 47. Shioi A., Harada M., Tanabe M. X-ray and light scattering from oil-rich microemulsions containing sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate // Langmuir. 1996. V. 12. № 13. P. 3201.
 48. Bukar N.V., Kim V., Chekmarev A.M. et al. Phase equilibria in the four-component aqueous-organic systems containing sodium di-2-ethylhexyl phosphate and nonelectrolytes // Colloid J. 1996. V. 58. № 4. P. 423. [Букарь Н.В., Ким В., Чекмарев А.М. и др. Фазовые равновесия в четырехкомпонентных водно-органических системах, содержащих ди-(2-этилгексил)фосфат натрия и неэлектролиты // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58. № 4. С. 445.]
 49. Lopian T., Dourdain S., Kunz W., Zemb T. A formulator's cut of the phase prism for optimizing selective metal extraction // Colloids Surf., A. 2018. V. 557. № 1. P. 2.
 50. Yurtov E.V., Murashova N.M. Phase equilibria and nonequilibrium structures in the sodium di-2-ethylhexyl phosphate – decane – water system // Colloid J. 2004. V. 66. № 5. P. 629. [Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 702.]
 51. Murashova N.M., Polyakova A.S., Yurtov E.V. The influence of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on the properties of microemulsion in the sodium di-(2-ethylhexyl)phosphate–di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid–decane–water system // Colloid J. 2018. V. 80. № 5. P. 513. [Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В. Влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на свойства микроэмульсии в системе

- ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – декан – вода // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. № 5. С. 541.]
52. *Osseo-Asare K.* Enhanced solvent extraction with water-in-oil microemulsions // *Sep. Sci. Technol.* 1988. V. 23. № 12–13. P. 1269.
 53. *Bukar N.V., Kim V., Olenicheva O.O. et al.* Effect of octanol-1 on extraction of metals by di-2-ethylhexylphosphoric acid // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1999. V. 44. № 7. P. 1147. [Букарь Н.В., Ким В., Оленичева О.О. и др. Влияние октанола-1 на экстракцию металлов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой // *Журн. неорг. хим.* 1999. Т. 44. № 7. С. 1215.]
 54. *Brejza E.V., Perez de Ortiz E.S.* Phenomena affecting the equilibrium of Al(III) and Zn(II) extraction with Winsor II microemulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 227. № 1. P. 244.
 55. *Szymanowski J., Tondre C.* Kinetics and interfacial phenomena in classical and micellar extraction systems // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1994. V. 12. № 4. P. 873.
 56. *Nitsch W., Plucinski P., Ehrlenspiel J.* Connection of ion and water exchange between an aqueous and a microemulsion phase // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. № 20. P. 4024.
 57. *Guo Y., Li H.-Y., Yuan Y.-H. et al.* Microemulsion extraction: An efficient way for simultaneous detoxification and resource recovery of hazardous wastewater containing V(V) and Cr(VI) // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 386. Article number 121948.
 58. *Yang X., Jie F., Wang B., Bai Z.* High-efficient synergistic extraction of Co(II) and Mn(II) from wastewater via novel microemulsion and annular centrifugal extractor // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 209. P. 997.
 59. *Sun M., Liu S., Zhang Y.* Insights into the saponification process of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid extractant: Thermodynamics and structural aspects // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 280. P. 252.
 60. *Jie F., Bai Z., Yang X.* Extraction of Mn(II) from NaCl solution by NaCl/sodium oleate/n-pentanol/n-heptane microemulsion system // *Sep. Sci. Technol.* 2018. V. 55. № 9. P. 1351.
 61. *Guo Y., Li H.-Y., Lin M.-M., Xie B.* Extraction of Vanadium from Vanadium-Containing APV-Precipitated Wastewater by W/O Microemulsion System // *Rare Metal Technology 2018 (The Minerals, Metals & Materials Series)* / Eds. Kim H., Westrom B., Alam S., Ouchi T., Azimi G., Neelameggham N.R., Wang S., Guan X. Cham: Springer, 2018. P. 309.
 62. *Lou Z., Gui X., Zang S. et al.* Extraction of Re(VII) from hydrochloric acid medium by N263/TBP/n-heptane/NaCl microemulsion // *Hydrometallurgy.* 2016. V. 165. P. 329.
 63. *Zheng Y., Fang L., Yan Y. et al.* Extraction of palladium (II) by a silicone ionic liquid-based microemulsion system from chloride medium // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 169. P. 289.
 64. *Lou Z., Guo C., Feng X. et al.* Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by TritonX-100/N235/iso-amyl alcohol/n-heptane/NaCl microemulsion system // *Hydrometallurgy.* 2015. V. 157. P. 199.
 65. *Shang K., Yang Y. Z., Guo J. X. et al.* Extraction of cobalt by the AOT microemulsion system // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. V. 291. № 3. P. 629.
 66. *Gao S., Shen X., Chen Q., Gao H.* Solvent extraction of thorium(IV) using W/O microemulsion // *Sci. China: Chem.* 2012. V. 55. № 9. P. 1712.
 67. *Wang W., Yang Y.Z., Zhao H. et al.* Extraction of europium by sodium oleate/pentanol/heptane/NaCl microemulsion system // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. V. 292. № 3. P. 1093.
 68. *Tong Y., Han L., Yang Y.* Microemulsion extraction of gold(III) from hydrochloric acid medium using ionic liquid as surfactant and extractant // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 50. P. 16438.
 69. *Lu W., Lu Y., Liu F. et al.* Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions by CTAB/n-heptane/iso-amyl alcohol/Na₂SO₃ microemulsion // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 186. № 2–3. P. 2166.
 70. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Arymbaeva A.T.* Extraction-Electrophoretic Concentration of Gold by Reverse Mixed Micelles of Triton N-42 and AOT // *Sep. Sci. Technol.* 2010. V. 46. № 1. P. 54.
 71. *Podlipskaya T.Yu., Bulavchenko A.I., Sheludyakova L.A.* Study of water properties during Pt(IV) and Au(III) extraction by Triton N-42 reverse micelles from acid sulphate-chloride solutions // *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. № 5. P. 980. [Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. Исследование свойств воды при экстракции Pt(IV) и Au(III) обратными мицеллами Triton N-42 из кислых сульфатно-хлоридных растворов // *Журн. структ. хим.* 2011. Т. 52. № 5. С. 1006.]
 72. *Tonova K., Lazarova Z.* Reversed micelle solvents as tools of enzyme purification and enzyme-catalyzed conversion // *Biotechnol. Adv.* 2008. V. 26. P. 516.
 73. *Sun X., Bandara N.* Applications of reverse micelles technique in food science: A comprehensive review // *Trends Food Sci. Technol.* 2019. V. 91. P. 106.
 74. *Yurtov E.V., Murashova N.M.* Leaching of metals with extractant-containing microemulsions // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. № 5. P. 726. [Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // *Хим. технол.* 2010. Т. 11. № 8. С. 479.]
 75. *Kulov N.N.* Some problems of separation of mixtures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2007. V. 41. № 1. P. 1. [Кулов Н.Н. О некоторых проблемах разделения смесей // *Теор. осн. хим. технол.* 2007. Т. 41. № 1. С. 3.]
 76. *Polkovich E.V., Polkovnichenko A.V., Kvashnin S.Y. et al.* Batch reactive distillation in bromodifluoroacetic acid synthesis technology // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 1. P. 1. [Луначев Е.В., Полковниченко А.В., Квашинин С.Я. и др. Технология периодической реакционной дистилляции на примере получения бромдифторуксусной кислоты // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 1. С. 3.]
 77. *Lotkhov V.A., Kvashnin S.Y., Kulov N.N.* Effect of separating agent in extractive distillation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 1. P. 172. [Лотхов В.А., Квашинин С.Я., Кулов Н.Н. Эффект разделяющего агента в экстрактивной дистилляции // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. № 1. С. 45.]
 78. *Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V.* Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // *J. Surfactants Deterg.* 2014. V. 17. № 6. P. 1249.
 79. *Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V.* Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // *Hydrometallurgy.* 2018. V. 175. P. 278.
 80. *Polyakova A.S., Murashova N.M., Yurtov E.V.* Microemulsions in sodium dodecyl sulphate – 1-butanol –

- extractant – kerosene – water systems for extracting nonferrous metals from oxide raw materials // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 2. P. 244. [Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // *Журн. прикл. хим.* 2020. Т. 93. № 2. С. 249.]
81. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 21. P. 11060.
82. *Farooq M.Q., Abbasi N.M., Anderson J.L.* Deep eutectic solvents in separations: Methods of preparation, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1633. Article number 461613.
83. *Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Subcheva E.N. et al.* Chemical Polishing of Aluminum Using Acid-Containing Reverse Microemulsions // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. № 3. P. 560. [Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н. и др. Химическое полирование алюминия с помощью обратных микроэмульсий, содержащих кислоту // *Физикохим. поверхн. заш. матер.* 2020. Т. 56. № 3. С. 309.]
84. *Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A., Shkinev V.M.* A new extraction method for the preparation of zinc oxide nanoparticles in aqueous two-phase systems // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. № 2. P. 226. [Вощкин А.А., Шкинев В.М., Заходяева Ю.А. Новый экстракционный метод получения наночастиц оксида цинка в двухфазных водных системах // *Журн. физ. хим.* 2017. Т. 91. № 2. С. 227.]
85. *Shkinev V.M., Zakhodyaeva Y.A., Dzhenloda R.Kh. et al.* Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles at the interface of the polyethylene glycol–ammonium sulfate–water extraction system // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 25. № 5. P. 485.
86. *Kinhal K.V., Sinha S., Ravisankar A. et al.* Simultaneous synthesis and separation of nanoparticles using aqueous two-phase systems // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 7. P. 3013.
87. *Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Bulavchenko O.A. et al.* The preparation of gold nanoparticles in Triton N-42 reverse micelles after preliminary concentration from acid sulphate-chloride solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 80. № 12. P. 1980. [Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А. и др. Получение наночастиц золота в обратных мицеллах Triton N-42 после предварительного концентрирования из кислых сульфатно-хлоридных растворов // *Журн. физ. хим.* 2006. Т. 80. № 12. С. 2220.]
88. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Demidova M.G. et al.* The formation of Me(AOT)_n micelles as nanoreactors, crystallizers, and charging agents: cation-exchange solvent extraction versus direct injection solubilization // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2020. V. 38. № 4. P. 455.
89. *Hu Z., Hu X., Cui W. et al.* Three phase extraction study II TBP-kerosene/H₂SO₄–TiOSO₄ system and the preparation of ultrafine powder of TiO₂ // *Colloids Surf., A.* 1999. V. 155. № 2–3. P. 386.
90. *Yu L., Gu G., Yang J. et al.* Preparation of mesoporous ZrO₂ with the middle phase formed in a trioctyl (or alkyl) phosphinic oxide–kerosene/HCl–ZrOCl₂ extraction system // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 265. № 1. P. 101.
91. *Zhang Y., Chen J.* Controllable preparation of CeF₃:Tb³⁺ nanostructures with different morphologies from an ionic liquid-based extraction system // *Colloids Surf., A.* 2015. V. 470. P. 130.
92. *Zhang Y., Chen J.* Interface mechanism of a rapid and mild aqueous–organic method to prepare CePO₄ nanostructures // *Colloids Surf., A.* 2014. V. 444. P. 246.
93. *Khol'kin A.I., Patrusheva T.N.* The Extraction-Pyrolytic Method Is 25 Years Old: Results and Prospects // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 5. P. 785. [Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитическому методу 25 лет. Результаты и перспективы // *Хим. технол.* 2015. Т. 16. № 10. С. 576.]
94. *Patrusheva T.N., Kirik S.D., Mikhlin Yu.L., Khol'kin A.I.* Structural Study of Li–Fe–P–O Powder Synthesized by the Extraction-Pyrolytic Method // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 4. P. 615. [Патрушева Т.Н., Кирик С.Д., Михлин Ю.Л., Холькин А.И. Структурные исследования порошка Li–Fe–P–O, полученного экстракционно-пиролитическим методом // *Хим. технол.* 2018. Т. 19. № 5. С. 194.]
95. *Tondre C.* Surfactant-based colloidal particles as the extracting phase for the removal of metal ions from aqueous environments: kinetic and applied aspects // *Surfactant-Based Separations (ACS Symposium Series. V. 740)*. Washington, DC: American Chemical Society, 2000. Ch. 10. P. 139.
96. *Szymanowski J.* Surfactant enhanced non-classical extraction // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000. V. 246. № 3. P. 635.
97. *Yamini Y., Feizi N., Moradi M.* Surfactant-based extraction systems // *Liquid-Phase Extraction (Handbooks in Separation Science)* / Ed. Poole C.F. Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 209.
98. *Verma G., Paliwal P., Kumar S. et al.* Effect of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid on microstructure, cloud point and uranyl ion binding competence of Triton X-100 micelles // *Colloids Surf., A.* 2015. V. 468. P. 262.
99. *Nguyen V.T., Lee J., Kim M. et al.* Sustainable extraction and separation of precious metals from hydrochloric media using novel ionic liquid-in-water microemulsion // *Hydrometallurgy.* 2017. V. 171. P. 344.
100. *Xiao F., Wang Y., Shen X. et al.* Effect of SDS on kinetics for Co–Cyanex 272 complex in a neutral micellar phase // *Hydrometallurgy.* 2017. V. 167. P. 36.
101. *Liang H., Chen Q., Xu C., Shen X.* Selective cloud point extraction of uranium from thorium and lanthanides using Cyanex 301 as extractant // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 210. P. 835.
102. *Gulyaev Yu.V., Belgorodskii V.S., Kosheleva M.K.* 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 // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 3. P. 522. [Гуляев Ю.В., Белгородский В.С., Кошелева М.К. Обзор материалов симпозиума “Вторые международные Косыгинские чтения “Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование”, приуроченные к 100-летию РГУ имени А.Н. Косыгина” // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. № 3. С. 392.]

УДК 66.011

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2022 г. А. А. Саламатин^{а, б, *, **}, А. С. Халиуллина^б

^а Институт механики и машиностроения, Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

^б Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*e-mail: arthur.salamatin2@gmail.com

**e-mail: salamatin@imm.knc.ru

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 10.06.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Исследуется проблема идентификации моделей процесса сверхкритической флюидной экстракции из высокомасличного растительного сырья по данным серии лабораторных опытов для отдельных фракций молотого материала. На основе метода Монте-Карло для марковских цепей анализируется информативность данных лабораторных опытов. Определяется точность идентификации основных эффективных параметров модели, таких как коэффициент диффузии, концентрация насыщения масла в растворителе и полное содержание целевых соединений в сырье. Последовательно рассмотрены различные параметризации обратной задачи. Так, при известном начальном маслосодержании коэффициент диффузии возможно оценить по индивидуальной кривой выхода масла, отвечающей достаточно грубому помолу. В то же время одновременная оценка всех трех параметров возможна только при совокупном анализе хотя бы двух кривых выхода масла. Они отвечают тонкому и грубому помолу сырья. Эксперимент при тонком измельчении позволяет идентифицировать только полное содержание целевых соединений и концентрацию насыщения и не может быть использован для оценки коэффициента диффузии.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, модель сжимающегося ядра, полидисперсный зернистый слой, байесовский метод, выборка из распределения, метод Монте-Карло для марковских цепей

DOI: 10.31857/S0040357121060117

ВВЕДЕНИЕ

Современные промышленные технологии, основанные на применении диоксида углерода (CO₂) в сверхкритическом состоянии, предполагают отказ от токсичных органических растворителей [1]. Это ведет к существенному снижению антропогенной нагрузки на окружающую среду. Сверхкритические условия достигаются при увеличении рабочих температуры T и давления P процесса выше критической точки (для CO₂ 304 К, 7.4 МПа) вещества-растворителя. В таком состоянии существенно повышаются растворяющая и проникающая способность экстрагента [2].

Одной из технологий нового поколения является сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) ценных биологически активных веществ (масла) из высокомасличного растительного материала: семена рапса, подсолнечника, тыквы, абрикоса и др. [3–12].

Технология [9, 13–15] реализуется фильтрацией сверхкритического CO₂, через загруженный в

экстракционную колонку стационарный зернистый слой частиц молотого сырья. Содержащееся в растительных клетках масло растворяется в пропитываемом зерна флюиде, диффундирует к их поверхности и транспортируется экстрагентом к выходному сечению экстрактора по поровым каналам слоя.

Задачей фундаментальных исследований в области СКФЭ в настоящее время является масштабирование технологии на промышленный уровень реализации. Это предполагает развитие и параметрическое наполнение прогностических математических моделей процесса, а также их идентификации. Полная модель СКФЭ должна включать в себя две подмодели: “внешнюю”, макромасштабную, описывающую процессы переноса на уровне аппарата-экстрактора, содержащего зернистый слой, и “внутреннюю”, микромасштабную, в которой представлена кинетика извлечения масла из одиночной частицы слоя. Первая обычно формулируется [16–18] как модель “аппарата идеального вытеснения” [19], в предположении, что

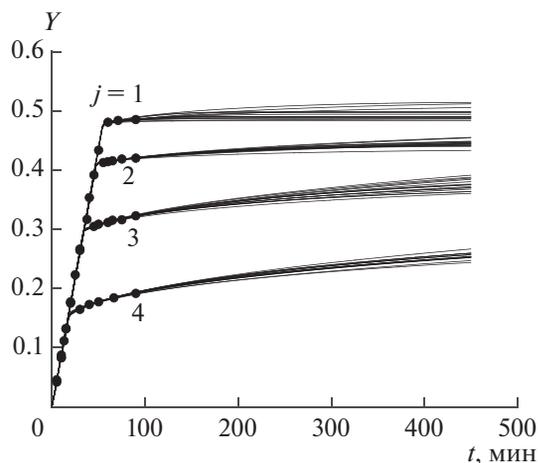


Рис. 1. Типичные кривые выхода масла на примере экстракции из косточек абрикоса. Точки — экспериментальные данные. Линии — рассчитанные КВМ. Числа у кривых — номер эксперимента при соответствующем размере $a_2^{(j)}$, $j = 1, \dots, 4$. Пучок КВМ для каждого эксперимента — выбранные случайным образом модели из выборки, построенной по изложенному в работе методу.

раствор движется вдоль колонки в поршневом режиме. Существенным оказывается учет полидисперсности навески сырья [6, 20, 21]. Внутренняя подмодель предполагает схематизацию формы и структуры частиц слоя, конкретизацию процессов растворения и диффузионного переноса внутри частиц. Кинетика экстракции из одиночной частицы определяет поток целевых соединений с единицы поверхности молотого материала. При описании СКФЭ из высокомасличного сырья хорошее согласие с экспериментом [14, 22] обеспечивает модель сжимающегося ядра (SC — shrinking core) [18, 23, 24]. Она позволяет учесть существенно многофазный характер экстракции на микромасштабном уровне. Соответствующее уравнение решается для каждой фракции частиц, формирующих зернистый слой.

Идентификация модели процесса традиционно проводится на данных серии лабораторных опытов (рис. 1). Как правило, эксперимент предполагает предварительное разделение молотого сырья на отдельные фракции посредством набора сит. Однако полного разделения достичь не удается в силу адгезивных свойств молотого сырья [21, 25–27]. Поэтому каждая фракция состоит из частиц двух характерных размеров, $a_1 \ll a_2$, а соответствующая плотность $f(a)$ объемного распределения частиц по размерам является бимодальной. В предположении сферической формы радиус пылевых, мелкодисперсных частиц $a_1 < 100$ мкм, и радиус основных, крупнодисперсных частиц $a_2 \sim 500$ мкм. При ситовом разделении пылевые

частицы захватываются поверхностью крупных, поэтому объемная доля пыли $\alpha(a_2)$ в навеске зависит от удельной поверхности $3/a_2$ крупных частиц в ней.

“Бимодальная фракция” с одного сита используется для проведения индивидуального эксперимента в серии при заданных T и P . Результатом эксперимента является кривая выхода масла (КВМ) $Y(t)$. Она показывает накопленную его интегральную добычу к текущему моменту времени t , отнесенную к единице массы зернистого слоя m_s . В данной работе анализируется серия из четырех опытов [7], которая предполагает выполнение отдельных экспериментов для разных фракций одного и того же помола и регистрацию соответствующего числа КВМ. Результаты эксперимента (точки) и адаптации модели (сплошные линии) приведены на рис. 1.

Рассматриваемая модель поршневого вытеснения жидкости, дополненная подходом SC на микроуровне, содержит три параметра, характеризующих систему сырье–растворитель и считающихся независимыми от степени измельчения. Эти параметры, эффективный коэффициент диффузии $D_{eff}(T, P)$ масла по транспортным каналам растительного сырья, предельная концентрация $\theta_*(T, P)$ насыщения целевых соединений в растворителе и их начальная плотность $\theta_0(T, P)$ в сырье, наблюдаются косвенно посредством измерения серии КВМ. Одновременно должны быть определены и объемные доли $\alpha^{(j)}$, $j = 1–4$ пылевых частиц в навеске для каждого эксперимента. В результате оценка набора параметров $\{D_{eff}, \theta_*, \theta_0, \{\alpha^{(j)}\}\}$ проводится путем согласования теоретических зависимостей $Y_j(t)$ со всеми данными в выполненной серии экспериментов. Зачастую метод наименьших квадратов не отвечает сложности соответствующей обратной задачи. Ее высокая размерность, сильная коррелированность параметров процесса требуют разработки новых методов идентификации характеристик сырья [28, 29].

Обозначенные проблемы удается решить в рамках байесовского подхода к исследованию обратных задач с привлечением методов Монте-Карло для марковских цепей [30–34]. В этом подходе решением является апостериорная плотность вероятности. Она характеризует шанс того, что некоторый набор значений параметров модели $\{D_{eff}, \theta_*, \theta_0\}$ действительно отвечает наблюдаемым данным [35]. При этом каждый параметр модели трактуется как случайная величина, а функция правдоподобия оказывается эквивалентной плотности распределения этих величин. Методы Монте-Карло позволяют сгенерировать случайную выборку по распределению для оценивания статистик апостериорного распределения. В ре-

зультате возможно проанализировать информативность выполненного эксперимента в отношении каждого параметра, оценить их взаимную коррелированность и наиболее правдоподобные значения, а также дисперсию в рамках точности выполненного эксперимента и выбранной модели.

Целью данной работы является развитие и апробация подходов к идентификации параметров сырья D_{eff} , θ_* и θ_0 по данным лабораторных наблюдений при постоянных давлении и температуре с применением методов Монте-Карло, определение наиболее информативного плана эксперимента, подходящего для идентификации отдельных параметров модели. В следующем разделе описывается эксперимент, на примере которого демонстрируется предложенный подход. Затем формулируется прямая модель процесса, приведена постановка обратной задачи и описывается способ ее решения на основе байесовского подхода. В последнем разделе обсуждаются полученные результаты. Так “минимальный” лабораторный опыт, позволяющий идентифицировать все параметры сырья в заданных условиях СКФЭ, должен включать два эксперимента. Один для крупнодисперсной, а другой – для мелкодисперсной фракции просеянного молотого сырья. Показано, что наблюдения дополнительных КВМ не позволяют существенно уточнить оценки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе анализируются данные по СКФЭ из молотых косточек абрикоса [7], полученные независимой группой исследователей. В эксперименте очищенные высушенные семена абрикоса измельчались в кофемолке и разделялись на фракции в вибрационном ситовом аппарате Octagon 200 (Endecotts Ltd., Англия). Было выполнено 4 эксперимента. Далее индексом $j = 1-4$ будем обозначать соответствующий эксперимент и зарегистрированную КВМ.

Условия экспериментов отличаются средним размером $a_2^{(j)}$ крупных частиц, который оценен авторами как (1) $a_2^{(1)} = 106$ мкм, (2) $a_2^{(2)} = 315$ мкм, (3) $a_2^{(3)} = 460$ мкм и (4) $a_2^{(4)} = 750$ мкм. При этом данные о диаметрах ситовых отверстий, $a_-^{(j)} < a_2^{(j)} < a_+^{(j)}$, ограничивающих отдельную фракцию, не приводятся. Поэтому в дальнейшем примем, что указанные выше размеры $a_2^{(j)}$ заданы точно.

В каждом эксперименте в аппарат загружалась навеска массой $m_s = 5$ г. Размеры экстракционной колонки цилиндрической формы составляли: высота $H = 57$ мм и внутренний диаметр 20 мм. Во время эксперимента в аппарате поддерживались температура $T = 323$ К и давление $P = 450$ бар. Плотность растворителя CO_2 в этих условиях оце-

нивается как $\rho_f = 951$ кг · м⁻³. Массовый расход растворителя составил $Q_f = 0.05$ г · с⁻¹, что отвечает скорости фильтрации $v = 1.67 \times 10^{-4}$ м · с⁻¹. Как и для эффективных размеров частиц, для этих параметров пренебрежем экспериментальной погрешностью их определения.

По оценкам авторов оригинальной работы [7] пористость упаковки частиц в зернистый слой составляет $\epsilon = 0.85$. Однако такое ее значение не согласуется с известными оценками для случайных упаковок [36], и ему отвечает нереалистичное значение начальных запасов масла. Поэтому далее вместо приведенного авторами оригинальной работы фиксируется меньшее значение пористости $\epsilon = 0.35$. Тогда соответствующая средняя плотность неэкстрагированного сырья составляет $\rho_s = m_s / (1 - \epsilon) HS = 430$ кг · м⁻³, где S – площадь сечения экстракционной колонны.

Исходное содержание масла авторы оценивают равным 48.1% от массы сырья, что отвечает значению $\theta_0 = 0.481\rho_s = 206.8$ кг · м⁻³. Предельная концентрация насыщения масла в экстрагенте оценена авторами оригинальной работы по начальному линейному участку КВМ как $\theta_* = 14.075$ кг · м⁻³. Далее в зависимости от рассматриваемой параметризации обратной задачи значения величин θ_0 и θ_* либо фиксированы согласно оценкам авторов оригинальной работы, либо подлежат оценке наряду с остальными параметрами в рамках решения обратной задачи.

В ходе эксперимента для каждой КВМ $Y_j, j = 1, \dots, 4$, измеряется текущая добыча масла $Y_{ji} = Y_j(t_i^{(j)})$ в дискретные моменты времени $t = t_i^{(j)}, i = 1, \dots, N_j$. Число N_j таких моментов времени и интервал между ними не фиксированы для индивидуальной КВМ. Результаты описанного эксперимента, точки $(t_i^{(j)}; Y_{ji})$, приведены на рис. 1.

ПРЯМАЯ И ОБРАТНАЯ ЗАДАЧИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТА

Прямая задача: количественное описание процесса. Прямая задача интерпретации результатов экспериментов заключается в вычислении значений наблюдаемых величин (данных) δ по значениям вектора параметров модели μ . Индивидуальный набор значений задает конкретную систему в рамках принятой схематизации процесса. Конкретный набор параметров в векторах δ и μ зависит от постановки обратной задачи и определяется ниже.

Будем различать данные, зарегистрированные в ходе эксперимента, δ_{exp} и аналогичные вычис-

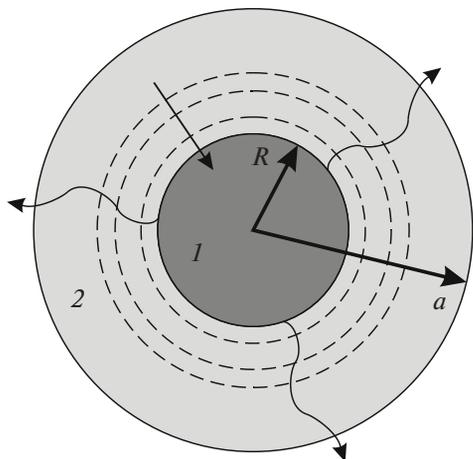


Рис. 2. Иллюстрация динамики внутреннего масло-содержащего ядра (1) и его замещения внешней транспортной зоной (2). Прямая стрелка показывает направление убывания R со временем, волнистые стрелки – диффузию масла в радиальном направлении по транспортной зоне. Пунктирные линии – положение фронта R в разные моменты времени.

ленные значения δ_{cal} , отвечающие модели μ процесса. Тогда рассматриваемая далее схематизация СКФЭ устанавливает связь

$$\delta_{cal} = g(\mu) \quad (1)$$

между μ и δ и конкретизирует оператор g . Здесь используется подход взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов для описания процессов массопереноса в многофазной среде, и принимаются следующие допущения. Начальные запасы масла равномерно распределены по всему объему частиц измельченного сырья с плотностью θ_0 . Растворение масла в CO_2 в сверхкритическом состоянии характеризуется предельной концентрацией насыщения (плотностью) θ_* , которая остается достаточно малой по сравнению с плотностью ρ_f растворителя, $\theta_*/\rho_f \sim 0.01 \ll 1$. Аналогично для высокомасличного сырья справедливо $\theta_*/\theta_0 \sim 0.07 \ll 1$. В этих условиях запасенное масло не может быть полностью растворено в проникающем внутрь молотых частиц растворителе. Поэтому СКФЭ из высокомасличного сырья существенно многофазный процесс.

Обозначим время как t . Определим ось $0 < z < H$ цилиндрической системы координат, совпадающую с осью симметрии экстракционной колонки и направленной в сторону осредненного макроскопического движения фильтрующегося со скоростью v раствора. Координаты $z = 0$ и $z = H$ отвечают входному и выходному сечению аппарата соответственно. Далее, $0 \leq c(z, t) \leq 1$ – нормированная на θ_* концентрация масла в растворителе в порах зернистого слоя.

Микромасштабная схематизация определяется внутренней, клеточной структурой растительного сырья. В литературе предлагаются разные модели, учитывающие влияние внутренней структуры на динамику экстракции [6, 17, 20, 23, 37–40]. Сопrotивление массопереносу масла принято связывать с клеточными мембранами, ограничивающими клетку с запасенными веществами, и с клеточными стенками, окруженными межклеточным пространством, которые в совокупности играют роль транспортных каналов. По ним масло диффундирует по закону Фика с эффективным коэффициентом диффузии D_{eff} .

Для описания экстракции из высокомасличного сырья часто используется модель сжимающегося ядра [41–44], в которой основное сопротивление связано с транспортными каналами. Согласно модели в сферической частице радиуса a образуются две концентрические зоны, разделенные подвижной границей – узким диффузионным фронтом, как показано на рис. 2. На фронте содержание масла на единицу объема сырья изменяется скачком от θ_0 до θ_* .

Внутренняя область (1) – маслосодержащее ядро радиуса $R(t)$. В ядре масло присутствует в двух фазах: в клетках в исходном, нерастворенном виде с плотностью θ_0 и в транспортных каналах в растворенном виде в экстрагенте. Обе фазы находятся в термодинамическом равновесии в силу высокой проводимости клеточных мембран, и концентрация раствора в транспортных каналах в ядре равна θ_* .

Внешняя область (2) – транспортная зона истощения – содержит только масло, растворенное в CO_2 . Причем как в клетках, так и в транспортных каналах. Здесь плотность текущих запасов изменяется от θ_* на поверхности маслосодержащего ядра до $c\theta_*$ на поверхности частицы [38]. Движущей силой экстракции является перепад концентрации $\theta_*(1-c)$ в транспортной зоне. Основной характеристикой частицы радиуса a является ее объемная доля $0 < s(z, t, a) < 1$, занятая транспортной зоной. Для сферических частиц $s = 1 - (R/a)^3$. Во время экстракции радиус ядра уменьшается и происходит его постепенное замещение зоной истощения. Частица считается полностью истощенной, когда внутреннее ядро стягивается в точку $R = 0$, что отвечает $s = 1$.

В принятых обозначениях уравнения баланса массы извлекаемых соединений в индивидуальной частице принимают следующий вид [14, 18]:

$$\frac{\theta_0}{\theta_*} \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{3}{a} q, \quad s|_{t=0} = 0, \quad (2)$$

$$q = \frac{2D_{eff}}{a} \lambda(s)(1-c), \quad \lambda(s) = \frac{0.5(1-s)^{1/3}}{1-(1-s)^{1/3}} \quad (3)$$

и сводятся к дифференциальному уравнению (2) для скорости увеличения объемной доли s транспортной зоны. Здесь $q\theta_*$ – массовый поток масла с единицы поверхности сырья в единицу времени, $2D_{eff}\lambda(s)/a$ – коэффициент массопереноса через транспортную зону от внутреннего ядра к поверхности частицы. Интенсивность экстракции определяется удельной поверхностью частицы $3/a$.

Ранее было показано [18], что в зернистых слоях, составленных из полидисперсных частиц, макроскопический эффект конвективной диффузии (дисперсии) несущественен в рамках рассматриваемых моделей. Аналогично оказывается малым сопротивление внешнего диффузионного пограничного слоя в сравнении с сопротивлением транспорту соединений по внутренним каналам сырья [14, 18]. Также учитывая высокую начальную масляность сырья, можно записать уравнение переноса концентрации c в квазистационарном приближении

$$v \frac{dc}{dz} = 3(1-\epsilon) \left(q(c, s_1, a_1) \frac{\alpha}{a_1} + q(c, s_2, a_2) \frac{1-\alpha}{a_2} \right), \quad (4)$$

$$c|_{z=0} = 0.$$

Здесь не учитывается возможная пространственная стратификация частиц [41, 45], и принято гомогенное приближение для распределения частиц двух фракций с размерами $a_1 \ll a_2$ в объеме аппарата; α – объемная доля пылевой фракции a_1 . Для вычисления потоков $q_k = q(c, s_k, a_k)$, $k = 1, 2$, микромасштабная задача (2)–(3) должна решаться независимо для каждой фракции частиц в навеске при общей омывающей концентрации $c(z, t)$.

Наблюдаемой в эксперименте величиной является кривая выхода масла. Через $y_j(t)$ будем обозначать рассчитанную КВМ, отвечающую объемной доле $\alpha^{(j)}$ пылевой фракции и размеру $a_2^{(j)}$ основной крупнодисперсной фракции при заданных значениях остальных параметров СКФЭ:

$$y_j(t) = y(t | \theta_0, \theta_*, D_{eff}, \alpha^{(j)}, a_2^{(j)}), \quad y_{ji} = y_j(t_i^{(j)}).$$

Согласно определению количество масла $y(t)$, прошедшее через выходное сечение аппарата $z = H$ к текущему моменту времени t и нормированное на массу зернистого слоя m_s , вычисляется по следующей формуле:

$$y(t) = \frac{Q_f \theta_*}{\rho_f m_s} \int_0^t c(H, \vartheta) d\vartheta. \quad (5)$$

При решении обратной задачи вычисленные значения $\delta_{cal} = \{y_{ji}\}$ сопоставляются с экспериментальными данными $\delta_{exp} = \{Y_{ji}\}$.

В типичном эксперименте с высокомасличным сырьем на КВМ можно выделить два основных участка. Это начальный этап линейного роста, $t < t_-$, и завершающий этап нелинейного накопления масла (рис. 1). В данном эксперименте продолжительности $t_- \approx \{60, 55, 38, 22\}$ мин начального этапа (для $j = 1, 2, 3, 4$ соответственно) остаются порядка общей продолжительности лабораторного эксперимента 90 мин. За все время СКФЭ только одна кривая (1) достигла своего максимального значения. Иногда дополнительно выделяют промежуточный, переходный этап. Его продолжительность мала по сравнению с остальными этапами и в рамках рассматриваемой модели определяется только размером a_1 частиц пылевой фракции [24].

Вначале из аппарата выходит раствор при максимальной концентрации $c = 1$ и КВМ растет линейно

$$y(t < t_-) = \frac{Q_f \theta_*}{\rho_f m_s} t. \quad (6)$$

Так как величины m_s , Q_f и ρ_f известны с высокой точностью, начальный этап эксперимента служит для оценки концентрации насыщения θ_* . Продолжительность линейного участка определяется преимущественно количеством α пылевой фракции в навеске частиц с высокой удельной поверхностью $3/a_1$.

Начало завершающего этапа отвечает полной выработке мелкодисперсной фракции частиц. Малая удельная поверхность крупнодисперсной фракции a_2 не позволяет растворителю насытиться целевыми соединениями за время фильтрации в зернистом слое. На завершающем этапе из аппарата выходит раствор при исчезающе малой концентрации $c \ll 1$ при $t > t_-$.

Так как размер a_1 частиц мелкодисперсной фракции влияет на форму КВМ только на краткосрочном переходном этапе, в дальнейшем устремим a_1 к нулю с сохранением объемной доли α пылевой фракции в зернистом слое. Такое упрощение позволяет сократить число параметров модели без ущерба точности описания наблюдаемых величин Y_{ji} .

Обратная задача: байесовский подход. В рамках прямой задачи (2)–(5) конкретизируется оператор (1). В результате решения обратной задачи различные модели μ (при фиксированной параметризации) классифицируются на более и менее правдоподобные на основе известных данных δ_{exp} .

Очевидно, в рамках выбранного подхода (2)–(5) возможно рассмотрение различных параметризаций процесса, отвечающих различным наборам параметров μ . Вначале остановимся на анализе отдельных КВМ, полагая

$\mu \equiv \mu^{(j)} = \{D_{eff}, \alpha^{(j)}\}$. Значения θ_0, θ_* в этом случае фиксируются на основе оценок авторов оригинальной работы [7], которые приведены в разделе “Экспериментальная часть”. Соответственно $\delta_{exp} \equiv \delta_{exp}^{(j)} = \{Y_j(t_i^{(j)})\}$ включает только одну КВМ Y_j . Затем рассматривается информативность отдельных КВМ в отношении всех трех параметров сырья $\mu \equiv \mu_{full}^{(j)} = \{\theta_0, \theta_*, D_{eff}, \alpha^{(j)}\}$ и обсуждается точность идентификации θ_0 и θ_* одновременно с D_{eff} в условиях полного отсутствия информации о значении $\alpha^{(j)}$ на основе одного эксперимента. В завершение сравниваются два плана эксперимента. Один состоит из двух КВМ, $J = \{1, 4\}$, а второй – из всех доступных КВМ, $J = \{1-4\}$. Соответствующие параметризации моделей принимают вид $\mu \equiv \mu_{full}^{(1,4)} = \{\theta_0, \theta_*, D_{eff}, \alpha^{(1)}, \alpha^{(4)}\}$ и $\mu \equiv \mu_{full}^{(1-4)} = \{\theta_0, \theta_*, D_{eff}, \alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}, \alpha^{(3)}, \alpha^{(4)}\}$. Соответственно, δ_{exp} включает две либо все четыре доступные КВМ.

Решение обратной задачи строится в рамках байесовского подхода в теории вероятности [33, 34, 46]. Вектор μ трактуется как случайный. Решением является апостериорная плотность распределения

$$\Gamma(\mu) = b\varphi(\mu)L(Y_{ji}/\mu), \quad (7)$$

где b – нормировочный множитель (константа), $L(Y_{ji}/\mu)$ – функция правдоподобия. Априорная плотность распределения $\varphi(\mu)$ характеризует доступную информацию о процессе до проведения эксперимента.

Примем, что φ отвечает равномерному распределению внутри гиперкуба – область в пространстве моделей процесса. Его границы выбираются из эмпирических соображений. Примем весьма общие ограничения. Для объемных долей, исходя из их физического смысла, справедливо $0 < \alpha^{(j)} < 1$. Предельная концентрация масла в CO_2 ограничена значениями $12 \text{ кг м}^{-3} < \theta_* < 15 \text{ кг м}^{-3}$ [47, 48]. Для коэффициента диффузии принято $3 \times 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1} < D_{eff} < 1 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Очевидно, что значение начального содержания масла должно быть больше нуля и не может превосходить плотности сырья $\rho_s = 430 \text{ кг м}^{-3}$. Однако КВМ при $j = 4$ предполагает, что $\theta_0 > 80 \text{ кг м}^{-3}$, и сырье не может полностью состоять из чистого масла. Поэтому степень неопределенности полного содержания целевых соединений в сырье до проведения опытов по СКФЭ (априорная информация) достаточно охарактеризовать интервалом $80 \text{ кг м}^{-3} < \theta_0 < 400 \text{ кг м}^{-3}$.

Апостериорная плотность вероятности $\Gamma(\mu)$ описывает конечное состояние информации о параметрах модели. Она объединяет априорную

информацию о параметрах μ вместе с информацией, полученной из эксперимента. Последняя выражается функцией правдоподобия $L(Y_{ji}/\mu)$.

При записи функции L примем, что отдельные наблюдения значений индивидуальной КВМ Y_j статистически независимы. Ошибка измерения распределена по нормальному закону с нулевым средним значением и дисперсией σ_j^2 . Общее для всех точек отдельной кривой значение дисперсии оценивалось по стандартному правилу

$$\sigma_j^2 = \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} (y_j(t_i^{(j)})|_{\hat{\mu}_j} - Y_{ji})^2 \equiv \frac{1}{N_j} I_j(Y_{ji}|_{\hat{\mu}_j}),$$

где N_j – число точек на отдельной КВМ Y_j . Оцененные значения приведены в табл. 1. Оптимальная модель $\hat{\mu}_j$ определялась в ходе предварительного сканирования двумерной области $(\alpha^{(j)}; D_{eff})$. Она минимизирует логарифмическое правдоподобие отдельной КВМ

$$I_j(Y_{ji}|_{\mu_j}) = \sum_{i=1}^{N_j} (y_j(t_i^{(j)})|_{\mu_j} - Y_{ji})^2.$$

Заметим, что минимизация $I_j(M_{ji}|_{\mu_j})$ по μ_j эквивалентна решению обратной задачи по методу наименьших квадратов и в отличие от байесовского подхода характеризует единственную точку пространства моделей.

Функция правдоподобия всего эксперимента определена следующим образом:

$$L(Y_{ji}|\mu) = \exp\left(-\sum_j \frac{I_j(Y_{ji}|\mu_j)}{\sigma_j^2}\right). \quad (8)$$

Метод Монте-Карло для марковских цепей. Выборка последовательности случайных точек μ_w , $w = 1, \dots, W$, по распределению Γ является реализацией марковской цепи с использованием правила Метрополиса–Гастингса. В силу высокой коррелированности параметров модели используется алгоритм [31, 32]. Параллельно генерируется $2N$ последовательностей (цепочек), где N – число параметров в векторе μ . Очередное поколение $w + 1$ строится на основе текущего w по следующему правилу. По порядку перебираются все цепочки. Для текущей последовательности $k = 1, \dots, 2N$ случайным образом выбираются еще две цепи с индексами $k_1 \neq k_2 \neq k$ и строится пробная модель согласно правилу

$$\mu'_{wk} = \mu_{wk} + \gamma(\mu_{wk_1} - \mu_{wk_2}) + \xi,$$

где ξ – многовариантная нормально распределенная случайная величина с нулевым средним и диагональной ковариационной матрицей. Дисперсия по каждому направлению нормирована на характерное значение параметра и составляет 10^{-4} .

Таблица 1. Выборочная дисперсия σ_j нормально распределенной ошибки измерения, выборочные моменты распределений $\Gamma_D^{(j)}(D_{eff})$ и оптимальное значение D_{eff} , оцененные по индивидуальной КВМ Y_j ($\theta_0 = 206.8 \text{ кг м}^{-3}$ и $\theta_* = 14.075 \text{ кг м}^{-3}$)

j	$\sigma_j \times 10^3$	Оптимальное значение ^a , $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$	Среднее значение, $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$	Стандартное отклонение, $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$	Коэффициент вариации ^b , %
1	2.5	4.65×10^{-12}	3.26×10^{-12}	1.14×10^{-12}	35
2	1	2.15×10^{-12}	2.30×10^{-12}	0.59×10^{-12}	26
3	1.3	2.20×10^{-12}	2.26×10^{-12}	0.39×10^{-12}	17
4	1.2	2.64×10^{-12}	2.66×10^{-12}	0.30×10^{-12}	11

^a Оптимальное значение отвечает максимальному правдоподобию в выборке по распределению. ^b Отношение стандартного отклонения к среднему значению выборки.

Рекомендуемое оптимальное значение параметра γ составляет $2.38(2N)^{-1/2}$ [30].

Если пробная модель μ'_{wk} оказывается за пределами гиперкуба, отвечающего априорному распределению ϕ , то заданием периодических граничных условий она возвращается внутрь области допустимых моделей. Затем пробная модель принимается, $\mu_{w+1,k} = \mu'_{wk}$, с вероятностью

$$p = \min \left(1; \frac{\Gamma(\mu'_{wk})}{\Gamma(\mu_{w+1,k})} \right), \quad \frac{\Gamma(\mu'_{wk})}{\Gamma(\mu_{w+1,k})} = \frac{L(\mu'_{wk})}{L(\mu_{w+1,k})}, \quad (9)$$

либо отвергается, и $\mu_{w+1,k} = \mu_{wk}$. Последнее равенство в уравнении (9) учитывает, что в качестве априорной вероятности принято равномерное распределение, $\phi(\mu) = \text{const}$. В таком подходе не требуется предварительное вычисление нормирующего множителя b в уравнении (7).

Существенным преимуществом рассматриваемого алгоритма является то, что он содержит всего два подстроечных параметра, множитель γ и диагональная ковариационная матрица случайной величины ξ . Причем рекомендуемые в литературе значения полностью удовлетворяют требованиям текущей работы.

В расчетах строились 91 500 поколений. Из них первые 1500 относились к стадии разогрева (англ. burn-in) и в анализе не учитывались. Таким образом, обеспечивалась стационарность процесса. Из оставшихся 90000 поколений принимался только каждый девятый элемент для достижения независимости отдельных элементов выборки. В результате из отдельной цепочки сохранялись только 10^4 элементов. Окончательная выборка формировалась объединением независимых элементов из всех цепей с образованием множества из $2N \times 10^4$ элементов. Представление о степени независимости элементов выборки, построенной по тако-

му алгоритму, дают диагональные элементы выборочной автокорреляционной функции (ACF) для одной цепочки. Для коэффициента диффузии результат одного расчета представлен на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификация D_{eff} по индивидуальным КВМ.

На рис. 4 показаны гистограммы плотности маргинальной апостериорной функции распределения

$$\Gamma_D^{(j)}(D_{eff}) = \int_0^1 \Gamma^{(j)}(D_{eff}, \alpha^{(j)}) d\alpha^{(j)}, \quad j = 1 \dots 4.$$

Гистограммы получаются в результате приближенного интегрирования на основе выборки по распределению. Высота столбца показывает (нормированное) число попаданий элементов

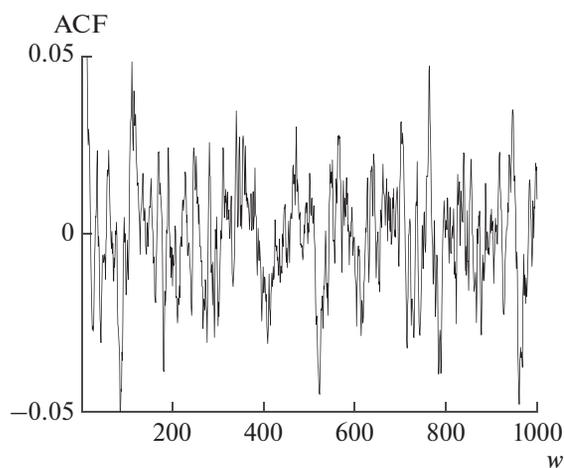


Рис. 3. Типичная выборочная автокорреляционная функция, построенная согласно изложенному алгоритму, на примере диагонального элемента D_{eff} автокорреляционной матрицы многопараметрической модели.

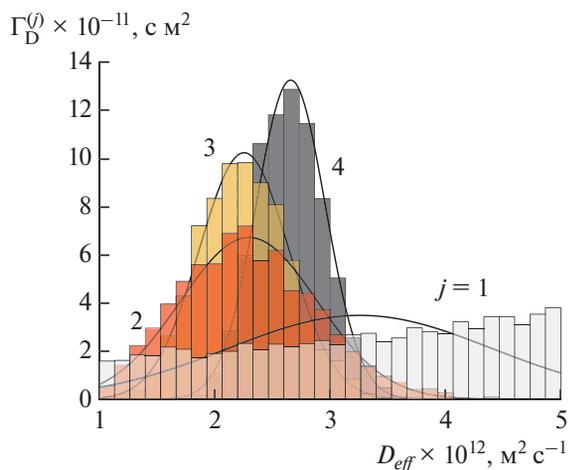


Рис. 4. Гистограммы плотности $\Gamma_D^{(j)}$ апостериорных маргинальных функций распределения для значений эффективного коэффициента диффузии D_{eff} , оцененных по индивидуальным КВМ $j = 1 \dots 4$ (числа у кривых). Сплошные линии – параметрическая аппроксимация полученных гистограмм нормальным распределением. КВМ $j = 1$ неинформативна в отношении D_{eff} .

выборки в соответствующий интервал. Сумма площадей столбцов нормирована на единицу. Каждый график j (числа 1–4 у кривых) и исходная плотность вероятности $\Gamma(D_{eff}, \alpha^{(j)})$ получены в результате адаптации двух параметров, $\mu^{(j)} = \{D_{eff}, \alpha^{(j)}\}$, по индивидуальной КВМ Y_j . Значения $\theta_0 = 206.8 \text{ кг м}^{-3}$ и $\theta_* = 14.075 \text{ кг м}^{-3}$ фиксированы.

Отдельным столбцом в табл. 1 сведены оптимальные значения D_{eff} , отвечающие модели $\mu^{(j)}$ с максимальным значением правдоподобия (8). Остальные столбцы содержат моменты распределений $\Gamma_D^{(j)}$. В двухпараметрической постановке обратной задачи первый момент (среднее значение D_{eff} по распределению $\Gamma_D^{(j)}$) практически не отличается от оптимальной величины, принимает весьма близкие значения для кривых $j = 2, 3$ и лишь немного отличается от значения, характеризующего кривую $j = 4$. В то же время именно КВМ, отвечающая наиболее грубому измельчению, дает наиболее точную оценку коэффициента диффузии. Для нее коэффициент вариации является наименьшим и составляет всего 11%. Качественно иная гистограмма наблюдается для кривой $j = 1$.

Увеличение информативности индивидуального эксперимента в отношении D_{eff} с увеличением $a_2^{(j)}$ можно объяснить границами применимости принятой схематизации (2)–(5) СКФЭ. Так,

модель SC (2)–(3), являясь главным членом разложения более общей микромасштабной схематизации [38], полностью игнорирует сопротивление клеточных мембран. Обобщенная модель [38] характеризуется критерием подобия

$$\Pi = \frac{a_2^2 \beta_c}{a_c D_{eff}},$$

где β_c – коэффициент массоотдачи клеточных мембран, a_c – радиус клетки. Все величины, входящие в комплекс Π , кроме a_2 , принимаются постоянными для сырья в заданных термодинамических условиях. Процесс СКФЭ тем точнее описывается в рамках подхода SC, чем точнее выполняются условия: (1) высокая начальная масляность сырья, $\theta_* \ll \theta_0$, и (2) малое характерное время a_c/β_c диффузии масла через клеточную мембрану, $\Pi \gg 1$. Соответственно при более тонком измельчении значение Π падает, и динамика СКФЭ все более зависит от a_c/β_c . Таким образом, на физическом уровне описания процесса падает точность самой модели (2)–(5), на которой базируется решение обратной задачи.

Расхождение средних (и оптимальных) значений для оценок D_{eff} между тремя КВМ, $j = 2–4$, может быть также объяснено с привлечением идеи теории подобия. Из анализа размерностей следует, что в пределе $\Pi \rightarrow \infty$ независимым критерием подобия для индивидуальной КВМ Y остается отношение двух характерных времен

$$\tilde{\Pi} = \frac{a_2^2 v}{H(1 - \varepsilon) D_{eff}}.$$

Именно наиболее правдоподобное значение $\tilde{\Pi}$ определяется в ходе адаптации модели (2)–(5), например, по методу наименьших квадратов. И лишь затем пересчитывается соответствующее значение коэффициента

$$D_{eff} \left(a_2^2 / \tilde{\Pi} \mid H, v, \varepsilon \right) = \frac{v}{H(1 - \varepsilon)} \frac{a_2^2}{\tilde{\Pi}}.$$

Как правило, величины v , H и ε считаются заданными точно. Однако размер a_2 крупных частиц неизвестен в связи с тем, что он является эффективным и характеризует “в среднем” полидисперсный ансамбль просеянных частиц измельченного сырья. Единственным разумным ограничением на выбор a_2 видится размер отверстий сит $a_- < a_2 < a_+$ ограничивающих рассматриваемую фракцию. Следовательно, каждая экспериментальная КВМ может быть охарактеризована спектром значений коэффициента диффузии $D_{eff} \left(a_2^2 / \tilde{\Pi} \right)$. После фиксации $\tilde{\Pi}$ по методу наименьших квадратов неопределенность в D_{eff} сохраняет одну степень сво-

боды. Если одновременно анализируется серия КВМ, то эффективные значения $a_2^{(j)}$ не могут задаваться произвольно, так как обратная задача оценки коэффициента диффузии становится переопределенной. Одновременно получается набор разных значений D_{eff} в количестве, равном числу анализируемых КВМ.

В настоящей работе $a_2^{(j)}, j = 1, \dots, 4$, зафиксированы согласно рекомендации авторов оригинальной работы [7], что позволяет установить взаимно однозначное соответствие между D_{eff} и $\bar{\Pi}$ при анализе индивидуальной КВМ. Однако, как следует из рис. 4, такой выбор размеров частиц приводит к несогласованным наиболее правдоподобным значениям D_{eff} между индивидуальными КВМ и не является строго обоснованным.

За счет небольшого изменения фиксированных значений $a_2^{(j)}$ внутри соответствующего интервала $a_2^{(j)} < a_2^{(j)}$ гистограммы на рис. 4 могут быть смещены так, что их максимумы будут отвечать единому значению D_{eff} . Следовательно, истинная погрешность в идентификации значения D_{eff} определяется и неточностью задания размера крупных частиц в навеске и должна быть выше, чем найдено в настоящей работе. В этой связи более адекватной видится постановка обратной задачи в рамках байесовского подхода, когда $a_2^{(j)}$ трактуется как случайная величина и является параметром, подлежащим идентификации аналогично объемной доле $\alpha^{(j)}$ пыли. Аналогичным образом на точность оценок влияет и пористость зернистого слоя. Однако расширение параметризации модели μ усиливает коррелированность параметров, и столь общая постановка здесь не рассматривается.

Как и ожидалось, эксперимент при наиболее тонком измельчении, $j = 1$, является наименее информативным в отношении эффективного коэффициента диффузии. В течение начального линейного этапа КВМ Y_1 зернистый слой истощается в значительной степени. Лишь два последних экспериментальных значения принадлежат завершающему нелинейному этапу. На соответствующей маргинальной плотности распределения $\Gamma_D^{(1)}$ отсутствует ярко выраженный максимум. Следовательно, любое значение из выбранного интервала имеет примерно одинаковые шансы быть истинным значением оцениваемого параметра D_{eff} .

На основе выполненного анализа можно предположить, что для оценки эффективного коэффициента диффузии при заданных давлении и температуре процесса по единственному эксперименту подойдет навеска сырья наиболее грубого помола, $a_2 \sim 1$ мм. Однако с учетом неопре-

деленности задания a_2 для более точной идентификации может потребоваться проведение серии экспериментов.

Идентификация всех параметров по индивидуальной КВМ. Рассмотрим возможность одновременной идентификации всех трех параметров сырья θ_0, θ_* и D_{eff} по индивидуальному эксперименту при известном эффективном среднем размере a_2 основной фракции. Доля $\alpha^{(j)}$ также подлежит оцениванию. Параметризация модели представляется вектором $\mu \equiv \mu_{full}^{(j)} = (\theta_0, \theta_*, D_{eff}, \alpha^{(j)}), j = 1, \dots, 4$.

Плотность $\Gamma_{full,*}^{(j)}(\theta_*)$ маргинальной функции распределения для концентрации насыщения θ_*

получается интегрированием плотности $\Gamma_{full}^{(j)}$ совместной функции распределения по остальным переменным

$$\Gamma_{full,*}^{(j)}(\theta_*) = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_0^1 \Gamma_{full}^{(j)}(\theta_0, \theta_*, D_{eff}, \alpha^{(j)}) d\alpha^{(j)} dD_{eff} d\theta_0.$$

Соответствующие гистограммы приведены на рис. 5. Выборочные моменты сведены в табл. 2. В то время как отдельные КВМ позволяют с высокой точностью оценить наиболее правдоподобное значение θ_* , они получаются несколько разными. Это различие составляет $\sim 5\%$, что на порядок выше коэффициента вариации для отдельных КВМ.

Наблюдаемое расхождение значений в разных строках табл. 2 можно объяснить на основе уравнения (6). Именно наклон начального линейного участка КВМ наиболее информативен в отношении параметра θ_* . Точность его идентификации непосредственно связана с точностью задания массового расхода растворителя Q_f , оценки его плотности ρ_f в рассматриваемых условиях и массы навески m_s . Естественно ожидать, что точность контроля значений этих параметров лежит в интервале 5–10%. Однако в отдельных экспериментах [9] расхождение между безразмерными значениями θ_*/ρ_f для отдельных КВМ доходит до 40%. Объяснение столь сильному расхождению в настоящее время не предложено.

Два других параметра, коэффициент диффузии и полное содержание целевых соединений, преимущественно идентифицируются по завершающему нелинейному участку КВМ. Поэтому они сильно коррелированы. Эту связь в рамках микромасштабной модели SC можно выразить следующим образом. В зависимости от значения D_{eff} фронт выработки $R(t)$ проникает вглубь частицы на разную кажущуюся глубину $\Delta(D_{eff})$. Соответственно, средний объем транспортной зоны

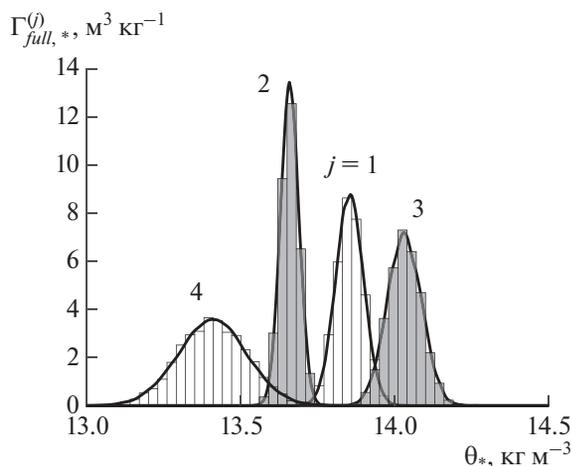


Рис. 5. Гистограммы плотности $\Gamma_{full,*}^{(j)}(\theta_*)$ апостериорных маргинальных функций распределения, полученных в результате оценки параметров модели $\mu_{full}^{(j)}$ на основе индивидуальной КВМ, $j = 1, \dots, 4$ (числа у кривых). Сплошные линии – параметрическая аппроксимация гистограммы нормальным распределением.

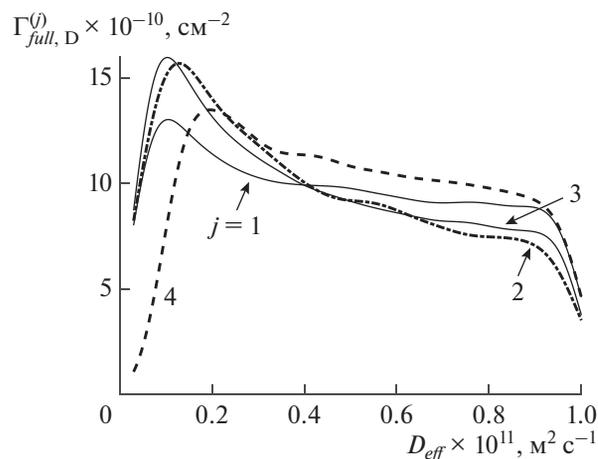


Рис. 6. Гистограммы $\Gamma_{full,D}^{(j)}(D_{eff})$ апостериорных маргинальных функций распределения для значений эффективного коэффициента диффузии D_{eff} в результате оценки параметров модели $\mu_{full}^{(j)}$ на основе индивидуальной КВМ. Линии – непараметрическая аппроксимация гистограммы непрерывной функцией [50]. Сами гистограммы не приведены.

в крупных частицах на момент окончания экстракции можно оценить как

$$\langle V_2 \rangle = 4\pi a_2^2 \Delta(D_{eff}) \equiv \frac{4\pi}{3} a_2^3 \langle s_2 \rangle, \quad \Delta = \frac{a_2}{3} \langle s_2 \rangle,$$

где $\langle s_2 \rangle$ – средняя объемная доля транспортной зоны в частицах a_2 к завершению экстракции. При этом среднее количество масла, извлеченное из этих частиц за тот же период времени,

$$\Delta m_2^{(exp)} = \theta_0 \langle V_2 \rangle$$

измеряется в ходе эксперимента и поэтому является инвариантным по отношению к моделям μ . Таким образом, экспериментальные данные фак-

тически устанавливают связь $\theta_0 \Delta(D_{eff}) = const$ между θ_0 и D_{eff} для заданного измельчения сырья.

В данной работе зафиксирована высокая априорная степень неопределенности параметра θ_0 . Соответственно, неопределенным остается и коэффициент диффузии. Рассмотрим результаты оценки этого параметра на основе соответствующей плотности $\Gamma_{full,D}^{(j)}(\theta_*)$ маргинальной функции распределения. Полученные гистограммы приведены на рис. 6. Выборочные моменты сведены в табл. 3.

Каждая гистограмма характеризуется глобальным максимумом в области значений $D_{eff} \sim 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$.

Таблица 2. Выборочные моменты распределений $\Gamma_{full,*}^{(j)}(\theta_*)$ и $\Gamma_{full,D}^{(j)}(\theta_*)$ и оптимальное значение θ_* , оцененные по индивидуальной КВМ Y_j или серии КВМ Y_J

j/J	Оптимальное значение ^a , кг м ⁻³	Среднее значение, кг м ⁻³	Стандартное отклонение, кг м ⁻³	Коэффициент вариации ^b , %
1	13.85	13.85	0.0454	0.3
2	13.68	13.66	0.03	0.2
3	13.95	14.03	0.055	0.4
4	13.53	13.4	0.11	0.8
1, 4	13.78	13.79	0.042	0.3
1–4	13.75	13.75	0.022	0.16

^a Оптимальное значение отвечает максимальному правдоподобию в выборке по распределению. ^b Отношение стандартного отклонения к среднему значению выборки.

Таблица 3. Выборочные моменты распределений $\Gamma_{full,D}^{(j)}(D_{eff})$ и $\Gamma_{full,D}^{(j)}(D_{eff})$ и оптимальное значение D_{eff} , оцененные по индивидуальной КВМ Y_j или серии КВМ Y_j

j/J	Оптимальное значение ^a , $m^2 c^{-1}$	Среднее значение, $m^2 c^{-1}$	Стандартное отклонение, $m^2 c^{-1}$	Коэффициент вариации ^b , %
1	3.95×10^{-12}	4.74×10^{-12}	2.88×10^{-12}	61
2	8.3×10^{-12}	4.42×10^{-12}	2.85×10^{-12}	64
3	6.53×10^{-12}	4.32×10^{-12}	2.81×10^{-12}	65
4	5.4×10^{-12}	5.12×10^{-12}	2.64×10^{-12}	52
1, 4	2.51×10^{-12}	2.54×10^{-12}	0.305×10^{-12}	12
1–4	2.1×10^{-12}	2.02×10^{-12}	0.271×10^{-12}	13

^a Оптимальное значение отвечает максимальному правдоподобию в выборке по распределению. ^b Отношение стандартного отклонения к среднему значению выборки.

Однако максимум не является выраженным.

Плотность распределения $\Gamma_{full,D}^{(j)}(D_{eff}) \approx \text{const}$ принимает близкие значения на всем интервале, фактически оставаясь плотностью равномерного распределения. Этот результат принципиально отличается от предыдущего раздела, где значения θ_* и θ_0 были зафиксированы. Таким образом, ни одна индивидуальная КВМ не является информативной в отношении параметра D_{eff} в условиях, когда неопределенным остается параметр θ_0 . Эту ситуацию отражают высокие значения коэффициента вариации и дисперсии в табл. 3. С некоторой долей уверенности можно лишь оценить порядок величины коэффициента диффузии.

Так как набор групп извлекаемых соединений существенно определяется используемым растворителем, давлением и температурой, эффективное содержание θ_0 также возможно оценить только из эксперимента по СКФЭ. Для этого также предлагается использовать байесовский подход. Гистограмма соответствующей маргинальной плотности распределения

$$\Gamma_{full,0}^{(j)}(\theta_0) = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_0^1 \Gamma_{full}^{(j)}(\theta_0, \theta_*, D_{eff}, \alpha^{(j)}) d\alpha^{(j)} dD_{eff} d\theta_*$$

показана на рис. 7 для всех КВМ. Ее выборочные моменты сведены в табл. 4.

Полученные гистограммы существенно асимметричны, характеризуются сильно выраженным правым хвостом и резко обрываются слева от локального максимума. В то же время положение максимума и нижняя граница носителя функции $\Gamma_{full,0}^{(j)}(\theta_0)$ сдвигаются в область больших значений θ_0 с уменьшением a_2 . Это связано с тем, что можно записать оценку

$$\Delta m^{(exp)} \leq \theta_0(1 - \varepsilon)HS,$$

где $\Delta m^{(exp)}$ — количество масла, извлеченного из зернистого слоя за время эксперимента. Значение $\Delta m^{(exp)}$ растет с уменьшением a_2 и определяет нижнюю границу интервала возможного изменения θ_0 .

Выраженный правый хвост гистограммы связан с тем, что оценивание θ_0 эквивалентно экстраполяции КВМ вплоть до момента полного истощения зернистого слоя. Поведение КВМ достоверно неизвестно на временах, больших по

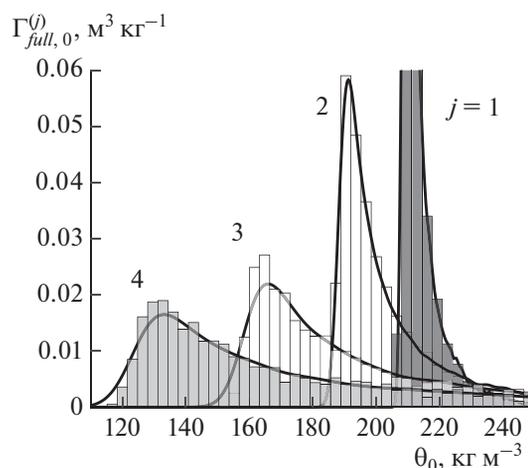


Рис. 7. Гистограммы $\Gamma_{full,0}^{(j)}(\theta_0)$ апостериорных маргинальных функций распределения ($j = 1-4$ — числа у кривых) для значений полного начального содержания θ_0 в результате оценки параметров модели $\mu_{full}^{(j)}$ на основе индивидуальной КВМ. Сплошные линии — непараметрическая аппроксимация гистограммы непрерывной функцией [50].

Таблица 4. Выборочные моменты распределений $\Gamma_{full,0}^{(j)}(\theta_0)$ и $\Gamma_{full,0}^{(J)}(\theta_0)$ и оптимальное значение θ_0 , оцененные по индивидуальной КВМ Y_j или серии КВМ Y_J

j/J	Оптимальное значение ^a , кг м ⁻³	Среднее значение, кг м ⁻³	Стандартное отклонение, кг м ⁻³	Коэффициент вариации ^b , %
1	212	214	7.19	3.3
2	200.22	203.8	16.12	8
3	170	201	46.8	23
4	126–205	180.88	61.06	34
1, 4	213.22	215	4.5	2
1–4	210	212	3.8	1.8

^a Оптимальное значение отвечает максимальному правдоподобию в выборке по распределению. ^b Отношение стандартного отклонения к среднему значению выборки.

сравнению с продолжительностью эксперимента. Поэтому имеющиеся экспериментальные данные не позволяют полностью исключить возможность того, что истинное значение θ_0 окажется выше положения максимума гистограммы. Особенно это выражено для КВМ $j = 4$, отвечающей наиболее грубому помолу. Для нее $\Delta m^{(exp)}$ принимает наименьшее значение, а также велико время, необходимое для полного истощения зернистого слоя. Данная проблема выражена в большей степени при исследовании процессов экстракции, где сорбционные механизмы являются определяющими [49].

Здесь важно отметить, что оценивание параметра θ_0 по индивидуальной КВМ имеет смысл только для достаточно тонкого измельчения. В остальных случаях оценка по методу наибольшего правдоподобия является неверной.

Формирование выраженного максимума на гистограмме наблюдается с уменьшением характерного размера a_2 . Самой информативной оказывается КВМ при $j = 1$, характеризующая наиболее полным истощением зернистого слоя. Максимум на гистограмме наблюдается в области $\theta_0 = 208–224$ кг м⁻³, что позволяет уточнить оценку исходного содержания масла до уровня 48.4–52.1%. В результате наблюдения КВМ Y_1 при малом характерном размере $a_2^{(1)}$ исчезающе малым становится шанс того, что истинное полное содержание лежит в интервале $\theta_0 < 206$ кг м⁻³.

Таким образом, индивидуальные КВМ в зависимости от среднего размера a_2 частиц крупнодисперсной фракции позволяют с высокой точностью оценить наиболее правдоподобные значения отдельных параметров. Так, концентрация насыщения может быть определена по любой КВМ. Однако оценка полного содержания требует выполнения эксперимента при возможно тоншем измельчении сырья. Но при стремлении a_2 к нулю теряется информация о коэффициенте диффузии D_{eff} . Таким образом, минимальный план эксперимента должен включать экстракцию как для тонко-

го, так и для грубого измельчения сырья чтобы обеспечить высокую точность идентификации всего набора параметров при заданных термодинамических условиях процесса.

Оценивание по совокупности кривых. Сравним информативность эксперимента по СКФЭ для двух фракций, $J = \{1, 4\}$, и для всех четырех зарегистрированных КВМ, $J = \{1, \dots, 4\}$. В каждом случае определялись все три параметра сырья $\{\theta_0, \theta_*, D_{eff}\}$ и необходимое количество (по числу анализируемых КВМ, 2 или 4 объемных долей пылевой фракции $\{\alpha^{(j)}\}$). Вторая постановка обратной задачи, $J = \{1, \dots, 4\}$, позволяет учесть всю доступную информацию о косвенно измеряемых параметрах $\{\theta_0, \theta_*, D_{eff}\}$. Однако, как следует из рис. 8, избыточная по отношению к случаю $J = \{1, 4\}$ информация оказывается несущественной. Здесь пунктирные линии аппроксимируют гистограммы, изображенные на рис. 5–7, и приведены для удобства визуального сравнения результатов решения обратной задачи в разных постановках.

Полученные оптимальное и среднее по распределению значения, а также соответствующее стандартное отклонение сведены в двух последних строчках табл. 2–4. Одновременный учет двух серий экспериментов при малом и большом значении a_2 позволил оценить все параметры сырья с достаточно высокой точностью. Так, гистограмма для коэффициента D_{eff} характеризуется ярко выраженным максимумом, гистограмма для θ_0 стала более симметричной с весьма узким носителем.

Одновременный анализ всех четырех КВМ не дает существенного уточнения оценок параметров. Так, идентифицированное значение θ_* можно считать точным в сравнении с неоднозначностью остальных величин. Среднее значение θ_0 изменилось на 2% при таком же коэффициенте вариации. Наибольшая неопределенность сохраняется для эффективного коэффициента диффузии, для которого коэффициент вариации в обоих случаях со-

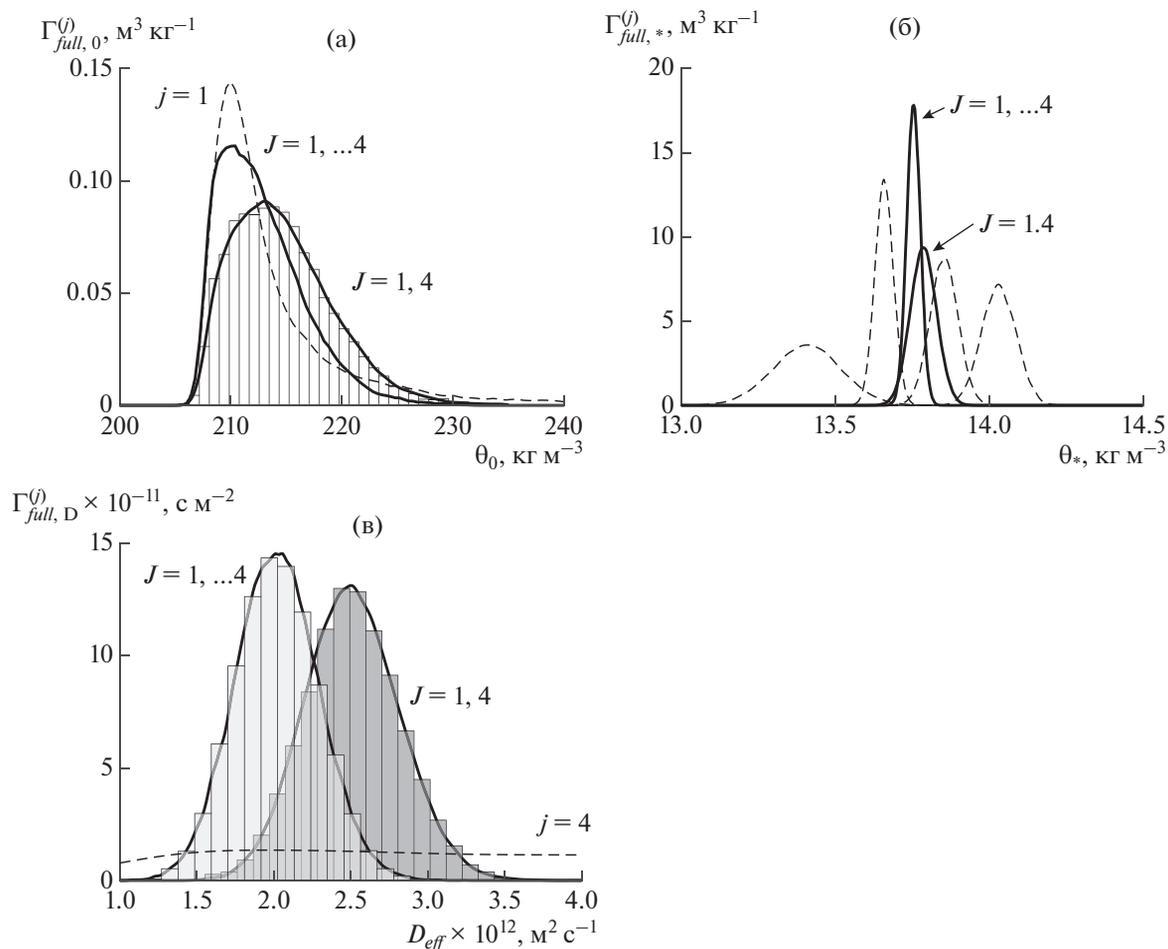


Рис. 8. Сравнение гистограмм и их аппроксимаций (сплошные линии) непараметрическим распределением [50] для плотностей маргинальных функций распределения параметров сырья θ_0 (а), θ_* (б) и D_{eff} (в). Гистограммы некоторых распределений не приводятся. Постановка задачи предполагает анализ двух или четырех КВМ, $J = \{1, 4\}$ и $J = \{1, \dots, 4\}$ (числа у кривых).

ставляет ~12%. При этом среднее значение по распределению изменяется на ~20% при увеличении числа рассматриваемых КВМ с 2 до 4. По-прежнему, это может быть связано с выбором среднего размера частиц крупнодисперсной фракции a_2 в навеске.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе микромасштабной схематизации сжимающегося ядра и квазистационарного приближения процессов массопереноса на уровне аппарата сформулирована обратная задача идентификации параметров высокомасличного сырья в условиях СКФЭ. В эксперименте косвенно наблюдаются параметры сырья, такие как коэффициент диффузии D_{eff} , предельная концентрация насыщения θ_* масла в растворителе и начальная плотность целевых соединений θ_0 в еди-

нице объема сырья. Измеряемой характеристикой процесса является кривая выхода масла. Показано, что отдельные параметры характеризуют разные участки КВМ.

В результате выполненной работы проанализирована информативность как отдельных КВМ в отношении каждого параметра, так и всей серии. Показано, что в типичных условиях низкой информированности о начальном маслосодержании план эксперимента должен включать экстракцию для двух характерных размеров частиц молотого сырья, для крупной и мелкодисперсной фракций. Первая КВМ фиксирует полное содержание, во время как вторая – коэффициент диффузии. Одновременная оценка всех трех параметров наряду с (неизвестной) объемной долей пылевых частиц a_1 в навеске по индивидуальным КВМ дает ошибочные значения. Одновременный анализ большего числа КВМ не позволяет существенно улучшить

полученные оценки параметров. Таким образом, оказывается возможным сократить стоимость лабораторного эксперимента за счет адекватного его планирования.

Дальнейшая работа в данном направлении предполагает учет неопределенности в задании характерного размера частиц основной фракции частиц в навеске. Наиболее разумной априорной оценкой для a_2 видится интервал $a_- < a_2 < a_+$ размеров отверстий сит, между которыми осела соответствующая навеска сырья.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-31-60013. Создание алгоритма построения выборки из распределения и его верификация выполнены при поддержке средств гранта № 18-41-160001 и частично Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

Авторы выражают благодарность А.А. Закину, доценту кафедры математической статистики КФУ, за полезные обсуждения в ходе подготовки статьи.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	радиус частиц сырья, м
a_{\pm}	размеры сит, ограничивающих рассматриваемую фракцию молотых частиц, м
c	нормированная массовая концентрация масла в сверхкритическом флюиде в поровом пространстве
D_{eff}	эффективный коэффициент диффузии в молотом сырье, $m^2 c^{-1}$
f	плотность объемного распределения частиц по размерам, m^{-1}
g	формальный оператор, выражающий связь между параметризацией μ модели и измеряемыми величинами δ
H	высота экстракционной колонны аппарата, м
L	функция правдоподобия
l	функция невязки, равная $\ln L$
m_s	масса навески, кг
P	давление в аппарате, МПа
Q_f	объемный расход растворителя, $m^3 c^{-1}$
q	безразмерная плотность диффузионного потока масла из зерна размера a в поровое пространство
R	радиус маслосодержащего ядра в частице, м
s	объемная доля частицы, занятая транспортной зоной, равная $1 - (R/a)^3$

a	радиус частиц сырья, м
T	температура в аппарате, К
t	время, с
t_-	продолжительность линейного этапа экстракции, с
v	скорость фильтрации флюида, $m c^{-1}$
Y	экспериментальная кривая выхода масла из экстрактора, нормированная на m_s
y	рассчитанная кривая выхода масла из экстрактора, нормированная на m_s
z	координата, отсчитываемая от входного сечения вдоль оси экстрактора, м
α	объемная доля мелкодисперсной фракции пыли
Γ	плотность апостериорной функции распределения оцениваемых параметров
Δ	средняя по ансамблю частиц глубина проникновения фронта сжимающегося ядра вглубь крупных частиц за время экстракции, м
δ	набор величин, измеряемых в эксперименте
ε	пористость зернистого слоя
θ_0	отношение массы начальных запасов масла в частице зернистого слоя к ее объему, $kg m^{-3}$
θ_*	равновесная (при заданных давлении и температуре) концентрация масла в сверхкритическом растворителе, $kg m^{-3}$
μ	набор параметров модели
ρ_f	плотность растворителя в сверхкритических условиях, $kg m^{-3}$
ρ_s	плотность сырья, $kg m^{-3}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Казань: Академия наук РТ, 2019.
2. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Теор. осн. хим. технол. 2021. Т. 55. С. 273.
3. Касьянов Г.И. Технологические основы CO₂-обработки растительного сырья. М.: Россельхозакадемия, 1994.
4. Meyer F., Stamenic M., Zizovic I., Eggers R. Fixed bed property changes during scCO₂ extraction of natural materials – Experiments and modeling // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 72. P. 140.
5. Fiori L. Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 43. P. 43.
6. Fiori L. Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 50. P. 218.

7. *Özkal S.G., Yener M.E., Bayındırlı L.* Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids.* 2005. V. 35. P. 119.
8. *Özkal S.G., Salgin U., Yener M.E.* Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil // *J. Food Eng.* 2005. V. 69. P. 217.
9. *Salgin U., Korkmaz H.* A green separation process for recovery of healthy oil from pumpkin seed // *J. Supercrit. Fluids.* 2011. V. 58. P. 239.
10. *Salgin U., Salgin S.* Effect of main process parameters on extraction of pine kernel lipid using supercritical green solvents: Solubility models and lipid profiles // *J. Supercrit. Fluids.* 2013. V. 73. P. 18.
11. *Salgin S., Salgin U.* Supercritical fluid extraction of walnut kernel oil // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2006. V. 108. P. 577.
12. *Romero-Guzmán M.J., Vardaka E., Boom R.M., Nikiforidis C.V.* Influence of soaking time on the mechanical properties of rapeseed and their effect on oleosome extraction // *Food Bioprod. Process.* 2020. V. 121. P. 230.
13. *Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н.* Экстракция полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // *Теор. осн. хим. технол.* 2010. Т. 44. С. 498. [*Egorov A.G., Mazo A.B., Maksudov R.N.* Extraction from a polydisperse granular layer of milled oilseeds with supercritical carbon dioxide // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. P. 642.]
14. *Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш.* Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // *Сверхкрит. флюиды: теор. практ.* 2008. Т. 3. С. 20. [*Maksudov R.N., Egorov A.G., Mazo A.B., Aljaev V.A., Abdullin I.S.* Mathematical model of oil-bearing crop seeds extraction by supercritical carbon dioxide // *Sverkhkrit. Flyuidy: Teor. Prakt.* 2008. V. 3. P. 20.]
15. *Касьянов Г.И.* Итоги научных исследований обработки растительного и животного сырья диоксидом углерода // *Изв. высш. учебн. завед. Пищ. технол.* 2007. Т. 298. С. 79.
16. *Rai A., Mohanty B., Bhargava R.* Fitting of broken and intact cell model to supercritical fluid extraction (SFE) of sunflower oil // *Innovative Food Sci. Emerging Technol.* 2016. V. 38. P. 32.
17. *Sovová H.* Broken-and-intact cell model for supercritical fluid extraction: Its origin and limits // *J. Supercrit. Fluids.* 2017. V. 129. P. 3.
18. *Salamatin A.A.* Supercritical Fluid Extraction of the Seed Fatty Oil: Sensitivity to the Solute Axial Dispersion // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. P. 18126.
19. *Кольцов Н.И.* Квазиинварианты химических реакций в реакторе идеального вытеснения // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. С. 643. [*Koltsov N.I.* Quasi-Invariants of Chemical Reactions in the Ideal Displacement Reactor // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 913.]
20. *Fiori L., Basso D., Costa P.* Seed oil supercritical extraction: Particle size distribution of the milled seeds and modeling // *J. Supercrit. Fluids.* 2008. V. 47. P. 174.
21. *Egorov A.G., Salamatin A.A.* Bidisperse Shrinking Core Model for Supercritical Fluid Extraction // *Chem. Eng. Technol.* 2015. V. 38. P. 1203.
22. *Goto M., Roy B.C., Hirose T.* Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction // *J. Supercrit. Fluids.* 1996. V. 9. P. 128.
23. *Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н.* Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала // *Теор. осн. хим. технол.* 2014. Т. 48. С. 43. [*Egorov A.G., Salamatin A.A., Maksudov R.N.* Forward and inverse problems of supercritical extraction of oil from polydisperse packed bed of ground plant material // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. P. 39.]
24. *Саламатин А.А.* Теоретическое исследование режимов сверхкритической флюидной экстракции в полидисперсном слое растительного сырья. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанский федеральный университет, 2017.
25. *Ахмадиев Ф.Г., Гиззятов Р.Ф.* Стохастическое моделирование процесса разделения зернистых материалов по крупности на ситовых классификаторах // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. С. 554. [*Akhmadiev F.G., Gizzyatov R.F.* Stochastic Simulation of the Process of Size Separation of Granular Materials on Sieve Classifiers // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 828.]
26. *Халиуллина А.С., Хазиев Р.Ш., Саламатин А.А.* Количественное определение дитерпеновых кислот в листьях шалфея лекарственного // *Журн. анал. хим.* 2017. Т. 72. С. 681. [*Khaliullina A.S., Khaziev R.S., Salamatin A.A.* Quantitative determination of diterpene acids in garden sage leaves // *J. Anal. Chem.* 2017. V. 72. P. 810.]
27. *Саламатин А.А., Егоров А.Г., Максудов Р.Н., Аляев В.А.* Интерпретация кривых выхода извлекаемых компонентов при сверхкритической флюидной экстракции // *Вестн. Казан. технол. унив.* 2013. Т. 16. С. 74.
28. *Кольцов Н.И.* Метод решения обратной задачи химической кинетики для неизотермического безградиентного реактора по стационарным данным // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. С. 592. [*Kol'tsov N.I.* A Method for Solving the Inverse Problem of Chemical Kinetics for a Nonisothermal Gradientless Reactor Based on Steady-State Data // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 863.]
29. *Оразбаев Б.Б., Шангитова Ж.Е., Оразбаева К.Н., Серимбетов Б.А., Шагаева А.Б.* Исследование зависимости эффективности работы реактора Клауса от значений технологических факторов и оценка качества серы на основе нечеткой информации // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. С. 726. [*Orazbayev B.B., Shangitova Zh.Ye., Orazbayeva K.N., Serimbetov B.A., Shagayeva A.B.* Studying the Dependence of the Performance Efficiency of a Claus Reactor on Technological Factors with the Quality Evaluation of Sulfur on the Basis of Fuzzy Information // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 1235.]
30. *Vrugt J.A., Ter Braak C.J.F.* DREAM(D): An adaptive Markov Chain Monte Carlo simulation algorithm to solve discrete, noncontinuous, and combinatorial pos-

- terior parameter estimation problems // *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 2011. V. 15. P. 3701.
31. *Vrugt J.A., Ter Braak C.J.F., Diks C.G.H., Robinson B.A., Hyman J.M., Higdon D.* Accelerating Markov chain Monte Carlo simulation by differential evolution with self-adaptive randomized subspace sampling // *Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* 2009. V. 10. P. 273.
32. *Ter Braak C.J.F.* A Markov Chain Monte Carlo version of the genetic algorithm Differential Evolution: Easy Bayesian computing for real parameter spaces // *Stat. Comput.* 2006. V. 16. P. 239.
33. *Mosegaard K.* Resolution analysis of general inverse problems through inverse Monte Carlo sampling // *Inverse Probl.* 1998. V. 14. P. 405.
34. *Cordua K.S., Hansen T.M., Mosegaard K.* Monte Carlo full-waveform inversion of crosshole GPR data using multiple-point geostatistical a priori information // *Geophysics.* 2012. V. 77. P. H19.
35. *Ганин П.Г., Маркова А.В., Мошинский А.И., Рубцова Л.Н., Сорокин В.В.* Расчет выхода вещества из пористой системы при переменном коэффициенте диффузии // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. С. 565. [*Ganin P.G., Markova A.V., Moshinskii A.I., Rubtsova L.N., Sorokin V.V.* Calculating the Extraction of a Substance from a Porous System with a Variable Diffusion Coefficient // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 838.]
36. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
37. *Salamatin A.A.* Numerical scheme for non-linear model of supercritical fluid extraction from polydisperse ground plant material: Single transport system // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 158. Article number 012081.
38. *Salamatin A.A.* Detection of Microscale Mass-Transport Regimes in Supercritical Fluid Extraction // *Chem. Eng. Technol.* 2017. V. 40. P. 829.
39. *Sovová H., Kučera J., Jež J.* Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—II. Extraction of grape oil // *Chem. Eng. Sci.* 1994. V. 49. P. 415.
40. *Sovová H.* Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves // *Chem. Eng. Sci.* 1994. V. 49. P. 409.
41. *Salamatin A.A., Egorov A.G.* Optimization of supercritical fluid extraction: Polydisperse packed beds and variable flow rates // *J. Supercrit. Fluids.* 2015. V. 105. P. 35.
42. *del Valle J.M.* Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: Going from the laboratory to the industrial application // *J. Supercrit. Fluids.* 2015. V. 96. P. 180.
43. *Eikani M.H., Khandan N., Feyzi E., Ebrahimi I.M.* A shrinking core model for Nannochloropsis salina oil extraction using subcritical water // *Renewable Energy.* 2019. V. 131. P. 660.
44. *Oliveira E.L.G., Silvestre A.J.D., Silva C.M.* Review of kinetic models for supercritical fluid extraction // *Chem. Eng. Res. Des.* 2011. V. 89. P. 1104.
45. *del Valle J.M., Carrasco C.V., Toledo F.R., Núñez G.A.* Particle size distribution and stratification of pelletized oilseeds affects cumulative supercritical CO₂ extraction plots // *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 146. P. 189.
46. *Mosegaard K., Sambridge M.* Monte Carlo analysis of inverse problems // *Inverse Probl.* 2002. V. 18. P. R29.
47. *del Valle J.M., Aguilera J.M.* An Improved Equation for Predicting the Solubility of Vegetable Oils in Supercritical CO₂ // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. V. 27. P. 1551.
48. *del Valle J.M., de la Fuente J.C., Uquiche E.* A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO₂ // *J. Supercrit. Fluids.* 2012. V. 67. P. 60.
49. *Salamatin A.A., Khaliullina A.S., Khaziev R.S.* Extraction of aromatic abietane diterpenoids from *Salvia officinalis* leaves by petroleum ether: Data resolution analysis // *Ind. Crops Prod.* 2020. V. 143. Article number 111909.
50. *Bowman A.W., Azzalini A.* Applied Smoothing Techniques for Data Analysis: The Kernel Approach with S-Plus Illustrations (Oxford Statistical Science Series. V. 18). Oxford: Clarendon, 1997.

УДК [665.666.4:665.662.24]:[665.6.033.52:661.682]

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИВАЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. А. О. Охлобыстин^а, А. С. Камышникова^а, К. В. Олейникова^а, К. П. Пашенко^а, В. Н. Стороженко^а, М. А. Кискин^б, Н. Т. Берберова^{а, *}, И. Л. Еременко^б

^аАстраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

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

*e-mail: nberberova@gmail.com

Поступила в редакцию 11.09.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Проведено моделирование процесса адсорбционной сероочистки углеводородных топлив теоретическими и экспериментальными методами, с применением пивалатов Zn(II), Co(II), Ni(II), нанесенных на силикагель различной пористости путем ультразвукового воздействия. Предложенные адсорбенты позволяют снижать содержание токсичных сернистых компонентов до 4 ppm.

Ключевые слова: адсорбционная сероочистка, низкомолекулярные тиолы, сероводород, карбоксилаты переходных металлов, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0040357122010067

ВВЕДЕНИЕ

Сероводород и алкантиолы являются токсичными и коррозионно-активными соединениями, содержащимися в углеводородном топливе, в том числе в легких прямогонных фракциях. Гидроочистка является традиционным методом обессеривания светлых дистиллятов. Данный способ позволяет эффективно удалять кислые сернистые компоненты, но требует высокой температуры, повышенного давления, дорогостоящих катализаторов и большого количества водорода [1–3]. Особый интерес альтернативные технологии, такие как окислительное и экстракционное обессеривание, биодесульфуризация и адсорбционная сероочистка, представляют для малых нефтеперерабатывающих заводов, не оснащенных установками производства водорода или каталитического риформинга. Нетрадиционные способы не являются универсальными для всех видов очищаемого сырья и уступают в этом отношении процессу классической каталитической гидроочистки. Однако, комбинирование альтернативных и гидрогенизационных методов может привести к положительному экономическому эффекту.

Адсорбционное обессеривание является одним из перспективных экономически эффективных методов снижения содержания серы в жидком топливе. Преимуществами адсорбционной сероочистки являются: доступность, низкий уровень капиталъ-

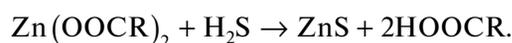
ных и эксплуатационных затрат, а также возможность осуществления процесса без участия водородсодержащего газа в относительно мягких условиях [4]. Эффективность процесса адсорбционного обессеривания зависит от свойств адсорбента.

Значительное внимание в современных исследованиях уделяется металлоорганическим каркасам и цеолитам, мезопористым материалам и их композициям, активированным углям, оксидам алюминия и кремния, применяемым в качестве адсорбентов сероводорода и тиолов [5–9]. Данные сорбенты характеризуются развитой поверхностью, настраиваемой структурой и пористостью, однако отрицательным моментом является сложность их приготовления. Поиск уникальных подходов к модификации носителей с целью увеличения их селективности, стабильности, адсорбционной способности является актуальной задачей. Для увеличения активности поверхности пористого адсорбента применяют различные модификаторы [4, 10].

Композиции, включающие соли переходных металлов, проявляют положительный эффект при удалении сернистых соединений из газообразных и жидких топлив. В работе [11] рассмотрено адсорбционное обессеривание синтезированного мезопористым диоксидом кремния, модифицированным нитратами различных металлов (Fe, Co, Zn). Характеристики адсорбционного обессеривания мо-

дифицированного адсорбента выше, чем у чистого мезопористого образца и достигают 90%. Недостатком описанного способа является приготовление исходного пористого адсорбента прокаливанием тетраэтоксисилана ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) при температуре порядка 550°C . Авторами работы [12] представлен адсорбент, проявляющий высокую активность при адсорбционной сероочистке дизельного топлива. Модельное дизельное топливо, содержащее 250 ppm серы, было практически полностью очищено при низкой температуре и без использования водорода, на адсорбенте Ni-Cu/ γ - Al_2O_3 . Регенерация адсорбента производится водородом при температурах 275 – 450°C .

В ряде работ [13–18] исследованы водорастворимые и жирорастворимые хелатные соединения металлов в качестве поглотителей сероводорода. Металлоцентрами в таких соединениях являются цинк(II) или железо(III), в роли карбоксилатных групп выступают нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная, полиаминодисукциновая кислоты или глюконовая кислота. В работе [17] сообщается о жирорастворимом поглотителе H_2S на основе карбоксилатов цинка и железа. Эффективность метода показана при очистке нефти от сероводорода. Карбоксилат цинка реагирует с H_2S с образованием тонких транспортируемых дисперсий ZnS в масляной фазе:



Следует отметить, что применение карбоксилатов металлов для очистки углеводородных топлив от меркаптановых примесей слабо отражено в научной литературе [18]. Для удаления серосодержащих соединений из нефти и углеводородных газов предлагается использовать в качестве поглотителей карбоксилаты (октоаты, додеканоаты, нафтенаты) переходных металлов из группы Zn, Fe, Co, Ca, Mn и их смеси [19]. Эффективность данной технологии позволяет достичь 84% очистки от сернистых компонентов.

Интерес к карбоксилатам переходных металлов, особенно имеющим структуру координационных полимеров, обусловлен повышенной концентрацией активных металлоцентров на поверхности носителя и способностью металлоцентров участвовать в окислительном процессе.

Характер тройного взаимодействия между серосодержащими соединениями и поверхностью носителя, модифицированного карбоксилатами переходных металлов, является ключом к пониманию процессов адсорбции сернистых соединений.

Современные квантово-химические расчеты, в основе которых лежит теория функционала плотности (DFT), являются удобным инструментом для изучения химических процессов, протекающих на поверхности твердых тел, позволяя получать данные о строении, энергетических характе-

ристиках различных конфигураций адсорбата и природе взаимодействий между поверхностью и веществами, адсорбирующимися на ней [20].

В работе [21] выполнены расчеты в рамках теории периодического функционала плотности для исследования взаимодействия между частицами Co, Ni или Cu (мономерами и кластерами) и поверхностью аморфного кремнезема. Показано, что геометрия, энергетическая стабильность и магнитные свойства разновидностей переходных металлов, осажденных на поверхности аморфного кремнезема, зависят от количества групп MO–Si и, в некоторых случаях, от количества групп M–OH–Si, причем иногда возникает сильное воздействие на поверхность кремнезема, которое вызывает реорганизацию силанольных групп. Среди мономеров атом кобальта является наиболее стабильным на поверхности кремнезема, а среди кластеров наиболее сильно адсорбируется кластер Ni. В исследовании [22], с использованием периодической теории функционала плотности, получено описание механизмов адсорбции и реакционной способности отдельных атомов переходных металлов, нанесенных на полностью гидроксильрованную аморфную поверхность диоксида кремния.

Таким образом, моделирование и оптимизация процессов сероочистки топлив являются актуальной задачей химической технологии и нефтехимии [23].

Целью данной работы являлось теоретическое и экспериментальное моделирование процесса обессеривания углеводородного топлива с применением силикагеля, модифицированного доступными пивалатами переходных металлов, в мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбционную сероочистку проводили на силикагеле, модифицированном пивалатами переходных металлов (Zn, Co, Ni), при атмосферном давлении и температуре окружающей среды [24]. В качестве носителя использовали недорогой, промышленный силикагель, марок Sigma-Aldrich и Alfa Aesar. Синтез пивалатов металлов был проведен по известным методикам в ИОНХ им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, строение установлено методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии (рис. 1) [25–27].

Каждый атом цинка, в структуре пивалата цинка, имеет искаженную тетраэдрическую координацию с четырьмя атомами кислорода четырех разных пивалатных анионов (Zn–O 1.960–2.001 Å) и координационное число, равное 4. Каждые два соседних атома Zn связаны двумя бидентатными мостиковыми карбоксилатными группами в 1D-полимерные цепи с чередующимися расстояниями Zn...Zn, составляющими 3.366 и 3.470 Å [25].

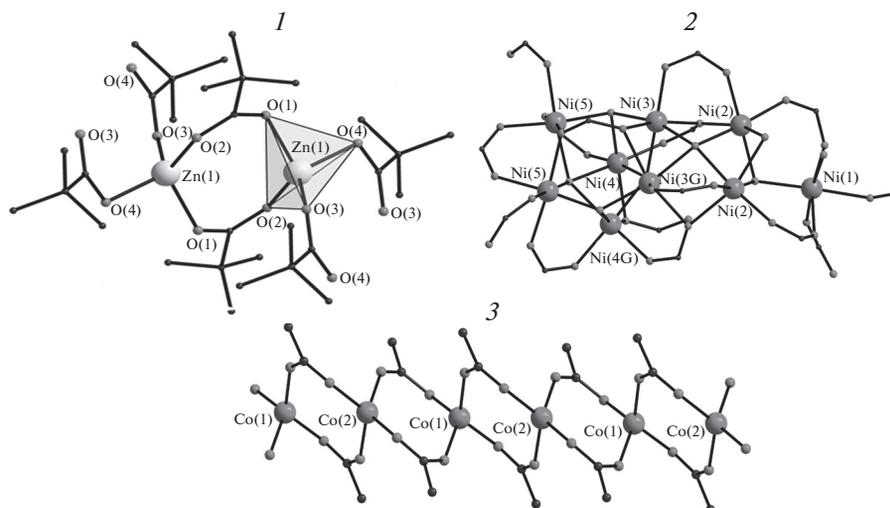


Рис. 1. Строение пивалатов цинка (1), никеля (2), фрагмент полимерной цепочки пивалата кобальта (3) (атомы водорода и метильные группы триметилацетатных заместителей не показаны).

Пивалат никеля(II) представляет собой островную девятиядерный комплекс $[\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4]$, в котором четыре пары атомов никеля(II) (расстояния Ni...Ni в парах неэквивалентны и равны 2.826, 2.746, 2.724, 3.056 Å) расположены в виде изогнутой ленты (расстояния между соседними атомами никеля(II) в разных парах равны 2.916–2.924 Å). Девятый атом никеля(II) связан с атомами металлов последней пары за счет тридентатно-координированного атома кислорода гидроксильной группы (Ni–O 2.045–2.047 Å) и трех мостиковых карбоксилатных групп (Ni–O 1.997–2.146 Å). Кроме мостиковых карбоксилатных лигандов, в молекуле имеется шесть гидроксильных мостиков, три из которых проявляют очень редкий тип дентатности – четыре, причем атомы кислорода связаны с пятью соседями – четырьмя атомами никеля(II) и одним атомом водорода. Все атомы металла находятся в искаженном октаэдрическом окружении из атомов кислорода [27].

Атомы кобальта(II) в структуре пивалата связаны попарно двумя анионами пивалиновой кислоты в цепь (Co–O 1.930–1.953 Å) [26].

Модификацию силикагеля карбоксилатами Zn(II), Co(II) и Ni(II) проводили методом пропитки с использованием ультразвука [24].

Определение удельной поверхности (S) образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора АТХ–06. Образцы дегазировались в токе азота (1 атм) при 200°C в течение 1 ч. Удельная поверхность определялась с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) пятиточечным методом в диапазоне парциальных давлений 0.05–0.25.

Эксперименты по адсорбционной сероочистке модельных смесей проводили на лабораторной проточной установке [24]. Исследование проводили в одинаковом режиме для всех адсорбентов. В процессе адсорбции использовали модельную углеводородную смесь ($V = 60 \text{ см}^3$) с исходным содержанием общей серы ($\text{H}_2\text{S} + \text{RSH}$) 100 ppm. Содержание общей серы в исходной и очищенной модельной смеси определяли методами энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на анализаторе серы АСЭ–1 [28] и циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате “IPC–Pro” [29]. Регистрацию циклической вольтамперограммы проводили в трехэлектродной, бездиафрагменной электрохимической ячейке с рабочим объемом 2 см³, рабочий электрод – Pt ($d = 2 \text{ мм}$), электрод сравнения – Ag/AgCl. В качестве фоновой соли использовали перхлорат тетрабутиламмония (0.15 М), рабочий растворитель – $\text{CH}_3\text{CN} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 : 1). Концентрацию сероводорода и 2-пропантиола оценивали по величине пика окисления, в соответствии с методикой [29], при потенциале их окисления 1.6–1.7 и 1.8 В соответственно.

Контроль степени удерживания пивалатов металлов на носителе осуществляли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрометр povAA 300, Analytic Jena AG). Пробоподготовка заключалась в обжиге образцов модифицированного силикагеля с последующим разложением остатка смесью кислот.

Квантово-химические расчеты проводились методом функционала плотности (функционал и базис: B3LYP/6-31++G(d,p)), с использованием программы Gaussian 09. Расчеты проводились с

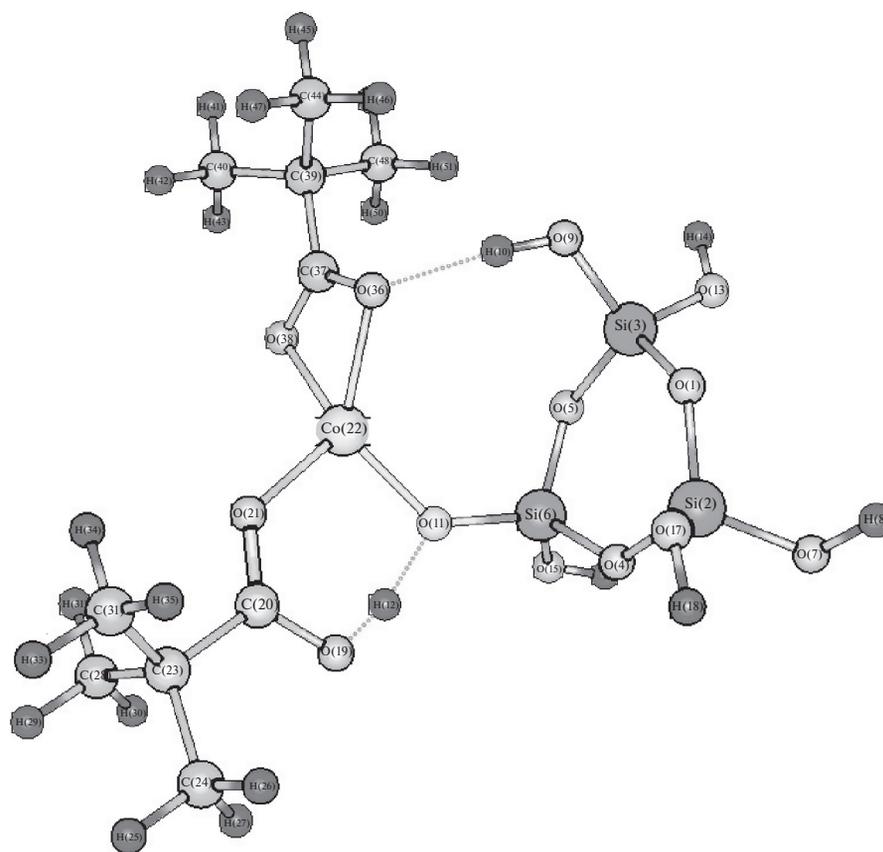


Рис. 2. Оптимизированная геометрия адсорбционного комплекса между молекулой мономерного пивалата кобальта и кластером, моделирующим поверхность силикагеля.

полной оптимизацией геометрии структур. Энергетические эффекты реакций, включая энергии адсорбции, рассчитывались как разности полных энергий конечных и начальных структур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены квантово-химические расчеты, моделирующие адсорбцию пивалатов Zn, Co и Ni на кластере силикагеля и реакции пивалатов с сероводородом и алкантиолами.

С целью уточнения механизма удерживания рассматриваемых пивалатов на поверхности силикагеля было проведено моделирование адсорбции мономерных пивалатов цинка, кобальта и никеля на кластере состава $\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}_6$, воспроизводящем фрагмент поверхности силикагеля. Рассчитанные значения энергии адсорбции пивалатов цинка, кобальта и никеля оказались достаточно близки и составили – 97.9, – 102.0 и – 95.9 кДж/моль, соответственно.

Согласно результатам расчетов, пивалаты цинка, кобальта и никеля образуют адсорбционные комплексы близкого строения, в связи с чем в статье, в качестве примера, представлено описание ад-

сорбционного комплекса пивалата кобальта. Оптимизированная геометрия представлена на рис. 2.

Как следует из результатов расчетов, адсорбция мономерного пивалата кобальта на силанольных группах поверхности силикагеля может происходить по трехточечному механизму, включающему образование водородных связей и связи между атомом кобальта и атомом кислорода одной из силанольных групп кластера силикагеля. Атом кобальта в адсорбционном комплексе находится в координационном окружении четырех атомов кислорода (геометрия искаженного тетраэдра), три из которых принадлежат остаткам пивалиновой кислоты, а четвертый – кластеру силикагеля.

Длина водородной связи H10–O36 составляет 1.836 Å (что является вполне типичным значением для сильных Н – связей с участием атомов кислорода). Длина связи H12–O19 составляет 1.046 Å, что ближе к характерным значениям длин обычных ковалентных связей Н–О. При этом одновременно резко увеличивается длина связи O11–H12 в силанольной группе силикагеля – до 1.472 Å. Фактически имеет место переход атома водорода H12 с силанольной группы на остаток пивалиновой кислоты. Расстояние между атомами Co22 и O11 в

Таблица 1. Энергетические эффекты (ΔE) реакций тиолов C_1 – C_3 и сероводорода с пивалатами цинка, кобальта и никеля

Схема реакции		ΔE , кДж/моль		
		M = Zn	M = Co	M = Ni
$CH_3SH + MPiv_2 = PivH + PivCH_3 + MS$ (кластер M_6S_6)	(1)	6.5	65.3	19.2
$C_2H_5SH + MPiv_2 = PivH + PivC_2H_5 + MS$ (кластер M_6S_6)	(2)	–1.3	57.5	11.4
$n-C_3H_7SH + MPiv_2 = PivH + PivC_3H_7 + MS$ (кластер M_6S_6)	(3)	–0.4	58.4	12.3
$2CH_3SH + MPiv_2 = 2PivH + M(SCH_3)_2$	(4)	15.4	68.7	54.2
$2C_2H_5SH + MPiv_2 = 2PivH + M(SC_2H_5)_2$	(5)	16.5	73.1	64.8
$2n-C_3H_7SH + MPiv_2 = 2PivH + M(SC_3H_7)_2$	(6)	16.6	72.7	64.5
$H_2S + MPiv_2 = 2PivH + MS$ (кластер M_6S_6)	(7)	–24.6	34.3	–11.8

адсорбционном комплексе составляет 1.902 Å, что даже меньше длины связи Co–O в исходной молекуле пивалата.

При образовании адсорбционного комплекса происходит перенос электронной плотности с кластера силикагеля на молекулу адсорбата: сумма маликеновских зарядов на атомах пивалата кобальта имеет отрицательное значение и составляет –0.067.

Полученные значения энергии адсорбции и параметров геометрического строения адсорбционных комплексов свидетельствуют о способности пивалатов переходных металлов достаточно прочно удерживаться на поверхности силикагеля.

Для оценки энергетики возможных путей превращений сероводорода и алкантиолов при их взаимодействии с пивалатами переходных металлов проведено квантово-химическое моделирование реакций алкантиолов с мономерными пивалатами цинка, кобальта и никеля, приводящих к образованию сульфидов и соответствующих тиолов (табл. 1). Фрагмент структуры сульфида металла моделировали при помощи кластера M_6S_6 (M = Zn, Co, Ni). Как показывают расчеты, с увеличением размеров кластера вида M_nS_n , т.е. с ростом значения n , значение энергетического эффекта (ΔE) реакций, протекающих с образованием сульфидов, уменьшается. Можно ожидать, что при очень больших значениях n значения ΔE для этих реакций будут отрицательными.

Согласно полученным значениям ΔE , активность пивалатов в реакциях разложения сероводорода и алкантиолов возрастает в ряду: пивалат кобальта–пивалат никеля–пивалат цинка, при этом разложение сероводорода энергетически более выгодно, чем разложение алкантиолов (значения ΔE для реакции (7) меньше, чем для реакций (1)–(6)).

Для всех рассматриваемых пивалатов (цинка, кобальта, никеля) полученные результаты расчетов свидетельствуют о том, что разложение алкантиолов с образованием сульфидов металлов с энерге-

тической точки зрения более вероятно, чем альтернативный маршрут разложения, приводящий к образованию тиолов (схемы реакций (4)–(6)), для которого значение ΔE больше, чем для реакций (1)–(3). Природа углеводородного фрагмента в алкантиолах не оказывает существенного влияния на энергетику рассматриваемых превращений – значения ΔE для реакций с участием метантиола, этантиола и пропантиола достаточно близки.

Данные квантово-химических расчетов подтверждены сопоставлением с полученными результатами экспериментального моделирования процесса адсорбции серосорбержащих соединений из углеводородного топлива.

Для подбора оптимального носителя эксперименты по адсорбционной сероочистке проводились с образцами силикагеля с различными значениями структурных параметров (табл. 2).

Как следует из табл. 2 силикагель обладает развитой поверхностью и может иметь различный размер пор, зависящий от способа его получения. С целью оптимизации пористой структуры адсорбентов для достижения их максимальной емкости рассмотрено влияние размера пор и химии поверхности на адсорбцию серосодержащих соединений. Результаты исследования зависимости адсорбционной способности силикагелей от размера пор представлены на рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что максимальная степень адсорбции кислых сернистых компонентов наблюдается на модифицированном силикагеле с размером пор 6 нм. В дальнейшем в работе ис-

Таблица 2. Структурные характеристики силикагелей

Производитель	d , нм	V , см ³ /г	S , м ² /г
Sigma-Aldrich	2.2	0.43	800
Sigma-Aldrich	3.0	0.4	430–530
Alfa Aesar	6.0	0.7–0.85	480–540
Sigma-Aldrich	15.0	1.15	300

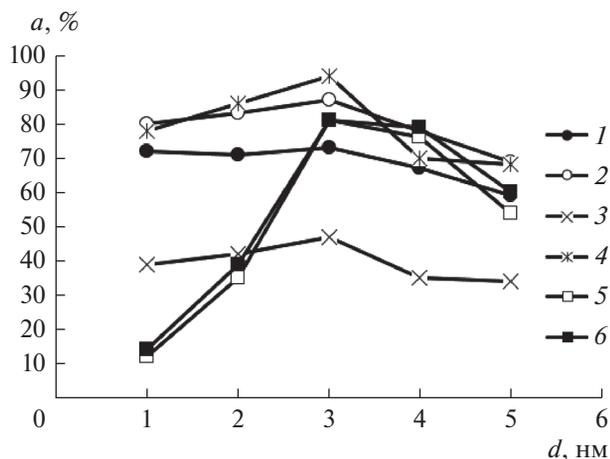


Рис. 3. Зависимость степени адсорбции (*a*) сероводорода и 2-пропантиола от размера пор (*d*) модифицированного силикагеля: 1 – H₂S, [Zn(Piv)₂]_n, 2 – RSH, [Zn(Piv)₂]_n, 3 – H₂S, [Co(Piv)₂]_n, 4 – RSH, [Co(Piv)₂]_n, 5 – H₂S, [Ni₉(OH)₆(Piv)₁₂(HPiv)₄]_n, 6 – RSH, [Ni₉(OH)₆(Piv)₁₂(HPiv)₄]_n.

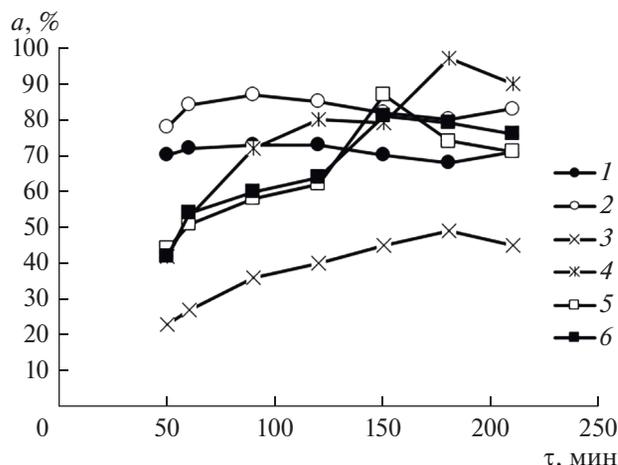


Рис. 4. Зависимость степени адсорбции (*a*) серосодержащих соединений (*C_S* = 100 ppm) модифицированным силикагелем от продолжительности воздействия ультразвука (*τ*): 1 – H₂S, [Zn(Piv)₂]_n, 2 – RSH, [Zn(Piv)₂]_n, 3 – H₂S, [Co(Piv)₂]_n, 4 – RSH, [Co(Piv)₂]_n, 5 – H₂S, [Ni₉(OH)₆(Piv)₁₂(HPiv)₄]_n, 6 – RSH, [Ni₉(OH)₆(Piv)₁₂(HPiv)₄]_n.

пользовали силикагель марки Alfa Aesar с удельной поверхностью 480–540 м²/г, суммарным объемом пор 0.75 см³/г и средним диаметром пор 6 нм.

С целью повышения эффективности насыщения силикагеля солями металлов при модификации использовали энергосберегающий процесс – воздействие ультразвука. Результаты исследования зависимости адсорбционной способности модифицированных силикагелей от времени ультразвукового воздействия представлены на рис. 4.

Максимальная степень адсорбции, как следует из рис. 4, достигается при времени ультразвукового воздействия 90, 150, 180 мин для пивалатов Zn, Co, Ni соответственно.

Данные по концентрации ионов металлов в твердой фазе силикагеля, определенные методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии, представлены в табл. 3.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, подтверждает эффективность применения ультразвукового воздействия на степень закрепления пивалатов металлов в твердой фазе носителя.

Значение величины степени адсорбции в зависимости от времени ультразвукового воздействия и природы модификатора согласуются с данными по степени удерживания ионов металлов на носителе.

Влияние природы комплексов переходных металлов на эффективность адсорбции серосодержащих соединений из модельных смесей на модифицированном силикагеле исследована в ходе трехступенчатой адсорбции (табл. 4).

Из данных табл. 4 следует высокая эффективность по отношению к 2-пропантиолу пивалата цинка, в то время как для сероводорода макси-

Таблица 3. Концентрация ионов Zn, Co, Ni в твердой фазе модифицированного силикагеля

τ, мин	<i>m_{Me}</i> , мг/дм ³		
	[Zn(Piv) ₂] _n	[Co(Piv) ₂] _n	[Ni ₉ (OH) ₆ (Piv) ₁₂ (HPiv) ₄] _n
50	50.42	33.22	51.58
60	56.98	41.94	58.29
90	68.73	56.88	64.71
120	67.14	63.23	66.25
150	64.77	70.37	70.31
180	63.26	76.61	67.68
210	65.51	71.19	67.02

Таблица 4. Результаты трехступенчатой адсорбции сероводорода и 2-пропантиола ($C_S = 100$ ppm)

Модификатор	a, %	
	H ₂ S	RSH
[Zn(Piv) ₂] _n	78	94
[Co(Piv) ₂] _n	78	91
[Ni ₉ (OH) ₆ (Piv) ₁₂ (HPiv) ₄] _n	82	92

Таблица 5. Результаты многоступенчатой адсорбции сернистых компонентов модельной смеси, имитирующей бензиновую фракцию, и бензиновой фракции н. к. 60°C

Модификатор	a, %	
	Модельная смесь	Бензиновой фракции н.к. 60°C
[Zn(Piv) ₂] _n	90	96
[Co(Piv) ₂] _n	94	95
[Ni ₉ (OH) ₆ (Piv) ₁₂ (HPiv) ₄] _n	93	90

мальная степень очистки зафиксирована при использовании пивалата никеля.

Адсорбционные характеристики комплексов были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота, при этом получены следующие значения удельной поверхности исследуемых образцов: 500, 640 и 680 м²/г для силикагелей, модифицированных пивалатами цинка(II), кобальта(II), никеля(II) соответственно. Данные по степени адсорбции 2-пропантиола и сероводорода демонстрируют слабую зависимость степени адсорбции от удельной поверхности носителя.

В табл. 5 приведены результаты адсорбции серосодержащих соединений из аналога бензиновой и реальной фракции на модифицированном полимерными пивалатами металлов силикагеле.

Высокая адсорбционная способность характерна для всех трех карбоксилатных комплексов (табл. 5), что, в свою очередь, согласуется с результатами произведенных квантово-химических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали эффективность использования доступных пивалатов цинка, кобальта и никеля в качестве модификаторов поверхности силикагеля процесса адсорбционной сероочистки углеводородного топлива. В случае всех трех рассматриваемых пивалатов переходных металлов продемонстрирована достаточно высокая степень адсорбции для модель-

ной смеси (90–94%) и для реальной бензиновой фракции (90–96%). Пивалаты Zn, Co, Ni эффективны для удаления как сероводорода, так и алкантиолов.

На основании кластерного подхода при квантово-химических расчетах и проведенных экспериментов разработаны теоретические основы адсорбции карбоксилатов переходных металлов на поверхности силикагеля. Дана энергетическая оценка возможных путей превращений сероводорода и алкантиолов при взаимодействии с пивалатами Zn, Co, Ni.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24001).

Синтез, рентгеноструктурный и элементный анализ, а также ИК-спектроскопия соединений выполнены Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>C</i>	массовая концентрация, ppm
<i>S</i>	удельная площадь поверхности, м ² /г
<i>V</i>	объем пор, см ³
<i>a</i>	степень адсорбции, %
<i>d</i>	размер пор, нм
<i>m</i>	массовая концентрация, мг/дм ³
<i>τ</i>	время, мин

ИНДЕКСЫ

<i>Me</i>	ионы металлов
<i>s</i>	сера

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaf Z.N., Altarawneh M., Miran H.A., Jiang Z.T., Dlugogorski B.Z. Hydrodesulfurization of thiophene over γ -Mo₂N catalyst // Mol. Catal. 2018. V. 459. P. 21.
2. Krolkowski M., Lipinska A. Separation of thiophene, or benzothiophene from model fuel using glycols. Liquid–liquid phase equilibria and oxidative desulfurization study // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 482. P. 11.
3. Solov'ev V.O., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. On the influence of additives of polymer, sodium nitrate, and 1-methyl-2-pyrrolidone on the extraction of thiophene in an n – hexan–water system // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. T. 54. № 5. P. 894–899.
4. Crandall B.S., Zhang J., Stavila V., Allendorf M.D., Li Z. Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels with Microporous and Mesoporous Materials: Metal Organic Frameworks, Zeolites and Mesoporous Silicas // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 42. P. 19322.

5. *Habeeb O.A., Kanthasamy R., Ali G.A.M., Sethupathi S., Yunus R.B.M.* Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: a review // *Rev. Chem. Eng.* 2017. V. 34. № 6. P. 837.
6. *Shah M.S., Tsapatsis M., Siepmann J.I.* Hydrogen Sulfide Capture: From Absorption in Polar Liquids to Oxide, Zeolite, and Metal – Organic Framework Adsorbents and Membranes. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 14. P. 9755.
7. *Ling K., Gangoli V.S., Barron A.R.* Synergic Adsorption of H₂S Using High Surface Area Iron Oxide–Carbon Composites at Room Temperature // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. № 8. P. 7509.
8. *Liu Q., Ke M., Liu F., Yu P., Hu H., Li C.* High-performance removal of methyl mercaptan by nitrogen-rich coconut shell activated carbon // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 22892.
9. *Khabazipour M., Anbia M.* Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Porous Materials: A Review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 49. P. 22133.
10. *Yang J.H.* Hydrogen sulfide removal technology: A focused review on adsorption and catalytic oxidation // *Korean J. Chem. Eng.* 2021. V. 38. P. 674.
11. *Guo Y.H., Pan G.X., Xu M.H., Wu T., Wang Y.Y.* Synthesis and Adsorption Desulfurization Performance of Modified Mesoporous Silica Materials M-MCM-41 (M = Fe, Co, Zn) // *Clays Clay Miner.* 2019. V. 67. P. 325.
12. *Mansouri A., Khodadadi A. A., Mortazavi Y.* Ultra-deep adsorptive desulfurization of a model diesel fuel on regenerable Ni–Cu/γ-Al₂O₃ at low temperatures in absence of hydrogen // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 271. P. 120.
13. *Kramer J.F., O'Brien F., Strba S.F.* A New High Performance Quaternary Phosphonium Biocide for Microbiological Control in Oilfield Water Systems. NACE – International Corrosion Conference Series. 2008.
14. *Vlasaty V., Cao D.Q.* Biocidal compositions and methods. Pat. WO 2008/019320. 2006.
15. *Murray D.T.* A New Quat Demonstrates High Biocidal Efficacy with Low Foam. NACE – International Corrosion Conference Series. 1997.
16. *Gannon J.E., Thornburgh S.* The control of biofouling in aqueous systems by non-polymeric quaternary ammonium polyhalides. Pat. WO/1988/002351.1988.
17. *Otter G.P., Breen S.G., Woodward G., Talbot R.E., Padda R.S., Davis K.P., D'Arbelloff-Wilson S., Jones C.R.* Phosphorus compounds. Pat. WO 2003/021031. 2002.
18. *Kelland M.A.* Production Chemicals for the Oil and Gas Industry (1st ed.). CRC Press. 2009.
19. *Ramachandran S., Lehrer S.E., Jovancicevic V.* Metal carboxylate salts as H₂S scavengers in mixed production or dry gas or wet gas systems. Patent US 20140305845. 2016.
20. *Минкин А.М.* Квантово-химическое моделирование адсорбции атомов молибдена на поверхности оксида кремния // *Вестник технологического университета.* 2019. Т. 22. № 12. С. 74.
21. *Gueddida S., Lebègue S., Badawi M.* Interaction between transition metals (Co, Ni, and Cu) systems and amorphous silica surfaces: a DFT investigation // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 533. № 15. P. 147422.
22. *Deraet X., Turek J., Alonso M., Tielens F., Cottenier S., Ayers P.W., Weckhuysen B.M., De Proft F.* Reactivity of Single Transition Metal Atoms on a Hydroxylated Amorphous Silica Surface: A Periodic Conceptual DFT Investigation // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 19. P. 6050.
23. *Самойлов Н.А.* Математическое моделирование и оптимизация процесса гидроочистки дизельного топлива // *Теорет. основы хим. технологии.* 2021. Т. 55. № 1. С. 99.
24. *Берберова Н.Т., Охлобыстин А.О., Стороженко В.Н., Олейникова К.В., Камышиникова А.С., Еременко И.Л., Зорина-Тихонова Е.Н.* Способ получения адсорбента для удаления низших сернистых соединений из жидкого углеводородного сырья. Пат. 2738720 РФ. 2020.
25. *Fomina I.G., Chernyshev V.V., Velikodnyi Y.A., Bykov M.A., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Zavorotnyi Yu.S., Dobrokhotova Zh.V., Eremenko I.L.* Synthesis, structure, and thermal behavior of polymeric zinc(II) pivalate // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. P. 427.
26. *Fomina I.G., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova Z.V., Proshenkina O.Y., Kiskin M.A., Velikodnyi Y.A., Ikorskii V.N., Novotortsev V.M.; Eremenko I.L.* High-spin carboxylate polymers [M(OOCCMe₃)₂]_n of group VIII 3d metals // *Russ. Chem. Bull.* 2006. V. 55. P. 1909.
27. *Eremenko I.L., Golubnichaya M.A., Nefedov S.E., Sidorov A.A., Golovanova I.F., Burkov V.I., Ellert O.G., Novotortsev V.M., Eremenko L.T., Sousa A., Bermejo M.R.* Synthesis, structures, and magnetic properties of binuclear carboxylate complexes with Ni II and Ni III atoms // *Russ. Chem. Bull.* 1998. V. 47. № 4. P. 704.
28. ГОСТ Р 51947-2002. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – Введ. с 2003-07-01. – Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2006. 13 с.
29. *Берберова Н.Т., Белинский Б.И., Тараканов Г.В., Шинкарь Е.В., Маняшин А.О., Гуренко Е.Е.* Способ количественного определения меркаптанов в неводных средах. Пат. 2207559 РФ. 2003.

УДК 574.6.663.1

УСТОЙЧИВОСТЬ НЕСТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Ю. Л. Гордеева^{a, b, *}, Л. В. Равичев^a, Е. Л. Гордеева^a

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

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

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

Поступила в редакцию 25.06.2021 г.

После доработки 27.06.2021 г.

Принята к публикации 29.06.2021 г.

Приведены оценки устойчивости стационарных состояний процесса микробиологического синтеза на основе использования математических моделей кинетики, базирующихся на неструктурированном подходе. Объект исследования – непрерывный биотехнологический процесс, в котором помимо биомассы получается целевой продукт. Оценка устойчивости выполнена с использованием матрицы Гурвица. В процессе используется компонент, образующий дополнительное количество основного субстрата. Приведены пять этапов решения задачи: описание математической модели, учитывающей биологические и технологические ограничения; определение стационарных состояний, для которых необходимо оценить условия устойчивости и расчет показателей процесса для принятых стационарных состояний; формирование системы уравнений первого приближения (система линейных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами) и оценка коэффициентов, отвечающих принятым стационарным состояниям; формирование матрицы Гурвица и вычисление ее элементов; расчет показателей необходимого и достаточного условия устойчивости на основании матрицы Гурвица. Приведены три варианта вычисления элементов матрицы Гурвица: получение характеристического уравнения по системе четырех дифференциальных уравнений первого приближения. Определены расчетные соотношения для коэффициентов матрицы и вычислены коэффициенты в результате решения уравнения по системе первого приближения с введением собственных чисел. Проведена оценка устойчивости трех стационарных состояний для величины протока $D = 0.1, 0.2$ и 0.3 ч^{-1} .

Ключевые слова: молочная кислота, оценка устойчивости, матрица Гурвица

DOI: 10.31857/S0040357122010079

ВВЕДЕНИЕ

Молочная кислота $\text{CH}_3\text{C(=O)ONCOOH}$ является продуктом ферментативного метаболизма, генерируемая определенными микроорганизмами. Молочная кислота может существовать в виде двух оптических изомеров, отличающихся пространственным расположением водородных атомов и спиртовых гидроксильных групп: $D(-)$ молочная кислота не усваивается организмом; $L(+)$ молочная кислота полностью усваивается организмом [1, 2]. Настоящий анализ относится к $L(+)$ молочной кислоте, получаемой непрерывной ферментацией.

Молочная кислота рассматривается как наиболее полезный продукт для пищевой, косметической, фармацевтической, текстильной и химической промышленности. Значение молочной

кислоты выросло в связи с возможностью ее использования как мономера для получения биоразлагаемых полимеров.

В работе [1] приведен достаточно подробный анализ проблемы получения молочной кислоты, в том числе с учетом pH среды, температуры и др. Наиболее важным является представление перечня штаммов микроорганизмов, продуцирующих молочную кислоту с указанием видов субстратов, используемых соответствующими штаммами (всего 61 штамм). Здесь же представлен перечень способов ферментации, которые использовались в ряде публикаций. Число способов содержит около 50 позиций, некоторые из которых повторяются для различных видов штаммов. Основной вывод здесь заключается в том, что наиболее часто в технологии используются процессы периодической и непрерывной ферментации, реже с рециркуляцией кле-

ток. Таким образом, в виде технологических аппаратов чаще всего применяются реакторы с перемешиванием, реже аппараты со стационарным слоем, с псевдооживленным слоем, с волокнистой насадкой и др.

В обзоре [2] показано, что исследования по математическому моделированию биотехнологических процессов ориентировано на периодическую ферментацию в аппаратах с перемешиванием.

Основополагающим при моделировании процесса синтеза молочной кислоты является кинетика ее образования. Разнообразие штаммов, производящих молочную кислоту, формирует собственную кинетику. Приемлемые кинетические соотношения (естественно, разные) приведены в обзорной публикации [3]. В большинстве исследований кинетика учитывает эффекты ингибирования биомассой, продуктом, субстратом и т.п.

Процесс непрерывного микробиологического синтеза технологически реализуется в стационарных условиях, т.е. показатели процесса не изменяются во времени (концентрация биомассы, субстрата, продукта и т.п.).

При реализации синтеза в процессе всегда имеют место возмущения (отклонения показателей процесса от стационарного значения). Если эти отклонения не приводят к нарушению технологического процесса и с течением времени значения показателей возвращаются к первоначальным, стационарное состояние полагается устойчивым. В противном случае для реализации процесса требуется внешнее управление.

Так как малых возмущений практически избежать не удастся, то, если при малых возмущениях наблюдается нарушение технологического процесса, приводящее к невозможности обеспечения его функционального назначения, процесс считается неустойчивым в малом.

Математический анализ такого рода устойчивости или неустойчивости в малом получил название “устойчивость первого приближения”, оценка которой возможна по условиям Гурвица. Подробный математический анализ в доступной форме приведен в работах [4, 5].

Анализ устойчивости стационарных состояний технологического процесса возможен с использованием математической модели, воспроизводящей с достаточной точностью поведение показателей процесса.

Процессы микробиологического синтеза достаточно широко распространены. Однако здесь речь идет о промышленно значимых процессах получения целевых продуктов [6], в частности, получения пищевых кислот [7].

Рассматриваемые процессы отвечают следующим условиям: в процессе синтеза производится

биомасса X , получается целевой продукт P , расходуется основной субстрат S .

Сущность процесса определяется кинетикой роста биомассы, основным показателем которой является удельная скорость роста μ , т. к. биомасса является продуцентом образования продукта. Соотношения для удельной скорости роста сформированы на основе неструктурированного подхода.

Математически удельная скорость роста для рассматриваемого объекта является в общем случае нелинейной функцией X , S , P . Кроме того, в процессе ферментации удельная скорость роста в той или иной степени может быть ингибирована каждым из показателей X , S , P . В этом случае возможность ингибирования включается в математическое соотношение для μ .

Обращаясь к обзорам [2, 3], отметим, что для отдельных штаммов микроорганизмов при ферментации образуются кроме целевого продукта побочные, иногда представляющие практическую ценность. При этом таких продуктов образуется, как правило, незначительное количество [8].

С другой стороны, т. к. сырье является наиболее расходной статьёй процесса, имеется тенденция [2, 3] использовать воспроизводимое сырье. Это отмечено в работах [8–10].

Особенность использования воспроизводимого сырья проявляется в том, что в этом сырье могут быть компоненты, которые в процессе организации технологии дают дополнительное количество основного субстрата S . Так в работе [11] пшеничная мука (whole-wheat flour, wheat flour) в качестве сырья для ферментации содержит мальтозу, которая в процессе генерирует дополнительно основной субстрат – глюкозу. Понятно, что это повышает уровень эффективности использования сырьевых ресурсов.

Математическая модель для стационарных условий объекта исследования имеет вид:

$$F_1 = \mu X - DX = 0; \quad (1)$$

$$F_2 = -\frac{1}{Y_{X/S}}\mu X + D(S_0 - S) + k_M M = 0; \quad (2)$$

$$F_3 = (\alpha\mu + \beta)X - DP = 0; \quad (3)$$

$$F_4 = D(M_0 - M) - k_M M = 0, \quad (4)$$

где

$$\mu = \mu_{\max} \left(1 - \frac{X}{X_{\max}}\right)^{n_1} \left(1 - \frac{P}{P_{\max}}\right)^{n_2} \times \frac{K_i S}{K_m K_i + K_i S + S^2}. \quad (5)$$

Особенность объекта заключается в том, что в потоке, поступающем в ферментер, кроме основного субстрата (например, глюкозы) S_0 , г/л, содержится компонент, воспроизводящий основ-

ной субстрат в процессе синтезе (например, мальтозу) – M_0 , г/л.

Решение уравнений математической модели приведено ниже. В решении использовано понятие продуктивности по молочной кислоте $Q_P = DP$.

$$\frac{D}{\mu_{\max}} = A(D) \frac{K_i S}{K_m K_i + K_i S + S^2}; \quad (6)$$

$$A(D) = \left(1 - \frac{Q_P}{X_{\max}(\alpha D + \beta)}\right)^{n_1} \times \left(1 - \frac{Q_P}{P_{\max}(\alpha D + \beta)}\right)^{n_2}; \quad (7)$$

$$S' = S_0 + \frac{k_M M_0}{D + k_M}; \quad (8)$$

$$S'_{1,2} = \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{Q_P}{(\alpha D + \beta)} + \frac{K_i}{2} \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right] \pm \sqrt{\left(\frac{K_i}{2}\right)^2 \left[A(D) \frac{\mu_{\max}}{D} - 1 \right]^2 - K_m K_i}; \quad (9)$$

$$\begin{cases} P = \frac{Q_P}{D}; X = \frac{P}{\alpha + \beta/D} \\ S = S_0 + \frac{k_M M_0}{D + k_M} - \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{P}{\alpha + \beta/D}; M = \frac{DM_0}{D + k_M} \end{cases}. \quad (10)$$

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ УСЛОВИЯ. УСТОЙЧИВОСТЬ

Математическая модель для нестационарных условий

$$\frac{dX}{dt} = F_1 = \mu X - DX, \quad (11)$$

$$\frac{dS}{dt} = F_2 = -\frac{1}{Y_{X/S}} \mu X + D(S_0 - S) + k_M M, \quad (12)$$

$$\frac{dP}{dt} = F_3 = (\alpha \mu + \beta) X - DP, \quad (13)$$

$$\frac{dM}{dt} = F_4 = D(M_0 - M) - k_M M, \quad (14)$$

где

$$\mu = \mu_{\max} \left(1 - X/X_{\max}\right)^{0.5} \times \left(1 - P/P_{\max}\right)^{0.5} \frac{K_i S}{K_m K_i + K_i S + S^2}. \quad (15)$$

Значения нестационарных переменных запишем в виде суммы стационарного значения и малого приращения, т.е.

$$\begin{aligned} X &= X_{\text{ст}} + d_1; S = S_{\text{ст}} + d_2; \\ P &= P_{\text{ст}} + d_3; M = M_{\text{ст}} + d_4. \end{aligned} \quad (16)$$

Используя разложение функций F_1, F_2, F_3 и F_4 в ряд Тейлора для нестационарных условий, получим:

$$\begin{aligned} F_1 &= F_{1\text{ст}} + \left(\frac{\partial F_1}{\partial X}\right)_{\text{ст}} \delta_1 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial S}\right)_{\text{ст}} \delta_2 + \\ &+ \left(\frac{\partial F_1}{\partial P}\right)_{\text{ст}} \delta_3 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial M}\right)_{\text{ст}} \delta_4. \end{aligned} \quad (17)$$

Аналогично (17) записываются значения функций F_2, F_3 и F_4 .

В разложении функций F_1, F_2, F_3 и F_4 в ряд Тейлора стационарные значения $F_{1\text{ст}}, F_{2\text{ст}}, F_{3\text{ст}}, F_{4\text{ст}}$ равны нулю и в результате получаем систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\delta_1}{dt} = a_1 \delta_1 + b_1 \delta_2 + c_1 \delta_3 + d_1 \delta_4; \quad (18)$$

$$\frac{d\delta_2}{dt} = a_2 \delta_1 + b_2 \delta_2 + c_2 \delta_3 + d_2 \delta_4; \quad (19)$$

$$\frac{d\delta_3}{dt} = a_3 \delta_1 + b_3 \delta_2 + c_3 \delta_3 + d_3 \delta_4; \quad (20)$$

$$\frac{d\delta_4}{dt} = a_4 \delta_1 + b_4 \delta_2 + c_4 \delta_3 + d_4 \delta_4. \quad (21)$$

Используя (17) и систему уравнений (11)–(15) получены расчетные соотношения для a_i, b_i, c_i, d_i , представленные в табл. 1.

Обратим внимание, в табл. 1 константы d_1, d_3, a_4, b_4, c_4 равны нулю. Учет этих условий упрощает систему (18)–(21).

Вывод дальнейших соотношений базируется на упрощенной системе (18)–(21).

Для оценки устойчивости стационарных состояний используются неравенства, полученные Гурвицем [1, 2], применение которых требует формирования характеристического уравнения по системе (18)–(21).

Два варианта используются для получения характеристического уравнения.

Для обоих вариантов возможность положительного решения об устойчивости стационарного состояния определяет выполнение условия положительности коэффициентов характеристического уравнения, т.е. все $P_i > 0$, где $i = 0, 1, 2, 3, 4$.

В данной публикации используется второй вариант, по которому формируется определитель, включающий собственные числа λ :

Таблица 1. Расчетные соотношения для вычисления коэффициентов уравнений (18)–(21)

Обозначение коэффициента	Расчетная формула
a_1	$-D \frac{n_1 X_{ст}}{X_{max} - X_{ст}}$
b_1	$\frac{D^2 X_{ст} (K_m K_i - S_{ст}^2)}{\mu_{max} K_i S_{ст}^2 (1 - X_{ст}/X_{max})^{n_1} (1 - P_{ст}/P_{max})^{n_2}}$
c_1	$-D \frac{n_2 X_{ст}}{P_{max} - P_{ст}}$
d_1	0.0
a_2	$-\frac{D}{Y_{X/S}} \frac{X_{ст} - X_{max} - n_1 X_{ст}}{X_{max} - X_{ст}}$
b_2	$-D^2 \frac{X_{ст} (K_m K_i - S_{ст}^2)}{\mu_{max} K_i S_{ст}^2 (1 - X_{ст}/X_{max})^{n_1} (1 - P_{ст}/P_{max})^{n_2}} - D$
c_2	$\frac{D}{Y_{X/S}} \frac{n_2 X_{ст}}{P_{max} - P_{ст}}$
d_2	k_M
a_3	$\alpha D \frac{X_{max} - X_{ст} - n_1 X_{ст}}{X_{max} - X_{ст}} + \beta$
b_3	$\alpha D^2 \frac{X_{ст} (K_m K_i - S_{ст}^2)}{\mu_{max} K_i S_{ст}^2 (1 - X_{ст}/X_{max})^{n_1} (1 - P_{ст}/P_{max})^{n_2}}$
c_3	$-D \frac{P_{max} + \alpha n_2 X_{ст} - P_{ст}}{P_{max} - P_{ст}}$
d_3	0.0
a_4	0.0
b_4	0.0
c_4	0.0
d_4	$-(D + k_M)$

$$\begin{vmatrix} a_1 - \lambda & b_1 & c_1 & 0 \\ a_2 & b_2 - \lambda & c_2 & d_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_4 - \lambda \end{vmatrix} =$$

$$= (a_1 - \lambda) \begin{vmatrix} b_2 - \lambda & c_2 & d_2 \\ b_3 & c_3 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & d_4 - \lambda \end{vmatrix} - \quad (22)$$

$$- b_1 \begin{vmatrix} a_2 & c_2 & d_2 \\ a_3 & c_3 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & d_4 - \lambda \end{vmatrix} + c_1 \begin{vmatrix} a_2 & b_2 - \lambda & d_2 \\ a_3 & b_3 & 0 \\ 0 & 0 & d_4 - \lambda \end{vmatrix}.$$

I. Первый определитель $\times (a_1 - \lambda)$:

$$(a_1 b_2 c_3 d_4 - a_1 c_2 b_3 d_4) - (a_1 b_2 c_3 + a_1 b_2 d_4 + a_1 c_3 d_4 - a_1 c_2 b_3 + b_2 c_3 d_4 - c_2 b_3 d_4) \lambda + (a_1 c_3 + a_1 d_4 + a_1 b_2 + b_2 c_3 + b_2 d_4 + c_3 d_4 - c_2 b_3) \lambda^2 - (c_3 + d_4 + b_2 + a_1) \lambda^3 + \lambda^4. \quad (23)$$

II. Второй определитель $\times (-b_1)$:

$$(b_1 c_2 a_3 d_4 - b_1 a_2 c_3 d_4) + (b_1 a_2 c_3 + b_1 a_2 d_4 - b_1 c_2 a_3) \lambda - b_1 a_2 \lambda^2. \quad (24)$$

III. Третий определитель $\times (-c_1)$:

Последовательно раскрываем определители.

Таблица 2. Численные значения констант для базового варианта

K_m , г/л	K_i , г/л	μ_{\max} , ч ⁻¹	X_{\max} , г/л	P_{\max} , г/л	n_1	n_2	$Y_{X/S}$, г/г	k_M , ч ⁻¹	α , г/г	β , ч ⁻¹
1.2	164	0.48	30	98.0	0.5	0.5	0.4	0.035	2.2	0.02

$$(c_1 a_2 b_3 d_4 - c_1 a_3 b_2 d_4) + (c_1 b_2 a_3 + c_1 d_4 a_3 - c_1 a_2 b_3) \lambda - c_1 a_3 \lambda^2. \quad (25)$$

Характеристическое уравнение:

$$P_0 \lambda^4 + P_1 \lambda^3 + P_2 \lambda^2 + P_3 \lambda + P_4 = 0, \quad (26)$$

где

$$\left. \begin{aligned} P_0 &= 1.0 \\ P_1 &= -(c_3 + d_4 + b_2 + a_1) \\ P_2 &= (a_1 c_3 + a_1 d_4 + a_1 b_2 + b_2 c_3 + b_2 d_4 + c_3 d_4 - c_2 b_3 - b_1 a_2 - c_1 a_3) \\ P_3 &= (b_1 a_2 c_3 + b_1 a_2 d_4 - b_1 c_2 a_3 + c_1 b_2 a_3 + c_1 a_3 d_4 - c_1 a_2 b_3 - a_1 b_2 c_3 - \\ &\quad - a_1 b_2 d_4 - a_1 c_3 d_4 + a_1 c_2 b_3 - b_2 c_3 d_4 + c_2 b_3 d_4) \\ P_4 &= (a_1 b_2 c_3 d_4 - a_1 c_2 b_3 d_4) + (b_1 c_2 a_3 d_4 - b_1 a_2 c_3 d_4) + (c_1 a_2 b_3 d_4 - c_1 b_2 a_3 d_4) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Формируется определитель по матрице Гурвица [1, 2]:

$$\begin{vmatrix} P_1 & P_0 & 0 & 0 \\ P_3 & P_2 & P_1 & P_0 \\ 0 & P_4 & P_3 & P_2 \\ 0 & 0 & 0 & P_4 \end{vmatrix}. \quad (28)$$

Для дальнейшего анализа устойчивости требуется выполнение неравенств:

$$P_1 > 0; P_2 > 0; P_3 > 0; P_4 > 0. \quad (29)$$

Необходимые и достаточные условия устойчивости:

$$\Delta_1 = P_1 > 0; \Delta_2 = \begin{vmatrix} P_1 & P_0 \\ P_3 & P_2 \end{vmatrix} > 0; \Delta_3 = \begin{vmatrix} P_1 & P_0 & 0 \\ P_3 & P_2 & P_1 \\ 0 & P_4 & P_3 \end{vmatrix} > 0; \Delta_4 = P_4 \cdot \Delta_3 > 0. \quad (30)$$

Числовой расчет оценки устойчивости

Числовой расчет выполнен для трех стационарных состояний, которые определяются значе-

Таблица 3. Результаты моделирования процесса для трех показателей D

Показатели процесса	X , г/л	P , г/л	S , г/л	M , г/л	Q_P , г/(л ч)
$D_1 = 0.1$ ч ⁻¹	24.41	58.58	4.16	14.81	5.86
$D_2 = 0.2$ ч ⁻¹	17.67	40.64	18.8	17.02	8.13
$D_3 = 0.3$ ч ⁻¹	6.48	14.69	45.89	17.91	4.40

нием величины протока, т.е. для $D = 0.1$ ч⁻¹; $D = 0.2$ ч⁻¹; $D = 0.3$ ч⁻¹.

Исходными данными являются уравнения математической модели для стационарного состояния

Таблица 4. Значения констант для трех стационарных состояний по $D_1 = 0.1$ ч⁻¹; $D_2 = 0.2$ ч⁻¹; $D_3 = 0.3$ ч⁻¹ для системы (18)–(21)

	$D_1 = 0.2$ ч ⁻¹	$D_2 = 0.3$ ч ⁻¹	$D_3 = 0.1$ ч ⁻¹
a_1	-0.1433	-0.04132	-0.21833
b_1	-0.00697	-0.008226	0.11747
c_1	-0.0308	-0.01166	-0.03096
d_1	0	0	0
a_2	0.8582	0.8533	0.7958
b_2	0.02028	0.02056	-0.39369
c_2	0.07701	0.02916	0.0774
d_2	0.035	0.035	0.035
a_3	0.14472	0.5891	-0.26033
b_3	-0.017848	-0.0181	0.25845
c_3	-0.2678	-0.3256	-0.1681
d_3	0	0	0
a_4	0	0	0
b_4	0	0	0
c_4	0	0	0
d_4	-0.235	-0.335	-0.135

Таблица 5. Значения P_0, P_1, P_2, P_3, P_4 для трех значений D

D	P_0	P_1	P_2	P_3	P_4
0.1	1.0	1.277×10^{-1}	1.726×10^{-1}	9.03×10^{-3}	-9.74×10^{-6}
0.2	1.0	5.258×10^{-1}	9.456×10^{-2}	1.172×10^{-2}	3.19×10^{-4}
0.3	1.0	4.8136×10^{-1}	6.83×10^{-2}	8.55×10^{-3}	7.0×10^{-4}

Таблица 6. Показатели для оценки условий устойчивости

D	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
0.1	1.277×10^{-1}	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-4}	-1.266×10^{-9}
0.2	5.258×10^{-1}	3.8×10^{-2}	3.57×10^{-4}	3.74×10^{-6}
0.3	4.8×10^{-1}	2.436×10^{-2}	4.58×10^{-5}	3.2×10^{-8}

(1)–(5), концентрация компонентов в поступающем потоке: $S_0 = 60$ г/л; $M_0 = 20$ г/л по работе [12].

Численные значения констант для уравнений (1)–(5) приведены в табл. 2 на основе публикаций [13].

Показатели для трех стационарных состояний приведены в табл. 3. В этой же таблице дана оценка величины продуктивности для каждого стационарного состояния

Численные значения коэффициентов уравнения (18)–(21) приведены в табл. 4.

Значения констант a_i, b_i, c_i, d_i для трех стационарных состояний вычислены по табл. 1 для показателей в поступающем потоке: $S_0 = 60$ г/л; $M_0 = 20$ г/л.

Для вычисления значений a_i, b_i, c_i, d_i использованы также данные табл. 3.

Далее вычисляются значения P_0, P_1, P_2, P_3, P_4 по формулам (29), полученным по второму варианту. Значения приведены в табл. 5.

Для оценки устойчивости приведем данные, полученные по (30). Данные в табл. 6.

Результаты расчетов показали следующее. Поскольку для первого стационарного состояния при $D = 0.1$ ч⁻¹ один из коэффициентов характеристического уравнения меньше нуля ($P_4 < 0$, табл. 5), стационарное состояние определяется как неустойчивое. Аналогично показал и расчет величины $\Delta_4 < 0$ (табл. 6).

Оба следующих стационарных состояния при $D = 0.2$ ч⁻¹ и $D = 0.3$ ч⁻¹ устойчивы по всем показателям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что описанная методология является достаточно общей и может быть использована и для других видов кинетических

соотношений, в том числе и для процесса, в котором не используется компонент, воспроизводящий основной субстрат в процессе синтеза. Единственным ограничением является то, что анализ базируется на условиях первого приближения, т.е. при малых возмущающих воздействиях. Судить об устойчивости при больших возмущающих воздействиях этот анализ возможности не дает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	величина протока, ч ⁻¹
K_i	константа ингибирования, г/л
K_m	константа насыщения субстрата, г/л
k_M	константа, определяющая количество воспроизведенного субстрата, ч ⁻¹
M	концентрация сырья, дополнительно воспроизводящего субстрат, г/л
X	концентрация биомассы, г/л
P	концентрация продукта, г/л
Q_P	продуктивность, г/(л ч)
S	концентрация субстрата, г/л
$Y_{X/S}$	стехиометрический коэффициент, г/г
μ	удельная скорость роста микроорганизмов, ч ⁻¹
α, β	константы

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
max	максимальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hofvendahl K., Bärbel Hahn-Hägerdel.* Review. Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources // *Enzyme and microbial Technol.* 2000. V. 26. P. 87.
2. *Gordeeva Yu.L., Rudakovskaya E.G., Gordeeva E.L., Borodkin A.G.* Mathematical modeling of biotechnological process of lactic acid production by batch fermentation: A review // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 3. P. 282. [Гордеева Ю.Л., Рудаковская Е.Г., Гордеева Е.Л., Бородкин А.Г. Математическое моделирование биотехнологического процесса периодической ферментации получения молочной кислоты. Обзор // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 3. С. 270.]
3. *Gordeev L.S., Koznov A.V., Skichko A.S., Gordeeva Yu.L.* Unstructured mathematical models of lactic acid biosynthesis kinetics: A review // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 2. P. 175. [Гордеев Л.С., Кознов А.В., Скичко А.С., Гордеева Ю.Л. Неструктурированные математические модели кинетики биосинтеза молочной кислоты. Обзор // *Теорет. основы хим. технологии.* 2017. Т. 51. № 2. С. 8.]
4. *Демидович Б.П.* Лекции по математической теории устойчивости. Изд-во Московский университет, 1998. 480 с.
5. *Жукова Г.С., Митрохин С.И., Дарсалия В.Ш.* Дифференциальные уравнения. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. 366 с.
6. *Бирюков В.В.* Основы промышленной биотехнологии. М.: КолосС, Химия, 2004. 296 с.
7. *Смирнов В.А.* Пищевые кислоты. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 240 с.
8. *Vazquez J.A., Murado M.A.* Unstructured mathematical model for biomass, lactic and bacteriocin productions by lactic acid bacteria in batch fermentation // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2008. V. 83. P. 91–96
9. *Åkerberg C., Hofvendahl K., Zacchi G., Hahn-Hägerdal B.* Modelling the influence of pH, temperature, glucose and lactic acid concentrations on the kinetics of lactic acid production by *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* ATCC 19435 in whole-wheat flour // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1998. V. 49. № 6. P. 682–690.
10. *Hofvendahl K., Hahn-Hägerdal B.* L-lactic acid production from whole wheat flour hydrolysate using strains of *Lactobacilli* and *Lactococci* // *Enzyme Microb. Technol.* 1997. V. 20. № 4. P. 301.
11. *Gonzales K., Tebbano S., Lapes F., Thorigine A., Givry S., Dumar D., Pareau D.* Modeling the continuous lactic acid production process from wheat flour // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2016. V. 100. № 1. P. 147–159.
12. *Wee Y.J., Kim J.N., Ryu H.W.* Biotechnological production of lactic acid and its recent applications // *Food Technol. Biotechnol.* 2006. V. 44. № 2. P. 163.
13. *Gordeeva Yu.L., Borodkin A.G., Gordeev L.S.* Optimal process parameters of the synthesis of lactic acid by continuous fermentation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 3. P. 386. [Гордеева Ю.Л., Бородкин А.Г., Гордеев Л.С. Оптимальные технологические показатели процесса получения молочной кислоты непрерывной ферментацией // *Теорет. основы хим. технологии.* 2018. Т. 52. № 3. С. 334.]

УДК 532.529

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР ГАЗОЖИДКОСТНОГО ТЕЧЕНИЯ В КОЛЬЦЕВОМ КАНАЛЕ С ВНУТРЕННИМ ВРАЩАЮЩИМСЯ ЦИЛИНДРОМ

© 2022 г. И. В. Моренко*

Институт механики и машиностроения ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

**e-mail: morenko@imm.knc.ru*

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 26.06.2021 г.

Принята к публикации 03.07.2021 г.

Выполнено математическое моделирование структур газожидкостного течения в канале между соосными цилиндрами в случае, когда внутренний цилиндр вращается с постоянной скоростью вокруг своей оси, а внешний неподвижен. Математическая модель базируется на фундаментальных законах сохранения массы, количества движения. Для отслеживания подвижной границы раздела жидкость-газ используется метод объема жидкости. Показано существование двух различных структур течения: расслоенный режим течения и режим течения, при котором газовая фаза локализуется вдоль винтовой линии около поверхности внутреннего цилиндра. Приведены зависимости безразмерного крутящего момента от осевого и азимутального чисел Рейнольдса.

Ключевые слова: газожидкостное течение, кольцевой канал, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0040357122010092

ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных технологических процессов в химической и нефтехимической отраслях производства в той или иной степени связаны с использованием жидкостей и газов. При внедрении любого технологического процесса, важное значение приобретают вопросы, связанные с изучением закономерностей течения сред в рабочих полостях оборудования.

Один из примеров движения гетерогенной двухфазной системы под действием центробежной силы между соосными цилиндрами имеет место в устройствах экстракции с участием двух несмешивающихся жидкостей на этапе диспергирования в химической, фармацевтической, пищевой, нефтеперерабатывающей промышленности, а также в атомной энергетике. В процессе жидкостной экстракции целевой компонент из одной жидкости переводят в другую несмешивающуюся жидкость, содержащую экстрагент.

Способ разделения путем жидкостной экстракции экономически более выгоден по сравнению с ректификацией и выпариванием, обладает такими преимуществами, как низкая температура проведения процесса, возможность подбора высокоселективных экстрагентов с плотностью, отличающейся от плотности рафината и обеспечивающих глубокое извлечение целевого компонента.

Наложение осевого потока на азимутальное движение жидкости между двумя соосными цилиндрами, вызванное вращением поверхности

внутреннего цилиндра с постоянной скоростью вокруг своей оси обеспечивает развитую площадь контакта двух несмешивающихся жидкостей для обеспечения массопереноса с возможностью регулирования времени пребывания среды в рабочем пространстве за счет варьирования скоростей осевого потока и вращения ротора. Правильно подобранные режимы течения позволяют создать контролируемые условия в аппаратах непрерывного действия.

В последние годы растет интерес к изучению многофазных течений. Известно [1], что добавление газовой фазы или дисперсной примеси в поток жидкости сильно осложняет картину течения, приводит к возникновению особенностей, влияющих на режимы течения, гидродинамические характеристики установок, элементов технологического оборудования. Примерами могут служить изучение транспортирования твердых шарообразных частиц в движущейся дисперсионной среде [2], придонного слоя в топке с циркулирующим кипящим слоем [3], гидродинамики и теплообмена кругового цилиндра в ограниченном ламинарном потоке вязкой жидкости с частицами примеси [4], гидродинамики контактных массообменных ступеней при проведении процессов абсорбции, ректификации, аэрации [5].

Поскольку совокупность влияния разнообразных факторов на движение газожидкостных смесей затрудняет получение аналитических оценок, большинство исследований проводится в условиях натуральных и лабораторных экспериментов, которые

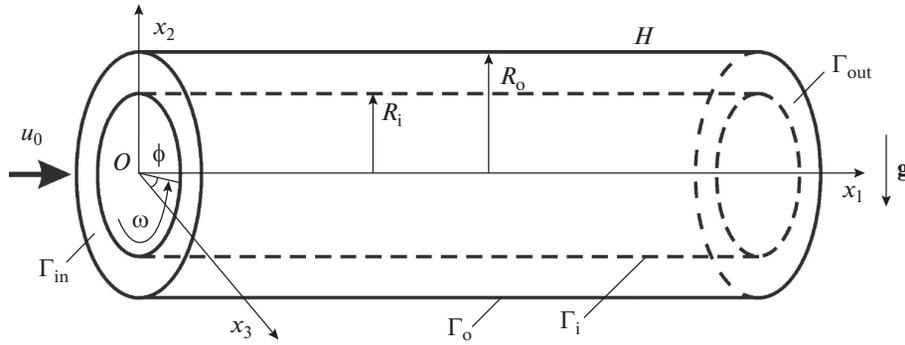


Рис. 1. Схема кольцевого канала.

позволяют поставить опыт с управляемыми условиями, изучить влияние одних характеристик при варьировании других. Однако исследование процессов с помощью методов математического моделирования имеет свои преимущества, которые заключаются в проведении многовариантных параметрических расчетах, обработке и анализе больших массивов результатов вычислительных экспериментов.

Целью данной работы является моделирование течения двухфазной среды в кольцевом канале, обусловленного перепадом давления и вращением внутреннего цилиндра, определение режимов течения, анализ влияния осевого и азимутального чисел Рейнольдса на безразмерный крутящий момент.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается ламинарное двухфазное течение в кольцевом канале, схема которого приведена на рис. 1. Начало прямоугольной декартовой системы координат $x_1x_2x_3$ помещается в торцевой плоскости области таким образом, чтобы ось Ox_1 совпадала с осью канала. Внутренний цилиндр с радиусом основания R_i вращается с постоянной угловой скоростью ω . Внешний цилиндр с радиусом R_o неподвижен. Соответственно, обозначим длину H , ширину канала $D = R_o - R_i$, отношение радиусов $\eta = R_i/R_o$.

Для моделирования газожидкостного течения в кольцевом канале используется подход, основанный на эйлеровом континуальном представлении. Для этого через γ обозначается объемная доля жидкой фазы. В каждой ячейке расчетной области параметр γ определяется следующим образом: $\gamma = 1$, если в ячейке находится жидкость; $\gamma = 0$, если в ней газ; в случае, когда через ячейку проходит граница раздела фаз $0 < \gamma < 1$. Плотность, коэффициент кинематической вязкости рассчитываются по соответствующим значениям параметров жидкости и газа [6]

$$\rho = \rho_l \gamma + \rho_g (1 - \gamma), \quad \nu = \nu_l \gamma + \nu_g (1 - \gamma).$$

При выводе дифференциальных уравнений предполагается, что фазовые переходы не происходят. Применяя метод объема жидкости (Volume of Fluid) [7], записывается система уравнений в векторном виде, состоящая из уравнения неразрывности, Навье–Стокса и уравнения для определения положения подвижной границы раздела жидкость–газ:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \mathbf{u} + \mathbf{g} + \frac{1}{\rho} \sigma \kappa \nabla \gamma, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma \mathbf{u}) + \nabla \cdot [(1 - \gamma) \gamma \mathbf{u}_r] = 0, \quad (3)$$

здесь \mathbf{u} – вектор скорости среды, t – время, p – давление, $\kappa = -\nabla \cdot \mathbf{n}$ – кривизна свободной поверхности, $\mathbf{n} = \nabla \gamma / |\nabla \gamma|$ – единичная нормаль к поверхности раздела фаз, σ – коэффициент поверхностного натяжения, $\mathbf{u}_r = \mathbf{u}_l - \mathbf{u}_g$ – искусственный член сжатия, \mathbf{g} – ускорение свободного падения. Слагаемое $\nabla \cdot [(1 - \gamma) \gamma \mathbf{u}_r]$ в уравнении (3) препятствует размытию границы раздела сред, связанной с численной диффузией, позволяет более точно воспроизводить положение межфазной границы [8], активно только в тех ячейках расчетной области, где выполняется неравенство $(1 - \gamma) \gamma > 0$.

В начальный момент времени $t = 0$ среда покоится $u_i = 0$, гидростатическое давление среды рассчитывается по формуле: $p = \rho g (R_o - x_2)$, $\gamma = 1$.

На входной границе Γ_{in} кольцевого канала задаются компоненты вектора скорости $u_1 = u_0$, $u_2 = u_3 = 0$, давление $p = p_0$. На участке границы Γ_{in} , где осуществляется подача газовой фазы, $\gamma = 0$, на остальной части $\gamma = 1$. На поверхности неподвижного внешнего цилиндра задано условие прилипания $u_i = 0$, $\frac{\partial p}{\partial n} = 0$, $\frac{\partial \gamma}{\partial n} = 0$. На поверхности вращающегося внутреннего цилиндра $u_1 = 0$, $u_2 = R_i \omega \cos(\phi)$, $u_3 = -R_i \omega \sin(\phi)$, $\frac{\partial p}{\partial n} = 0$, $\frac{\partial \gamma}{\partial n} = 0$.

Угол ϕ лежит в плоскости Ox_2x_3 и отсчитывается от оси Ox_3 против движения часовой стрелки, если смотреть с отрицательного конца Ox_1 . В выходном сечении канала наложены условия Неймана

$$\frac{\partial u_i}{\partial n} = 0, \frac{\partial p}{\partial n} = 0, \frac{\partial \gamma}{\partial n} = 0.$$

Методы вычислительной аэрогидродинамики стремительно развиваются на протяжении нескольких десятилетий. К настоящему времени среди наиболее распространенных численных методов расчета течений можно выделить: метод конечных разностей, метод спектральных элементов, метод контрольных объемов, метод решеточных уравнений Больцмана, метод сложенных частиц. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками.

В данной работе для решения задачи (1)–(3) с начальными и граничными условиями выбран метод контрольных объемов. Он обладает свойством консервативности, что делает данный метод более предпочтительным. Возможность реализации метода для расчетной области со сложной геометрией, дискретизированной как структурированной, так и неструктурированной сеткой с разной формой ячеек используется разработчиками целого ряда современных пакетов программ, ориентированных на решение практических задач аэрогидродинамики.

Для решения системы полученных дифференциальных уравнений привлекаются коды библиотек реализованных на открытой интегрируемой платформе OpenFOAM. Расчетная область покрывается трехмерной сеткой с локальным измельчением к обтекаемым поверхностям. Элементы сетки представляют собой гексаэдры. Дискретные значения скорости и давления рассчитываются в центрах ячеек сетки. Для связывания скорости и давления выбирается алгоритм PIMPLE. При решении системы уравнений для давления использован метод сопряженных градиентов PCG. При решении уравнений для скорости – метод Гаусса–Зейделя. Шаг по времени Δt подбирается в процессе вычислений таким образом, чтобы число Куранта Co для всех ячеек расчетной области не превышало 1.0. Число Куранта ячейки $Co = (\Delta t |u|) / \Delta x$ определяется по величине скорости жидкости через ячейку $|u|$, размеру ячейки в направлении скорости Δx .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Движение жидкости, которое возникает под действием сил вязкого трения между двумя вращающимися соосными цилиндрами известно как течение Куэтта–Тэйлора. Данный класс течений хорошо изучен, накопилась обширная база экспериментальных и теоретических результатов [9–14], которая предоставляет широкие возможности для верификации численных моделей и служит

отправной точкой для постановки более общих и сложных задач, таких как исследование газожидкостных структур в кольцевом канале.

Таким образом, в качестве тестовой задачи рассматривается течение вязкой несжимаемой жидкости в цилиндрическом канале, в случае, когда внутренний цилиндр вращается с постоянной скоростью, а внешний – неподвижен. При изучении вязкого течения анализировать результаты удобно в безразмерном виде. Безразмерными параметрами данной задачи будут азимутальное число Рейнольдса $Re_\phi = \frac{\omega R_i D}{\nu_1}$, число Тейлора

$Ta = Re_\phi \sqrt{\frac{D}{R_i}}$, отношение радиусов $\eta = R_i / R_o$, относительная длина канала $\Gamma = H / D$.

При проектировании технологического оборудования важно знать количество энергии, необходимое для приведения системы в действие на заданных частотах вращения, которое определяется крутящим моментом. Момент сил, действующих со стороны жидкости на выпуклую поверхность внутреннего цилиндра, рассчитывается по формуле

$$M = 2\pi R_i^2 H \tau,$$

здесь τ – среднее касательное напряжение на поверхности внутреннего цилиндра. Безразмерный момент сил записывается в виде

$$G = \frac{M}{\rho \nu_1^2 H}.$$

Выбор расчетной сетки – это важный этап численного моделирования. Качественная сетка должна быть достаточно мелкой, чтобы получить необходимую точность при решении практических задач и выявить основные особенности течения. Избыточное сгущение сетки приведет к неоправданному увеличению времени счета и потребует больших вычислительных ресурсов. Для проверки сеточной сходимости строится три сетки M_1 , M_2 , M_3 с разным количеством ячеек N . Сетка M_1 имеет 120 разбиений в осевом направлении, 50 – в азимутальном и 18 – в радиальном. Сетки M_2 и M_3 с количеством разбиений по трем направлениям: $150 \times 64 \times 20$ и $200 \times 85 \times 26$, соответственно. В табл. 1 представлены результаты расчетов для установления степени влияния сеточного разрешения области на безразмерный момент G при $Re_\phi = 400$. Видно, что значения параметра G , рассчитанные на сетках M_2 и M_3 , отличаются на 0.05%. Для проведения численного эксперимента выбрана сетка M_2 .

Тестирование предложенной методики расчета проводится путем сравнения результатов расчета с известными экспериментальными данными других авторов по безразмерному крутящему моменту. На рис. 2 представлены результаты

Таблица 1. Сеточная сходимость

\bar{M}	N	G
M_1	2.16×10^5	5.931×10^5
M_2	3.84×10^5	5.975×10^5
M_3	8.84×10^5	5.978×10^5

сравнения расчета при значениях относительного радиуса $\eta = 0.1, 0.5, 0.9$ с данными [15] и [16]. Влияние числа Рейнольдса на безразмерный крутящий момент определяется в работе [15] по следующей формуле

$$G = 1.45 \frac{\eta^{1.5}}{(1-\eta)^{7/4}} \text{Re}^{1.5} \quad (4)$$

для $4 \times 10^2 \leq \text{Re}_\phi \leq 10^4$.

Как видно из рис. 2, согласование расчета с экспериментом вполне удовлетворительное, что свидетельствует об адекватности используемой модели для описания движения жидкости. Видно, что безразмерный момент G монотонно увеличивается с ростом азимутального числа Рейнольдса Re_ϕ и отношения радиусов η .

Кроме того, предложенная математическая модель была успешно протестирована автором на других задачах механики многофазных сред, таких как, обрушение столба жидкости в резервуаре [17] и схлопывание газовой полости в жидкости [18].

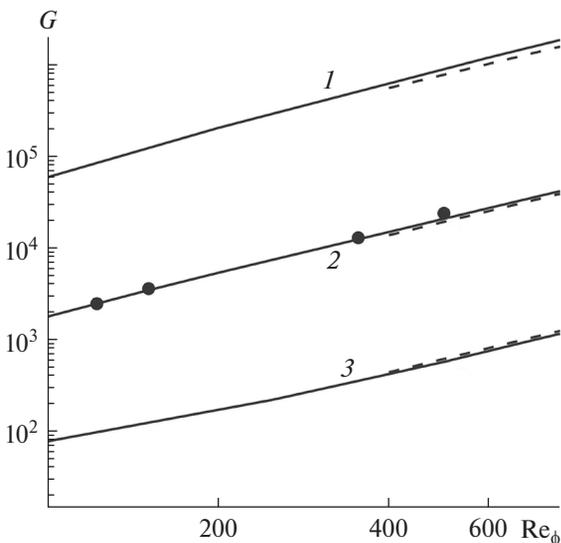


Рис. 2. Зависимость безразмерного момента G от азимутального числа Рейнольдса Re_ϕ для различных значений относительного радиуса: 1 – $\eta = 0.9$, 2 – $\eta = 0.5$, 3 – $\eta = 0.1$; сплошная линия – расчет (данная работа), пунктирная линия – расчет по формуле (4), точки – данные [18].

При малых числах Тейлора под действием сил вязкого трения, жидкость увлекается вращением поверхности внутреннего цилиндра. Наблюдается сдвиговое течение Куэтта [19], в котором линии тока представляют собой окружности с центрами на оси канала. Тейлор [20] определил критическое значение $\text{Ta}_c = 41.3$, при котором течение Куэтта теряет устойчивость. В пространстве между неподвижным внешним и вращающимся внутренним цилиндрами формируются вихревые ячейки Тейлора. На рис. 3а представлена центральная часть канала длиной $2D$, на которой изображены два смежных вихря Тейлора, вращающихся в противоположных направлениях. Максимальное давление наблюдается на участке внешнего цилиндра, где соприкасаются между собой соседние вихревые ячейки, а жидкость движется в радиальном направлении от внутреннего цилиндра к внешнему (рис. 3б). Максимальные и минимальные значения поля завихренности регистрируются в местах соприкосновения двух примыкающих вихревых ячеек на поверхностях цилиндров. Максимальное – при растекании жидкости в противоположных направлениях, минимальное – при встрече потоков соседних вихрей (рис. 3в). Характерные распределения компонент скорости в тороидальных вихрях иллюстрируют рис. 3г–3е. Установлено, что линейная скорость вращения вихрей Тейлора составляет порядка 3% от линейной скорости вращения поверхности внутреннего цилиндра $R_i\omega$, равной произведению радиуса на угловую скорость вращения. Следует заметить, что режим вихрей Тейлора устойчив к малым возмущениям при условии, что канал достаточно узкий ($R_i/R_o \rightarrow 1$). При дальнейшем возрастании скорости вращения торы становятся волнистыми. Реализуется режим течения, который называется волнистые вихри. Получение расчетным путем структур потока (рис. 3), соответствующих лабораторным наблюдениям [14], демонстрирует достоверность предложенной модели, методов и алгоритма расчета.

При более высоких скоростях вращения режимы течения исследованы экспериментально в [9]. Показано, что существует от 20 до 25 различных состояний волнообразного вихревого потока с различными осевыми и азимутальными длинами волн. При этом состояние потока зависит не только от начальных условий, но и от того, как внутренний цилиндр был ускорен до конечной скорости вращения.

Численное моделирование двухфазного потока в каналах между коаксиальными цилиндрическими поверхностями является достаточно сложной задачей в связи с тем, что режим течения зависит от многих факторов, таких как ширина канала, осевое и азимутальное числа Рейнольдса, свойства сред, расходы газа и жидкости, условие ввода фаз в канал, гравитационная сила, сила поверхностного натяжения, шероховатость, смачиваемость поверхности канала, угол наклона канала и других параметров. К настоящему времени

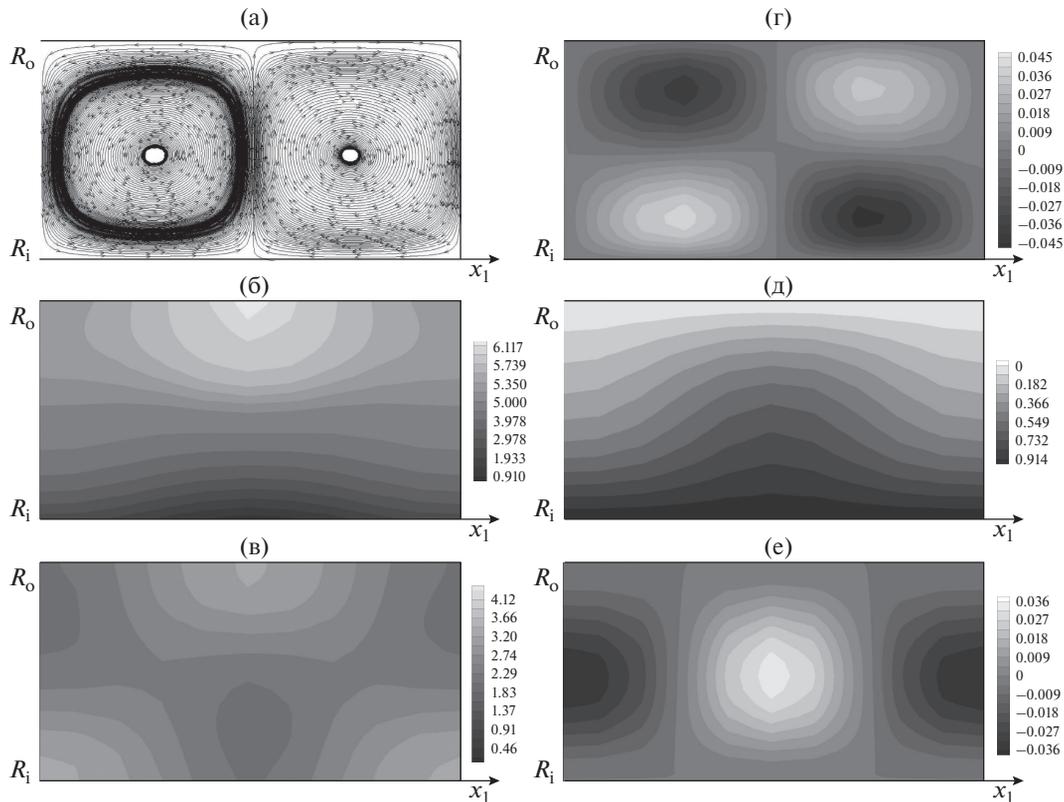


Рис. 3. Характерное распределение основных параметров течения в осевом сечении канала ($x_3 = 0$): (а) – трайсеры; (б) – поле давления $p/(\nu\rho R_i\omega/D)$; (в) – поле завихренности, $|\nabla \times \mathbf{u}|/(\omega R_i/D)$; (г) – осевая компонента вектора скорости, $u_1/(R_i\omega)$; (д) – азимутальная компонента, $u_3/(R_i\omega)$; (е) – радиальная компонента, $u_2/(R_i\omega)$.

на основе обобщения экспериментальных наблюдений составлены карты режимов двухфазного потока только в каналах простых форм: с прямоугольным [21], круглым поперечным сечением [22]. Выделены следующие режимы течений в горизонтальных трубах: пузырьковый, пробковый, расслоенный (стратифицированный), расслоенный волновой, снарядный, дисперсный, кольцевой. Однако следует заметить, что ввиду большого количества определяющих факторов, которые влияют на режим течения, не существует универсальных критериев для создания единой классификации режимов и определения их границ.

При проведении численных расчетов задаются геометрические параметры канала: радиус внешнего цилиндра равен $R_o = 0.1$ м, внутреннего $R_i = 0.09$ м, соответственно, отношение радиусов составляет $\eta = R_i/R_o = 0.9$, длина канала $H = 30D = 0.3$ м. В работе [23] предложена классификация цилиндрических каналов в зависимости от отношения радиусов η . Кольцевой зазор канала считается узким при выполнении условия: $\eta > 0.67$, средним: $0.33 < \eta < 0.67$ и широким: $\eta < 0.33$. Соответственно, рассматриваемый канал можно отнести к узким.

В данной работе исследование двухфазного потока в кольцевом канале проведем в случае, когда рабочие среды имеют значительную разницу и плотности, и вязкости. Для этого рассмотрим 73% водный раствор глицерина и воздух. Задаются следующие параметры жидкой фазы: плотность $\rho_l = 1188$ кг/м³, коэффициент кинематической вязкости $\nu_l = 2.19 \times 10^{-5}$ м²/с, коэффициент поверхностного натяжения $\sigma = 0.0657$ Н/м; параметры газа $\rho_g = 1.2$ кг/м³, $\nu_g = 1.48 \times 10^{-5}$ м²/с. Объемный расход газа составляет 10%, его подача осуществляется через узкую кольцевую область границы Γ_{in} вблизи внутреннего цилиндра.

Угловая скорость вращения внутреннего цилиндра ω варьируется от 1.22 до 14.6 рад/с, что соответствует азимутальным числам Рейнольдса Re_ϕ от 50 до 600. Осевая компонента скорости u_1 на входе в канал изменяется от 0.11 до 1.31 м/с, соответственно, осевое число Рейнольдса $Re_z = \frac{u_1 D}{\nu_l}$ изменяется в диапазоне значений $50 \leq Re_z \leq 600$. В ходе численных экспериментов рассчитываются поля скорости, давления, завихренности, положение межфазной границы.

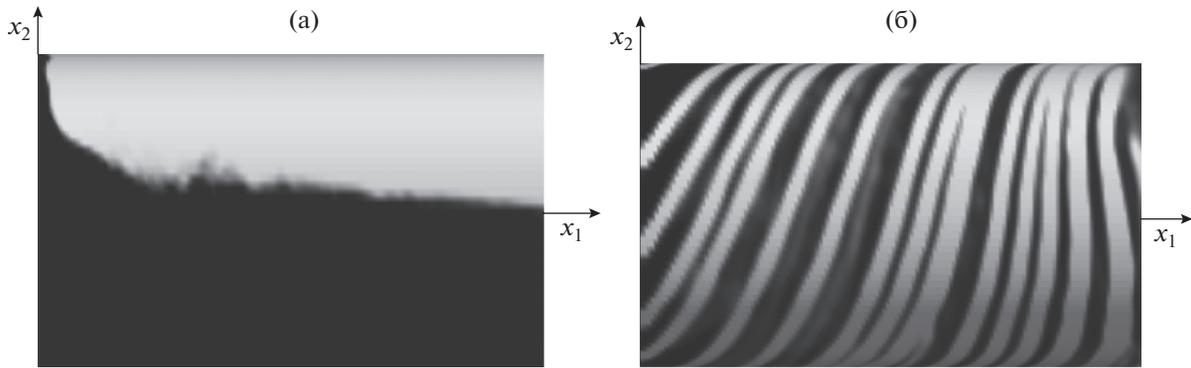


Рис. 4. Визуализация распределения фаз при $Re_w = 50$: (а) – $Re_\phi = 50$, (б) – $Re_\phi = 400$ (темно-серый цвет – жидкость, светлый – газ).

Для оценки относительного влияния сил тяжести и поверхностного натяжения в том или ином канале принято оценивать число Бонда или отношение диаметра канала D и капиллярной постоянной $a = \sqrt{\frac{2\sigma}{(\rho_l - \rho_g)g}}$. При заданных параметрах выполняется условие $0.5a < D < 5a$, согласно классификации [24], рассматриваемый канал относится к гравитационно-капиллярным, которые характеризуются совместным влиянием как капиллярных, так и гравитационных сил. Причем в этом случае гравитационные силы превосходят капиллярные.

В ходе численных расчетов показано, что газожидкостное течение в кольцевом канале имеет сложную пространственную структуру. При малых азимутальных числах Рейнольдса жидкость как более тяжелая фаза имеет тенденцию двигаться по нижней стенке канала, в то время как газовая фаза движется вдоль верхней стенки (рис. 4а). Реализуется расслоенный режим течения. В данном случае действие силы тяжести является определяющим.

При увеличении угловой скорости вращения поверхности внутреннего цилиндра наблюдается иная картина. Под действием центробежной силы частицы жидкой фазы отбрасываются от оси канала к периферии. Жидкость омывает стенку неподвижного внешнего цилиндра. При этом газовая фаза распределена преимущественно в окрестности выпуклой поверхности внутреннего цилиндра по винтовой линии (рис. 4б).

Анализ влияния осевого Re_z и азимутального Re_ϕ чисел Рейнольдса на безразмерный крутящий момент G показал, что значения G увеличиваются с ростом Re_ϕ и Re_z (рис. 5). Кроме того, следует отметить, что когда в канале движется двухфазный поток, значение безразмерного крутящего момента выше, чем при течении однофазной жидкости. Так, при малых азимутальных числах Рейнольдса ($Re_\phi = 50$) добавление газовой фазы с объемной концентрацией 10% в поток жидкости

приводит к увеличению крутящего момента на 26.8% при $Re_z = 50$ и на 6.4% при $Re_z = 600$, однако при больших азимутальных числах Рейнольдса ($Re_\phi = 600$) крутящий момент возрастает в 2 раза. В этом случае значение безразмерного крутящего момента G осциллирует около некоторой средней величины. Осцилляции крутящего момента могут вызывать нежелательные вибрации и шумы, приводить к сокращению срока эксплуатации оборудования.

Причины увеличения напряжения трения на стенке, а значит и крутящего момента, лежат в основе процессов, происходящих в пограничном слое. Многие различные сложные механизмы взаимодействия газа и жидкости задействованы в процессе течения многофазной среды в канале с выпуклой и вогнутой поверхностями. Существующие данные о касательном напряжении стенки газожидкостного потока очень ограничены и зачастую

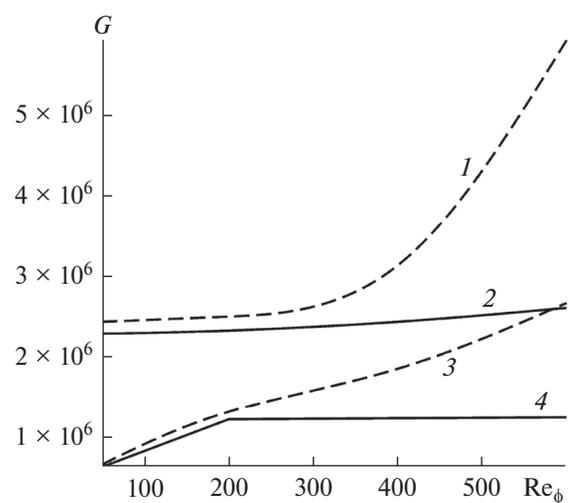


Рис. 5. Зависимость безразмерного момента G от азимутального числа Рейнольдса Re_ϕ : сплошная линия – однофазный поток, пунктирная линия – двухфазный поток; 1, 2 – $Re_z = 600$, 3, 4 – $Re_z = 50$.

противоречивы, хотя они широко применяются в современных технологиях.

Анализируя имеющиеся данные [25], можно отметить, что на величину напряжения сдвига влияет число Рейнольдса, объемный расход газа, режим течения пограничного слоя. Нагнетание пузырьков в поток жидкости вблизи стенки может способствовать переходу от ламинарного режима погранслоя к турбулентному. Влияет также соотношение размера газовых включений к толщине пограничного слоя, их деформация, удлинение, слияние в крупные структуры.

Известно, газонасыщение турбулентного пограничного слоя пузырьками относительно малых размеров, вдуваемых у стенки, обеспечивает пик объемной доли газа около поверхности, приводит к снижению касательного напряжения на стенке по сравнению со случаем однофазного течения. Однако использование пузырькового слоя для уменьшения крутящего момента ограничивается технологическими режимами.

Многообразие условий, реализующихся в технологическом оборудовании, в особенности в нестационарных режимах его работы, приводит к разным режимам двухфазных потоков и соответственно к разным значениям касательного напряжения на стенке. В работе [26] провели лабораторные эксперименты для оценки изменения напряжения трения для различных режимов течения двухфазного потока. Показано, что напряжение трения уменьшалось в диспергированном и пленочном состояниях по сравнению с однофазным потоком и увеличилось в случае, когда крупные газовые включения находились в растянутом состоянии, а также при вспененном режиме течения.

Особенность движения двухфазного потока в кольцевом канале заключается в чередовании на стенке участков примыкания частиц жидкости и газа, разделенных поверхностью раздела фаз. Возникающие при этом динамические пограничные слои имеют разную толщину, поскольку жидкость и газ имеют разную вязкость. Согласно закону вязкости Ньютона касательные напряжения пропорциональны градиенту скорости по нормали к поверхности. При обновлении пограничного слоя касательные к стенке составляющие скорости резко меняются от нуля до величины порядка скорости основного потока, за счет больших величин производных от скорости по нормали к поверхности тела возникают высокие значения касательных напряжений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методов вычислительной гидродинамики выполнено исследование структур газожидкостного течения в кольцевом канале между вращающимся внутренним цилиндром и стационарным внешним. В рамках предложенного подхода учитывается нестационарность процесса движения среды, вращение поверхности внутреннего цилиндра, трехмерность формируемых

структур потока, поверхностное натяжение, действие силы тяжести, а также отслеживается подвижная граница раздела жидкости и газа. Установлено, что в зависимости от скорости вращения поверхности наблюдается два режима течения: раздельный (стратифицированный) и режим, при котором газовая фаза локализуется преимущественно вдоль винтовой линии у поверхности вращающегося цилиндра. Показано, что добавление в поток жидкости газовой фазы оказывает существенное влияние на крутящий момент. В рассматриваемом диапазоне режимных параметров при изменении осевого и азимутального чисел Рейнольдса от 50 до 600 крутящий момент газожидкостного потока увеличивается от 6.4% до 100% по сравнению с аналогичным значением для однофазного потока.

В исследуемом типе технологических аппаратов за счет вращательно-поступательного движения среды можно получить высокоразвитую площадь межфазной поверхности двух несмешивающихся сред в сочетании с компактными габаритами и относительно низкими значениями энергопотребления по сравнению с другими типами оборудования. Увеличение поверхности раздела фаз будет способствовать интенсификации массообменных процессов. Результаты исследования позволяют выполнить подбор благоприятных режимов газожидкостного течения для ряда практических задач, в том числе, для устройств жидкостной экстракции на этапе диспергирования в химической, фармацевтической, пищевой, нефтеперерабатывающей промышленности, определить количество энергии, необходимое для приведения системы в действие на заданных частотах вращения.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	капиллярная постоянная, м
D	диаметр, м
G	безразмерный крутящий момент
g	ускорение свободного падения, м/с ²
H	длина канала, м
M	крутящий момент, Н · м
N	количество ячеек расчетной области
n	единичная нормаль
p	давление, Па
R	радиус, м
t	время, с
u_1, u_2, u_3	компоненты вектора скорости \mathbf{u} , м/с
u_t	искусственный член сжатия, м/с
x_1, x_2, x_3	прямоугольная декартова система координат
Γ	граница расчетной области
γ	объемная доля жидкой фазы
η	безразмерный радиус
ρ	плотность, кг/м ³
ν	коэффициентом кинематической вязкости, м ² /с

κ	кривизна свободной поверхности
σ	коэффициент поверхностного натяжения, Н/м
τ	среднее касательное напряжение, Па
ω	угловая скорость вращения, рад/с
Co	число Куранта
Re _z	осевое число Рейнольдса
Re _φ	азимутальное число Рейнольдса
Ta	число Тейлора

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1	жидкость
g	газ
i	внутренний цилиндр
in	входная граница расчетной области
o	внешний цилиндр
out	выходная граница расчетной области

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Varaksin A.Y.* Two-Phase Flows with Solid Particles, Droplets, and Bubbles: Problems and Research Results (Review) // *High Temp.* 2020. V. 58. № 4. P. 595. [*Вараксин А.Ю.* Двухфазные потоки с твердыми частицами, каплями и пузырями: проблемы и результаты исследований (обзор) // *Теплофизика высоких температур.* 2020. Т. 58. № 4. С. 646.]
2. *Ponomarev V.B., Fesun I.P.* Mathematical Modeling of the Particle-Deposition Rate Taking into Account Dynamic Relaxation // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 5. P. 906. [*Пономарев В.Б., Фесун И.П.* Математическое моделирование скорости осаждения частиц с учетом динамической релаксации // *Теорет. основы хим. технологии.* 2020. Т. 54. № 5. С. 636.]
3. *Kovenskiy V.I.* Bottom Bed in Circulating Fluidized Bed Combustor // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 5. P. 793. [*Ковенский В.И.* Придонный слой в топке с циркулирующим кипящим слоем // *Теорет. основы хим. технологии.* 2019. Т. 53. № 5. С. 572.]
4. *Morenko I.V., Fedyaev V.L.* Hydrodynamics and Heat Transfer of the Circular Cylinder in the Confined Laminar Viscous Flow with the Particles of the Impurity // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. V. 49. № 6. P. 901. [*Моренко И.В., Федяев В.Л.* Гидродинамика и теплообмен кругового цилиндра в ограниченном ламинарном потоке вязкой жидкости с частицами примеси // *Теорет. основы хим. технологии.* 2015. Т. 49. № 6. С. 708.]
5. *Voinov N.A., Frolov A.S., Bogatkova A.V., Zemtsov D.A., Zhukova O.P.* Hydrodynamics and Mass Transfer at the Vortex Stage and during Bubbling // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 6. P. 972. [*Войнов Н.А., Фролов А.С., Богаткова А.В., Земцов Д.А., Жукова О.П.* Гидродинамика и массообмен на вихревой ступени при барботаже // *Теорет. основы хим. технологии.* 2019. Т. 53. № 6. С. 622.]
6. *Kocha M., Lechner C., Reuter F., Köhler K., Mettin R., Lauterborn W.* Numerical modeling of laser generated cavitation bubbles with the finite volume and volume of fluid method, using OpenFOAM // *Computers and Fluids.* 2016. V. 126. P. 71.
7. *Hirt C.W., Nichols B.D.* Volume of Fluid (VOF). Methods for the Dynamics of Free Boundaries // *J. Comput. Phys.* 1981. № 39. P. 201.
8. *Weller H.* A new approach to vof-based interface capturing methods for incompressible and compressible flow // *OpenCFD Ltd. Report 2008. TR/HGW/04.*
9. *Coles D.* Transition in circular Couette flow // *J. Fluid Mech.* 1965. № 21. P. 385.
10. *Donnelly R.J., Simon N.J.* An empirical torque relation for supercritical flow between rotating cylinders // *J. Fluid Mech.* 1960. № 7. P. 401.
11. *Lim T.T., Tan K.S.* A note on power-law scaling in a Taylor-Couette flow // *Physics of Fluids.* 2004. V. 16. № 1. P. 140.
12. *Morenko I.V.* Numerical simulation of laminar Taylor–Couette flow // *Lobachevskii Journal of Mathematics.* 2020. V. 41. № 7. P. 1255.
13. *Andereck C.D., Liu S.S., Swinney H.L.* Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders // *J. Fluid Mech.* 1985. V. 164. P. 155.
14. *Fenstermacher P.R., Swinney H.L., Gollub J.P.* Dynamical instabilities and the transition to chaotic Taylor vortex flow // *J. Fluid Mech.* 1979. V. 94. P. 103.
15. *Wendt F.* Turbulente Stromungen zwischen zwei rotierenden konaxialen Zylindern // *Ing. Arch.* 1933. № 4. P. 577.
16. *Kaneda M., Tagawa T., Noir J., Aurnou J.M.* Variations in driving torque in Couette-Taylor flow subject to a vertical magnetic field // *J. Physics: Conference Series.* 2005. № 14. P. 42.
17. *Моренко И.В.* Численное моделирование обрушения столба жидкости в резервуарах разной формы // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика.* 2019. № 60. С. 119.
18. *Morenko I.V.* Numerical simulation of the propagation of pressure waves in water during the collapse of a spherical air cavity // *Ocean Engineering.* 2020. № 215. 107905.
19. *Couette M.M.* Etudes sur le frottement de liquids // *Ann. Chim. Phys.* 1890. V. 6. Ser. 21. P. 433.
20. *Taylor G.I.* Stability of viscous liquid contained between rotating cylinders // *Phil. Trans. Roy. Soc. L.* 1923. V. A223. P. 289.
21. *Zhao J., Liu G., Li B.* Two-phase Flow Patterns in a Square Mini-channel // *J. of Thermal Science.* 2004. V. 13. № 2. P. 174.
22. *Yang C.Y., Shieh C.C.* Flow pattern of air-water and two-phase R-134a in small circular tubes // *Int. J. Multiphase Flow.* 2001. № 27. P. 1163.
23. *Biage M., Campos J.C.C.* Visualization study and quantitative velocity measurements in turbulent Taylor-Couette flow tagging: a description of the transition to turbulence // *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 2003. V. 25. № 4. P. 378.
24. *Chinnov E.A., Kabov O.A.* Two-phase flows in pipes and capillary channels // *High Temp.* 2006. V. 44. № 5. P. 773. [*Чиннов Е.А., Кабов О.А.* Двухфазные течения в трубах и капиллярных каналах // *Теплофизика высоких температур.* 2006. Т. 44. № 5. С. 777.]
25. *Лантева Е.А., Фарахов Т.М.* Математические модели и расчет теплообменных характеристик аппаратов / Под ред. А.Г. Лаптева. Казань: Отечество, 2013.
26. *Oishi Y., Murai Y., Tasaka Y.* Wall shear stress modified by bubbles in a horizontal channel flow of silicone oil in the transition region // *International J. Heat and Fluid Flow.* 2020. V. 86. 108748.

УДК 66.013.7:66.011:004.9

ЛОГИКО-ИНФОРМАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ТЕХНИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2022 г. В. П. Мешалкин^а, Е. Р. Мошев^б, В. Д. Белов^б, М. А. Ромашкин^б,
В. Г. Власов^с, М. Г. Шницляйн^д

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

^бПермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

^сООО “УралПромБезопасность”, Пермь, Россия

^дЦентр управления Инсбрук, Инсбрук, Австрия

*e-mail: erm@pstu.ru

Поступила в редакцию 28.07.2021 г.

После доработки 05.08.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Обоснована важность процесса технического обслуживания котельных установок теплоэнергетических станций химических производств. Приведены трудности осуществления технического обслуживания указанного вида оборудования на современном этапе. Поставлена цель исследования, направленная на устранение существующих трудностей. Показано, что для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: осуществить анализ процесса технического обслуживания котельных установок и по результатам этого анализа разработать SADT-модель процесса их технического обслуживания; разработать модели представления знаний о котельных установках и их конструктивных элементах; реализовать разработанные модели в проблемно-ориентированной системе для автоматизации выполнения процедур технического обслуживания котлов. Согласно поставленным задачам, а также с помощью системного подхода осуществлен анализ процесса технического обслуживания котельных установок как объекта цифровизации. Даны результаты анализа, позволяющие заключить о возможности автоматизации указанного процесса с помощью специально разработанной проблемно-ориентированной системы. Приведены модели представления знаний о котельных установках в виде SADT-модели, формализующей взаимосвязи между процедурами технического обслуживания, а также – фреймов, формализующих взаимосвязи между характеристиками оборудования. Дано краткое описание модуля проблемно-ориентированной системы, приведены примеры его диалоговых окон.

Ключевые слова: модель представления знаний, фрейм, SADT-модель, котельная установка, проблемно-ориентированная система, химико-технологическая система, техническое обслуживание оборудования

DOI: 10.31857/S0040357122010109

ВВЕДЕНИЕ

Современный мир характеризуется высоким потреблением электрической и тепловой энергии во всех сферах деятельности человека. Одним из наиболее энергоемких аспектов такой деятельности является промышленное производство. В частности, технологические процессы переработки нефти и природного газа, синтеза и обработки органических и неорганических химических веществ требуют значительных объемов электрической энергии, а также пара и горячей воды. Вследствие того, что сырьем и/или промежуточными продуктами многих предприятий химико-технологического профиля явля-

ются углеводородсодержащие газы и жидкости, то для большинства из них экономически оправдано строительство и использование собственных теплоэнергетических станций (ТЭС).

Выработка электроэнергии на ТЭС осуществляется с помощью турбоагрегатов, преобразующих потенциальную энергию водяного пара в кинетическую энергию вращения паровых турбин. Производство водяного пара, подаваемого на турбоагрегаты и в тепловые сети, осуществляется в специальных технических устройствах, называемых котельными установками (КУ), важнейшей составной частью которых являются такие технические устройства, как котлы. От надежной рабо-

ты этих технических устройств полностью зависят эффективность и промышленная безопасность эксплуатации ТЭС, что делает КУ одним из важнейших видов оборудования химических и нефтехимических предприятий.

Эффективная и безопасная работа КУ обеспечивается комплексом инженерно-технических и организационно-технологических мероприятий, который называется – система технического обслуживания (ТО) и ремонта оборудования. Вследствие того, что температура топочных газов в радиантной зоне котельных установок достигает 1900°C, а температура и давление вырабатываемого пара соответственно 570°C и 15.0 МПа к качеству технического обслуживания КУ предъявляются повышенные требования.

С целью поиска резервов повышения качества ТО котельных установок авторами был осуществлен анализ способов реализации этого процесса на десяти ТЭС, расположенных в трех различных регионах Российской Федерации. Одновременно был осуществлен анализ нормативно-технической документации, регламентирующей процедуры ТО. В результате анализа было выявлено, что ТО котельных установок, как организационно-технологический процесс содержит большое количество инженерно-технических задач, требующих интеллектуальной и информационной поддержки. При этом практическое решение этих задач, как и сам процесс ТО котлов сопряжено со следующими трудностями:

- сложность анализа большого количества нормативно-технической, паспортно-технической, эксплуатационной и ремонтной документации по котельным установкам;

- имеющаяся документация по КУ представлена преимущественно в виде бумажных и/или электронных документов страничного типа, что не позволяет автоматизировать обработку находящейся в ней информации;

- трудоемкость выполнения большого количества инженерно-технических расчетов и формирования большого количества отчетов по результатам ТО котельных установок;

- сложность принятия инженерно-технических решений, в том числе интеллектуальных.

Следует отметить, что указанные выше трудности являются общими не только для КУ теплоэнергетических станций, но также для другого оборудования химических производств: трубчатых печей; сосудов и трубопроводов [1–3]. Следствием существования этих трудностей являются следующие общие недостатки процесса технического обслуживания оборудования, в рассматриваемом случае – котельных установок [4]:

- многократное повторение операций поиска, ввода и обработки данных;

- многократное и трудоемкое создание формул и схем, необходимых для обеспечения ТО котельных установок;

- низкая скорость обработки результатов неразрушающего контроля материала изготовления конструктивных элементов КУ;

- низкая автоматизация инженерно-технических расчетов характеристик конструктивных элементов и узлов КУ;

- сложность обмена информацией между субъектами жизненного цикла КУ;

- низкая скорость формирования технической документации по результатам ТО котлов;

- сложность систематизации накопленных эксплуатационных данных;

- сложность выполнения интеллектуальных процедур, включая процедуры формирования программ контроля металла КУ.

Наличие указанных недостатков приводит к следующим негативным последствиям, которые отрицательно влияют на экономическую эффективность и промышленную безопасность ТЭС, а следовательно, и химических производств в целом:

- значительное увеличение длительности, трудоемкости и стоимости процесса технического обслуживания КУ;

- низкая достоверность оценки технического состояния КУ;

- низкое качество формируемой технической документации.

Предварительный анализ научно-технической и литературы показал, что для устранения приведенных выше недостатков технического обслуживания КУ и обработки его результатов необходимо разработать проблемно-ориентированную систему (ПОС) [5–7] или специализированный программный модуль дополнительно к какой-либо из существующих ПОС.

В открытых научных литературных источниках представлены результаты по созданию цифровых моделей для применения в авиастроении [8], при проектировании зданий [9], конструировании и обслуживании компрессорного оборудования [10]. Цифровые модели, которые могут быть применены к котельным установкам ТЭС, обнаружены не были. Известные алгоритмы, среди которых следует отметить алгоритмы 3D-оптимального проектирования компоновки химического завода [11], кластеризации данных с использованием эвристических правил [12], расчета надежности микро-инженерных систем с использованием логико-вероятностного метода [13], также не могут быть напрямую применены к элементам котельных установок. Это связано с особенностями их конструкции и методикой ТО, которое осуществляется на ТЭС. Анализ распространенного в Российской Федерации программного обеспечения

(ПО), включая ПО, разработанное при участии авторов [1–3]; узкоспециальное [14]; разработанное для решения схожих задач применительно к другим видам оборудования [15–17], а также – для управления услугами, например [18], не может быть применено без его переработки. Среди указанного выше ПО реализация задач технического обслуживания КУ с наименьшими затратами может быть осуществлена с помощью переработки ПОС “Трубопровод” (ПОС-Т) [1–3]. Для этого в составе ПОС-Т необходимо разработать специальный программный модуль, позволяющий автоматизировать выполнение персоналом теплоэнергетических станций процедур ТО котельных установок.

Подводя итог проведенному анализу, можно делать вывод о том, что пробелом в данной области исследования является отсутствие необходимых моделей, алгоритмов и ПО для комплексной автоматизации процедур ТО котельных установок с учетом имеющихся у этого процесса системных связей.

Исходя из сказанного, конечной целью исследования являлось создание программного модуля в составе ПОС-Т [1–3], который позволит автоматизировать выполнение основных технических и организационных процедур ТО котельных установок. При этом функционирование программного модуля должно осуществляться на основе цифровых моделей котельных установок, а также алгоритмов обработки эксплуатационных данных и данных технического обслуживания.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Разработка модели процесса технического обслуживания котельных установок. Для моделирования ТО котельных установок как организационно-технологического процесса была выбрана методология Structured analysis and design technique (SADT) [19].

На первом этапе разработки SADT-модели был осуществлен тщательный анализ процедур технического обслуживания КУ как объекта цифровизации. В результате анализа установлено, что наиболее важными процедурами ТО котельных установок являются: учет и анализ технологических характеристик и результатов технического обслуживания КУ с момента их пуска в эксплуатацию; учет и анализ результатов неразрушающего контроля конструктивных элементов КУ; расчеты на прочность конструктивных элементов трубных пучков – теплопередающих устройств (экранов) КУ; внесение результатов замеров толщины стенки конструктивных элементов в соответствующие формуляры; расчеты остаточного ресурса функциональных узлов КУ методами математической статистики; создание изометрических схем эле-

ментов и узлов конструкции КУ; хранение и корректировка паспортно-технической документации по результатам ТО и ремонтов; внесение записей о ремонтах ревизиях и реконструкциях КУ; учет данных по сроку эксплуатации КУ, а также соблюдению параметров технологического режима; формирование индивидуальных программ контроля материала (ПКМ) изготовления элементов конструкции КУ; формирование заданий на контроль материала изготовления элементов конструкции КУ; формирование отчетной документации по результатам ТО котлов.

При анализе механизмов реализации указанных выше процедур было установлено, что большинство из них поддается формализации с помощью методов вычислительной математики, а также моделей и алгоритмов, используемых в теории искусственного интеллекта. Таким образом исходя из результатов анализа можно заключить о том, что разработка ПОС позволяющей автоматизировать ТО котлов как организационно-технологический процесс возможна.

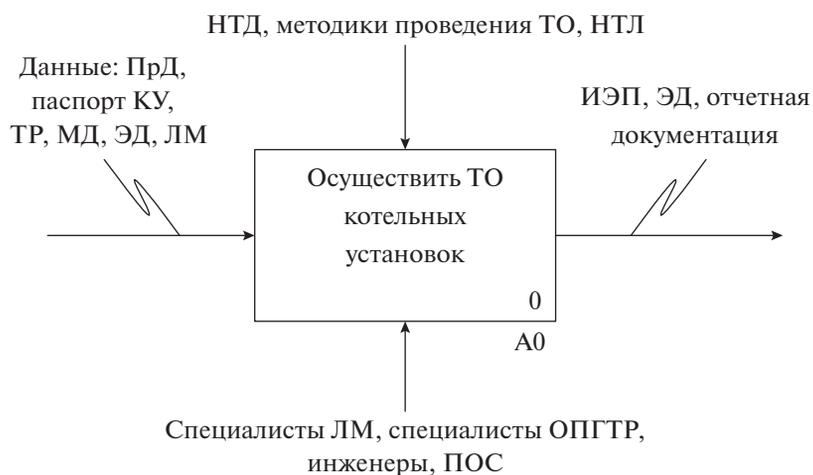
На втором этапе разработки были сформированы диаграммы SADT-модели процесса ТО котельных установок (рис. 1–3). Контекстная диаграмма верхнего уровня этой модели представлена на рис. 1.

Согласно SADT-модели полагается, что данные по КУ могут вноситься пользователями как вручную, так и с помощью экспорта из внешних информационных систем. При этом вся вносимая информация должна записываться в интерактивный электронный паспорт КУ, который хранится в базе данных (БД) и находится в оперативном доступе на протяжении всего сеанса работы модуля.

Декомпозиция блока A0 контекстной диаграммы верхнего уровня содержит четыре блока (рис. 2): сформировать ИЭП котельной установки; сформировать документы для ТО котельной установки; оформить документы с результатами ТО котельной установки; сформировать сводные отчеты по котельной установке. Каждый из перечисленных блоков имеет не менее двух уровней вложенности.

Пример декомпозиции блока A2 приведен на рис. 3. Каждый из блоков представленной диаграммы содержит не менее одного уровня вложенности. В данном блоке модели также рассматривается процесс осуществления контроля металла (КМ) элементов котельной установки. Более подробно декомпозиция блока была рассмотрена в источнике [4].

Пример декомпозиции блока A3 модели приведен на рис. 4. Каждый из блоков представленной диаграммы содержит не менее одного уровня вложенности. Для некоторых блоков диаграммы входными потоками являются шаблоны доку-



Цель: автоматизация формирования документации по техническому обслуживанию КУ

Точка зрения: отдел планирования и проведения ремонтов

Рис. 1. Контекстная диаграмма верхнего уровня SADT-модели: ПД – проектная документация; ТР – технологический регламент; МД – монтажная документация; ЭД – эксплуатационная документация; ЛМ – лаборатория металлов; ИЭП – интерактивный электронный паспорт; НТД – нормативно-техническая документация; НТЛ – научно-техническая литература; ОПГТР – отдел планирования и проведения ремонтов.

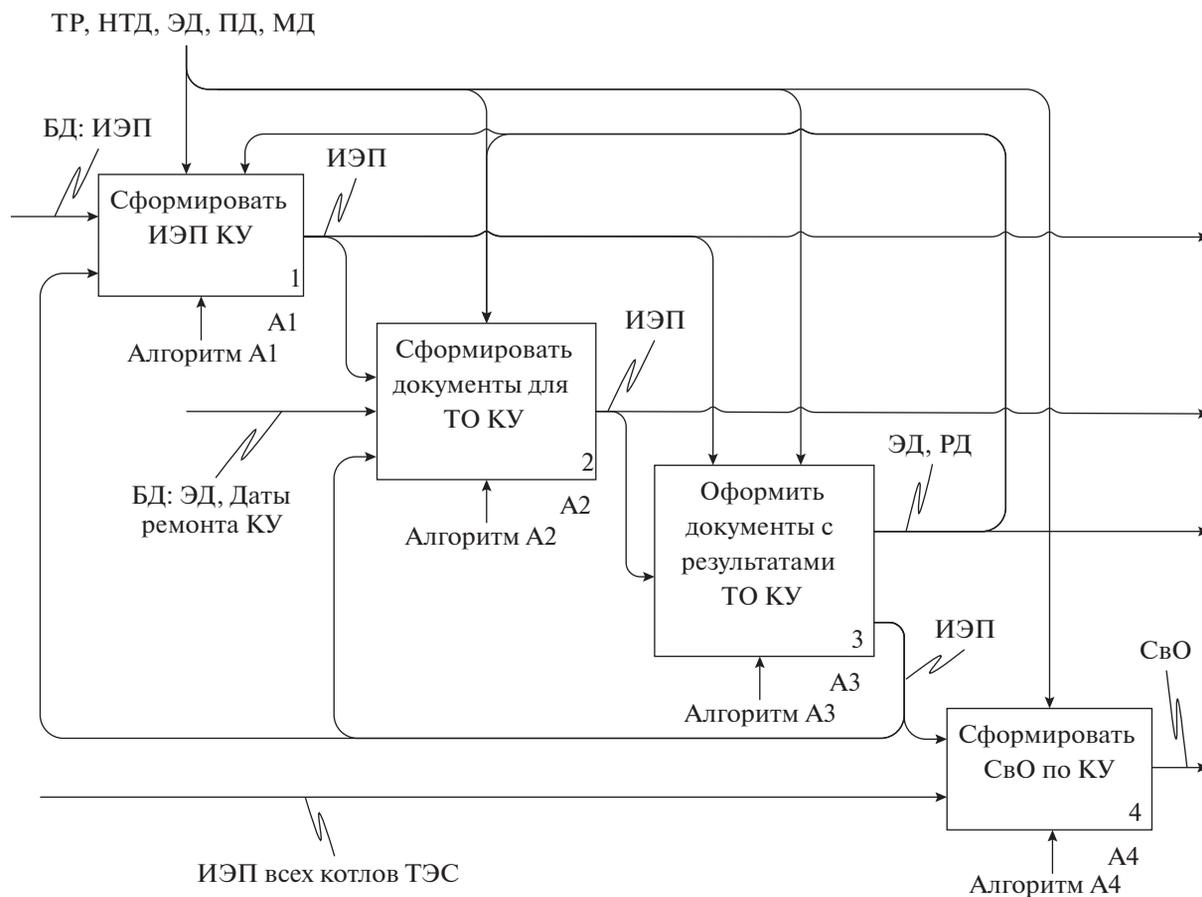


Рис. 2. Декомпозиция блока A0 SADT-модели: СвО – сводные отчеты; РД – руководящий документ.

НТД: РД 10-577-03, ПБ 10-574-03, СО 153-34.17.469-2003

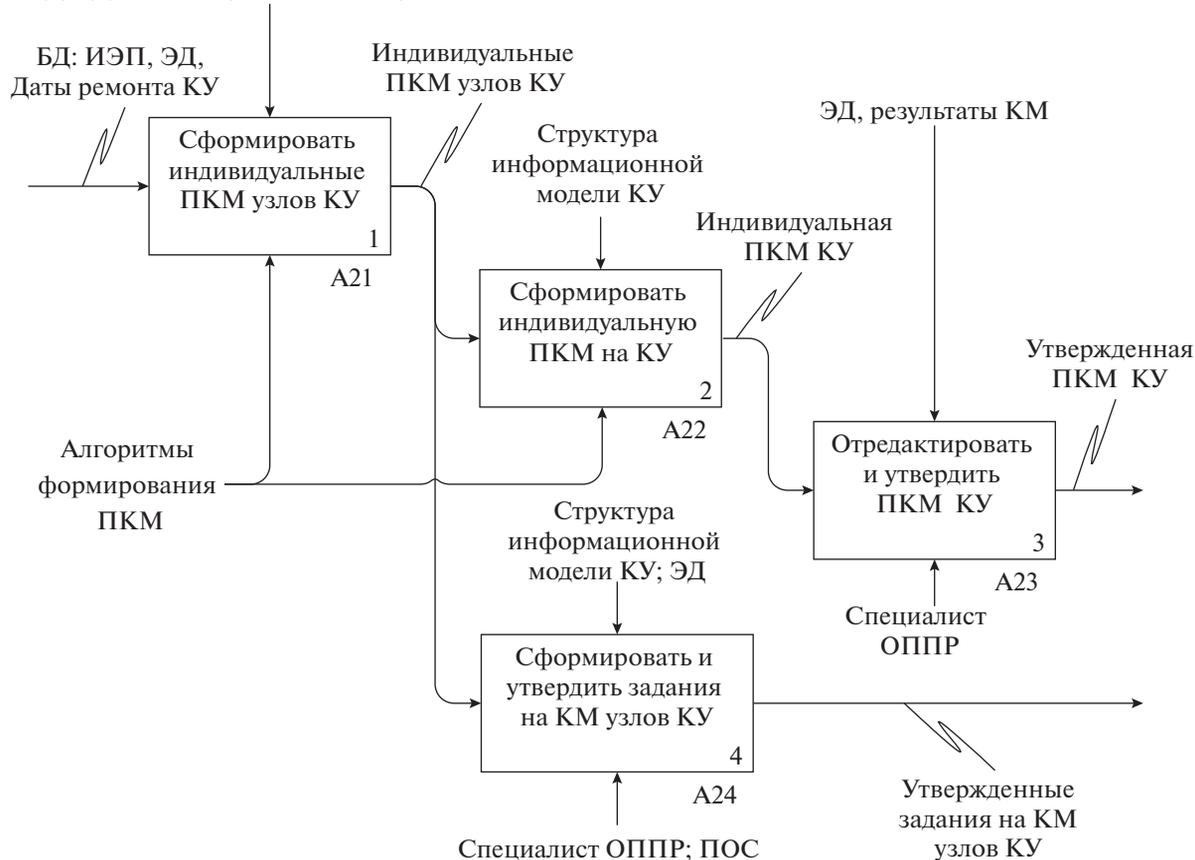


Рис. 3. Декомпозиция блока А2 SADT-модели: ШД – шаблоны документов.

ментов, которые формируются при осуществлении технического обслуживания и ремонта КУ.

Таким образом, в результате анализа указанных выше материалов и методов исследования была разработана SADT-модель ТО котельных установок как организационно-технологического процесса. Разработанная модель отличается тем, что учитывает системные взаимосвязи между процедурами ТО и требованиями нормативно-технической документации для КУ. Совместно с приведенными ниже моделями представления данных о КУ эта модель позволяет автоматизировать формирование необходимой технической документации по котельному оборудованию ТЭС.

Разработка моделей представления знаний о котельных установках. Для формализации данных о КУ как техническом устройстве были выбраны модели представления знаний в виде фреймов (ФР) [20]. Фреймы применяются для смыслового описания в словесной структурно-классифицированной форме иерархических знаний о различных явлениях, операциях и объектах, включая технические устройства.

Фреймы разрабатывались с помощью анализа паспортной, проектной, эксплуатационной и нормативно-технической документации, а также с помощью опроса персонала, который эксплуатирует КУ в составе химико-технологических систем. Методика разработки фреймов соответствовала источнику [20].

Анализ технической документации выявил, что КУ логично представить в виде двух ассоциативно связанных ФР общетехнического и конструкционного типов (рис. 5).

Модель общетехнического типа представляет собой сеть фреймов (рис. 6–8), которые содержат технические и технологические характеристики КУ, представленные в соответствии с технологической структурой предприятия, а также данные, необходимые для ТО котельных установок.

Во фрейм-прототипе "Общетехнические характеристики КУ" (рис. 6) формализованы взаимосвязи между паспортными, проектными и эксплуатационными характеристиками КУ. Эти характеристики хранятся в БД, что позволяет многим пользователям ПОС-Т иметь одновременный доступ к актуальной информации по КУ,

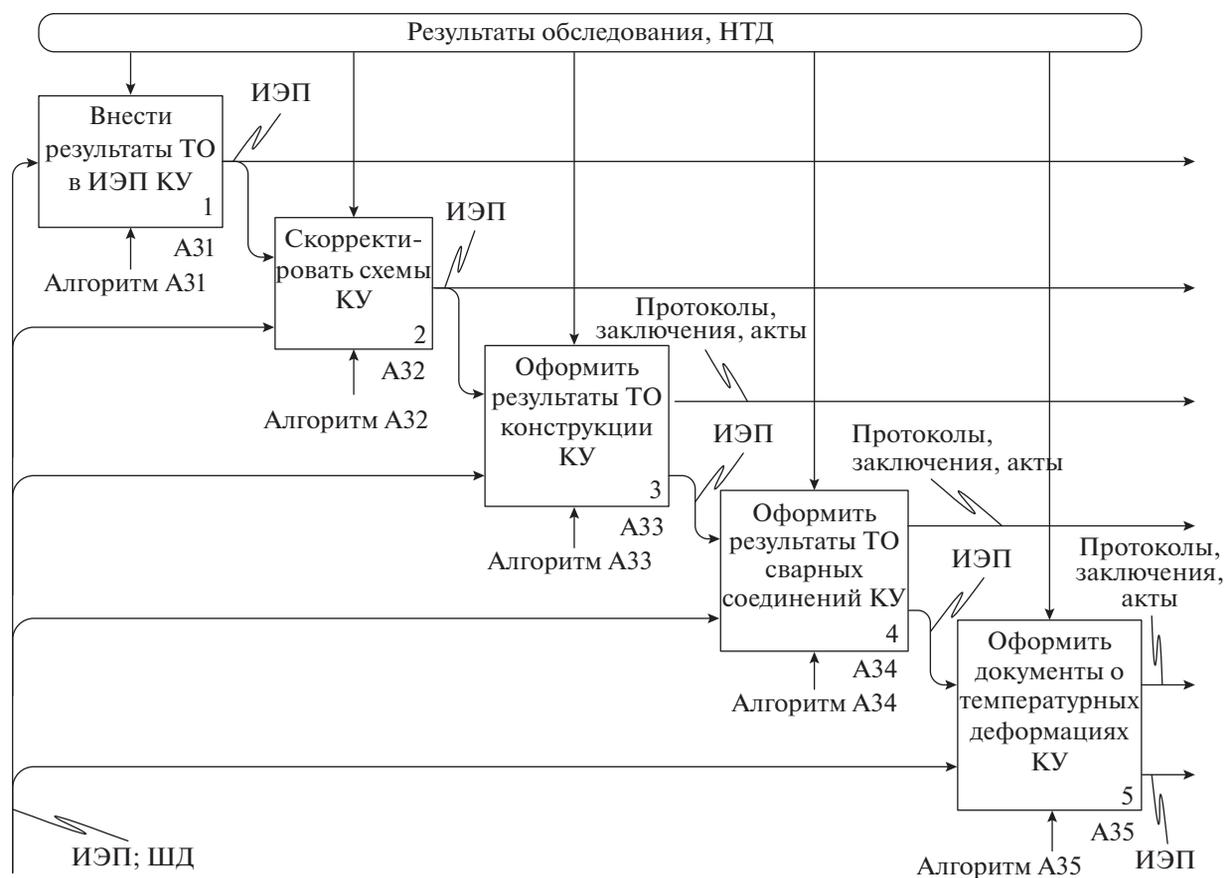


Рис. 4. Декомпозиция блока А3 SADT-модели.

а также в автоматизированном режиме формировать документацию по ТО.

Дочерние фрейм-прототипы фрейма «Общетеchnические характеристики КУ» – «Формуляр» и «Журнал» приведены на рис. 7–8. Фрейм-прототип «Формуляр» (рис. 7) содержит технические характеристики узлов КУ, на которые составлены формуляры. Фрейм-прототип «Журнал» (рис. 8) содержит структурированные записи о результатах ТО котла и представляет собой интерактивный журнал КУ.

ФР конструкционного типа описывает КУ как совокупность взаимосвязанных узлов и элементов, объединенных в цельную конструкцию, которая предназначена для производства пара и/или горячей воды требуемых параметров. Такая модель представляет собой сеть фреймов, которые содержат конструкционные и геометрические характеристики узлов, деталей и соединений, из которых состоит КУ. Данные для ФР конструкционного типа расположены преимущественно в проектной документации, чертежах и спецификациях.

Таким образом, разработанные фреймовые модели представления знаний описывают КУ как элемент иерархической структуры предприятия и фор-

мализуют о ней знания, приведенные в проектной, монтажной, нормативно-технической, паспортной и эксплуатационной документации. Эти модели позволяют автоматизировать процедуры ТО котельных установок, включая поиск, ввод-вывод информации пользователем, а также формирование программ контроля металла и другой эксплуатационной документации, что обеспечит повышение эффективности процесса технического обслуживания КУ.

Для формализации знаний, позволяющих автоматизировать принятие интеллектуальных решений по техническому обслуживанию КУ, были выбраны производственные модели [21–24]. Производственные модели или производственные правила (ПП) применяются в системах искусственного интеллекта для представления знаний о различных объектах, включая технические устройства. Разработка производственных правил осуществлялась с помощью анализа указанной выше нормативно-технической, паспортной, эксплуатационной и ремонтной документации, а также с учетом знаний экспертов прикладной области и специфики технического обслуживания КУ.

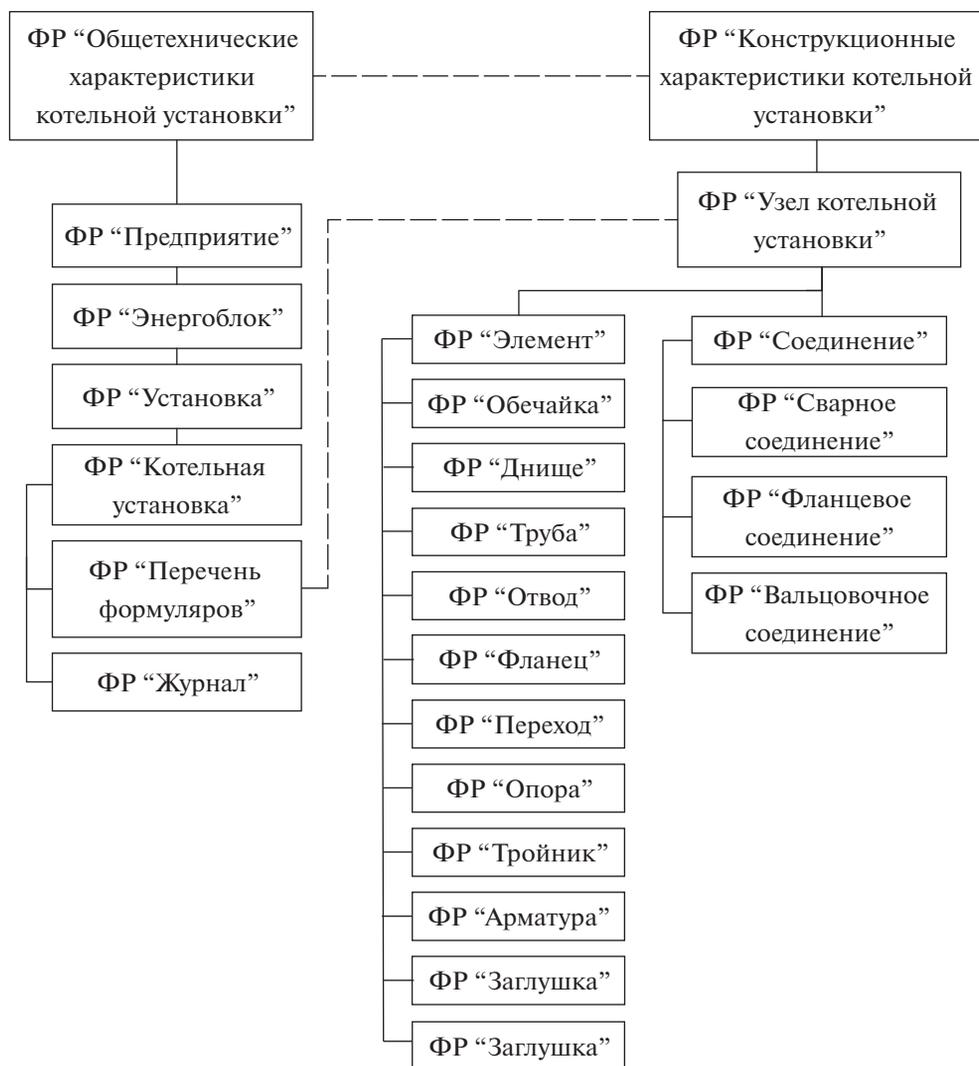


Рис. 5. Фреймовая модель представления знаний о КУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные выше модели, а также материалы и методы были применены при разработке программного модуля "Техническое обслуживание КУ", позволяющего автоматизировать процедуры ТО котельных установок и являющегося составной частью ПОС-Т, предназначенной для автоматизации технического обслуживания оборудования теплоэнергетических и химических производств.

Указанный модуль, как и сама проблемно-ориентированная система, разработан с помощью программной среды Microsoft Visual Studio в виде приложения для операционной системы Windows с диалоговым режимом работы. Функционирование модуля осуществляется в соответствии с клиент-серверной архитектурой, имеющей отдельную инстанцию в системе управления базами данных Oracle.

Основные функции программного модуля: ввод, хранение и обработка паспортных и эксплуатационных данных о КУ; создание и редактирование схем трубопроводов и отдельных конструктивных элементов КУ; учет срока эксплуатации (наработки) функциональных узлов КУ, а также температуры и давления вырабатываемого пара; формирование индивидуальных программ контроля металла конструктивных элементов КУ; формирование заданий на КМ элементов конструкции КУ; ввод и обработка результатов неразрушающего КМ элементов КУ; выполнение инженерно-технических расчетов функциональных узлов КУ; формирование технической документации по результатам ТО котельных установок.

При этом следует отметить, что разработанный программный модуль не предназначен для анализа и управления параметрами технологического режима котельных установок в реальном



Рис. 6. Фрейм-прототип "Общетехнические характеристики КУ". $n_{ПР}$ – количество предприятий в компании; $n_{Э}$ – количество энергоблоков на предприятии; $n_{У}$ – количество технологических установок в энергоблоке; $n_{КУ}$ – количество котельных установок в технологической установке; $n_{Ф}$ – количество формуляров КУ; ПТО – планово-технический отдел; АРС – аварийно-ремонтная служба; ТЭ – техническая эксплуатация; КР – капитальный ремонт.

времени, а направлен на информационную поддержку процесса технического обслуживания, который является дискретным.

Функционирование модуля осуществляется в соответствии с рассмотренной выше SADT-моделью (рис. 1–4). Паспортно-технические и эксплуатационные сведения о КУ хранятся в централизованной БД на сервере предприятия. Структу-

ФР "Формуляр"
Характеристики формуляра
Наименование
Объекты контроля
№ формуляра
№ чертежа
Рабочее давление, кгс/см ²
Рабочая температура, °С
Рабочая среда
Основной типоразмер

Рис. 7. Фрейм-прототип "Формуляр".

ра БД разработана с помощью, приведенной выше фреймовой модели представления знаний о КУ (рис. 5–8).

Ниже дано описание нескольких диалоговых окон, иллюстрирующих примеры применения приведенных выше моделей для технологического оборудования котельной установки. В основном диалоговом окне модуля (рис. 9) в соответствии с фреймом "Общетехнические характеристики КУ" (рис. 6) представлены структурные составляющие ТЭС и котельной установки, формуляры и данные, необходимые для технического обслуживания выбранной КУ. На рис. 9 приведено вложенное диалоговое окно "Редактирование атрибутов котла", предназначенное для ввода или редактирования паспортных характеристик выбранного котла.

Реализация фрейма "Конструкционные характеристики КУ" (рис. 5) продемонстрирована в диалоговом окне графического редактора на примере схемы барабана котла (рис. 10) и схемы трубопроводов (рис. 11).

Барабаны являются составной частью КУ и представляют взаимосвязанную совокупность стандартных элементов, например таких как "днище", "обечайка", "фланец", "патрубок". В частности ба-



Рис. 8. Фрейм-прототип “Журнал”: ЭПБ – экспертиза промышленной безопасности; ГИ – гидравлические испытания; НО – наружный осмотр; ВО – внутренний осмотр.

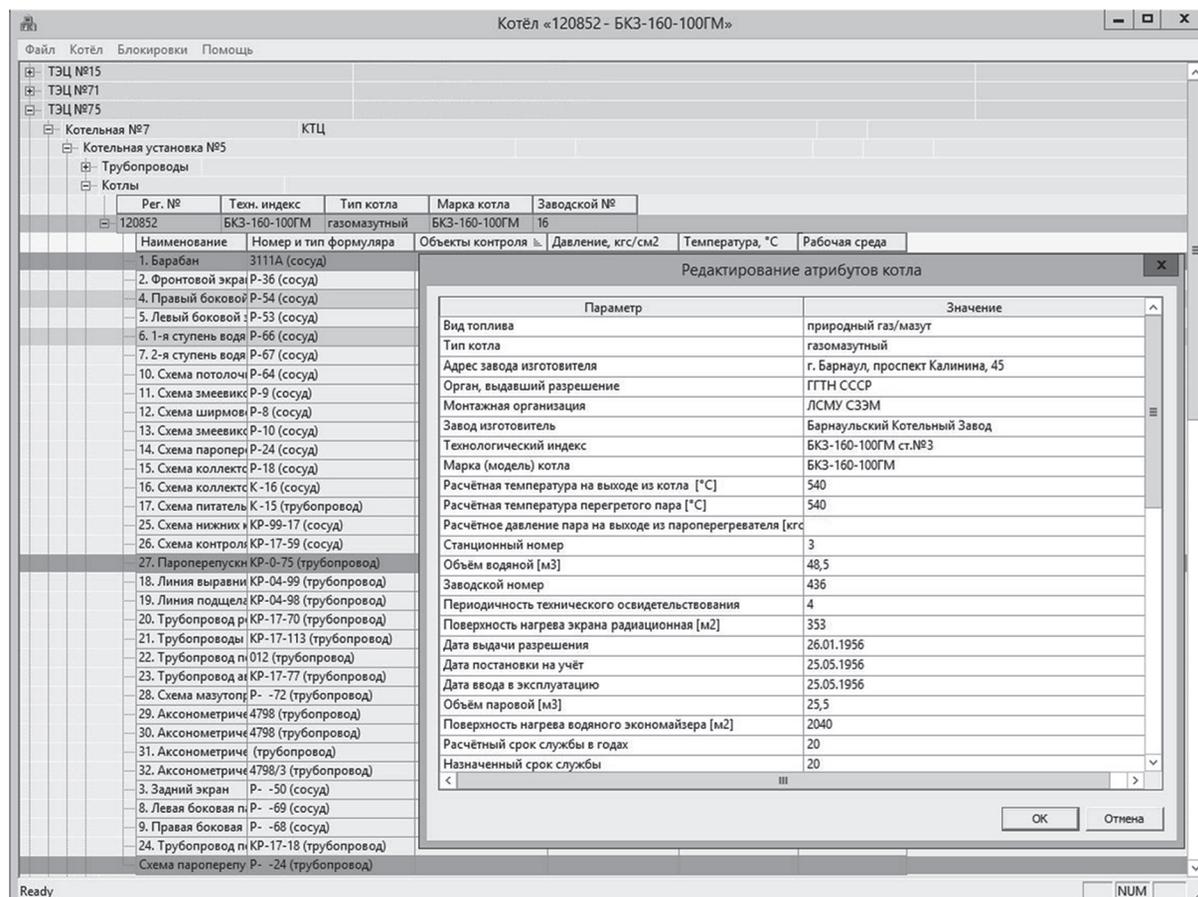


Рис. 9. Основное диалоговое окно ПОС-Т.

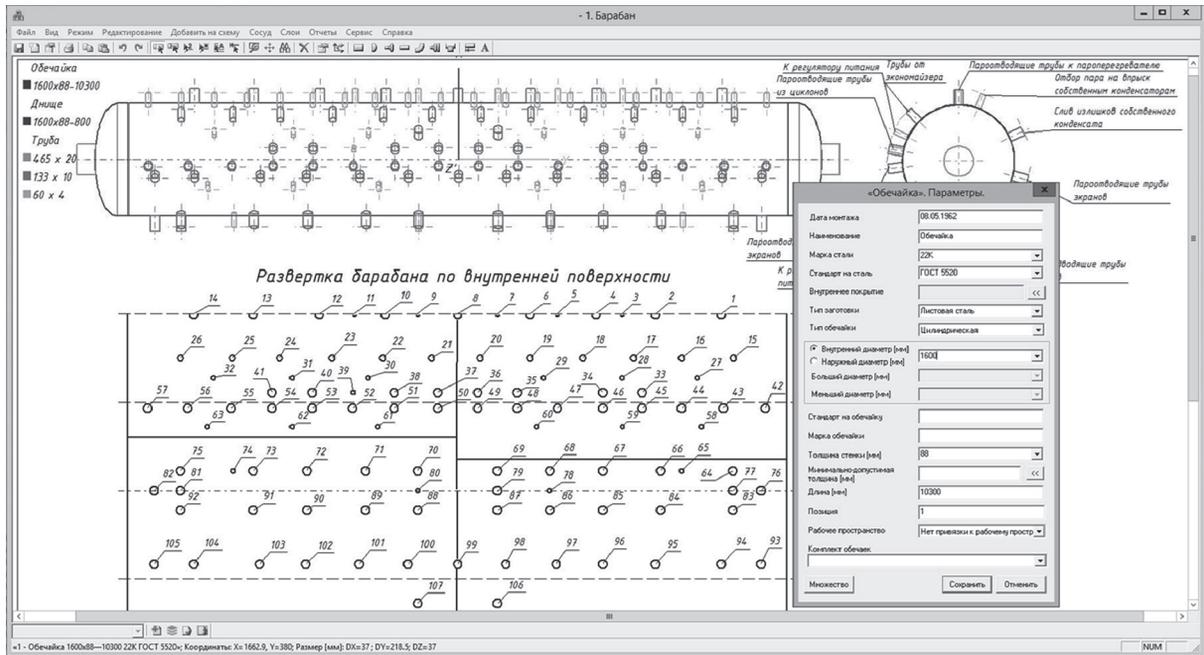


Рис. 10. Диалоговое окно для внесения данных по ТО барабана котла.

рабан, представленный на рис. 10, состоит из обечайки с внутренним диаметром 1600 мм и двух эллиптических днищ.

В представленном диалоговом окне (рис. 10) приведены два вида барабана котла и его развертка, которая формируется автоматически с учетом схемы расположения труб на обечайке. В правой части рис. 10 приведено отдельное диалоговое окно для ввода параметров обечайки барабана.

Изометрические схемы трубопроводов и тепловых экранов тоже входят в состав конструкции КУ и являются взаимосвязанной совокупностью соответствующих базовых элементов, например следующих: труба, отвод, тройник, фланец, арматура, заглушка. Интерактивная изометрическая схема одного из трубопроводов котельной установки приведена на рис. 11.

Трубопровод для транспортировки водяного пара, который представлен на рис. 11, состоит из труб с внешним диаметром 273, 133 и 76 мм. В правой части рис. 11 приведено диалоговое окно для ввода параметров трубы.

Некоторые параметры конструктивных элементов барабанов и трубопроводов КУ возможно определить автоматически с помощью специально созданных алгоритмов, перерабатывающих данные представленных выше моделей.

Совместная реализация фреймов “Общетеchnические характеристики КУ” и “Конструкционные характеристики КУ” (рис. 5) продемонстрирована в диалоговом окне для внесения результатов замеров толщины стенки (рис. 12).

Пример ввода результатов замера толщины стенки приведен для одного из элементов трубопровода. На рисунке показан вариант внесения замеров толщины стенки для четырех точек, расположенных в одном сечении. По результатам замера толщина стенки элемента находится в диапазоне от 5.2–5.8 мм.

Реализация разработанных SADT-моделей (рис. 1–4) в программном продукте и их применение для процесса технического обслуживания КУ демонстрируется на примере формирования индивидуальной программы контроля (ИПК) (рис. 13–15). Под ИПК понимается документ, который относится к конкретной котельной установке и содержит перечень ее конструктивных элементов и сварных соединений, для которых необходимо определить вид и объем неразрушающего контроля (ультразвуковой, радиографический, химический). Процедура формирования ИПК всей котельной установки достаточно сложна, трудоемка и включает принятие интеллектуальных решений. Автоматизировать формирование ИПК можно с помощью моделей представления знаний, например продукционных правил, используемых в теории искусственного интеллекта [21–24]. Исходя из сказанного, для программной реализации этой процедуры были дополнительно разработаны продукционные правила (в статье не приводятся), которые представляют собой таблицу взаимосвязанных характеристик, разделенных на две части, одна из которых называется условия применимости, а другая — искомые характеристики. Пример продукционных правил, позволя-

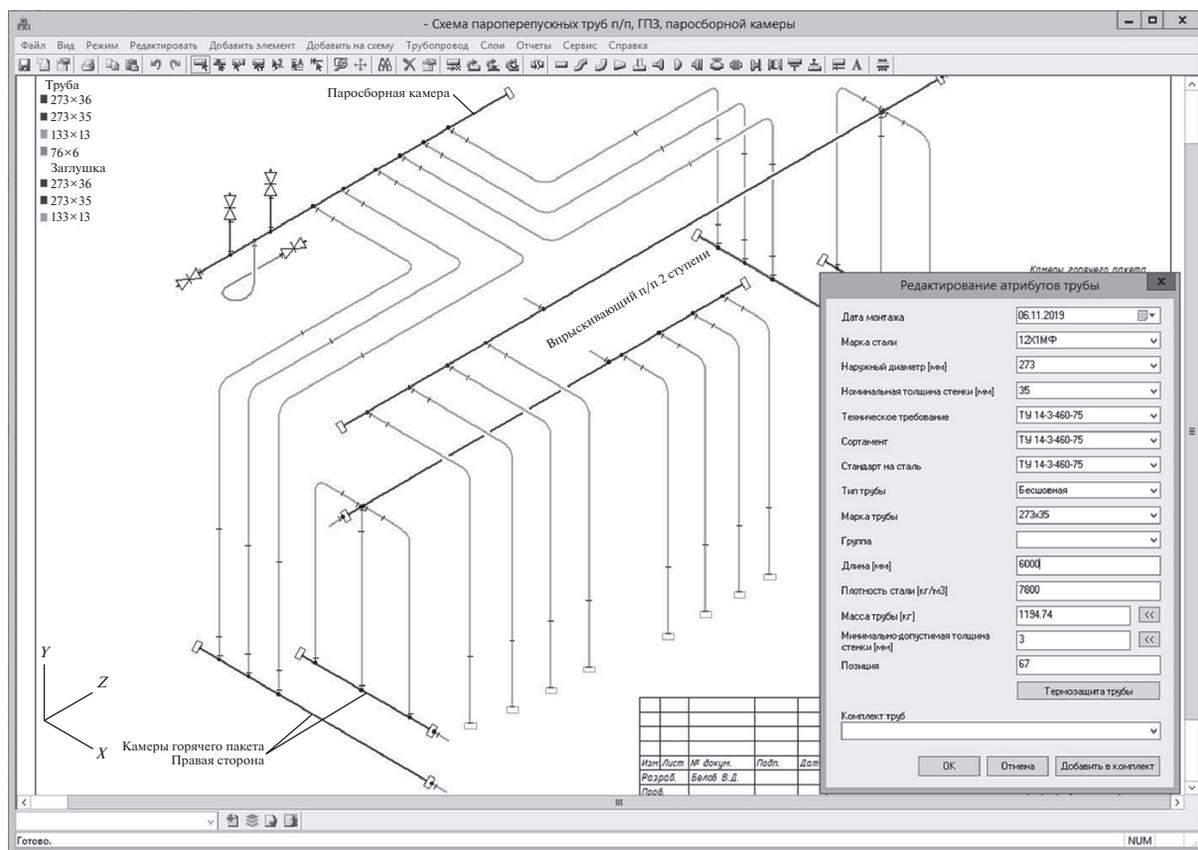


Рис. 11. Диалоговое окно для внесения результатов ТО по трубам КУ.

ющих автоматизировать определение типа, группы и категории трубопроводов КУ приведен в табл. 1 ниже. Приведенные производственные правила позволяют автоматизировать выбор группы и категории трубопровода, которые необходимы для формирования ИПК.

В таблице использованы следующие условные обозначения: T_p – тип перемещаемого по трубопроводу вещества; D – нормативные значения диаметра трубопровода, определяющего его тип; P_1^{\min} , P_1^{\max} и t_1^{\min} , t_1^{\max} – граничные нормативные значения давления и температуры перемещаемого вещества, определяющие область существова-

ния искомых характеристик классификации трубопровода; G и K – группа и категория трубопровода; I – порядковый номер строки в таблице.

Например, практическое определение характеристик классификации трубопровода пара и горячей воды осуществляется с помощью поиска в массиве нормативно-справочных отношений строки, удовлетворяющей следующим условиям:

$$(T_{p1}, (P_1, R_2), (t_1, R_2), D_1, G_1, K_1) \cap T, P, t, D \neq \emptyset, (1)$$

здесь переменные T, P, t – обозначают тип, давление и температуру вещества, транспортируемого по реальному трубопроводу; D – диаметр реаль-

Таблица 1. Пример производственных правил для определения характеристик классификации трубопроводов КУ

№ п/п	Условия применимости					Искомые характеристики		
	$T_{p1}, ^\circ\text{C}$	P_1^{\min}	P_1^{\max}	t_1^{\min}	t_1^{\max}	D_1	G_1	K_1
1	Пар водяной	0.170	1000	560.1	1000	51	1	I
2	Пар водяной	0.170	8.100	350.1	450	76	1	II
3	Вода	0.000	1000	560.1	1000	51	1	I
4	Вода	0.000	8.100	350.1	450	76	1	II

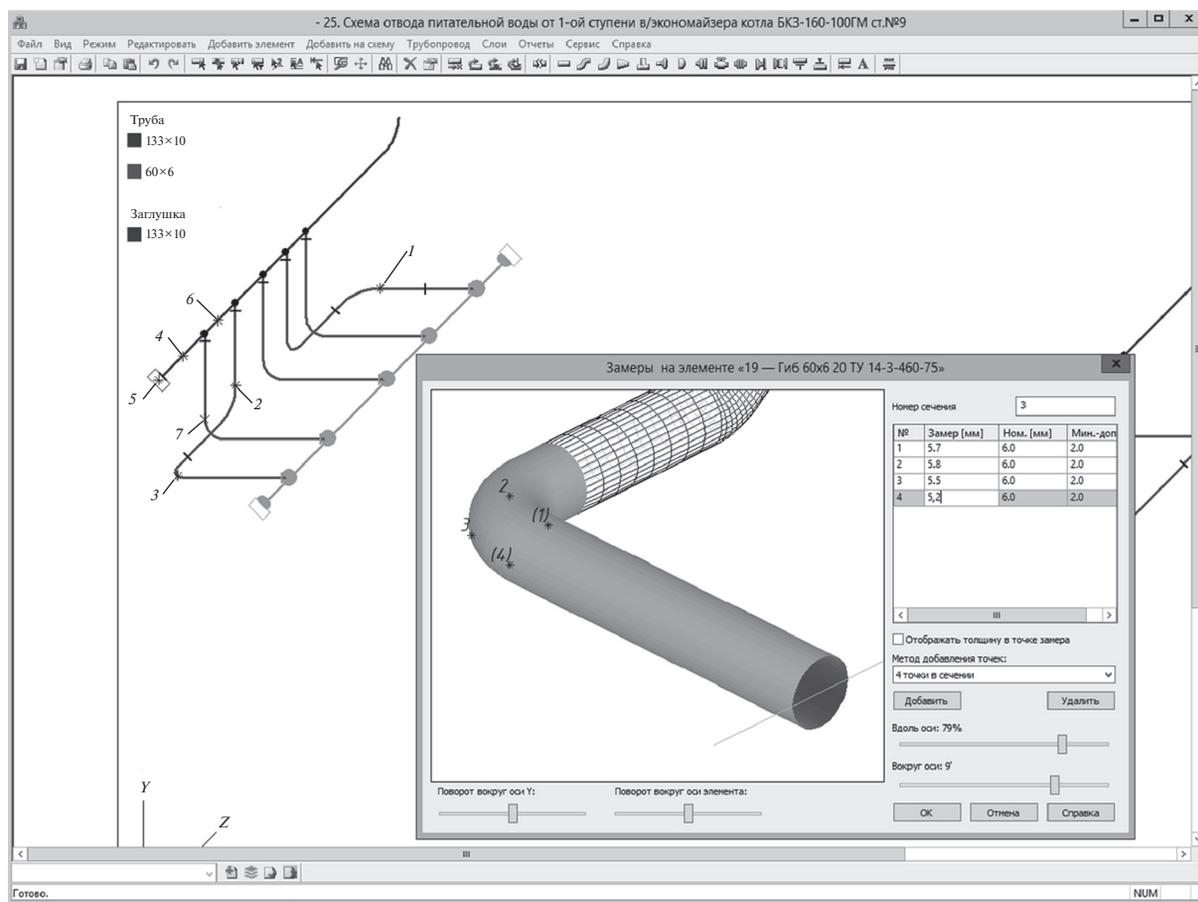


Рис. 12. Диалоговое окно для внесения результатов замеров толщины стенки.

ного трубопровода; R_2 — отношение бинарности, которое показывает, что соответствующий ему параметр имеет два значения, в данном случае — минимальное нормативное и максимальное нормативное.

В процессе принятия интеллектуальных решений при формировании ИПК используются продукционные правила, которые обрабатывают данные, расположенные в БД и организованные в соответствии с приведенными ранее фреймовыми моделями (рис. 5–8).

Ниже приведен пример реализации функции формирования ИПК в автоматизированном режиме с помощью программного обеспечения. Перед формированием ИПК на схемах котла пользователю необходимо указать, к какому типу объектов контроля относятся элементы схем. На рис. 13–14 приведены схемы трубопровода и барабана котла с указанными типами объектов контроля. Например, для трубопровода котла (рис. 13) назначены следующие типы объектов контроля: необогреваемые трубы типа 1, необогреваемые трубы типа 2, арматура и литые детали (обратные клапаны), ар-

матура 2 (арматура на линии всасывания и нагнетания).

Аналогично для барабана котла (рис. 14) назначены: отверстия труб парового пространства, отверстия труб водяного пространства, обечайки, лазовые отверстия, днища.

Так как содержание ИПК зависит от типа КУ, то при ее формировании пользователю следует выбрать соответствующий тип котла. На рис. 15 приведено диалоговое окно для выбора типа котла при формировании программы контроля. В данном случае выбран тип “котел-утилизатор”.

В процессе формирования программы контроля автоматически определяются места проведения неразрушающего контроля на элементах схемы в зависимости от выбранного пользователем типа котла и назначенных объектах контроля на схеме. На рис. 16 приведено диалоговое окно схемы одного из трубопроводов котла с автоматически определенным перечнем элементов, для которых необходимо провести неразрушающий контроль с указанием методов его проведения. Например, автоматически было определено, что для труб следует применить следующие виды неразрушающего кон-

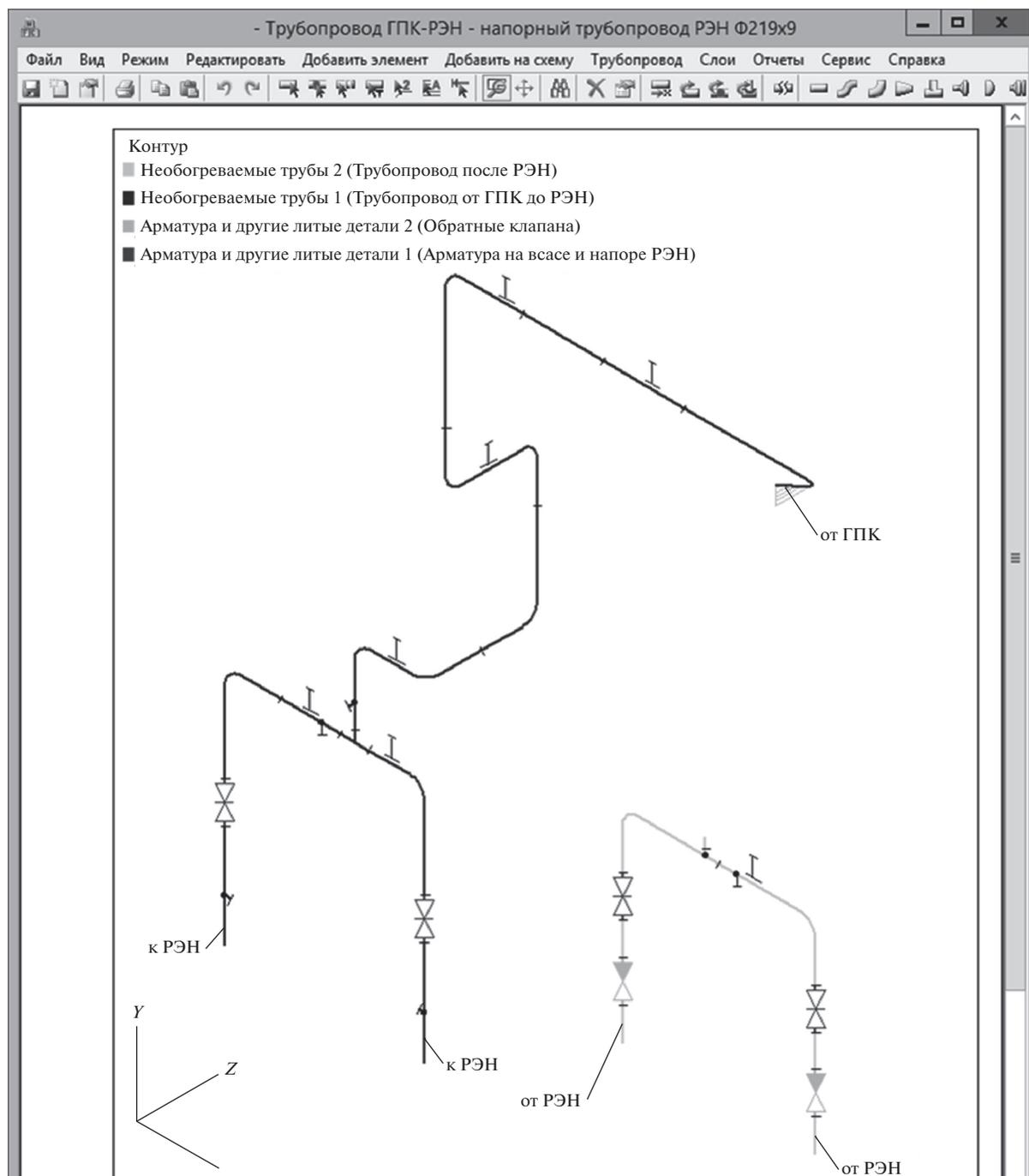


Рис. 13. Схема трубопровода котла с объектами контроля.

троля: визуальный, ультразвуковой, ультразвуковая толщинометрия, цветная или магнитопорошковая дефектоскопия, измерение овальности. Также автоматически было определено количество и места проведения указанных видов неразрушающего контроля (рис. 16), где места проведения контроля обозначены стрелками.

Сформированная в автоматизированном режиме ИПК может быть преобразована в документ

формата MS Word (рис. 17) для осуществления дальнейшего согласования и передачи исполнителю вместе с интерактивной схемой.

Обсуждение полученных результатов. Выбранная тема исследования относится к области разработки цифровых производств. Цифровизация производств предполагает создание ПО, позволяющего оптимизацию и управление не только технологическими процессами, но и – процессами интегриро-

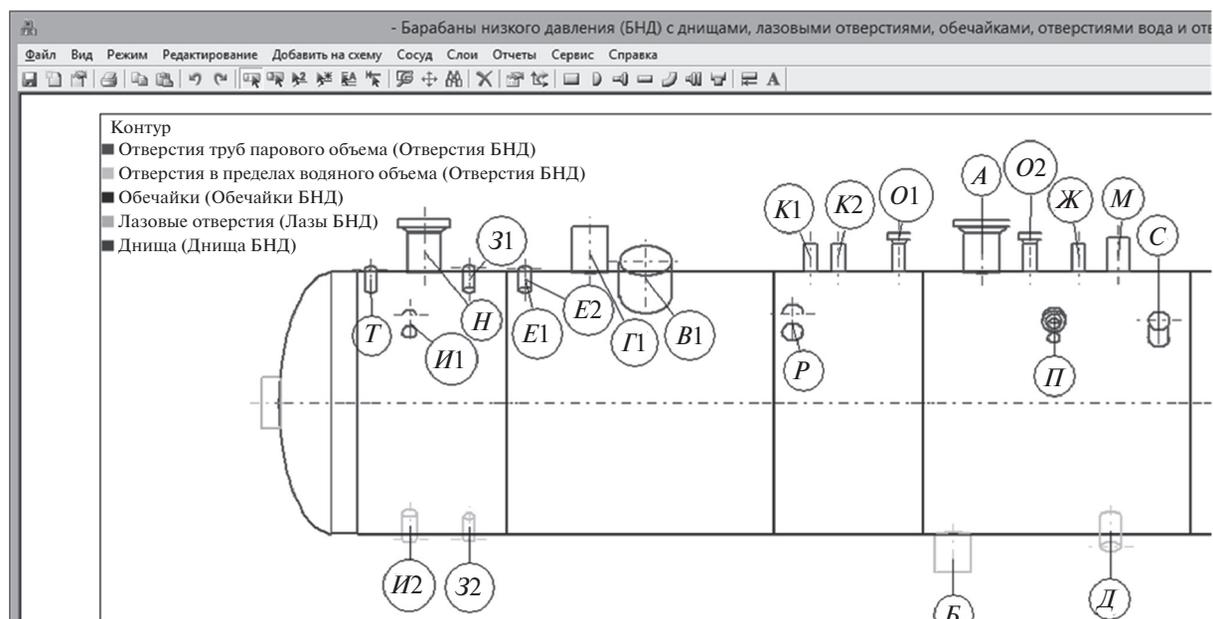


Рис. 14. Схема барабана котла с объектами контроля.

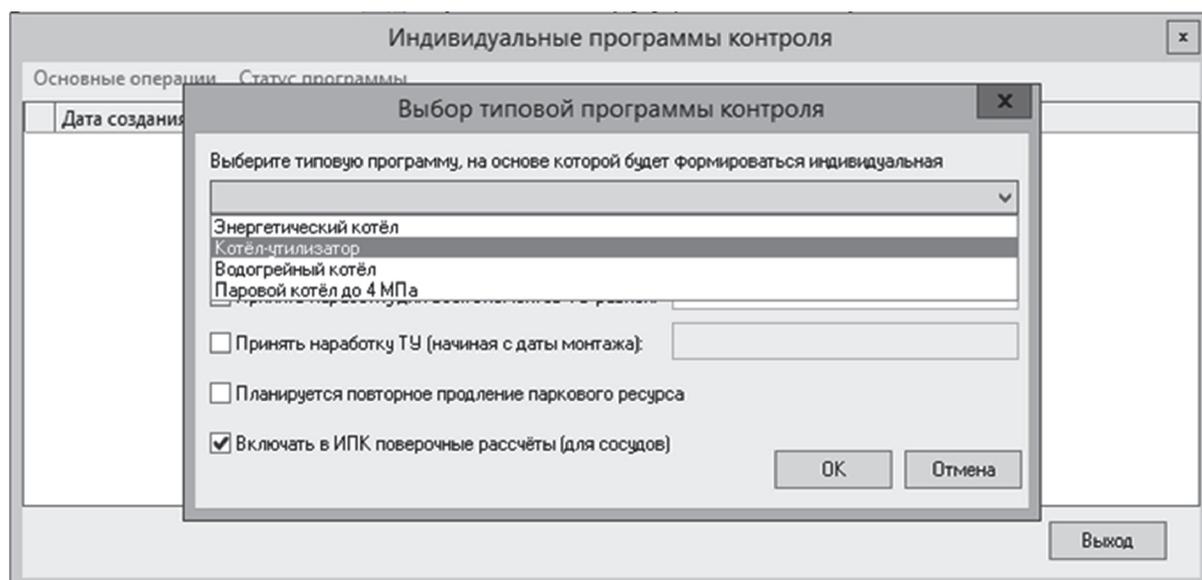


Рис. 15. Диалоговое окно выбора типа котла.

ванной логистической поддержки (ИЛП) оборудования. В статье рассмотрена только одна, но важная составная часть ИЛП – техническое обслуживание оборудования, а конкретно – котельные установки химико-технологических и теплоэнергетических систем. При этом, КУ содержат много унифицированных конструктивных элементов, которые являются составной частью многих других типов оборудования. Поэтому представленные в статье модели после их некоторой корректировки могут быть применены не только для КУ химико-техно-

логических систем, но и для других видов оборудования различных отраслей промышленности.

Важность осуществления ТО оборудования для любого производства очень высока, так как на этапе эксплуатации оно является главным фактором, обеспечивающим эффективность и безопасность работы всего предприятия. При этом ТО котельных установок является сложным процессом, который включает большое количество различных расчетов, процедур обработки данных, формирование схем

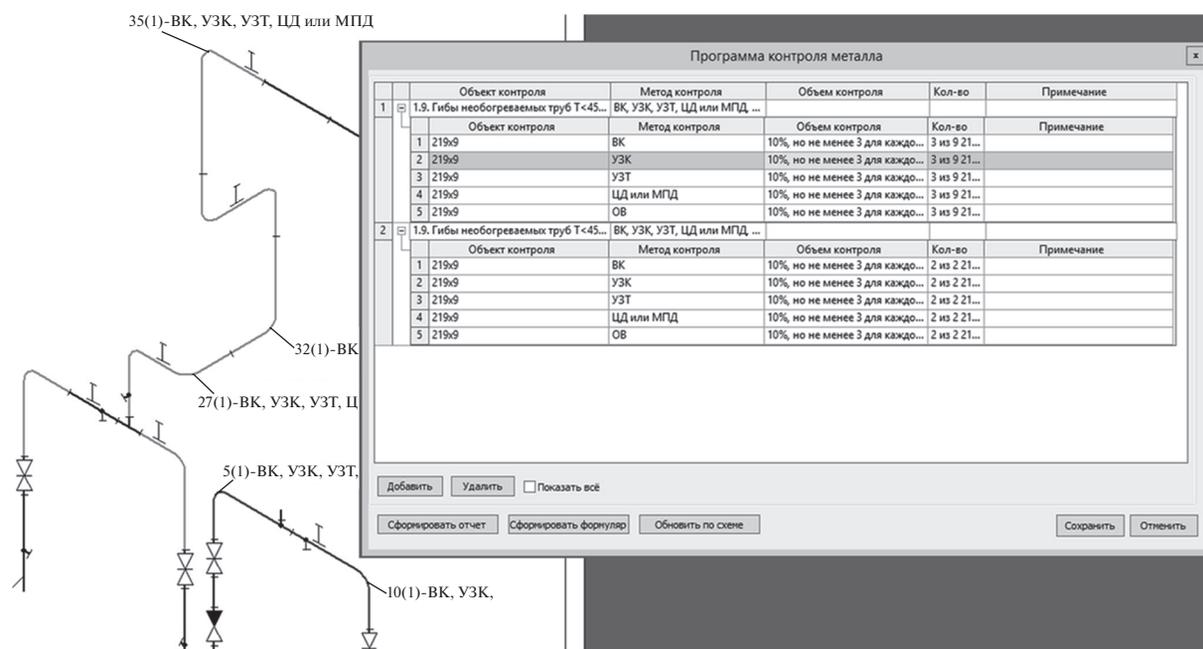


Рис. 16. Список элементов схемы трубопровода котла для проведения неразрушающего контроля.

ИНДИВИДУАЛЬНАЯ ПРОГРАММА КОНТРОЛЯ

КУ-1 "210-515/230" Рег. № 10153

Расположение: ТЭС №2, энергоблок №1, котельная установка №3

Завод-изготовитель: ОАО "Машиностроительный завод № 1"

Год изготовления: 01.07.1980

Год ввода в эксплуатацию: 25.08.1980

Наработка на 10.07.2020: 251000 ч.; количество пусков: 217

Среда: пар/вода

Параметры эксплуатации: $P = 15 \text{ кгс/см}^2$; $T = 155^\circ\text{C}$

№ п/п	Объект контроля	Метод контроля	Объем контроля		Примечание
			%	по элементам	
1	Грибы необогреваемых труб $T < 450^\circ\text{C}$ и $P < 10 \text{ МПа}$. Трубопровод от ГПК до РЭН (формуляр № 1)	ВК; УЗК; УЗТ; ЦД или МПД; ОВ	10%, но не менее 3 для каждого типоразмера	3 из 9219×9	
2	Гибы необогреваемых труб $T < 450^\circ\text{C}$ и $P < 10 \text{ МПа}$. Трубопровод от ГПК до РЭН (формуляр № 1)	ВК; УЗК; УЗТ; ЦД или МПД; ОВ	10%, но не менее 3 для каждого типоразмера	2 из 9219×9	

Рис. 17. Список элементов схемы трубопровода котла для проведения неразрушающего контроля: ГПК – главный предохранительный клапан; РЭН – насос рециркуляции энергетический; ВК – визуальный контроль; УЗК – ультразвуковой контроль; УЗТ – ультразвуковая толщинометрия; ЦД – цветная дефектоскопия; МПД – магнитопорошковая дефектоскопия; ОВ – овальность.

функциональных узлов КУ, разработку программ контроля металла и обработку результатов этого контроля. Сложность ТО требует больших затрат времени и ресурсов на его осуществление, что отрицательно влияет на качество данного процесса,

и как следствие – на эффективность работы предприятия. Выполнение некоторых процедур ТО, например, процедуры формирования программ контроля металла, осуществляется для каждой КУ индивидуально и требует принятия интеллек-

туальных решений. Анализ ТО как объекта цифровизации показал, что многие процедуры ТО имеют взаимосвязи между собой, а также взаимосвязи с требованиями нормативно-технической документации.

Исходя из сказанного, авторами был сделан вывод о том, что для автоматизации ТО как организационно-технологического процесса необходимо разработать ПОС, использующую не только вычислительные методы, но также методы теории искусственного интеллекта. Кроме этого, для оптимального функционирования ПОС необходимо разработать два типа цифровых двойников. Первый тип – это цифровой двойник, формализующий ТО, как организационно-технологический процесс, второй тип – это цифровой двойник, структурирующий общетехнические, технологические и конструкционные данные о КУ. Прототипом цифрового двойника первого типа в статье является SADT-модель (рис. 1–4); прототипом двойника второго типа – модель представления знаний в виде фрейма (рис. 5–8).

В своей дальнейшей работе авторы планируют развивать тему ИЛП оборудования для различных отраслей промышленности и различных видов оборудования. Конечной целью выполнения работ авторы видят создание БД унифицированных цифровых двойников оборудования и процессов. Наличие указанной БД позволит максимально автоматизировать ИЛП оборудования предприятий различной отраслевой принадлежности и как следствие повысить их экономическую эффективность и промышленную безопасность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования выполнен системный анализ технического обслуживания котельных установок химико-технологических систем как организационно-технологического процесса и как объекта цифровизации. В результате анализа выявлены недостатки осуществления технического обслуживания КУ, обусловленные несовершенством существующего ПО, а также отсутствием моделей, позволяющих автоматизировать процедуры ТО. Исходя из результатов анализа была поставлена цель настоящего исследования – разработать программный модуль ПОС-Т, позволяющий автоматизировать выполнение основных инженерно-технических и организационно-технологических процедур ТО котельных установок. А также сформулированы задачи, необходимые для достижения поставленной цели.

В соответствии с указанными задачами были разработаны: SADT-модель ТО котельных установок как организационно-технологического процесса, отличающаяся тем, что учитывает системные взаимосвязи между процедурами ТО и требо-

ваниями нормативно-технической документации; фреймовая модель представления знаний, отличающаяся тем, что представляет в структурированном виде знания о КУ, приведенные в проектной, монтажной, паспортной и эксплуатационной документации.

Разработанные модели позволили создать модуль ПОС-Т для автоматизации ТО котельных установок, как организационно-технологического процесса.

Проделанная работа является развитием более ранних исследований авторов, посвященных автоматизации ТО трубопроводных систем и технологического оборудования химических производств. Дальнейшие исследования планируется посвятить разработке моделей, алгоритмов и ПО, позволяющих автоматизировать ТО, а также – интегрированную логистическую поддержку других видов оборудования химико-технологических и иных производств.

Практические испытания разработанного модуля, а также других аналогичных ПОС показали, что при их использовании производительность осуществления процедур ТО оборудования увеличивается минимум в два раза. При этом существенно возрастают объективность оценки технического состояния оборудования и качество формируемой эксплуатационной документации.

Однако при всех своих преимуществах использование ПОС для автоматизации процедур ИЛП оборудования сопряжено с необходимостью непрерывной модернизации ПО, обусловленной периодическим и плановым изменением НТД.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	нормативное значения диаметра трубопровода, определяющего его тип, мм
G	группа трубопровода
K	категория трубопровода
P	давление в трубопроводе, кгс/см ²
p^{\min}, p^{\max}	граничные нормативные значения давления перемещаемого вещества, определяющие область существования искомых характеристик классификации трубопровода, кгс/см ²
T_p	тип перемещаемого по трубопроводу вещества
T	температура реального трубопровода, °C
t^{\min}, t^{\max}	граничные нормативные значения температуры перемещаемого вещества, определяющие область существования искомых характеристик классификации трубопровода, °C
t	температура вещества в трубопроводе, °C

ИНДЕКСЫ

- 1 обозначение элемента трубопровода, входящего в сварное соединение и имеющего меньший номер позиции на изометрической схеме по сравнению с другим элементом трубопровода образующим данное соединение
- 2 обозначение элемента трубопровода, входящего в сварное соединение и имеющего больший номер позиции на изометрической схеме по сравнению с другим элементом трубопровода образующим данное соединение
- I порядковый номер строки в таблице
- R₂ отношение бинарности, которое показывает, что соответствующий ему параметр имеет два значения, в данном случае – минимальное нормативное и максимальное нормативное

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Moshev E.R., Meshalkin V.P., Romashkin M.A. Development of models and algorithms for intellectual support of life cycle of chemical production equipment // Cyber-physical systems: advances in design & modelling. Studies in systems, decision and control. 2020. V. 259.
- Moshev E.R., Meshalkin V.P. Computer based logistics support system for the maintenance of chemical plant equipment // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 6. P. 855. [Мошев Е.Р., Мешалкин В.П. Автоматизированная система логистического обеспечения технического обслуживания и ремонта оборудования химических производств. Теорет. Основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 6. С. 709]
- Meshalkin V.P., Moshev E.R. Modes of functioning of the automated system “pipeline” with integrated logistical support of pipelines and vessels of industrial enterprises // J. machinery manufacture and reliability. 2015. V. 44. № 7. P. 580.
- Belov V.D., Moshev E.R. Functional Model for the Formation of Individual Metal Control Programs of Boiler Equipment // Cyber-physical systems: Modelling and Intelligent Control. Studies in Systems, Decision and Control. 2021. V. 338. https://doi.org/10.1007/978-3-030-66077-2_26
- Stepanov M., Musatov V., Egorov I., Pchelintzeva S., Stepanov A. Cyber-physical control system of hardware-software complex of anthropomorphic robot: architecture and models // Cyber-physical systems: advances in design & modelling. Studies in systems, decision and control. 2020. V. 259.
- Alekseev A.P. Conceptual approach to designing efficient cyber-physical systems in the presence of uncertainty // Cyber-physical systems: advances in design & modelling. Studies in systems, decision and control. 2020. V. 259.
- Buldakova T.I., Suyatinov S.I. Assessment of the state of production system components for digital twins technology // Cyber-physical systems: advances in design & modelling. Studies in systems, decision and control. 2020. V. 259.
- Guo F., Zou F., Liu J., Wang Z. Working mode in aircraft manufacturing based on digital coordination model // The International J. Advanced Manufacturing Technology. 2018. V. 98. P. 1547.
- Kim H., Han S. Interactive 3d building modeling method using panoramic image sequences and digital map // Multimedia tools and applications. 2018. V. 77. № 20.
- Moshev E.R., Romashkin M.A. Development of a conceptual model of a piston compressor for automating the information support of dynamic equipment // Chemical and petroleum engineering. 2014. V. 49(9–10). P. 679.
- Menshikov V., Meshalkin V., Obratsov A. Heuristic algorithms for 3D optimal chemical plant layout design // Proceedings of 19th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA-2010). Prague. 2010. V. 4. P. 1425.
- Lu J., Zhu Q., Wu Q. A novel data clustering algorithm using heuristic rules based on k-nearest neighbors’ chain // Engineering applications of artificial intelligence. 2018. V. 72. P. 213.
- Zakharova A., Savitskaya T., Egorov A. Algorithm for calculating the reliability of chemical-engineering systems using the logical-and-probabilistic method in MATLAB // Cyber-physical systems: advances in design & modelling. Studies in systems, decision and control. 2020. V. 259.
- Isogen®. Automatic piping isometrics from 3D plant design systems. http://www.alias.ltd.uk/ISOGEN_main.asp (accessed 21 Jan 2020).
- SAP Software & Solutions. <http://go.sap.com/index.html> (accessed 14 Apr 2020).
- AVEVA. Software Solutions for the Plant Industries. <https://exchange.aveva.com/digital-interdisciplinary-engineering-and-design-for-sophisticated-power-generation-facilities> (accessed 15 May 2020).
- CEA Systems. Plant-4D-Plant Engineering Solution. <https://www.ceasystems.com/plant4d-asset-data-management-software-solution> (accessed 1 May 2020).
- iMaint. – CMMS Software – Service Management Software. <https://www.imaint.com/products/imaint/asset-management-software/> (accessed 5 Apr 2020).
- Marca D., McGowan C., Structured analysis and design technique. McGraw-Hill, 1987.
- A Framework for representing knowledge / Eds. Winston P.H., Minsky M. McGraw-Hill, N.Y. 1975.
- Sepiacchi P., Depetri V., Manca D. A systematic approach to the optimal design of chemical plants with waste reduction and market uncertainty. // Computers and Chemical Engineering. 2017. V. 102. P. 96.
- Wu D., Olson D.L., Dolgui A. Artificial intelligence in engineering risk analytics. // Engineering applications of artificial intelligence. 2017. V. 65. P. 433.
- Protalinski O.M. Application of Artificial Intelligence Techniques in the Automation of Technological Processes: Monograph. Publishing House of ASTU. Astrakhan. 2004.
- Russell S.J., Norvig P. Artificial Intelligence: A Modern Approach. Third Edition. Prentice Hall. New Jersey. 2010.

УДК 541.183/.183.7:544.726

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЖЕЛЕЗА(III) МЕЖДУ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ И СУЛЬФОКАТИОНИТОМ DOWEX-50

© 2022 г. Г. Н. Альшутер^а, *, Е. В. Остапова^а, О. Г. Альшутер^б

^аФедеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия

^бКемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

*e-mail: altshulerh@gmail.com

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Исследовано равновесное распределение никотиновой кислоты и железа(III) между водным раствором и сульфокатионитом Dowex-50. Определены константы равновесия лигандной сорбции никотиновой кислоты сульфокатионитом Dowex-50, содержащим протоны или катионы железа. Предложен алгоритм расчета равновесного состава водного раствора смеси никотиновой кислоты и FeCl_3 , позволяющего получить сульфокатионит Dowex-50 с заданным противоионным составом. Прогностическая способность предложенного алгоритма подтверждена экспериментальными исследованиями процесса сорбции комплексов никотиновой кислоты и железа(III) из водных растворов H- и Fe(III)-формами сульфокатионита Dowex-50. Показано, что в сульфокатионите, приведенном в равновесие с водным раствором, имеющим соотношение молярностей катионов $\text{H}^+ : [\text{H}_2\text{L}]^+ : \text{Fe}^{3+} : [\text{FeL}]^{2+}$, равное $1 : 1 : 0.16 : 0.1$, содержание комплексных катионов $[\text{FeL}]^{2+}$ составляет 44.5 мас. %.

Ключевые слова: никотиновая кислота, железо(III), многокомпонентный водный раствор, сульфокатионит Dowex-50, расчет состава

DOI: 10.31857/S0040357121060014

ВВЕДЕНИЕ

Включение биологически активной субстанции в наноконтейнеры открывает неограниченные возможности для консервации лекарственных препаратов, изменения их фармакокинетических свойств, создания препаратов пролонгированного действия, позволяет реализовать идею Эрлиха [1] о векторной доставке лекарственного средства в очаг патологического поражения. В этой связи актуальным является определение термодинамических и кинетических характеристик процессов инкапсуляции и высвобождения лекарственных субстанций из молекулярных контейнеров, иммобилизованных на матрицах сетчатых ионообменных полимеров.

Известно [2], что элементарные звенья ионитов Dowex-1 и Dowex-50 являются наноконтейнерами для никотиновой кислоты. Никотиновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, пиридин-3-карбоновая кислота, витамин B_3 , ниацин), играющая радикальную роль в обмене веществ в организме человека, применяется при лечении пеллагры, может использоваться в комплексной терапии атеросклероза, в качестве биологически активных добавок и компонентов систем для парентерального питания [3, 4]. Свободная никотиновая кислота легко всасывается во

всех отделах желудочно-кишечного тракта. Инкапсуляция никотиновой кислоты в ионитах позволит осуществлять ее целевую доставку только в желудок или кишечник при пероральном введении. Ранее изучены [5–8] кинетические и термодинамические параметры инкапсуляции и высвобождения никотиновой кислоты из ионитов Dowex-1 и Dowex-50.

Пиридинкарбоновые кислоты [9–14] взаимодействуют с катионами металлов, что может оказаться благоприятным для создания комплексных пищевых добавок, содержащих как никотиновую кислоту, так и микроэлементы. Показано [15], что стабильность комплексов никотиновой кислоты в водных растворах возрастает в ряду катионов Cd(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Fe(III) , достигая наибольшего значения для катионов железа(III).

Система, содержащая сульфокатионит и раствор смеси никотиновой кислоты с солями металлов, — многокомпонентная и гетерофазная. Расчет равновесия этой системы по параметрам бинарных растворов представляет интерес для разработки технологических процессов инкапсуляции в сульфокатионите комплексов никотиновой кислоты и железа(III). В работе [16] приведен расчет парожидкостного равновесия по параметрам моделей бинарных пар чистых компонентов. Цель данной работы — на основе изучения равновесно-

го распределения никотиновой кислоты и железа(III) между твердой и жидкой фазой (сульфокатионитом Dowex-50 и водным раствором) разработать алгоритм расчета равновесного состава раствора для получения заданного противоионного состава сульфокатионита Dowex-50, определить константы равновесия лигандной сорбции никотиновой кислоты и ионного обмена с участием комплексов никотиновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфокатионит Dowex-50 – сульфированный сополимер стирола с 4% дивинилбензола. Полная динамическая ионообменная емкость составляет 5.0 мэкв (миллиэквивалентов) на 1 г Н-формы сухого полимера. Полимер кондиционировали последовательной обработкой растворами NaCl, NaOH, HCl и H₂O по известной методике [17] подготовки ионитов и затем промывали дистиллированной водой до pH фильтра 5.5.

Никотиновая кислота соответствовала требованиям Международной фармакопеи [18], содержала не менее 99.0% основного вещества.

Растворы электролитов готовили из FeCl₃ · 6H₂O квалификации “ч. д. а.”, HCl, NaCl, NaOH – квалификации “х. ч.”.

Равновесное распределение компонентов между водными растворами никотиновой кислоты, хлорида железа(III) и сульфокатионитом Dowex-50 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Через ионообменную колонку, заполненную Н- или Fe(III)-формой полимера, пропускали многокомпонентные водные растворы до установления равновесия (до совпадения составов, pH исходного раствора и фильтра). Интервал концентраций никотиновой кислоты составлял 0.001–0.01 моль/л. После достижения состояния равновесия проводили десорбцию никотиновой кислоты дистиллированной водой.

Для получения Fe(III)-формы полимера через ионообменную колонку, содержащую сульфокатионит Dowex-50 в Н-форме, пропускали раствор 0.1 М FeCl₃ при pH 1.5–2.5.

Концентрацию никотиновой кислоты в растворах определяли с помощью спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 262.7$ нм, pH 6.86.

Эквивалентную долю компонента в полимере \bar{x}_i рассчитывали как отношение количества эквивалентов компонента i к общему содержанию эквивалентов противоионов в сульфокатионите.

Инфракрасные спектры поглощения с преобразованием Фурье (ИК-Фурье спектры) получены на спектрометре “Инфралом ФТ-801” в таблетках с КВг. Соотношение компонентов в растворе рассчитано по компьютерной программе Nupersquad Simulation and Speciation (HySS) 2009 [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в водном растворе катион Fe³⁺ взаимодействует с пиридинкарбонowymi кислотами с образованием комплексного катиона за счет координации катиона металла с кислородом карбоксильной группы [15]. Никотиновая кислота в водном растворе представлена нейтральными молекулами HL, катионами [H₂L]⁺ и анионами L⁻. Раствор никотиновой кислоты и хлорида железа(III) может содержать нейтральные молекулы никотиновой кислоты HL и Fe(OH)₃, катионы Fe³⁺, [FeOH]²⁺, [Fe(OH)₂]⁺, [FeL]²⁺, [H₂L]⁺, H⁺, анионы депротонированной никотиновой кислоты L⁻ и OH⁻. Компонентный состав водных растворов смеси никотиновой кислоты и соли железа(III) может быть рассчитан с использованием констант равновесия протекающих в растворе реакций. Расчетный состав водного раствора, содержащего 0.01 моль/л никотиновой кислоты и 0.003 моль/л FeCl₃ при различных pH, приведен на рис. 1. Из рисунка видно, что при pH < 3 достигается высокая концентрация протонированной никотиновой кислоты [H₂L]⁺ в растворе (рис. 1а, кривая 1). Концентрации [Fe(OH)₂]⁺, Fe(OH)₃ в растворе при pH 2 стремятся к нулю.

В гетерофазной системе, включающей сульфокатионит, водный раствор никотиновой кислоты и соли железа(III), могут протекать реакции комплексообразования, лигандной сорбции, ионного обмена и гидролиза. Рассмотренные в данной работе обратимые реакции комплексообразования (1), (2), (5), (8), лигандной сорбции (3), (6), ионного обмена (4), (7) с участием сульфокатионита Dowex-50 и многокомпонентного водного раствора, содержащего нейтральные молекулы HL, катионы [H₂L]⁺, анионы никотиновой кислоты L⁻ и катионы железа, приведены в табл. 1.

Константы равновесий (1), (2), (5), (8) известны [20–22]. Константа равновесия (3) равна произведению констант равновесий (2) и (4). Значения $K_{(4)}$ были рассчитаны по экспериментальным данным о равновесных составах фаз при контакте Н-формы Dowex-50 с водным раствором, содержащим катионы H⁺ и [H₂L]⁺. Зависимость константы $K_{(4)}$ от эквивалентной доли катиона [H₂L]⁺ в полимере приведена на рис. 2. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, аппроксимируются полиномом второй степени, величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0.91$. В исследованном интервале составов полимера значение константы $K_{(4)}$ составляет 3.5 ± 0.7 . Следовательно, $\lg K_{(3)} = \lg K_{(2)} + \lg K_{(4)} = 2.8 \pm 0.1$.

Оценим противоионный состав сульфокатионита Dowex-50, приведенного в равновесие с рассмотренными многокомпонентными водными растворами, содержащими никотиновую кислоту и железо(III), полагая, что

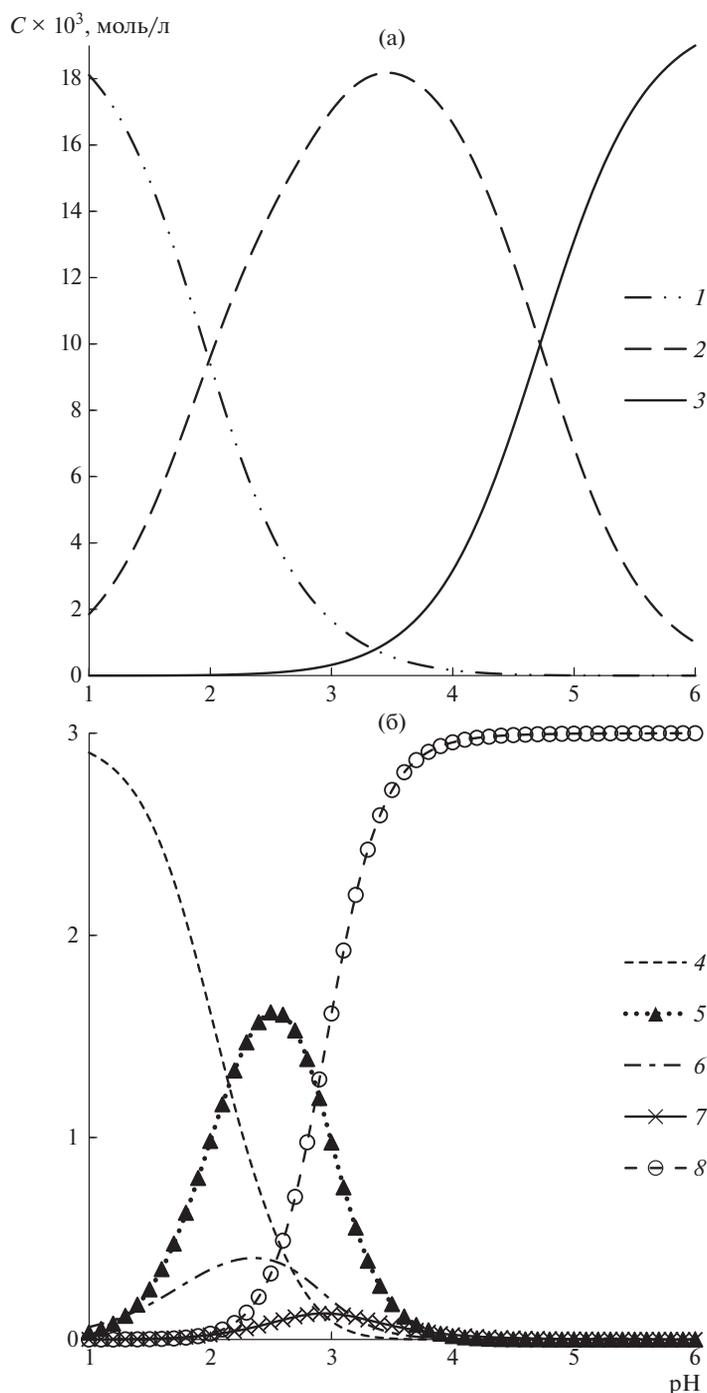


Рис. 1. Зависимости концентрации компонентов в растворе, содержащем 0.01 моль/л никотиновой кислоты и 0.003 моль/л FeCl_3 , от pH: 1 – $[\text{H}_2\text{L}]^+$; 2 – HL ; 3 – L^- ; 4 – Fe^{3+} ; 5 – $[\text{FeL}]^{2+}$; 6 – $[\text{FeOH}]^{2+}$; 7 – $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$; 8 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

– в исследуемом интервале составов концентрации $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HL , H^+ , $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ в полимере стремятся к нулю;

– общая концентрация никотиновой кислоты в полимере равна сумме концентраций комплексных катионов ($\bar{C}_{[\text{FeL}]^{2+}} + \bar{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+}$);

– общая концентрация железа в полимере равна сумме концентраций катионов, содержащих железо ($\bar{C}_{\text{Fe}^{3+}} + \bar{C}_{[\text{FeOH}]^{2+}} + \bar{C}_{[\text{FeL}]^{2+}}$);

– общая концентрация противоионов в катионите (E), рассчитанная в молях однозарядных катионов в одном литре полимерной фазы, равна сумме

Таблица 1. Константы равновесия реакций комплексообразования, лигандной сорбции и ионного обмена с участием никотиновой кислоты, протонов и катионов железа(III). Здесь и далее черта означает принадлежность к полимерной фазе. Погрешности рассчитаны с доверительной вероятностью 0.95

Реакция	Константа равновесия*	Ссылки
$H^+ + L^- \rightarrow HL$ (1)	$\lg K_{(1)} = 4.62$	[20]
$H^+ + HL \rightarrow [H_2L]^+$ (2)	$\lg K_{(2)} = 2.23$	[20]
$\overline{H^+} + HL \rightarrow \overline{[H_2L]^+}$ (3)	$\lg K_{(3)} = 2.8 \pm 0.1$	Данная работа
$\overline{H^+} + [H_2L]^+ \rightarrow H^+ + \overline{[H_2L]^+}$ (4)	$K_{(4)} = 3.5 \pm 0.7$	Данная работа
$Fe^{3+} + L^- \rightarrow [FeL]^{2+}$ (5)	$\lg K_{(5)} = 4.52$	[21]
$\overline{Fe^{3+}} + L^- \rightarrow \overline{[FeL]^{2+}}$ (6)	$\lg K_{(6)} = 4.42 \pm 0.05$	Данная работа
$\overline{Fe^{3+}} + [FeL]^{2+} \rightarrow \overline{[FeL]^{2+}} + Fe^{3+}$ (7)	$K_{(7)} = 1.0 \pm 0.1$	Данная работа
$Fe^{3+} + OH^- \rightarrow [FeOH]^{2+}$ (8)	$\lg K_{(8)} = -2.70$	[22]

* $K_{(1)}, K_{(2)}, K_{(5)}, K_{(8)}$ – константы образования комплексов, моль/л; $K_{(3)}, K_{(6)}$ – константы равновесий лигандной сорбции, моль/л; $K_{(4)}, K_{(7)}$ – константы равновесий ионного обмена.

концентраций $\overline{C}_{H^+} + 3\overline{C}_{Fe^{3+}} + 2\overline{C}_{[FeOH]^{2+}} + 2\overline{C}_{[FeL]^{2+}} + \overline{C}_{[H_2L]^+}$, где \overline{C}_i – молярность компонента i в полимерной фазе.

Эквивалентные доли компонентов в полимере $\overline{x}_{[H_2L]^+}, \overline{x}_{[FeL]^{2+}}, \overline{x}_{[FeOH]^{2+}}$ рассчитаем по уравнениям

$$\overline{x}_{[H_2L]^+} = \frac{K_{(2)} \cdot K_{(4)} \cdot \overline{C}_H \cdot C_{HL}}{E}, \quad (9)$$

$$\overline{x}_{[FeL]^{2+}} = \frac{2K_{(5)} \cdot K_{(7)} \cdot C_L}{K_{(2)} \cdot K_{(4)} \cdot C_{HL} \cdot \overline{C}_H / \overline{C}_{Fe} + 2K_{(5)} \cdot K_{(7)} \cdot C_L + 2K_{(8)} \cdot C_{OH}}, \quad (10)$$

$$\overline{x}_{[FeOH]^{2+}} = \frac{2K_{(8)} \cdot C_{OH}}{K_{(2)} \cdot K_{(4)} \cdot C_{HL} \cdot \overline{C}_H / \overline{C}_{Fe} + 2K_{(5)} \cdot K_{(7)} \cdot C_L + 2K_{(8)} \cdot C_{OH}}. \quad (11)$$

На рис. 3 приведены зависимости эквивалентной доли в полимере компонентов, содержащих никотиновую кислоту, от молярности различных форм кислоты в водном растворе, рассчитанные с использованием значений констант равновесий, приведенных в табл. 1.

Как видно (рис. 3), расчетные и экспериментальные данные практически совпадают. Величина достоверности аппроксимации массива экспериментальных данных и рассчитанной зависимости (по уравнениям (9), (10)) суммарной доли никотиновой кислоты в полимере от ее суммарной молярности в растворе (рис. 3, кривая 2) равна 0.984. Это подтверждает правильность выбора реакций (1)–(8) и значений констант (табл. 1) для описания состояния термодинамического равновесия в многокомпонентной гетерофазной системе, содержащей Dowex-50 и

водный раствор смеси никотиновой кислоты с хлоридом железа(III). Поэтому по константам равновесий комплексообразования, лигандной сорбции и ионного обмена, приведенным в табл. 1, можно провести предварительный расчет равновесного состава раствора, необходимого для получения сульфокатионита Dowex-50 с заданным противоионным составом.

Рассчитаем состав равновесного раствора, позволяющего получить сульфокатионит Dowex-50, в котором вся обменная емкость полимера будет занята комплексами никотиновой кислоты с железом ($[FeL]^{2+}$), т.е. сумма эквивалентных долей остальных компонентов ($\overline{x}_{H^+}, \overline{x}_{Fe^{3+}}, \overline{x}_{[FeOH]^{2+}}$ и $\overline{x}_{[H_2L]^+}$) будет стремиться к нулю, а соотношение металл/лиганд в полимере будет равно 1 : 1. Согласно расчетам по уравнениям (9)–(11) полимер, содержащий в ка-

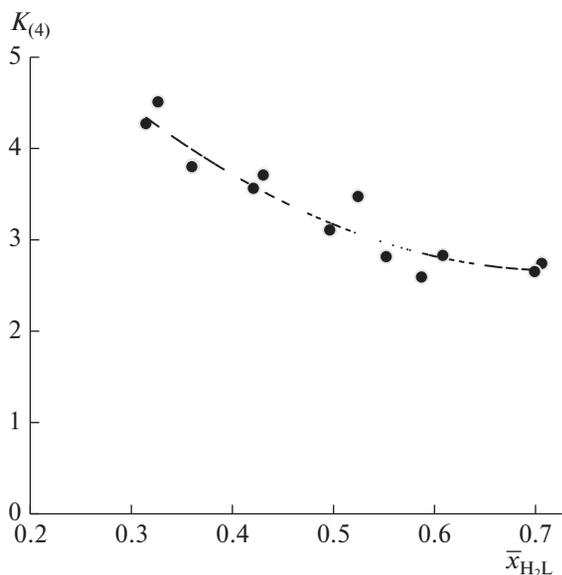


Рис. 2. Зависимость $K_{(4)}$ от эквивалентной доли катиона $[\text{H}_2\text{L}]^+$ в Dowex-50 при 298 К.

честве противоионов только комплекс $[\text{FeL}]^{2+}$ (при $\bar{x}_{[\text{FeL}]^{2+}} \rightarrow 1$), может быть получен из Н- и Fe(III)-форм Dowex-50, приведенных в равновесие с водными растворами, имеющими соотношение молярностей катионов $\text{H}^+ : [\text{H}_2\text{L}]^+ : \text{Fe}^{3+} : [\text{FeL}]^{2+}$, равное 1 : 1 : 0.16 : 0.1. Вычисления по программе HySS 2009 показывают, что этим требованием удовлетворяет водный раствор 0.02 М никотиновой кислоты и 0.003 М железа(III) при pH 2.0.

Для экспериментального получения сульфокатионита Dowex-50, в котором вся обменная емкость занята комплексами никотиновой кислоты с железом, катионит Dowex-50 в исходных Н- или Fe(III)-формах (каждая форма находилась в отдельной ионообменной колонке) привели в равновесие с водными растворами никотиновой кислоты и FeCl_3 расчетного состава. Равновесное содержание никотиновой кислоты и железа(III) в водном растворе и сульфокатионите Dowex-50 показывает (табл. 2), что противоионный состав полимера в обеих колонках представлен только комплексными катионами $[\text{FeL}]^{2+}$.

Таблица 2. Равновесные составы раствора и сульфокатионита Dowex-50, содержащего комплекс никотиновой кислоты и железа(III)

Исходная форма Dowex-50	Полная емкость колонки, мЭкв	Равновесный раствор			Содержание в полимере		
		никотиновая кислота, моль/л	железо(III), моль/л	pH	железо(III), ммоль	никотиновая кислота, ммоль	соотношение металл/кислота
Н-форма	4.0	0.02	0.00305	2.02–2.05	2.00	2.05	0.98
Fe(III)-форма	4.0	0.02	0.0028	2.06	1.97	2.08	0.95

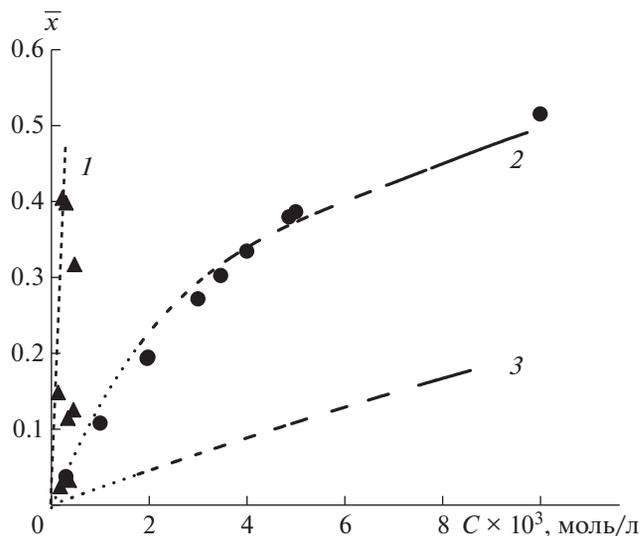


Рис. 3. Зависимость эквивалентной доли соединений никотиновой кислоты в Dowex-50 от молярности различных форм кислоты в водном растворе: 1 – эквивалентная доля комплексов $[\text{FeL}]^{2+}$ в полимере от молярности анионов никотиновой кислоты L^- в растворе; 2 – суммарная доля никотиновой кислоты в полимере от ее суммарной молярности в растворе; 3 – эквивалентная доля катионов никотиновой кислоты $[\text{H}_2\text{L}]^+$ в полимере от молярности молекул HL в растворе. Кривые – расчет по константам равновесия (уравнения (9), (10)), точки – эксперимент.

В табл. 3 приведено отнесение полос в ИК-Фурье спектре образца сульфокатионита Dowex-50 в $[\text{FeL}]^{2+}$ -форме. Как видно (табл. 3), в спектрах всех соединений, содержащих никотиновую кислоту, присутствуют полосы в диапазоне 1407–1421 cm^{-1} ($\nu_{\text{st sy}} \text{COO}^-$) и около 1600 cm^{-1} (колебания пиридинового кольца).

Интенсивная полоса 1712 cm^{-1} свободной никотиновой кислоты HL, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы COOH , смещается до 1728 cm^{-1} в сульфокатионите Dowex-50, содержащем катионы протонированной никотиновой кислоты $[\text{H}_2\text{L}]^+$. Эта полоса отсутствует в спектре полимера в $[\text{FeL}]^{2+}$ -форме. В спектре кристаллического никотината натрия (NaL) нет полосы 1712 cm^{-1} , но содержится интенсивная полоса 1613 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям COO^- . В

Таблица 3. Волновые числа полос поглощения в ИК-Фурье спектрах никотиновой кислоты (HL), никотината натрия (NaL) и сульфокатионита Dowex-50 в различных противоионных формах в диапазоне 1800–1000 см⁻¹

HL	NaL	Dowex-50 в противоионной форме				Отнесение
		H ⁺	[H ₂ L] ⁺	Fe ³⁺	[FeL] ²⁺	
1712 s	—	—	1728 s	—	—	v _{st} (C=O) группы COOH [23–25]
—	1613 s	—	—	—	1640 s	v _{st as} (COO ⁻) [26, 27]
1596 s	1558 s	—	1602 w	—	1597 s	Колебания пиридинового кольца [26]
1416 s	1407s	—	1411 s	—	1421 s	v _{st sy} (COO ⁻) [26, 28]
—	—	1212 s	1212 s	—	1214 s	Частоты колебаний в сульфокатионите на полистирол–дивинилбензольной матрице [29]
—	—	1150 s	1160 s	1148 s	1153 s	
—	—	1125 s	1125 s	1125 s	1125 s	
—	—	1033 s	1033 s	1034 s	1033 s	
—	—	1006 s	1006 s	1006 s	1006 s	
—	—	1006 s	1006 s	1006 s	1006 s	

Обозначения. s – сильная полоса, w – слабая полоса, st – валентные колебания, as – асимметричные колебания, sy – симметричные колебания.

спектре полимера, содержащего в качестве противоионов комплексы железа с анионами никотиновой кислоты ([FeL]²⁺), полоса, соответствующая v_{st as}(COO⁻), смещается до значения 1640 см⁻¹. ИК-Фурье спектры показывают, что в полимерной фазе никотинат-анионы (L⁻) координируются с катионами Fe³⁺ через карбоксилатные атомы кислорода, образуя комплексные катионы [FeL]²⁺.

Таким образом, из данных материального баланса сорбционных процессов и ИК-Фурье спектроскопии кристаллических образцов никотиновой кислоты, никотината натрия, сульфокатионита Dowex-50, содержащего в качестве противоионов H⁺, [H₂L]⁺, Fe³⁺, [FeL]²⁺, следует, что в образце Dowex-50, приведенном в равновесие с водными растворами никотиновой кислоты, имеющими соотношение молярностей катионов H⁺ : [H₂L]⁺ : Fe³⁺ : [FeL]²⁺, равное 1 : 1 : 0.16 : 0.1, все обменные центры заняты двухзарядным комплексом никотиновой кислоты с железом. Содержание комплекса [FeL]²⁺ в сульфокатионите Dowex-50 составляет 44.5% от массы полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение равновесного распределения никотиновой кислоты и железа(III) между водными растворами и сульфокатионитом Dowex-50 позволило определить константы равновесия лигандной сорбции никотиновой кислоты и ионного обмена с участием H- и Fe(III)-форм сульфокатионита. Разработан алгоритм предварительного расчета равновесного состава водного раствора смеси никотиновой кислоты и соли железа(III) для получения заданного противоионного состава сульфокатионита Dowex-50. Предложенный алгоритм, прогностическая способность которого подтверждена экспериментально, и полученные значения констант равновесий представляют теоретическую основу оптимизации технологических

процессов инкапсуляции никотиновой кислоты и железа(III) в сульфокатионите при создании препаратов пролонгированного действия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН (проект № АААА-А17-117041910146-5) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>C</i>	концентрация компонента в растворе, моль/л
\bar{C}	концентрация компонента в полимере, моль/л
<i>E</i>	общая концентрация противоионов в катионите, моль/л
<i>K</i>	константа равновесия
<i>M</i>	молярность раствора, моль/л
<i>R</i> ²	величина достоверности аппроксимации
\bar{x}	эквивалентная доля компонента в полимере
λ	длина волны, нм
<i>v</i>	волновое число в ИК-спектре, см ⁻¹

ИНДЕКСЫ

<i>i</i>	компонент системы
----------	-------------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Collected Papers of Paul Ehrlich in Four Volumes Including a Complete Bibliography / Ed. Himmelweit F. London: Pergamon, 1960.
2. Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O., Shkurenko G., Malysheva N., Lyrschikov S., Parshkov R. Nicotinic ac-

- id in nanocontainers. Encapsulation and release from ion exchangers // *ADMET DMPK*. 2019. V. 7. № 1. P. 76.
3. *Smith K.E., Callahan M.P., Gerakines P.A., Dworkin J.P., House C.H.* Investigation of pyridine carboxylic acids in CM2 carbonaceous chondrites: Potential precursor molecules for ancient coenzymes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 136. P. 1.
 4. *McMurtry B.M., Turner A.M., Saito S.E., Kaiser R.I.* On the formation of niacin (vitamin B3) and pyridine carboxylic acids in interstellar model ices // *Chem. Phys.* 2016. V. 472. P. 173.
 5. *Altshuler H.N., Ostapova E.V., Altshuler O.H.* Heats of exchange of chloride with pyridinecarboxylate ions in Dowex-1 anion exchanger // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 138. № 2. P. 1345.
 6. *Altshuler G.N., Shkurenko G.Y., Ostapova E.V., Altshuler O.G.* Cation exchange kinetics of pyridinecarboxylic acids // *Russ. Chem. Bull.* 2017. № 7. P. 1177. [*Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Остапова Е.В., Альтшулер О.Г.* Кинетика катионного обмена пиридинкарбоновых кислот // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2017. № 7. С. 1177.]
 7. *Altshuler G.N., Ostapova E.V., Malysenko N.V., Altshuler O.G.* Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by the strongly basic anion exchanger AB-17-8 // *Russ. Chem. Bull.* 2017. № 10. P. 1854. [*Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Малышенко Н.В., Альтшулер О.Г.* Сорбция никотиновой и изоникотиновой кислот сильноосновным анионообменником АВ-17-8 // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2017. № 10. С. 1854.]
 8. *Altshuler H.N., Ostapova E.V., Altshuler O.H., Shkurenko G.Yu., Malysenko N.V., Lyrshchikov S.Yu., Parshkov R.S.* Encapsulation of niacin into nanocontainers on ion exchanger matrices // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 4. P. 523. [*Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтшулер О.Г., Шкуренко Г.Ю., Малышенко Н.В., Лыршиков С.Ю., Паршков Р.С.* Инкапсуляция ниацина в наноконтейнеры на матрицах ионитов // *Ж. прикл. хим.* 2019. Т. 92. № 4. С. 484.]
 9. *Hussain S., Rahim A., Farooqui M.* Studies of binary complexes of bivalent metal ions with nicotinic acid by potentiometry // *J. Adv. Sci. Res.* 2012. V. 3. № 4. P. 68.
 10. *Kumar M., Yadav K.A.* Experimental IR and Raman spectra and quantum chemical studies of molecular structures, conformers and vibrational characteristics of nicotinic acid and its N-oxide // *Spectrochim. Acta, Part A*. 2011. V. 79. P. 1316.
 11. *Erina O.V., Khokhlov V.Yu., Butyrskaya E.V., Nechaeva L.S.* Intermolecular interactions in the extraction system nicotinic acid-water-poly(N-vinylpyrrolidone) // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. № 3. P. 434. [*Ерина О.В., Хохлов В.Ю., Бутырская Е.В., Нечаева Л.С.* Межмолекулярные взаимодействия в экстракционной системе никотиновая кислота–вода–поли-N-винилпирролидон // *Журн. общ. хим.* 2013. Т. 83. № 3. С. 379.]
 12. *Lal A., Shukla N., Singh D. K.* Hydrogen bonded nicotinic acid-water complexes studied by ab-initio and density functional theory // *J. Chem. Pharm. Res.* 2015. V. 7. № 9. P. 590.
 13. *Fei H., Lin Y.* Zinc pyridinedicarboxylate micro-nanostructures: Anode materials for lithium-ion batteries // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 481. P. 256.
 14. *Marsh J.L., Wayman A.E., Smiddy N.M., Campbell D.J., Parker J.C., Bosma W.B., Remsen E.E.* Infrared Spectroscopic Analysis of the Adsorption of Pyridine Carboxylic Acids on Colloidal Ceria // *Langmuir*. 2017. V. 33. № 46. P. 13224.
 15. *Rahim S.A., Hussain S., Farooqui M.* Binary complexes of nicotinic acid with transition metal ions in aqueous medium // *Int. J. Chem. Sci.* 2014. V. 12. № 4. P. 1299.
 16. *Komissarov Y.A., Ravichev L.V., Kiselev M.S.* Calculation of equilibrium for multicomponent mixtures using the parameters of models for binary pairs of pure components // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 5. P. 747. [*Комиссаров Ю.А., Равичев Л.В., Киселев М.С.* Расчет равновесия многокомпонентных смесей по параметрам моделей бинарных пар чистых компонентов // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 5. С. 523.]
 17. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985.
 18. World Health Organization (2020) The International Pharmacopoeia. <http://apps.who.int/phint/en/p/docf>. Cited 1 October 2020.
 19. Informational Portal Hyperquad.co.uk (2020) HySS2009: Hyperquad simulation and speciation. <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>. Cited 1 October 2020.
 20. *Rajhi A.Y., Ju Y.-H., Angkawijaya A.E., Fazary A.E.* Complex formation equilibria and molecular structure of divalent metal ions–vitamin B₃–glycine oligopeptides systems // *J. Solution Chem.* 2013. V. 42. P. 2409.
 21. Academic Software (2020) The IUPAC Stability Constants Database. <http://www.acadsoft.co.uk/scd-base/scdbase.htm>. Cited 1 October 2020.
 22. *El-Dessouky M.A., El-Ezaby M.S., Shuaib N.M.* Complexes of Vitamin B6. VI. Kinetics and mechanisms of the ternary complex formations of iron(III) with picolinic acid and pyridoxol // *Inorg. Chim. Acta*. 1980. V. 46. P. 7.
 23. *Fazary A.E., Ju Y.-H., Rajhi A.Q., Alshihri A.S., Al-Jaifi M.Y., Alshehri M.A., Saleh K.A., Elbehairi S.E.I., Fawy K.F., Abd-Rabboh H.S.M.* Bioactivities of Novel Metal Complexes Involving B Vitamins and Glycine // *Open Chem.* 2016. V. 14. P. 287.
 24. *Lal A., Shukla N., Singh V.B., Singh D.K.* Theoretical and experimental studies of vibrational spectra of nicotinic acid // *J. Chem. Pharm. Res.* 2016. V. 8. № 4. P. 136.
 25. *Singh P., Singh N.P., Yadav R.A.* Quantum mechanical studies of conformers, molecular structures and vibrational characteristics of hetero-cyclic organics: nicotinic acid and 2-fluoronicotinic acid // *J. Chem. Pharm. Res.* 2011. V. 3. № 1. P. 737.
 26. *Abu-Youssef M.A.M.* Two new 3D network structures: [Cd₃(nic)₄(N₃)₂(H₂O)]_n and [Zn(nic)(N₃)₂]_n (nic = nicotinate anion) // *Polyhedron*. 2005. V. 24. P. 1829.
 27. *Абрамова Л.П., Альтшулер О.Г., Малышенко Н.В., Остапова Е.В., Сапожникова Л.А., Шкуренко Г.Ю., Малышева В.Ю., Попова А.Н., Альтшулер Г.Н.* Твердофазные нанореакторы для окисления алкилпиридинов // *Хим. интересах устойч. развит.* 2015. Т. 23. № 2. С. 151.
 28. *Taq A.A., Al-Kassar I.A., Iyob S.A.* Synthesis and characterization of some nicotinic acid complexes // *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2014. V. 2. № 11. P. 350.
 29. John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase (2020) SpectraBase compound ID=7SSyqD9hehI. <https://spectrabase.com/compound/7SSyqD9hehI>. Cited 1 October 2020.