



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 4, 2024

Исследование кинетических процессов диссоциации сульфатов железосодержащей аглоруды <i>В. П. Мешалкин, М. И. Дли, В. И. Бобков, А. А. Быков</i>	403
Ультразвуковая жидкостная экстракция с применением развитой кавитации в процессах утилизации отработанных литий-ионных аккумуляторов <i>О. М. Градов, И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин</i>	413
Новые процессы сушки с использованием сверхкритических флюидов. Моделирование <i>П. Ю. Цыганков, Н. В. Меньшутина</i>	420
Температурная зависимость констант Генри адсорбции радона на активированных углях <i>Э. П. Магомедбеков, А. О. Меркушкин, А. В. Обручиков, В. С. Покальчук, Н.Н. Кулов</i>	435
Газовая ферментация – технология, меняющая правила игры. От молекулярной инженерии до биореакторов, моделирование и оптимизация процессов и аппаратов <i>И. Г. Низовцева, Д. В. Чернушкин, А. В. Резайкин, В. Е. Свитич, А. Е. Коренская, П. В. Микушин, И. О. Стародумов</i>	445
Разработка двухфазной пузырьковой математической модели процесса окислительной регенерации катализатора крекинга <i>Г. Ю. Назарова, Е. Н. Ивашкина, А. В. Антонов, И. А. Самсонов</i>	458
Разработка и внедрение системы ферментации для культивирования метанооксиляющих бактерий <i>В. М. Кочетков, И. С. Гаганов, В. В. Кочетков, П. А. Нюньков</i>	472
Основы эфирной теории химической связи <i>Н. А. Магницкий</i>	479
Теоретическая оценка порозности колец Рашига в пристенной области насадочной колонны <i>А. Б. Голованчиков, Н. А. Меренцов, М. В. Топилин, П. П. Залипаев</i>	486
Приложение неравновесной мезоскопической термодинамики к описанию молекулярно-массового распределения полимеров <i>С. Е. Закиев, С. А. Курочкин, Е. С. Сорин, Е. О. Перепелицина, Ю. П. Квурт, Г. И. Джардималиева</i>	491
Новый подход к формированию рецептуры топлива судового маловязкого <i>С. Г. Дьячкова, Ж. Н. Артемьева</i>	498

Тепломассоперенос при нагреве и сушке сферического тела в непрерывно действующем электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты

С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов, Г. А. Зуева

506

Два типа ограничений при моделировании химических процессов для повышенных давлений

Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков

515

УДК 669.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИИИ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ АГЛОРУДЫ

©2024 г. В. П. Мешалкин^{a, b}, М. И. Дли^c, В. И. Бобков^{c, *}, А. А. Быков^c

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

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^cНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Смоленск, Россия

*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

После доработки 29.01.2024 г.

Принята к публикации 30.01.2024 г.

В данной работе представлено исследование физико-химических особенностей кинетики диссоциации аглошихты при разных температурных режимах с добавлением примесей в процессе выплавки. В процессе исследования было установлено, что среди существенных факторов, определяющих скорость диссоциации сульфатов, можно выделить уровень кислорода в газе, крупность руды и добавление примесей, позволяющих изменять вязкость и температуру плавления агломерационного расплава. В основе процесса исследования применялся метод высокотемпературной дериватографии, с помощью которого рассматривались различные температурные интервалы и определялись скорости диссоциации минералов. Разработанная экспериментальная методика кинетических исследований диссоциации сульфатов может использоваться при изучении теплофизических закономерностей химико-металлургических процессов прокатки в обширной группе железосодержащих рудных материалов.

Ключевые слова: десульфурация аглошихты, железосодержащая аглоруда, дериватографические опыты, газовая среда, термограмма нагрева

DOI: 10.31857/S0040357124040017 **EDN:** AWVGCG

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технологический рост промышленности требует совершенствования методики обогащения различного рудного сырья. Требования к химическому составу современной стали существенно выросли. В результате перед металлургическими комбинатами ставятся задачи улучшения системы выплавки железосодержащей руды, содержащей как можно меньше примесей, ухудшающих ее качество при дальнейшей обработке в различных областях тяжелой и легкой промышленности. Одним из главных направлений исследований является разработка новейших методов удаления из аглоруды примесей серы, сульфатов кальция и бария. Уменьшение данных примесей дает возможность существенно повысить качественный состав современной стали, сделать ее более устойчивой к воздействию окислительных процессов. Исследование кинетики реакций диссоциации сульфатов позволит получить данные об особенностях данного процесса, что в дальнейшем сформирует необходимые знания для разработки новейших систем вы-

плавки железосодержащих руд, а внедрение их в практику сделает отечественную сталь более конкурентоспособной на металлургическом рынке. Таким образом, изучение основных параметров и особенностей кинетики диссоциации сульфатов определяет значимость и новизну представленного исследования.

На основании вышеизложенного цель проводимого исследования можно сформулировать следующим образом: изучение физико-химических особенностей кинетики диссоциации минералов, входящих в состав железосодержащей аглошихты при различных температурных режимах, сопровождающихся изменением крупности руды и добавлением различных примесей в процессе агломерационного расплава.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Десульфурация аглошихты при агломерации может протекать во время заключительной стадии нагрева при температурах 1000–1200°C и на стадиях высокотемпературного спекания при 1200–1300°C. Наиболее существенными факторами, влияющими

ми на скорость диссоциации сульфатов, являются: содержание кислорода в газе, изменение крупности руды и добавление примесей в шихту, позволяющих менять вязкость и температуру плавления агломерационного расплава [1, 2]. В связи с этим были проведены исследования низко- и высокотемпературной диссоциации сульфатов, входящих в состав фракций различной крупности железосодержащей руды. В качестве нейтрального газа, позволяющего менять содержание кислорода в газе, использовался гелий. Для изменения вязкости шлака и снижения температуры плавления шихты обычный известняк частично или полностью заменялся на флюоритизированный. Для определения химического и минерального состава шихты применялся спектральный метод анализа с использованием спектрометра МСА S, Р.

Гранулометрический и химический составы исследуемой руды представлены в табл. 1 и 2.

Опыты проводились как с аглорудой, так и с фракциями крупностью (8–10) мм, (3–5) мм и менее 0,5 мм. Химический состав каждой фракции приведен в табл. 3, а минеральный – в табл. 4.

Из приведенных данных ясно, что большая часть серы находится в сульфатной форме в виде барита, причем барит сосредоточен преимущественно в мелкой фракции.

Флюсование шихты осуществляли обычными и флюоритизированными известняками. В качестве топлива применяли коксовую мелочь, химический состав которой представлен в табл. 5.

Для выяснения температурных интервалов и скоростей диссоциации минералов, содержащих летучие компоненты, в том числе серосодержащие, применялся метод высокотемпературной дериватографии [3, 4]. Опыты проводились с использованием дериватографа ОД-102. В ходе экспериментов автоматически фиксировалась температура, изменение массы, скорость изменения массы и скорость тепловыделения образцов.

Для исследования мелкой фракции (0–0,5 мм) она подвергалась брикетированию с флюсом или без него. Пористость брикетов для аглогранул составляла 29,0 и 30,0%. Слой термопары дериватографа помещался в отверстие, высверленное в торце брикета.

Дериватографические опыты с фракциями 3–5 и 8–10 мм осуществлялись в корундизовых тиглях специальной формы [5, 6]. Их флюсование реализовывалось путем обваливания влажных кусочков руды в известняке. Неналипший известняк засыпался в тигель.

Газовая среда в дериватографических опытах регулировалась путем вдувания в печное пространство газовой смеси определенного состава.

Содержание кислорода определялось ручным газоанализатором при отборе пробы из печи.

Разложение сульфатов бария и кальция и в присутствии окислов железа, как правило, протекает при температурах выше 1000°C и сопровождается убылью веса. Поскольку в аглоруде содержатся минералы, которые при нагреве изменяют вес в близком температурном диапазоне, то для измерения кинетических параметров процесса диссоциации сульфатов проводилась изотермическая выдержка пробы на воздухе при 1000°C до установления постоянного веса. В последующем диапазоне температур (1000–1400°C) брикеты или порошки нагревались со скоростью 15°C/мин в атмосферах с различным содержанием кислорода.

Моделирование условий удаления серы в ходе аглопроцесса в трубчатой электропечи

Дериватографические опыты из-за сравнительно низкой скорости нагрева позволяют изучать кинетику удаления серы при температурах 1000–1200°C, когда повсеместного образовательного расплава еще не проходит [7]. Однако в реальных условиях аглопроцесса температура до начала плавления шихты поднимается в течение 1–1,5 мин. Очевидно, что за столь малый промежуток времени ни сульфаты, ни сульфиды не успевают в значительной мере разложиться и большая доля серы удаляется одновременно с плавлением шихты. Поскольку кинетика пирометаллургических реакций в присутствии расплава будет существенно отличаться от твердофазных взаимодействий, то необходимы специальные опыты, позволяющие осуществлять контроль за сероудалением при высоких температурах (1200–1400°C).

Данные опыты были осуществлены в трубчатой электропечи. Шихта массой 0,5 кг помещалась в корундизовый тигель диаметром 50 мм и высотой 65 мм. Тигель вставлялся в корзину из жаропрочной проволоки, которая подвешивалась к трубке платино-платинородиевой термопары таким образом, чтобы открытый горячий спай располагался над шихтой. Вглубь шихты помещалась вольфрам-рениевая термопара для фиксации непосредственно в спеке. Температура в печи контролировалась зачехленной платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился в нижней части изотермической зоны печи.

Нагрев шихты проводился путем опускания тигля с определенной скоростью в изотермическую зону. Термограмма нагрева оказалась типичной для условий спекания аглошихт и представлена на рис. 1 и 2.

Таблица 1. Гранулометрический состав исследуемой руды

Крупность, мм	+10	+8	+5	+3	+1	-1
Содержание фракции, мас. %	8	11	20	4	17	40

Таблица 2. Химический состав исследуемой руды

Элементы и оксиды	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	Mn	P ₂ O ₃
Содержание, мас. %	45.42	9.75	54.26	8.96	14.98	2.51	0.98	1.0	2.32	0.11

Таблица 3. Химический состав выделенных фракций руды

Элементы и оксиды	Содержание (мас. %) во фракциях крупностью		
	0–0.5 мм	3–5 мм	8–10 мм
CaO	5.2	3.1	1.17
BaO	5.1	1.98	2.65
SiO ₂	12.0	14.4	9.6
MgO	0.86	0.56	0.44
Fe	41.6	47.7	54.5
FeO	19.3	18.3	20.3
Fe ₂ O ₃	52.23	53.3	54.1
S	2.1	1.4	0.8

Таблица 4. Минеральный состав выделенных фракций руды

Минералы	Содержание (мас. %) во фракциях крупностью		
	0–0.5 мм	3–5 мм	8–10 мм
Магнетит	33.1	30.0	38.0
Гематит	13.5	25.3	28.5
Пирит	1.9	1.9	0.4
Барит	7.8	3.0	4.1
Сидерит	12.4	12.4	12.1
Доломит	2.4	1.3	0.4
Кальцит	8.3	5.0	1.7
Кварц	7.4	9.6	6.3
Силикатные минералы	10.6	11.1	7.7
Прочие минералы	0.8	0.4	0.8

Таблица 5. Химический состав флюсующих добавок и топлива

Элементы и оксиды	Материалы		
	Известняк	Флюоритизированный известняк	Коксовая мелочь
CaO	53.96	40.65	4.15
SiO ₂	1.5	10.8	47.16
MgO	0.42	-	1.62
Fe общ.	1.23	-	14.61
FeO	1.28	-	-
S общ.	0.05	0.25	0.10
CaF ₂	-	16.16	-

Нагрев шихты до 1000°C проводился со скоростью $1000^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, а в диапазоне $1000\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ — $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. При температуре 1300°C была предусмотрена изотермическая выдержка в течение 1 мин. Охлаждение проводилось со скоростью $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Газовая атмосфера с различным содержанием кислорода создавалась путем разбавления воздуха гелием. В опытах без добавок твердого топлива смесь определенного состава подавалась по двум каналам. Часть газа со скоростью $0.8\text{--}1.0$ м/с вдувалась через корундизовую трубку, срез которой располагался на высоте $1\text{--}1.5$ мм над спеком, а часть со скоростью 0.1 м/с пропускалась через шамотную набивку в рабочее пространство печи.

В опытах с твердым топливом на дно конического тигля ставилась газоподающая корундовая трубка диаметром 8 мм. Шихта укладывалась вокруг трубки, и по центральной трубке подавалась газовая смесь с различным содержанием кислорода. Газы поступали в спекаемый слой, вызывая горение коксовой мелочи. Газы, выделяющиеся из слоя, отбирались корундовой трубкой и анализировались на содержание CO_2 и O_2 ручным газоанализатором. Охлажденный спек разбирался и подвергался химическому анализу.

Физико-химические закономерности процесса удаления серы были также исследованы с помощью дериватографического метода [8, 9].

На рис. 3 показана типичная дериватограмма нагрева аглоруды фракции (0–0.5) мм в корундовом тигле на воздухе. Кривые Т, ТГ, ДТГ и ДТА соответствуют изменениям температуры, массы, ДТГ и ДТА соответственно.

скорости изменения массы и скорости тепловыделения со временем. В интервале температур $460\text{--}600^{\circ}\text{C}$ наблюдается потеря массы, сопряженная с поглощением тепла. В большинстве случаев в этом интервале температур разлагаются сецериты и олигониты [10, 11]. Потеря массы в области обсуждаемого эффекта составляет примерно 4.5 мас. %, что в пересчете на содержание сидерита составит примерно 12 мас. %. Это значение близко к полученному при минералогическом анализе.

Падение веса в области $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$, протекающее с максимальной скоростью при 850°C , связано, вероятнее всего, с разложением мелкого известняка. Потеря массы в области этого эффекта составляет 3.0 мас. %. В пересчете на содержание известняка это составит примерно 8 мас. %. Это значение также близко к полученному в минералогическом анализе.

В интервале температур $850\text{--}900^{\circ}\text{C}$ отмечено незначительное увеличение массы, свидетельствующее об окислении магнетита, содержащегося в пробе и образовавшегося при разложении сидерита.

В ходе изотермической выдержки при 900°C масса стабилизировалась. Следовательно, процессы декарбонизации минералов пустой породы и окисления магнетита не будут искажать кривую изменения массы и скорости изменения массы при диссоциации сульфатов. Начиная с температуры 1070°C масса пробы вновь уменьшалась.

Специальные опыты с нагревом до определенных температур и быстрым охлаждением проб показали, что в интервале $1070\text{--}1300^{\circ}\text{C}$

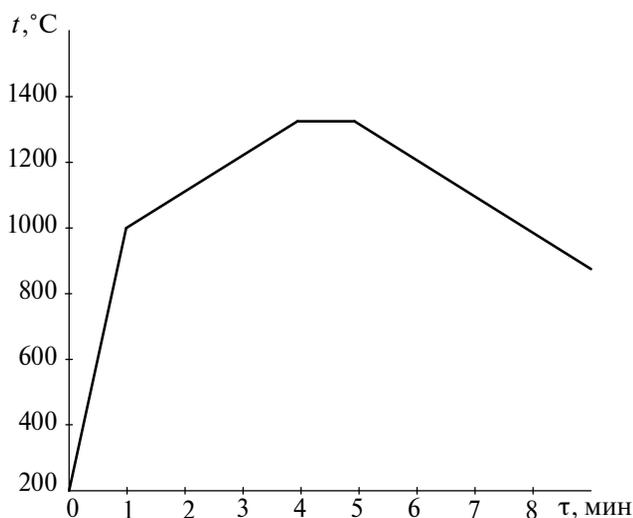


Рис. 1. Термограмма обжига аглоруды без добавки кокса.

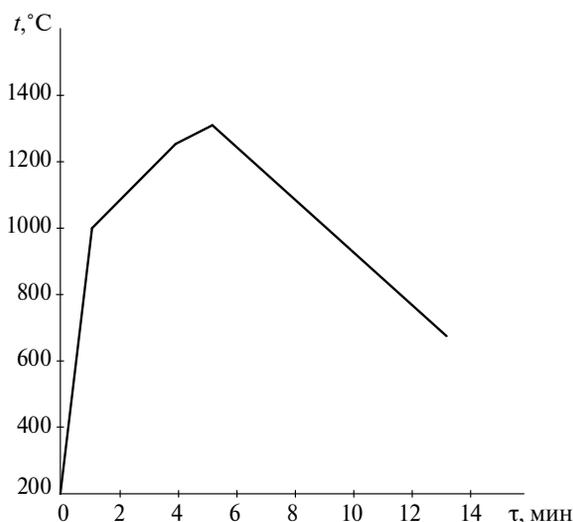


Рис. 2. Термограмма обжига аглоруды с добавлением кокса.

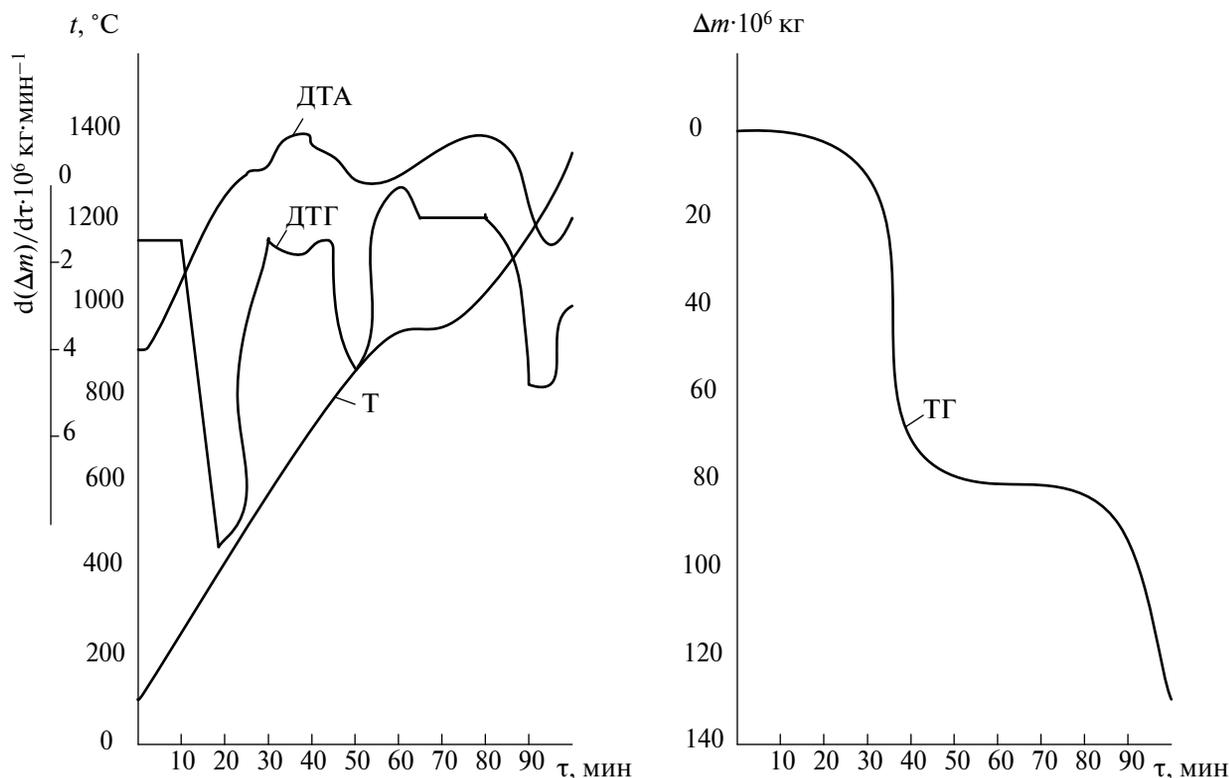
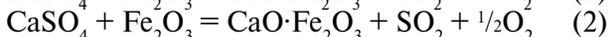


Рис. 3. Дериватограмма нагрева руды крупностью (0–0.5 мм) на воздухе.

идет активная десульфурация. Максимальная скорость достигается при 1220°C.

Снижение содержания серы с одновременным поглощением тепла (см. кривую ДТА на рис. 3) однозначно указывает на разложение сульфатных соединений бария и кальция в присутствии окислов железа и кремния, например по реакциям типа:



При температурах выше 1300°C падение веса вновь интенсифицируется из-за диссоциации окислов железа.

Дериватограмма, представленная на рис. 4, характерна также для более крупной руды фракции 3–5 мм.

Увеличение крупности привело к росту температуры разложения сидерита (520°C) и кальцита (900°C) по сравнению с мелкой фракцией руды. Однако разложение сульфатов бария протекало при более низкой температуре (1180°C) и связано, вероятно, с более тесным контактом окислов железа и бария в куске, чем при дроблении. Съемки дериватограмм, аналогичных представленным на рис. 3 и 4, были проведены для офлюсованных шихт брикетированной мелкой фракции как в окислительной, так и в слабо-

окислительной средах. Последняя создавалась в температурном интервале 1000–1400°C при разложении сульфатов кальция и бария. Кроме того, необходимо было также рассмотреть влияние указанных параметров на кинетику диссоциации сульфатов без существенного развития жидких фаз.

Влияние слабоокислительной среды и добавок флюоритизированного известняка на кинетику диссоциации сульфата бария

Участки дериватограмм, соответствующие процессу разложения сульфата бария, показаны на рис. 5 в координатах “Изменения массы – температура” и “Скорость изменения массы – температура”. Температуры, при которых достигаются максимальные скорости, непосредственно связаны с константой скорости [12, 13] и приведены в табл. 6.

Из представленных данных видно, что сульфат бария в неофлюсованных брикетах из руды крупностью (0–0.5 мм) начинает разлагаться при 1000°C на воздухе и при 950°C в гелии. Причем в гелии разложение идет интенсивней, и максимальная скорость достигается при 1150 против 1180°C на воздухе. Добавки флюоритизированного известняка в брикеты с рудой фракции

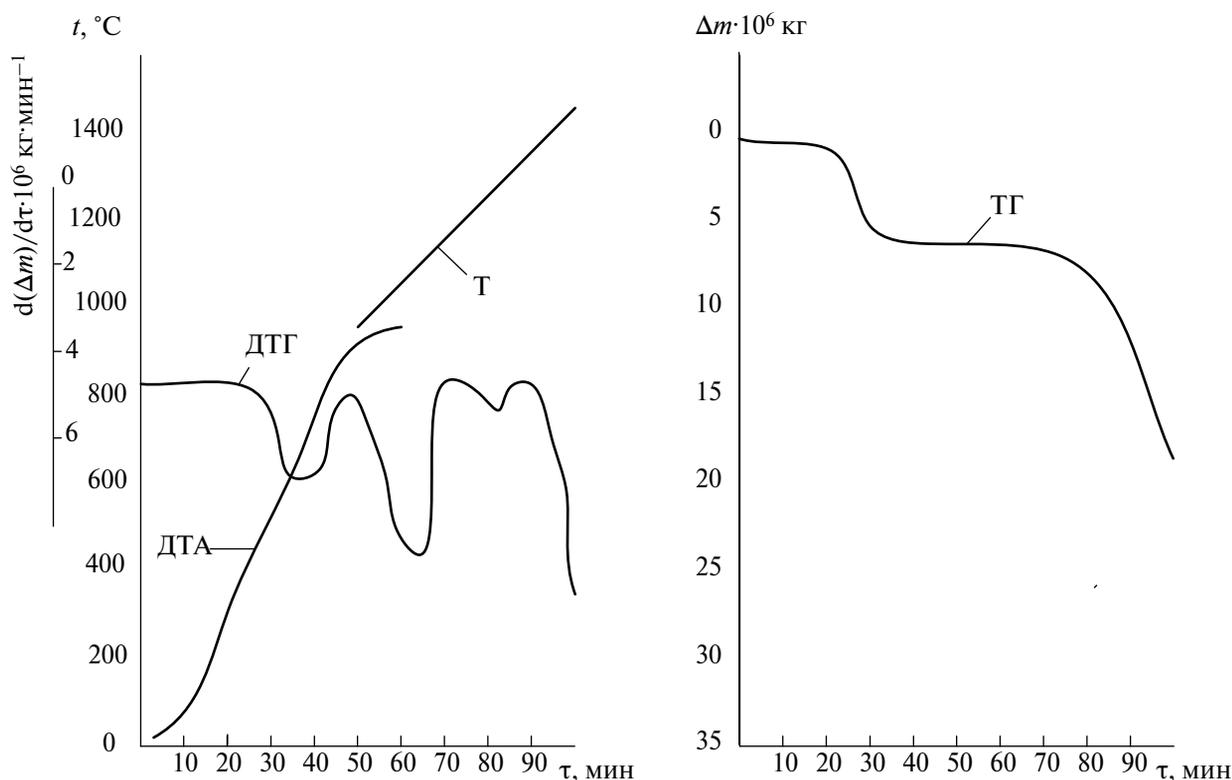


Рис. 4. Дериватограмма нагрева руды крупностью (3–5 мм) на воздухе.

Таблица 6. Влияние слабоокислительной среды и содержания флюса в шихте на температуру разложения сульфатов аглоруды

Состав шихты, мас. %			Вид исходного материала	Крупность руды, мм	Атмосфера	Температура разложения, °С	
Руда	Известняк	Флюоритизированный известняк				Начало	Максимальная скорость
99.5	-	-	брикет	0-0.5	21% O ₂	980	1180
94.5	-	5.0	брикет	0-0.5	21% O ₂	960	1160
90.5	-	9.0	брикет	0-0.5	21% O ₂	960	1150
99.5	-	-	брикет	0-0.5	0% O ₂	920	1150
90.5	-	9.0	порошок	0-0.5	0% O ₂	910	1100
100	-	-	порошок	0-0.5	21% O ₂	1080	1220
100	-	-	порошок	0-0.5	0% O ₂	1020	1180
80	20	-	порошок	0-0.5	21% O ₂	1150	1285
80	20	-	порошок	0-0.5	0% O ₂	1070	1230
100	-	-	кусочки	3-5	21% O ₂	1100	1180
100	-	-	кусочки	3-5	3% O ₂	980	1160
100	-	-	кусочки	3-5	21% O ₂	1040	1200

(0–0.5 мм) облегчают разложение сульфатов. При добавках 9 мас. % этого известняка максимальная скорость диссоциации сульфата бария на воздухе снижается до 1150°С, а в гелии – до 1100°С.

Замена брикетированной шихты на порошкообразную замедляет разложение сульфата бария.

Для нефлюсованных образцов на воздухе температура начала разложения повышается с 100 до 1070°С. В нейтральной среде температура достижения максимальной скорости для порошка составляет 1180°С и на 30°С выше, чем для брикетов.

Добавка к порошкообразной руде крупностью (0–0.5 мм) обычного известняка, в проти-

воположность флюоритизированному, приводит к существенному замедлению разложения сульфатов бария как на воздухе, так и в гелии, что видно из сравнительного анализа кривых 1, 3 и 2, 4 на рис. 5. Процесс смещается в область температур $t > 1200^\circ\text{C}$.

Характеристика процесса разложения более крупной фракции (3–5 мм) представлена кривыми 5–7 на рис. 6. Температуры и скорости разложения BaSO_4 и CaSO_4 на воздухе не отличаются от найденных для брикетирования образцов.

Замена окислительной среды на нейтральную, в отличие от мелкой фракции, не оказывает влияния на диссоциацию сульфата бария.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты вполне объяснимы с точки зрения термодинамики процессов диссоциации сульфатов в присутствии окислов железа, кремния и алюминия. Действительно, контакт барита с силикатными минералами и окислами железа, обеспечиваемый при брикетировании,

делает вероятным протекание реакций типа (1, 2) при сравнительно низких температурах ($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$) [14, 15]. Поскольку продуктом суммарной реакции является кислород, то отрицательное значение изобарного потенциала (ΔG) будут достигнуты при меньших температурах, если парциальное давление кислорода в печной атмосфере понизится. Тогда по второму закону термодинамики разложение сульфатов станет возможным при более низкой температуре. Этим и объясняется более интенсивная диссоциация сульфата бария в нейтральной среде в области температур $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Как указывалось в работах [16–18], при отсутствии значительных количеств расплава фактором, определяющим скорость реакций типа (1, 2), является скорость образования ферритов и силикатов кальция и бария путем твердофазной диффузии. Очевидно, что диффузионные процессы интенсифицируются при увеличении площади контакта зерен барита с окислами железа и кремния. Роста контактной поверхности можно достичь, с одной стороны, путем брике-

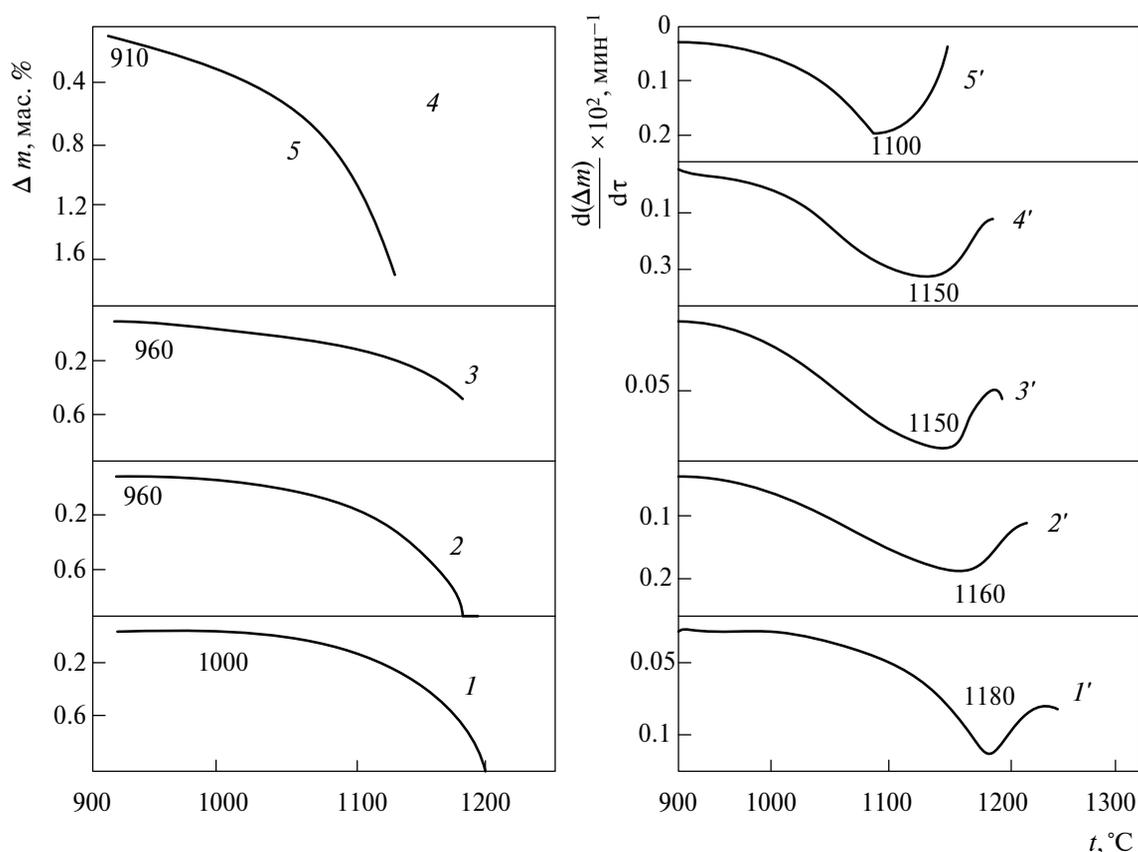


Рис. 5. Зависимость изменения массы и скорости изменения массы от температуры для реакции разложения сульфатов в брикетах из руды крупностью (0–0.5 мм). Кривые 1 и 1' – без добавок на воздухе; кривые 2 и 2' – с добавкой 5 мас. % флюоритизированного известняка на воздухе; кривые 3 и 3' – с добавкой 9 мас. % флюоритизированного известняка на воздухе; кривые 4 и 4' – без добавок в гелии; кривые 5 и 5' – с добавкой 9 мас. % флюоритизированного известняка в гелии.

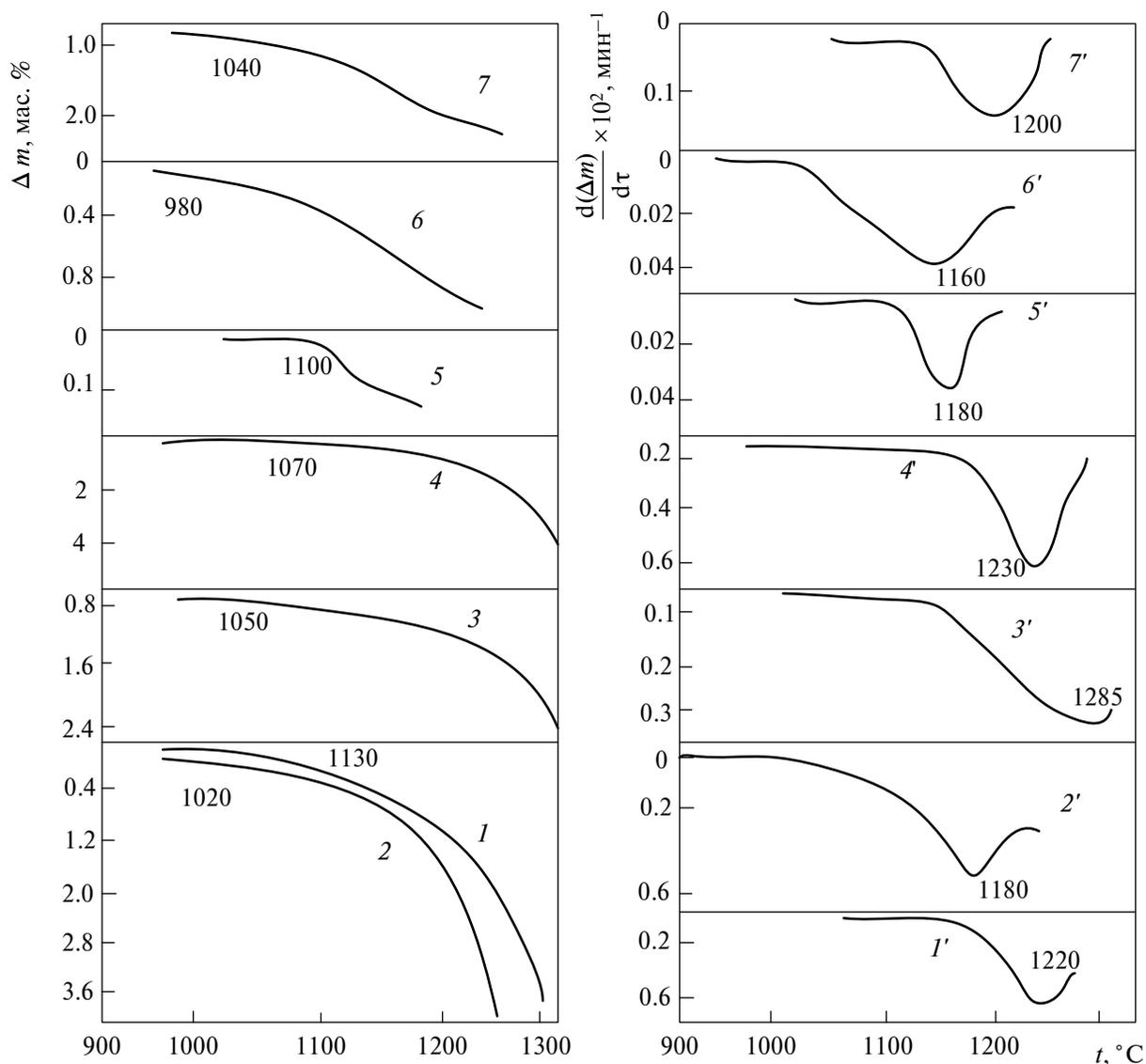


Рис. 6. Зависимость изменения массы и скорости изменения массы от температуры для реакции разложения сульфатов в агломерате. Кривые 1 и 1' – руда (0–0.5 мм) на воздухе; кривые 2 и 2' – руда (0–0.5 мм) в гелии; кривые 3 и 3' – руда (0–0.5 мм) с добавкой 20 мас. % известняка на воздухе; кривые 4 и 4' – руда (0–0.5 мм) с добавкой 20 мас. % известняка в гелии; кривые 5 и 5' – руда (3–5 мм) на воздухе; кривые 6 и 6' – руда (3–5 мм) в атмосфере 3 об. % кислорода; кривые 7 и 7' – руда (3–5 мм) в гелии.

тирования порошков, а с другой – при термическом спекании дисперсной системы. Поскольку добавки фтористых соединений существенно снижают температуру плавления и размягчения нерудных составляющих шихты, то они способствуют переходу спекания из твердофазного режима в жидкофазный. Скорость последнего в многокомпонентных системах на основе окислов железа на несколько порядков выше [19, 20], поэтому добавка фтористого известняка облегчает разложение сульфатов в области температур 1000–1200°C, где не происходит полного плавления шихты.

В случае добавок обычного известняка картина меняется. Повсеместное твердофазное образование ферритов и силикатов кальция, с одной стороны, снижает вероятность контакта зерен сульфата бария с окислами кремния и железа, с другой – повышает температуру плавления железистых силикатов с 1100–1150 до 1200–1220°C. Оба эти фактора приводят к замедлению процессов типа (1, 2), и разложение сульфатов бария и кальция протекает в области температур 1200–1300°C.

В крупной фракции руды (3–5 мм) сульфат бария примыкает к нерудным минералам – квар-

цу и сидеритам. Последние в виде прожилковых выделений встречаются в зернах магнетита. Следовательно, в этих кусках имеется тесный контакт сульфата с окислами кремния и железа. Он обеспечивает близкую скорость разложения барита на воздухе к брикетированным образцам из мелкой фракции [21, 22]. Отсутствие крупных пор в исходной руде не дает возможность проникать газу из печной атмосферы на границу включений барита с Fe_2O_3 и SiO_2 , поэтому резкой границы в скорости диссоциации BaSO_4 на воздухе и в слабоокислительной среде не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования удалось установить, что понижение температуры начала разложения BaSO_4 и ускорение десульфурации в зоне подогрева шихты при 1000–1200°C возможно достигнуть путем флюсования шихты фторсодержащим известняком и снижением содержания кислорода в газовой фазе. При этом обнаружено снижение вероятности образования вторичных сульфатов, так как температурный интервал декарбонизации флюоритизированного известняка (800–1000°C) перекрывается с интервалом начала диссоциации сульфата (950–1200°C). Мероприятия, направленные на улучшение смешивания и комкуемости шихты, также будут препятствовать образованию вторичных сульфатов кальция и разложению первичных сульфатов бария.

Следует, однако, заметить, что время нахождения аглошихты в диапазоне твердофазной десульфурации (1000–1200°C) ограничено. Поэтому значительная часть серы будет удаляться при плавлении мелкой фракции аглошихты. Таким образом, для разработки в дальнейшем полноценной системы десульфации руды необходимо произвести опыты, позволяющие проследить закономерности удаления серы в зоне высокотемпературного спекания.

Несмотря на это, проведенное исследование показало, что при спекании офлюсованной шихты увеличение содержания кислорода в дутье способствует ускорению процесса удаления серы и разложения вторичных сульфатов кальция. Кроме того, были установлены режимы, при которых эффективно удаляется сера, а следовательно, достижение глубокой десульфурации сульфатсодержащих шихт при агломерации принципиально возможно. Для улучшения методики обогащения рудного сырья необходимо проводить комплекс мероприятий, позволяющих поднять температуру в слое до 1300–1320°C,

среди которых можно выделить снижение крупности спекаемой руды и использование добавок, способствующих образованию агломерационных расплавов, обладающих пониженной растворимостью серы. В частности, такими добавками могут являться материалы, содержащие Fe_2O_3 , P_2O_5 и окись магнезия в качестве флюсующего.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-11-00335.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

τ	время, мин
t	температура, °C
Δm	изменение массы примесей в руде, кг
$d(\Delta m)/dt \cdot 10^6$	скорость изменения массы примесей, кг·мин ⁻¹
ΔG	изобарный потенциал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леонтьев Л.И., Григорович К.В., Костина М.В.* Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Ч. 1. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 1. С. 11–22.
2. *Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф.* Массообменные процессы химической технологии (системы с твердой фазой). Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1975. 335 с.
3. *Bobkov V.I., Dli M.I., Rubin Y.B.* Influence of the conditions of internal heat exchange on the process of thermal decomposition of carbonates in iron ore raw materials // CIS Iron and Steel Review. 2022. V. 24. P. 4–8.
4. *Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Михайлова П.Г.* Современное состояние в области анализа, синтеза и оптимального функционирования многоассортиментных цифровых химических производств: аналитический обзор // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 2. С. 154–187.
5. *Романков П.Г., Фролов В.Ф.* Теплообменные процессы химической технологии. Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1982. 288 с.
6. *Zhu X., Ji Y.* A digital twin-driven method for online quality control in process industry // Int. J. Adv. Manufac. Technol. 2022. V. 119. № 5–6. P. 3045–3064.
7. *Борисов В.М., Валавин В.С., Вешан Е.Ф., Елинсон И.М., Карабасов Ю.С., Молочников Н.В., Рашковская*

- Н.Б., Романков П.Г., Рябов В.А.* Способ получения железорудных окатышей Авторское свидетельство SU 368318 A1, 26.01.1973. Заявка № 1672604/22-2 от 17.06.1971.
8. *Орехов В.А., Бобков В.И.* Особенности исследования термической деструкции карбонатов в окомкованных фосфоритах при высокотемпературном обжиге // *Тепловые процессы в технике*. 2022. Т. 14. № 12. С. 555–562.
 9. *Цирлин А.М., Гагарина Л.Г., Балунов А.И.* Синтез теплообменных систем, интегрированных с технологическим процессом // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 3. С. 347–358.
 10. *Пучков А.Ю., Прокимнов Н.Н., Рысина Е.И., Шутова Д.Ю.* Нейрорегулятор комплексной технологической системы переработки рудных отходов // *Прикладная информатика*. 2023. Т. 18. № 5. С. 91–105. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-5-91-105>
 11. *Дли М.И., Пучков А.Ю., Прокимнов Н.Н., Окунев Б.В.* Нечеткологическая модель многостадийной химико-энерготехнологической системы переработки мелкодисперсного рудного сырья // *Прикладная информатика*. 2023. Т. 18. № 3. С. 92–104. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-3-92-104>
 12. *Wang, S., Guo, Y., Zheng, F., Chen, F., Yang, L.* Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets // *Powder Technology*. 2020. V. 376. P. 126–135.
 13. *Nayak D., Ray N., Dash N., Pati S., De P.S.* Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application // *Powder Technology*. 2021. V. 380. P. 408–420.
 14. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Теоретические и практические основы селективного извлечения фосфат-ионов из фосфатных руд с высоким содержанием примесей железа рециркуляционным методом // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Т. 56. № 2. С. 252–264.
 15. *Borisov V., Bulygina O., Vereikina E.* The use of coevolutionary algorithms for optimizing the operating regimes of the roasting conveyor machine // *J. Appl. Inf.* 2023. V. 18. № 3. P. 52–60. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-3-52-60>
 16. *Черновалова М.В., Борисов В.В., Власова Е.А.* Интеллектуальная поддержка управления процессами обработки рудного сырья на основе прецедентного подхода и онтологических моделей // *Прикладная информатика*. 2023. Т. 18. № 2. С. 16–26. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-2-16-26>
 17. *Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I., Burukhina T.F., Khodchenk S.M.* State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // *Mendeleev Communications*. 2021. V. 31. № 5. P. 593–604.
 18. *Борисов В.В., Курилин С.П., Луферов В.С.* Нечеткие реляционные когнитивные темпоральные модели для анализа и прогнозирования состояния сложных технических систем // *Прикладная информатика*. 2022. Т. 17. № 1 (97). С. 27–38.
 19. *Meshalkin V., Bobkov V., Dli M., Dovi V.* Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets // *Energies*. 2019. V. 12. № 17. P. 3376.
 20. *Пучков А.Ю., Лобанева Е.И., Култыгин О.П.* Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // *Прикладная информатика*. 2022. Т. 17. № 1 (97). С. 55–68.
 21. *Tomtas P., Skwiot A., Sobiecka E., Obraniak A, Ławińska K., Olejnik T.P.* Bench tests and CFD simulations of liquid–gas phase separation modeling with simultaneous liquid transport and mechanical foam destruction // *Energies*. 2021. V. 14. № 6. P. 1740. <https://doi.org/10.3390/en14061740>
 22. *Буткарев А.А., Вербьло С.Н., Бессмертный Е.А., Буткарева Е.А.* Совершенствование и практическое использование методологии ВНИИМТ для оптимизации теплотехнических схем обжиговых конвейерных машин с рабочими площадями 278, 306 и 552м² // *Сталь*. 2020. № 5. С. 7–13.

УДК 561.42

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗВИТОЙ КАВИТАЦИИ В ПРОЦЕССАХ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. О. М. Градов^{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: lutt.plm@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 24.06.2024 г.

После доработки 29.06.2024 г.

Принята в печать 30.06.2024 г.

Схема ультразвуковой кавитационной экстракции использует растворение отработанного материала в глубоком эвтектическом растворителе для съема его с подложки с последующим извлечением ценного элемента методом ультразвуковых жидких мембран. Выполнено детальное описание этого метода для случая применения мощного ультразвука в типичных условиях кавитации, вызванной стоячими ультразвуковыми волнами, когда ее порог заметно превышен и процесс экстракции определяется кавитационными параметрами и ограничениями. Получено выражение для поведения во времени количества экстрагируемого элемента и зависимости этого параметра от величины акустического давления. Найдено пространственное распределение скорости акустического течения, вызванного кавитацией, в одномерном случае.

Ключевые слова: ультразвук, экстракция, кавитация, пульсации, акустическое давление, ударная волна

DOI: 10.31857/S0040357124040022 EDN: AWUAFQ

ВВЕДЕНИЕ

В связи с интенсивным развитием новых технологий и широким распространением автономных электронных устройств проблема их дальнейшей утилизации приобретает в настоящее время особую актуальность во всем мире [1–4]. Кроме содержания токсичных тяжелых металлов (Hg, Pb, Cd, As и др.), которые при неправильном выводе из эксплуатации могут попасть в сточные воды и почву, в подобных отходах содержится большой набор стратегически важных и полезных элементов, возвращение в товарный оборот которых позволит существенно сэкономить природные ресурсы при использовании их для повторного производства новых устройств [5, 6]. Хорошо известно, например [7–9], что катоды литий-ионных аккумуляторов с истекшим сроком службы относятся к вторичным ресурсам, объем которых сравним с запасами ископаемого сырья. В то же время при ненадлежащей утилизации отходы отработанных аккумуляторов представляют серьезную опасность для окружающей среды и человека, так как содержат токсичные органические вещества.

Современная технология обладает целым рядом процессов восстановления ценных металлов из отработанных литий-ионных аккумуляторов, включая гидрометаллургию, а также механические и термические методы обработки [10–12]. В процесс извлечения и разделения металлов из раствора выщелачиванием с получением готового продукта вовлечен прежде всего катодный материал, поскольку его анодный аналог легко отделяется от медной фольги механическими методами из-за слабого соединения графита с фольгой. В то же время сцепление между катодным материалом и алюминиевой фольгой сильнее, что вызывает определенные сложности при разделении этих двух материалов [13]. Предложенные подходы отделения катодного материала от алюминиевой фольги [14–17] нельзя назвать эффективными вследствие невысокой технологичности, материальных потерь и других причин производственного характера. В работах [18, 19] предложено, например, использование нагретых жидкостей для отделения активного материала от алюминиевой подложки, что также сопряжено с появлением сопутствующих про-

блем. Исследованный способ криогенного измельчения для извлечения катодных материалов из отработанных литий-ионных аккумуляторов [20] также имеет свои ограничения при массовом внедрении. Таким образом, эффективность предложенных методов недостаточна для широкого применения. Извлечение катодных материалов может достигать не более 90%, а качество очищенной фольги не позволяет использовать ее для повторного производства. К тому же большинство предложенных подходов не позволяют наладить непрерывный процесс на производстве, что увеличивает стоимость разделения и усложняет процесс переработки.

В процессе поиска эффективных методов переработки отходов литий-ионных аккумуляторов были разработаны новые перспективные подходы [21–25], обладающие высокой селективностью, обеспечивающие низкий расход энергии в непрерывном режиме, дающие экономическую выгоду и приемлемую технологичность. Использование ультразвукового (УЗ) воздействия способно помочь решить также одну из наиболее трудных проблем очистки алюминиевой фольги от катодного материала. С помощью УЗ-кавитационной экстракции этот материал можно снять с подложки путем его растворения в глубоком эвтектическом растворителе с последующим извлечением методом УЗ-жидких мембран. Для значений акустического давления, не превышающих порога возникновения кавитации, были выполнены всесторонние исследования [26–28], включающие теоретические разработки и эксперимент, описывающие основные особенности жидкостной экстракции в ультразвуковых полях разной конфигурации и пространственной структуры, под воздействием осциллирующих потоков и стационарных акустических течений. В настоящей работе этот метод детально проанализирован для случая применения мощного ультразвука в типичных условиях кавитации, вызванной стоячими УЗ-волнами, когда ее порог заметно превышен и процесс экстракции определяется кавитационными параметрами и ограничениями.

УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КАВИТАЦИИ

Ввиду большого разнообразия возможных форм распределения в пространстве УЗ-полей конкретный вид рабочих схем устройств

УЗ-жидкостной экстракции в условиях кавитации также может существенно отличаться. Но общие принципы подхода к анализу проблемы и методы расчета являются одинаковыми для всех рассматриваемых случаев и могут быть продемонстрированы на примере одного из распространенных типов УЗ-ванн. На рис. 1 схематично представлены основные элементы системы УЗ-кавитационной жидкостной экстракции, необходимые для ее нормального функционирования.

Ультразвук в ванне образует стоячую структуру (рис. 1) при выполнении известных резонансных условий [29], поскольку почти полностью отражается от поверхности жидкости. Это обеспечивает появление акустических течений 2, обладающих определенными свойствами [29] и существующих также в отсутствие кавитации. Находящаяся в УЗ-ванне 1 жидкость 5 облучается ультразвуком из источников 3, который распространяется вверх (ось Ox) к поверхности 6 раздела жидкость–воздух в виде бегущих волн, причем для осциллирующих во времени t с частотой ω скоростей $u_{1,2}$ каждой из жидкости, обозначенных индексом “1” и “2”, можно записать следующее выражение

$$u_{1,2} = u_{01,2} \sin(\omega t - kx). \quad (1)$$

Здесь k – волновое число, связанное с частотой соотношением $\omega = ck$, где c – скорость звука, величину которой у рассматриваемых жидкостей можно считать одинаковой. Из-за большой разницы в значениях плотностей $\rho_{1,2}$ жидкостей и воздуха УЗ-волна почти полностью отражается

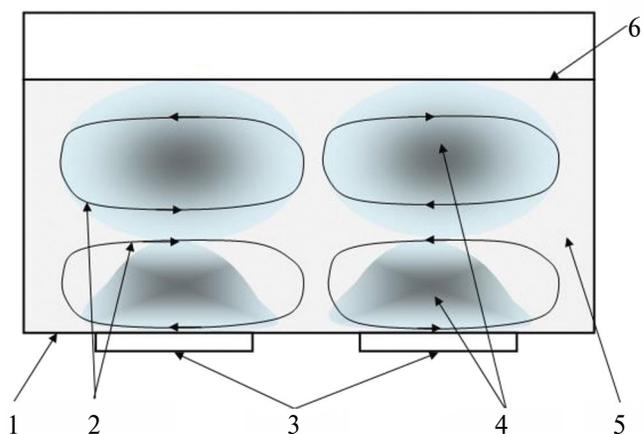


Рис. 1. Схематическое представление основных элементов конструкции системы УЗ-кавитационной жидкостной экстракции на примере устройства типичной УЗ-ванны: 1 – корпус УЗ-ванны; 2 – потоки акустического течения; 3 – излучатели ультразвука; 4 – области кавитации; 5 – состав из двух несмешивающихся жидкостей; 6 – поверхность жидкости.

от поверхности b и при выполнении резонансных условий образует структуру стоячей волны внутри ванны. При превышении амплитудой P_m акустического давления $P_a(x,t)$ определенного порогового значения в жидкости начинает развиваться кавитация, области которой 4 выделены на рис. 1 затенением разной интенсивности, когда более темные участки соответствуют областям с наиболее развитой кавитацией.

Высокочастотные УЗ-колебания на частоте ω оказывают непосредственное воздействие на жидкости, находящиеся в области их распределения. Если они не смешаются друг с другом, то произойдет разбиение одной из них на капли, форму которых можно с хорошим приближением считать шаровидной [30]. Для оценки размера этих капель можно воспользоваться условием реализации их равновесного состояния, возникающего в результате баланса между внешним напором, пытающимся раздробить каплю на более мелкие части, и силой поверхностного натяжения, противодействующей образованию прогиба ее поверхности, который и ведет, в конце концов, к дроблению. Как показано в работе [30], выражение для радиуса R_c капли может быть записано в виде соотношения, общего для параметрического резонанса, акустического течения и осцилляционных потоков:

$$R_c = \sqrt{\frac{2}{\eta\omega\rho_1}} \left(\frac{2\alpha}{3u_m} - \eta \right); u_m = \frac{P_m \Delta\rho}{c \rho_1 \rho_2}. \quad (2)$$

Здесь α – коэффициент поверхностного натяжения, $u_m = |u_{01} - u_{02}|$ – амплитуда скорости осцилляционного потока жидкостей (1) относительно друг друга, создаваемого в результате взаимодействия с ультразвуком, $\Delta\rho = |\rho_1 - \rho_2|$, и принята во внимание пренебрежительно малая разница между гидростатическими давлениями P_0 внутри и вне капли по сравнению с внешним воздействием. Формула (2) остается справедливой и для случая, когда дробление связано с потоками другого вида, например с акустическими течениями. В этом случае вместо u_m следует использовать значение скорости потока относительного движения жидкостей u_{st} .

Развитие кавитации начинается с возникновения кавитационных пузырьков из природных зародышей, равномерно распределенных в жидкости с плотностью N_b . По мере роста амплитуды ультразвука пузырьки начинают расширяться на том полупериоде УЗ-колебаний, когда происходит разрежение, а затем на этапе сжатия схлопываются на протяжении соответствующей четверти периода T ($T = 2\pi/\omega$) роста акустического давления. Время схлопывания пузырька τ_c с на-

чальным равновесным радиусом r_0 было получено еще Рэлеем [23, 29] при рассмотрении полости, заполненной вакуумом, и имеет вид:

$$\tau_c = 0.915 R_{\max} \sqrt{\frac{\rho_1}{P_0}}, \quad R_{\max} \approx r_0 \sqrt[3]{\frac{P_m}{P_0} \left(1 + \frac{P_0}{3P_m} \right)}. \quad (3)$$

В УЗ-диапазоне с верхним пределом в несколько сотен МГц этот параметр (3) на порядки величин меньше периода УЗ-колебаний. При этом энергия, содержащаяся в пузырьке E , описывается формулой [23]

$$E = \frac{4\pi R_{\min}^3}{3} P_{\max}, \quad P_{\max} = \frac{P_m}{81} \left(\frac{P_m}{P_0} \right)^3, \quad R_{\min} \approx 3r_0 \frac{P_0}{P_m} \left(1 - \frac{2P_0}{P_m} \right) \quad (4)$$

и выделяется при распространении фронта возникающей при этом ударной волны сферической формы. Для зависимости расстояния от фронта ударной волны до центра пузырька $L(t)$ в работе [23] получено следующее соотношение:

$$L(t) = \beta \left(\frac{E t^2}{\rho_1} \right)^{1/5}, \quad \beta = \text{const}. \quad (5)$$

Зная расстояние от центра пузырька до границы капли в начальный момент времени, по формулам (4) и (5) можно, например, определить время, за которое фронт ударной волны достигнет ее поверхности.

Поскольку схлопывание кавитационных пузырьков происходит в течение времени $T/4$, то по формуле (5) можно приближенно оценить толщину слоя L_c вокруг капли, в котором образующиеся ударные волны способны воздействовать на ее границу:

$$L_c = \beta \left(\frac{E T^2}{16\rho_1} \right)^{1/5}. \quad (6)$$

С ростом акустического давления растет число зародышей, начинающих принимать участие в формировании процессов кавитации. Когда число пузырьков невелико на ранней стадии, ударные волны, образуемые ими, локально воздействуют на поверхность капли, прогибая ее в отдельных местах и тем самым ускоряя экстракцию. Дело в том, что в капле находятся свободно движущиеся металлсодержащие частицы. При соприкосновении с границей капли они сразу же извлекаются в окружающую каплю жидкость. Поэтому, чем больше пузырьков схлопывается, чем сильнее ударное воздействие, тем интенсивнее осуществляется экстракция металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа сущности жидкостной экстракции вытекает, что кавитация может оказать значительное влияние на протекание ее основных процессов. Для их детального изучения и оценки всех необходимых параметров рациональнее всего прибегнуть к рассмотрению упрощенной модели, которая адекватно с приемлемой точностью описывала бы сложную реальность. Пояснить ее смысл можно при помощи схемы, представленной на рис. 2. В среднем за период УЗ-колебаний на поверхность капли воздействуют ударные волны от пузырьков со средней энергией кавитации E_c , которая, согласно формулам, (4)–(6) имеет вид:

$$E_t = \frac{4\pi E}{3} N_b \{(R_c + L_c)^3 - R_c^3\}. \quad (7)$$

Эта дополнительная энергия кавитации вокруг капли обуславливает ее сжатие и увеличение ее энергии в соответствии с сохранением энергетического баланса.

Иными словами, кавитация увеличивает давление вокруг капли на величину P_b , которая в соответствии с (4) имеет следующее значение:

$$P_b = EN_b. \quad (8)$$

В реальности же пузырьки в рассматриваемом слое хаотично воздействуют на части поверхности капли, как это видно из рис. 2а, в течение времени $T/4$. Чем выше акустическое давление, тем больше это воздействие и тем равномернее обжимается граница капли. Прямое описание этого процесса весьма сложно и мало продуктивно. Для получения качественных оценок поведения параметров во времени гораздо проще заменить описание происходя-

щих взаимодействий на анализ эквивалентной схемы (рис. 2б), позволяющей в аналитическом виде сформулировать все необходимые оценки. Суть такой замены заключается в том, чтобы хаотичное искривление границы капли в течение четверти периода УЗ-колебаний соотнести с равносильным одномоментным обжатием ее поверхности с точки зрения ускоренного оседания на ней содержащихся в капле элементов, т.е. их экстрагирования. Для этого дополнительная кавитационная энергия, содержащаяся в слое пузырьков толщиной L_c , воздействующих на каплю в течение промежутка времени $T/4$, должна быть приравнена работе сил давления по изменению радиуса капли на величину δR , которая обеспечивает новое равновесное ее состояние при наличии извне развитой кавитации и, следовательно, дополнительного давления (8). Значение давления внутри капли в конце ее сжатия одинаково с внешним и равно величине $P_m + EN_b$. Поэтому соотношение энергетического баланса между дополнительной энергией кавитации вокруг капли, обуславливающей ее сжатие, и работой сил давления по изменению радиуса капли имеет вид:

$$N_b E \frac{4\pi}{3} \{(R_c + L_c)^3 - R_c^3\} = 4\pi R_c^2 \Delta R (N_b E + P_m). \quad (9)$$

Из (9) вытекает следующее значение для скачка радиуса капли под воздействием кавитации за промежуток времени Δt , равный периоду УЗ-колебаний:

$$\delta R = \frac{N_b L_c E}{N_b E + P_m}. \quad (10)$$

Зная число экстрагируемых частиц $N_c(t)$ в единице объема капли, с помощью (10) можно

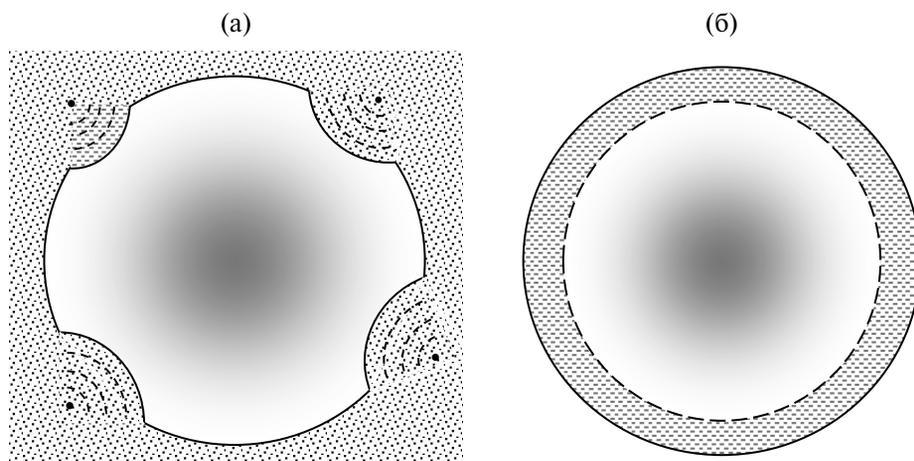


Рис. 2. Схема воздействия схлопывания пузырьков кавитации на поверхность капли (а) и модельное представление (б) эквивалентного обжатия капли дополнительным кавитационным давлением.

получить следующее соотношение для приращения этого числа ΔN_e за время Δt во всем объеме окружающей каплю среды:

$$\Delta N_e = -\frac{4\pi R_c^2 \delta R N_e \Delta t}{4\pi R_c^3 T / 3} \equiv -\frac{3 N_e \delta R}{R_c T} \Delta t. \quad (11)$$

Интегрируя (11), можно получить следующее выражение для зависимости от времени числа плотности экстрагируемых частиц в каждой капле:

$$N_e(t) = N_0 \exp\left(-\frac{3\delta R}{R_c T} t\right), N_0 = \text{const}. \quad (12)$$

Из (12) видно, что концентрация экстрагируемых частиц падает со временем от первоначального значения N_0 в исходном состоянии. Если общий объем этой жидкости обозначить символом V , то полное количество экстрагированных частиц составит величину $N_0 V - N_e V$. Умножение этого числа на молекулярную массу m_e этого металла дает полную его растущую массу $M_e(t)$, экстрагируемую в УЗ-ванне с течением времени:

$$M_e(t) = m_e N_0 V \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{3\delta R}{R_c T} t\right) \right\}. \quad (13)$$

На рис. 3 представлена эта зависимость (13) от времени и величины акустического давления для безразмерных параметров $M(t) = M_e(t)(m_e N_0 V)^{-1}$, $y = P_m/P_0$, $\tau = \omega t$ и следующих типичных значениях параметров задачи: $P_m = 10P_0$, $\rho_1 = 10^{-3} \text{ кгм}^{-3}$, $\alpha = 0.073 \text{ кгс}^{-2}$, $\beta = 0.1$.

Как видно из рис. 3, результаты расчетов приводят к выводу, что с течением времени масса экстрагированного металла нарастает по экспоненте, крутизна нарастания которой зависит от

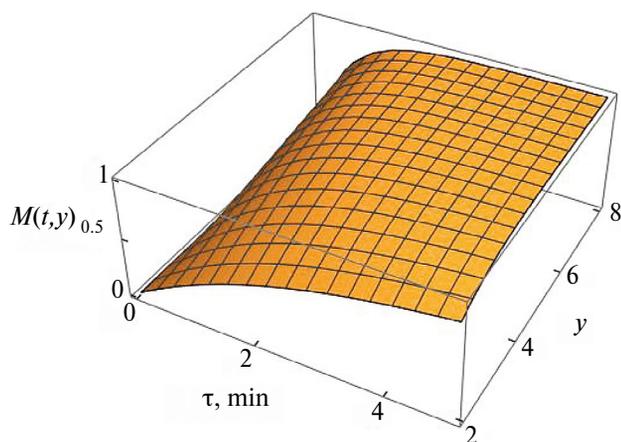


Рис. 3. Зависимость массы $M_e(t)$ экстрагируемого металла в УЗ-ванне от времени и от величины акустического давления для некоторых выбранных значений параметров задачи.

величины акустического давления. Влияние значений других параметров на ход экстракции также весьма существенно, поскольку их величины определяют размер всех коэффициентов, задающих динамику процесса.

Следует отметить, что в рассматриваемом приближении развитой кавитации полученные зависимости могут реализоваться с малыми искажениями только в случае, когда кавитационные процессы в жидкостной экстракции превалируют над изученными в работах [26–28, 30] взаимодействиями для докавитационных значений акустического давления. Если же эффективности этих двух типов механизмов УЗ-экстракции сравнимы или близки друг к другу по оценочным параметрам, то представленные расчеты допускают простое аддитивное обобщение конечной формулы (12) результатами работ [26–28, 30], полученных для разных видов акустического течения, схем воздействия и пространственного распределения акустического давления. Такое смешивание разных процессов делает выкладки более громоздкими, не позволяет детально рассмотреть особенности поведения экстракции в условиях кавитации, но приближает теоретический анализ к реальным условиям эксперимента.

Расход УЗ-энергии, связанный с образованием кавитации, приводит к уменьшению количества движения и тем самым становится причиной возникновения акустических течений разного вида [25, 29]. Можно рассчитать скорость такого стационарного движения w , исходя из уравнения сохранения количества движения с учетом формулы (9) в одномерном приближении, подобно тому, как это выполнено в работе [32] для случая бегущей УЗ-волны:

$$\rho_1 \frac{\partial w}{\partial t} + \rho_1 w \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \{N_b E(x) + P_a(t, x)\}. \quad (14)$$

Перед тем, как провести усреднение по времени в уравнении (14), следует отметить, что все применения выражения (4) для энергии $E(x)$, представленные в настоящей работе, подразумевают использование локального значения для амплитуды $P_m(x) = P_{a0} \cos(kx)$ акустического давления. При этом поведение во времени величины $E(x)$ характеризуется, как это объяснялось выше, “пульсационным” проявлением этой энергии в течение менее четверти периода УЗ-колебаний, которые соответствуют нарастанию акустического давления, когда эта энергия рассеивается в виде ударной волны, а затем в течение оставшегося до конца периода колебаний времени происходит подготовка пузырьков кавитации к очередному схлопыванию. Это означает, что величина $E(x)$ остается неизменной для каждого

периода колебаний, т.е. постоянна во времени и зависит только от места нахождения в УЗ-ванне, характеризуемого координатой x .

Для установившегося движения ($dw/dt = 0$) и для одномерной задачи выражение (13) упрощается:

$$\frac{1}{2} \rho_1 w^2 + N_b E = \frac{1}{2} C, C = \text{const.} \quad (15)$$

В линейном приближении решение уравнения (14) можно записать с учетом, например, граничного условия $w = 0$ при $x = 0$:

$$w(x) = \sqrt{\frac{2E_0}{\rho_1}} (1 - \cos kx) \equiv \pm 2 \sqrt{\frac{E_0}{\rho_1}} |\sin(0.5kx)|, \quad (16)$$

$$E_0 = \frac{4\pi n_0^3 P_{a0}}{9}.$$

Из (15) видно, что акустическое течение, обусловленное кавитацией, дополняет те потоки, которые сформированы стоячей структурой УЗ-волны в случае амплитуд акустического давления, не превышающих пороговое значение для развития кавитации. Результат (16) заметно отличается от полученного в работе [32] для бегущей УЗ-волны, что говорит о существенной зависимости рассматриваемых процессов от пространственной структуры УЗ-полей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современных условиях ужесточающейся с течением времени экономии ресурсов, усиливающейся борьбы за экологию, стремительного взлета науки любые частные хозяйственные или, казалось бы, второстепенные производственные проблемы все чаще получают свое достойное и эффективное решение на путях привлечения передовых научных достижений. Не является исключением и задача утилизации отработанных элементов компактного электропитания. Одним из направлений научного поиска, ведущегося в разных отраслях знаний, является изучение специальных особенностей жидкостной экстракции для всестороннего решения этой проблемы. Среди разных подходов на этом пути исследований весьма перспективным выглядит метод ультразвукового жидкостного извлечения ценных металлов, входящий важным звеном в схему повторного использования природных ресурсов при утилизации отработанных литий-ионных аккумуляторов. Наряду с выполненным ранее описанием [26–28, 30] основных особенностей УЗ-жидкостной экстракции при реализации различных УЗ-пространственных структур и видов акустического течения в докavitацион-

ном режиме, представленный в настоящей работе анализ воздействия кавитации на рассматриваемый процесс обеспечивает в той или иной степени полное описание предлагаемого подхода в более или менее целостном виде. Выявленные условия и сформулированные результаты возможного использования предлагаемых УЗ-систем позволяют сделать целенаправленный выбор соответствующей схемы в реальных условиях для максимально эффективного применения в существующих обстоятельствах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00387, <https://rscf.ru/project/20-13-00387/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li H., Eksteen, J., Oraby E.* Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review. *Resour., Conserv. Recycl.* 2018. V. 139. P.2.
2. *Sun Z., Cao H., Xiao Y., Sietsma J., Jin W., Agterhuis H., Yang Y.* Toward Sustainability for Recovery of Critical Metals from Electronic Waste: The Hydrochemistry Processes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. V. 5. № 1. P. 21.
3. *Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Baranchikov A.E., Krenev V.A., Voshkin A.A.* Extraction reprocessing of Fe,Ni-containing parts of Ni–MH batteries. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 266.
4. *Zakhodyaeva Y.A., Izyumova K.V., Solov'eva M.S., Voshkin A.A.* Extraction separation of the components of leach liquors of batteries. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. P. 883.
5. *Alvial-Hein G., Mahandra H., Ghahreman A.* Separation and recovery of cobalt and nickel from end of life products via solvent extraction technique: A review. *J. Clean. Prod.* 2021. V. 297. P. 126592.
6. *Thompson D.L., Hartley J.M., Lambert S.M., Shiref M., Harper G.D.J., Kendrick E. et al.* The importance of design in lithium ion battery recycling – a critical review. *Green Chem.* 2020. V. 22. P. 7585.
7. *Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G.* Li-Ion Battery Materials: Present and Future // *Materials Today.* 2015. V. 18. P. 252.
8. *Harper G., Sommerville R., Kendrick E., Driscoll L., Slater P., Stolkin R. et al.* Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles // *Nature.* 2019. V. 575. P. 75.
9. *Xie J., Lu Y.-C.A.* Retrospective on Lithium-Ion Batteries // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 2499.
10. *Torkaman R., Asadollahzadeh M., Torab-Mostaedi M., GhanadiMaragheh M.* Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 186. P. 318.

11. *Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F.* Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects // *Chem. Rev.* 2020. V.1 20. P. 7020.
12. *Ma Y., Svärd M., Xiao X., Gardner J.M., Olsson R.T., Forsberg K.* Precipitation and Crystallization used in the production of metal salts for li-ion battery materials: a review // *Metals.* 2020. V. 10. P. 1609.
13. *Zhang T., He Y., Ge L., Fu R., Zhang X., Huang, Y.* Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2013. V. 240. P. 766.
14. *Chen L., Tang X., Zhang Y., Li L., Zeng Z., Zhang Y.* Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries // *Hydrometallurgy.* 2011. V. 108. P. 80.
15. *Li J., Shi P., Wang Z., Chen Y., Chang C.-C.* A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries // *Chemosphere.* 2009. V. 77. P. 1132.
16. *Wang M., Tan Q., Liu L., Li J.* Efficient separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries using a low-temperature molten salt // *ACS Sustain Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 8287.
17. *Zou H., Gratz E., Apelian D., Wang Y.* A Novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries // *Green Chemistry.* 2013. V. 15. P. 1183.
18. *Zeng X., Li J.* Innovative application of ionic liquid to separate anode and cathode materials from spent high-power lithium-ion batteries // *J. Hazard Mater.* 2014. V. 271. P. 50.
19. *Gu K., Chang J., Mao X., Zeng H., Qin W., Han J.* Efficient separation of cathode materials and anode foils from spent lithium batteries with glycerol heating: a green and unconventional way // *J. Clean Prod.* 2022. V. 369. P. 133270.
20. *Wang H., Liu J., Bai X., Wang S., Yang D., Fu Y., He Y.* Separation of the cathode materials from the anode foil in spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding // *Waste Management.* 2019. V. 91. P. 89.
21. *Zinov'eva I.V., Fedorov A.Ya., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Dissolution of metal oxides in a choline chloride–sulphosalicylic acid deep eutectic solvent // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. P. 663.
22. *Ijardar S.P., Singh V., Gardas R.L.* Revisiting the physicochemical properties and applications of deep eutectic solvents // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 1368.
23. *Gradov O.M., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Modelling of the erosive dissolution of metal oxides in a deep eutectic solvent-choline chloride/sulphosalicylic acid-assisted by ultrasonic cavitation // *Metals.* 2021. V. 11. P. 1964.
24. *Zinov'eva I. V., Fedorov A.Ya., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* A deep eutectic solvent based on choline chloride and sulphosalicylic acid: properties and applications // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. P. 371.
25. *Gradov O.M., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Kinetics of ultrasonic dissolution of metal oxide powder for different spatial combinations of the cavitation region and Eckart acoustic flow // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. P. 255.
26. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V. and Voshkin A.A.* Some features of the ultrasonic liquid extraction of metal ions. // *Molecules.* 2019. V. 24. 3549.
27. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Dynamics of mass transfer through the interface between immiscible liquids under the resonance effect of ultrasound // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 6. P. 1148.
28. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A.* Ultrasonic intensification of mass transfer in organic acid extraction // *Processes.* 2021. V. 9. P. 15.
29. *Flynn H.G.* Physics of Acoustic Cavitations in Liquids // *Physical acoustics – Principles and methods.* N.Y.: Academic Press, 1964. P. 376.
30. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Break-up of immiscible liquids at the interface using high-power acoustic pulses // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2018. V. 131. P. 125.
31. *Voshkin A.A., Gradov O.M.* Parametric splitting and transfer of liquid cuts for the intensification of mass exchange in a cylindrical volume // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017, V. 51. № 3. P. 274.
32. *Розенберг Л.Д.* Кавитационная область. Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга, Наука, 1968. С. 221.

УДК 66.083

НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ СУШКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. П. Ю. Цыганков^а, *, Н. В. Меньшутина^а

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

*e-mail: pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Светлой памяти П.Г. Романкова посвящается

Поступила в редакцию 13.11.2023.

После доработки 16.04.2024

Принята в печать 30.04.2024

Развитие химической отрасли – одна из приоритетных задач Российской Федерации. Разработка новых подходов к получению ценных материалов, интенсификация и оптимизация существующих процессов позволяют увеличить производительность, получить качественно новые виды продукции, уменьшить экологический след и повысить безопасность. Все это еще в середине прошлого века понимали выдающиеся химики-технологи СССР. Как раз таким был Петр Григорьевич Романков. Сегодня перед химической отраслью страны стоят не менее амбициозные задачи. К вышеперечисленным задачам добавились новые: внедрение достижений нанотехнологии, автоматизация и цифровизация на различных уровнях, разработка принципиально новых процессов и аппаратов. Примером новых подходов для реализации ряда химико-технологических процессов является использование сверхкритических флюидов. В статье на примере сверхкритической сушки рассмотрены подходы к моделированию, интенсификации и оптимизации сверхкритических процессов, показано оборудование высокого давления для различных масштабов. Сверхкритическая сушка – ключевой этап получения высокопористых материалов аэрогелей. В данной работе получены альгинатные аэрогели с иерархической пористой структурой, обладающие высокими значениями удельной площадью поверхности (более 700 м²/г) и объема пор (более 10 см³/г).

С использованием математического моделирования показано, что увеличение температуры интенсифицирует как конвективный, так и диффузионный транспорт. При увеличении расхода диоксида углерода наблюдается интенсификация конвективного транспорта. Влияние конвективного транспорта в свободном объеме аппарата и в пограничном слое пластины особенно заметно на первом этапе сверхкритической сушки. Увеличение давления не оказывает значительного влияния на скорость процесса сверхкритической сушки.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, сушка, интенсификация

DOI: 10.31857/S0040357124040037 EDN: AWTQF

ВВЕДЕНИЕ

Петр Григорьевич Романков – выдающийся химик-технолог, член-корреспондент Академии наук СССР, автор многочисленных научных публикаций и учебных пособий [1, 2]. Не одно поколение высококвалифицированных химиков-технологов воспитано на его работах.

Область научных интересов П.Г. Романкова была очень разнообразна. Он занимался решением как прикладных задач, так и теоретическими изысканиями ряда тепловых и массообменных процессов (сушки, адсорбции, экстракции, ректификации, газоочистки, перемешивания).

П.Г. Романков, как никто другой, понимал необходимость углубления теоретических знаний с последующим решением прикладных задач в области химической технологии и подготовки высококлассных специалистов для страны. Так и сейчас страна остро нуждается в реализации таких инициатив.

За последние десятилетия химическая технология претерпела значительные изменения с точки зрения цифровизации, увеличения эффективности процессов, применения новых материалов, усиления безопасности и ужесточения норм контроля [3]. Кроме того, были разработаны принци-

пиально новые технологии и подходы. Одним из перспективных направлений развития химической технологии является расширение сфер применения сверхкритических флюидов (СКФ).

Сверхкритический флюид – состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, является сверхкритическим флюидом (рис. 1).

Свойства вещества в сверхкритическом состоянии являются во многом промежуточными между его свойствами в газовой и жидкой фазе. СКФ обладает высокой плотностью (100–1000 кг/м³) [4], близкой к жидкости, и низкой вязкостью (50–100 × 10⁻⁶ Па·с) [5]. В окрестности критической точки система характеризуется аномальной восприимчивостью к изменениям внешних параметров, так, например, изотермическая сжимаемость, изохорная и изобарная теплоемкости резко возрастают. В настоящее время СКФ все больше применяются в качестве растворителей. Основными преимуществами СКФ как растворителей являются:

- сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность);
- быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии;
- сочетание малого межфазного натяжения и высокого коэффициента диффузии, позволяющее СКФ проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями;
- высокая чувствительность растворяющей способности СКФ к изменению давления или температуры;

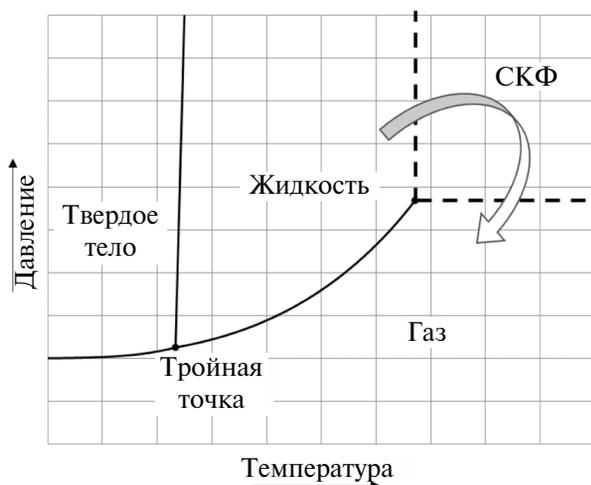


Рис. 1. Фазовая диаграмма.

- простота разделения СКФ и растворенных в них веществ при сбросе давления;
- соответствие основным принципам “зеленой” химии.

Среди научных групп, занимающихся исследованиями в области сверхкритических флюидов, хочется выделить группы Казанского национального исследовательского технологического университета [7], Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН [8, 9], Московского государственного университета [10–12].

Наибольший интерес и распространение в связи с доступностью получил сверхкритический диоксид углерода (СК СО₂), который занял лидирующие позиции в мире сверхкритических технологий, поскольку обладает рядом преимуществ. Диоксид углерода имеет низкие критические параметры температуры и давления ($T_{кр} = 31^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 74.8$ бар), кроме того, СО₂ не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. С точки зрения реализации технологии, диоксид углерода является идеальным компонентом любого процесса. Сверхкритический СО₂ может заменить органические растворители в ряде классических химико-технологических процессов.

Сверхкритические флюиды применяются для экстракции [13], микронизации [14], проведения химических реакций [19], вспенивания полимеров [20].

Среди процессов, реализуемых с использованием СКФ, особое место занимает сверхкритическая сушка. Данный процесс применяется для получения аэрогелей – высокопористых материалов, обладающих: высокими значениями удельной площади поверхности (до 1700 м²/г) и объема пор (до 12 см³/г), узким распределением пор по размерам (преимущественно от 2 до 50 нм). В ходе СК сушки осуществляется удаление растворителя из геля без изменений исходной структуры геля с сохранением развитой трехмерной сети пор. Процесс сверхкритической сушки гелей является одним из самых сложных и весьма затратным этапом получения аэрогелей, таким образом, интенсификация данного процесса с целью сокращения как капитальных, так и эксплуатационных затрат является максимально актуальной [21]. Условно можно выделить следующие основные этапы процесса сверхкритической сушки: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический флюид, сброс давления.

В течение последних лет было проведено множество исследований, направленных на изучение

кинетики, интенсификации и оптимизации процесса сверхкритической сушки. В работах [22–24] делается предположение, что в процессе сверхкритической сушки основной вклад в массообмен вносит диффузионный транспорт. Однако такой подход не позволяет подробно количественно описать кинетику сушки. Авторы работы [25] считают, что для уменьшения расхода диоксида углерода необходимо учесть первый этап сверхкритической сушки, а именно этап набора давления. В процессе набора давления растворитель из пор геля вытекает в двухфазной докритической области. Растворение газов в органических растворителях приводит к значительному увеличению объема жидкой фазы. В статье [25] показано, что более 60 масс. % растворителя из пор геля может быть извлечено в субкритических условиях.

Аэрогели на основе биополимеров перспективны для применений в области медицины [26], здравоохранения и фармацевтики [27]. Они используются в качестве систем доставки лекарственных веществ, скаффолдов для культивирования клеток, высокоэффективных сорбентов. Перечисленные применения предъявляют серьезные требования к структуре материалов. Кроме того, для ряда применений необходимо наличие иерархической пористой структуры. Формирование иерархической структуры аэрогелей позволит получить системы доставки активных веществ с контролируемым профилем высвобождением, увеличить пролиферативную активность клеток за счет интенсификации массообменных процессов.

В данной работе на примере сверхкритической сушки аэрогелей с иерархической пористой структурой показаны особенности реализации сверхкритических процессов и намечены возможные пути развития СК технологий. неотъемлемой составляющей любого процесса с использованием сверхкритического диоксида углерода является разработка и масштабирование оборудования высокого давления. В свою очередь, для проектирования оборудования, выбора оптимальных параметров, масштабирования процессов СК сушки широко применяются методы математического моделирования.

Оборудование и экспериментальные исследования процесса СК сушки

Принципиальная схема лабораторной установки, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева, с аппаратом объемом 250 мл для проведения процесса сверхкритической сушки приведена на рис. 2. Внешний вид аппарата объемом 250 мл приведен на рис. 3.

Диоксид углерода поступает из баллона (1) в конденсатор (2), где охлаждается до 5°C во избежание образования газовой фазы. Для нагнетания давления используется насос (3) с пневматическим приводом производства компании Maximator. Предварительный подогрев диоксида углерода осуществляется в теплообменнике (4). Далее диоксид углерода поступает в аппарат высокого давления объемом 250 мл (5). Регулирование расхода диоксида углерода осуществляется с помощью серии вентилях, установленных на выходе из аппарата высокого давления и снабженных нагревательным элементом (6) во избежание их замерзания. Для отделения жидкой фазы используется сборник растворителя с охлаждающей рубашкой (7). Сбор данных с датчиков FT1, TE2, TE5, PT6 осуществляется программируемым логическим контроллером (8) 154-

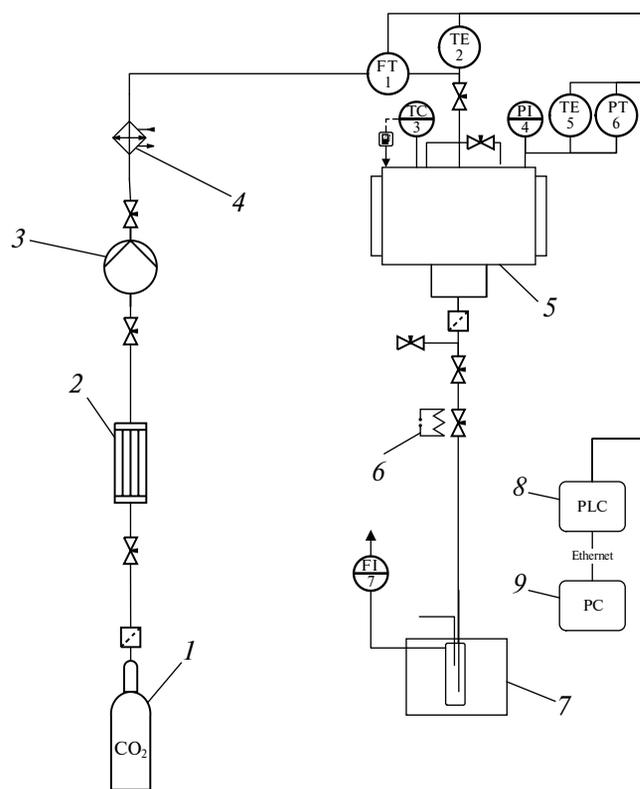


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторного оборудования для проведения СК сушки: 1 – баллон диоксида углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – аппарат высокого давления объемом 250 мл; 6 – нагревательный элемент; 7 – сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 8 – программируемый логический контроллер (ПЛК); 9 – персональный компьютер (PC); PI4 – манометр; TC3 – регулятор температуры; FT5 – кориолисовый расходомер; TE2, TE5 – преобразователи термоэлектрические; PT6 – датчик давления, F17 – ротаметр.

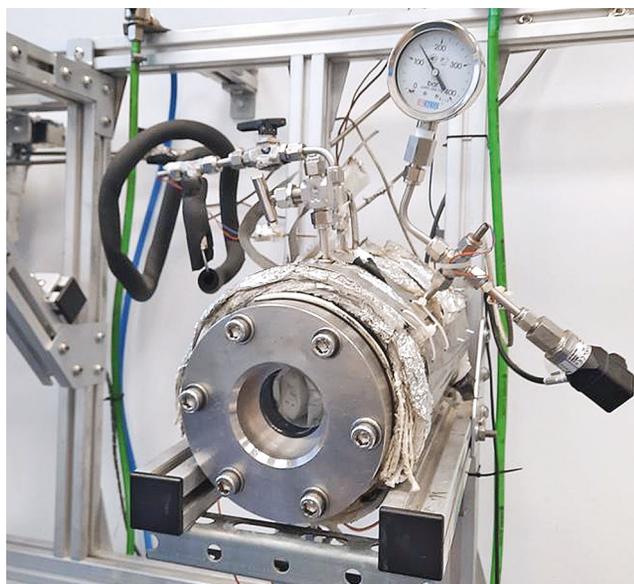


Рис. 3. Внешний вид аппарата высокого давления объемом 250 мл.

220.А-М производства компании ОВЕН®. Далее все данные с программируемого логического контроллера (ПЛК) передаются на персональный компьютер (9) по интерфейсу Ethernet, где данные отображаются и хранятся.

В рамках настоящей работы были получены биополимерные аэрогели с иерархической пористой структурой. В качестве биополимера использовался альгинат натрия.

Альгинат натрия растворялся в дистиллированной воде комнатной температуры с использованием ротор-статорного гомогенизатора (IKA T25 digital ULTRA-TURRAX). В качестве порообразующего компонента в раствор добавлялся зеин, суспензия гомогенизировалась при скорости перемешивания 6000 об/мин в течение 5 мин с использованием ротор-статорного гомогенизатора. Далее суспензия вводилась в раствор сшивающего агента (1 масс. % хлорида кальция). Полученные частицы оставались в растворе сшивающего агента на сутки для обеспечения завершения процесса гелеобразования. Для удаления зеина из структуры и получения иерархических пористых материалов проводилась ступенчатая замена растворителя с постепенным увеличением массового содержания изопропилового спирта (20% → 40% → 60% → 80% → 100%). Последний этап замены (на 100%) проводится не менее трех раз для обеспечения полной замены растворителя в порах геля.

Образцы геля помещаются в аппарат высокого давления. Аппарат герметизируется. Открывается подача предварительного нагретого диоксида углерода и с помощью насоса нагнетается

давление 120 бар, температура в аппарате постоянна и поддерживается на уровне 40°C. Система выдерживается на протяжении 20 мин для установления равновесия.

Процесс сверхкритической сушки включал два этапа: вытеснение растворителя из свободного объема аппарата и диффузионное замещение растворителя на сверхкритический диоксид углерода. В ходе первого этапа расход диоксида углерода составлял 1000 г/ч, давление процесса 120 бар, температура 40°C, продолжительность – 1 ч. На этапе диффузионное замещение расход диоксида углерода составлял 800 г/ч, давление 120 бар, температура 40°C, продолжительность – 4 ч. По завершении процесса сушки подача диоксида углерода прекращалась, и проводился сброс давления со скоростью 4 бар/мин. После сброса давления аппарат разгерметизировался и высушенные образцы извлекались из аппарата. На рис. 4 представлены внешний вид и изображения, полученные с использованием оптической микроскопии, частиц аэрогелей с иерархической пористой структурой.

Полученные частицы обладают высокими значениями удельной площади поверхности (более 700 м²/г), объема пор (более 10 см³/г).

Моделирование процесса сверхкритической сушки

Для решения задач интенсификации и оптимизации СК сушки наибольший интерес представляет исследование лимитирующей стадии процесса, а именно стадии диффузионного замещения растворителя – изопропилового спирта (ИПС) в порах геля на сверхкритический диоксид углерода. Далее представлена математическая модель, основанная на положениях механики сплошных сред.

Для математического описания процесса сверхкритической сушки были приняты следующие допущения:

- рассматривается этап диффузионного замещения растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода;
- изучается движение гомогенной системы (вязкой сжимаемой жидкости), состоящей из двух компонентов: изопропанол – сверхкритический диоксид углерода;
- рассматриваются две вычислительные области – свободный объем аппарата Θ и пористое тело Ω (рис. 5);
- массовый расход в пористом теле описывается уравнением диффузии Фика без учета конвективного переноса;
- температура стенки аппарата постоянна.

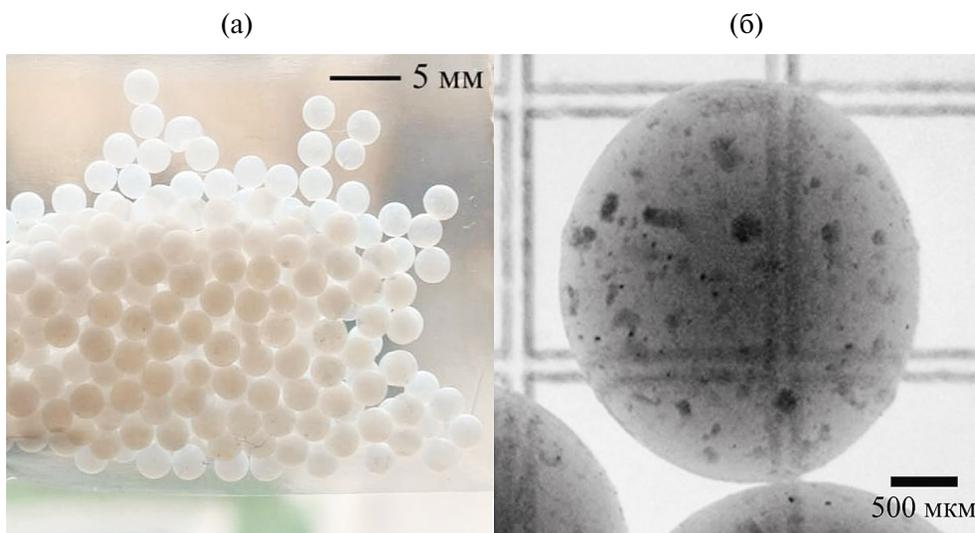


Рис. 4. Внешний вид (а) и изображения, полученные с использованием оптической микроскопии (б), частиц аэрогелей с иерархической пористой структурой.

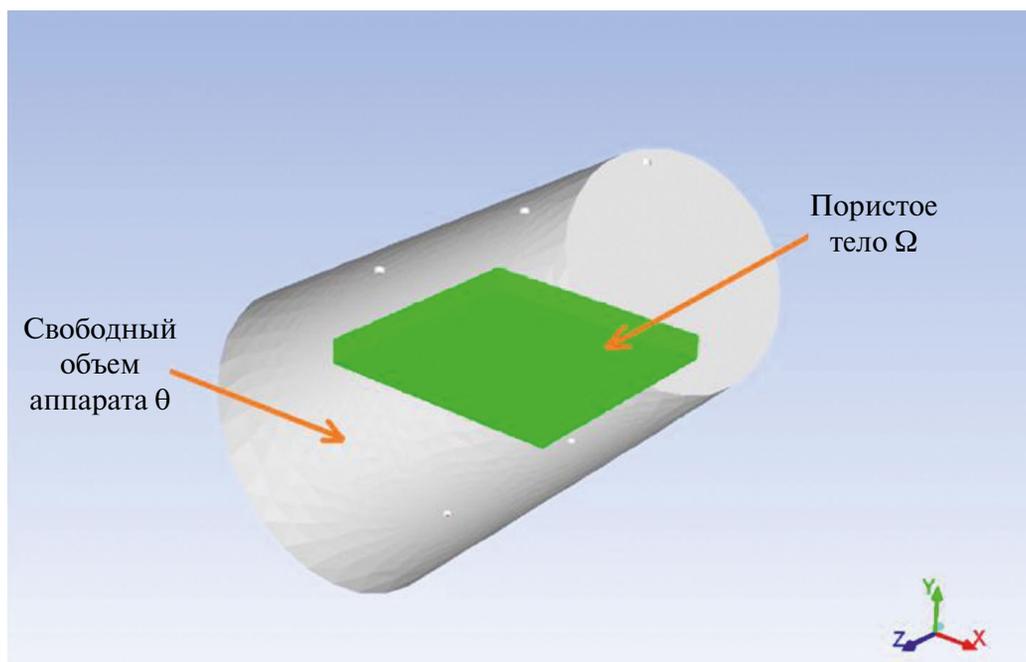


Рис. 5. Компьютерное представление вычислительных областей аппарата.

Математическая модель процесса сверхкритической сушки представляет собой систему дифференциальных уравнений: уравнение сохранения массы изопропилового спирта и углекислого газа, уравнение сохранения импульса и уравнение сохранения энергии.

Для свободного объема (Θ) аппарата система дифференциальных уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_1) = \nabla(\rho D \nabla Y_1), & (1) \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_2) = \nabla(\rho D \nabla Y_2), & (2) \\ \frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\tau^{kl}) + \rho \vec{g}, & (3) \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla(\lambda \nabla T). & (4) \end{cases}$$

Для пористого тела (Ω) система дифференциальных уравнений выглядит следующим образом:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} &= \nabla(\rho D_{эфф} \nabla Y_1), \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} &= \nabla(\rho D_{эфф} \nabla Y_2), \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} &= \nabla(\lambda \nabla T). \end{aligned} \right. \quad (5)$$

$$\quad (6)$$

$$\quad (7)$$

Дополнительное соотношение:

$$\tau^{kl} = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right]. \quad (8)$$

Начальные и граничные условия:

$$\vec{v}(x, y, z, t)_{t=0} = \vec{v}_{нач},$$

$$T(x, y, z, t)_{t=0} = T_{нач},$$

$$\forall x, y, z \in \Theta Y_2(x, y, z, t)_{t=0} = Y_{2нач\Theta},$$

$$\forall x, y, z \in \Omega Y_2(x, y, z, t)_{t=0} = Y_{2нач\Omega},$$

$$\vec{v}(x_{вх}, y_{вх}, z_{вх}, t) = \vec{v}_0,$$

$$\vec{v}(x_{см}, y_{см}, z_{см}, t) = 0,$$

$$\vec{v}(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Theta} = 0,$$

$$T(x_{вх}, y_{вх}, z_{вх}, t) = T_0,$$

$$T(x_{см}, y_{см}, z_{см}, t) = T_{см},$$

$$\nabla T(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Theta} =$$

$$= \nabla T(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Omega},$$

$$Y_2(x_{вх}, y_{вх}, z_{вх}, t) = 0,$$

$$\nabla Y_2(x_{см}, y_{см}, z_{см}, t) = 0,$$

$$\nabla Y_2(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Theta} =$$

$$= \nabla Y_2(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Omega},$$

где ρ – плотность смеси, кг/м³; \vec{v} – вектор скорости движения смеси, м/с; T – температура смеси, К; p – давление, Па; Y_1 – массовая доля диоксида углерода, кг/кг_{см}; Y_2 – массовая доля изопропилового спирта, кг/кг; \vec{g} – ускорение свободного падения, м/с²; D – коэффициент диффузии, м²/с; λ – коэффициент теплопроводности смеси, Вт/м·К; E – полная энергия, Дж/кг; τ^{kl} – тензор вязких напряжений кг/м·с²; $Y_{1\Omega}$ – массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области Ω , кг/кг_{см}; $Y_{2\Omega}$ – массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Ω , кг/кг_{см}; $Y_{1\Theta}$ – массовая доля

диоксида углерода на границе в расчетной области Θ , кг/кг_{см}; $Y_{2\Theta}$ – массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Θ , кг/кг_{см}; $a_{эл}$ – площадь элементарного участка границы, м²; μ – вязкость смеси, кг/м·с; I – единичный тензор; v – молярный объем, м³/кмоль; индексы: вх – вход в аппарат, ст – стенка аппарата, г – граница между расчетными областями.

Для расчета плотности рассматриваемой системы “изопропиловый спирт – диоксид углерода” используется уравнение состояния Пенга–Робинсона.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}, \quad (10)$$

где v – молярный объем, м³/кмоль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К); a , b – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества, а в многокомпонентных системах – от состава.

Для расчета эмпирических коэффициентов a и b используются уравнения:

$$a = \frac{0.457247 R^2 T_{кр}^2}{P_{кр}} \left\{ 1 + n \left[1 - \left(\frac{T}{T_{кр}} \right)^{0.5} \right] \right\}^2,$$

$$n = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2,$$

$$b = \frac{0.07780 R T_{кр}}{P_{кр}}, \quad (11)$$

где ω – ацентрический фактор смеси.

Для расчета критических параметров смеси используются уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$T_{кр} = \frac{\left(\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}} \right)^2}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}}, \quad (12)$$

$$P_{кр} = \frac{T_{кр}}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}}, \quad (13)$$

где x_1 – мольная доля диоксида углерода, моль/моль; x_2 – мольная доля изопропилового спирта, моль/моль; $T_{кр1}$ – критическая температура диоксида углерода, К; $T_{кр2}$ – критическая температура изопропилового спирта, К; $P_{кр1}$ – критическое давление диоксида углерода, Па; $P_{кр2}$ – критическое давление изопропилового спирта, Па.

Для расчета бинарного коэффициента диффузии используется следующее соотношение [28]:

$$D = (D_{12})^{x_2} (D_{21})^{x_1}, \quad (14)$$

где D_{12} – коэффициент диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта, $\text{м}^2/\text{с}$; D_{21} – коэффициент диффузии изопропилового спирта в растворе сверхкритического диоксида углерода, $\text{м}^2/\text{с}$.

Для описания диффузии в жидкостях при высоких давлениях широкое распространение получило уравнение Тина и Калуса [29]. Данное уравнение основано на теории Стокса–Эйнштейна и подразумевает следующее: если молекулы системы имеют сходные размеры, для учета межмолекулярного взаимодействия используется отношение молярных объемов при нормальной температуре кипения. Уравнение Тина и Калуса используется для определения коэффициента диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта:

$$D_{12} = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_1}{V_2^2} \right)^{1/6} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.6} \frac{T}{\eta_2}, \quad (15)$$

где V_1, V_2 – молярный объем диоксида углерода и изопропилового спирта при нормальной температуре кипения, соответственно, $\text{м}^3/\text{кмоль}$; P_1, P_2 – паракоры диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, $\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} \cdot \text{кмоль}^{-1}$; η_2 – динамическая вязкость изопропилового спирта, сП.

В работе Хи и Ю [30] предложено уравнение, специально разработанное для сверхкритических флюидов. Данное уравнение основано на предположении, что диффузия в плотных средах происходит путем перемещения молекул растворенного вещества в пустотах между молекулами растворителя. Для определения коэффициента диффузии изопропилового спирта в сверхкритическом диоксиде углерода используется уравнение Хи и Ю.

$$D_{21} = \alpha \times 10^{-5} \left(\frac{T}{M_2} e^{\frac{-0.3887}{V_{\text{пр1}} - 0.023}} \right), \quad (16)$$

$$\alpha = 14.882 + 0.005908 \frac{T_{\text{кр1}} V_{\text{кр1}}}{M_1} + 2.0821 \times 10^{-6} \left(\frac{T_{\text{кр1}} V_{\text{кр1}}}{M_1} \right)^2,$$

где $V_{\text{пр1}}$ – приведенный молярный объем диоксида углерода, $\text{м}^3/\text{кмоль}$; M_2, M_1 – молярная масса изопропилового спирта и диоксида углерода соответственно, $\text{кг}/\text{кмоль}$; $T_{\text{кр1}}$ – критическая темпе-

ратура диоксида углерода, К; $V_{\text{кр1}}$ – критический молярный объем диоксида углерода, $\text{м}^3/\text{моль}$.

Для расчета массопереноса внутри пористого тела используется эффективный коэффициент диффузии:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{\varepsilon \cdot D}{\xi}, \quad (17)$$

где ε – пористость; ξ – извилистость пор.

Для расчета полной энергии E используется уравнение:

$$E = h - \frac{P}{\rho} + \frac{\vec{v}^2}{2}, \quad (18)$$

где h – удельная энтальпия, $\text{Дж}/\text{кг}$; P – давление системы, Па; ρ – плотность системы, $\text{кг}/\text{м}^3$; \vec{v} – вектор скорости, $\text{м}/\text{с}$.

В случае идеального газа удельную энтальпию можно вычислить по следующему уравнению:

$$h_{\text{ид}} = Y_1 h_1 + Y_2 h_2,$$

$$h_1 = \int_{T_{\text{н.у.}}}^T C_{p,1} dT,$$

$$h_2 = \int_{T_{\text{н.у.}}}^T C_{p,2} dT, \quad (19)$$

где Y_1, Y_2 – массовая доля диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, $\text{кг}/\text{кг}$; $C_{p,1}, C_{p,2}$ – теплоемкость диоксида углерода и изопропилового спирта соответственно, $\text{Дж}/\text{К}$; $T_{\text{н.у.}}$ – температура, равная 298 К.

Для реальных систем должна быть введена поправка:

$$h = h_{\text{ид}} - \frac{\Delta h}{M},$$

$$\Delta h = -PV + RT - T \frac{\partial a}{\partial T} - a \ln \left[\frac{2V + 2b + 2.82b^2}{2V + 2b - 2.82b^2} \right], \quad (20)$$

где M – молярная масса смеси, $\text{кг}/\text{кмоль}$; $h_{\text{ид}}$ – энтальпия для идеального газа, $\text{Дж}/\text{кг}$; a и b – эмпирические коэффициенты, рассчитанные по уравнениям (11).

Решение системы уравнений осуществлялось методом конечных объемов в пакете программ Ansys Fluent.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленная выше математическая модель позволяет исследовать влияние параметров (давление, температура, расход СК диоксида углерода) сверхкритической сушки на скорость процесса.

На рис. 6 представлены примеры расчета – профили массовой доли растворителя (массовая доля спирта, равная 1, соответствует концентрации 100 масс. %) в различные моменты времени. Параметры процесса: температура стенки 40°C, давление 120 бар, расход CO₂ 0,3 л/час.

На основе результатов математического моделирования были построены зависимости содержания спирта в пластине аэрогеля от времени при различных значениях температуры, расхода диоксида углерода и давления (рис. 7–9).

Полученные результаты показывают, что с увеличением температуры скорость процесса сушки увеличивается. Увеличение температуры интенсифицирует как конвективный, так и диффузионный транспорт. При увеличении расхода диоксида углерода наблюдается интенсификация конвективного транспорта. Влияние конвективного транспорта в свободном объеме аппарата и в пограничном слое пластины особенно заметно на первом этапе сверхкритической сушки. Увеличение давления не оказывает

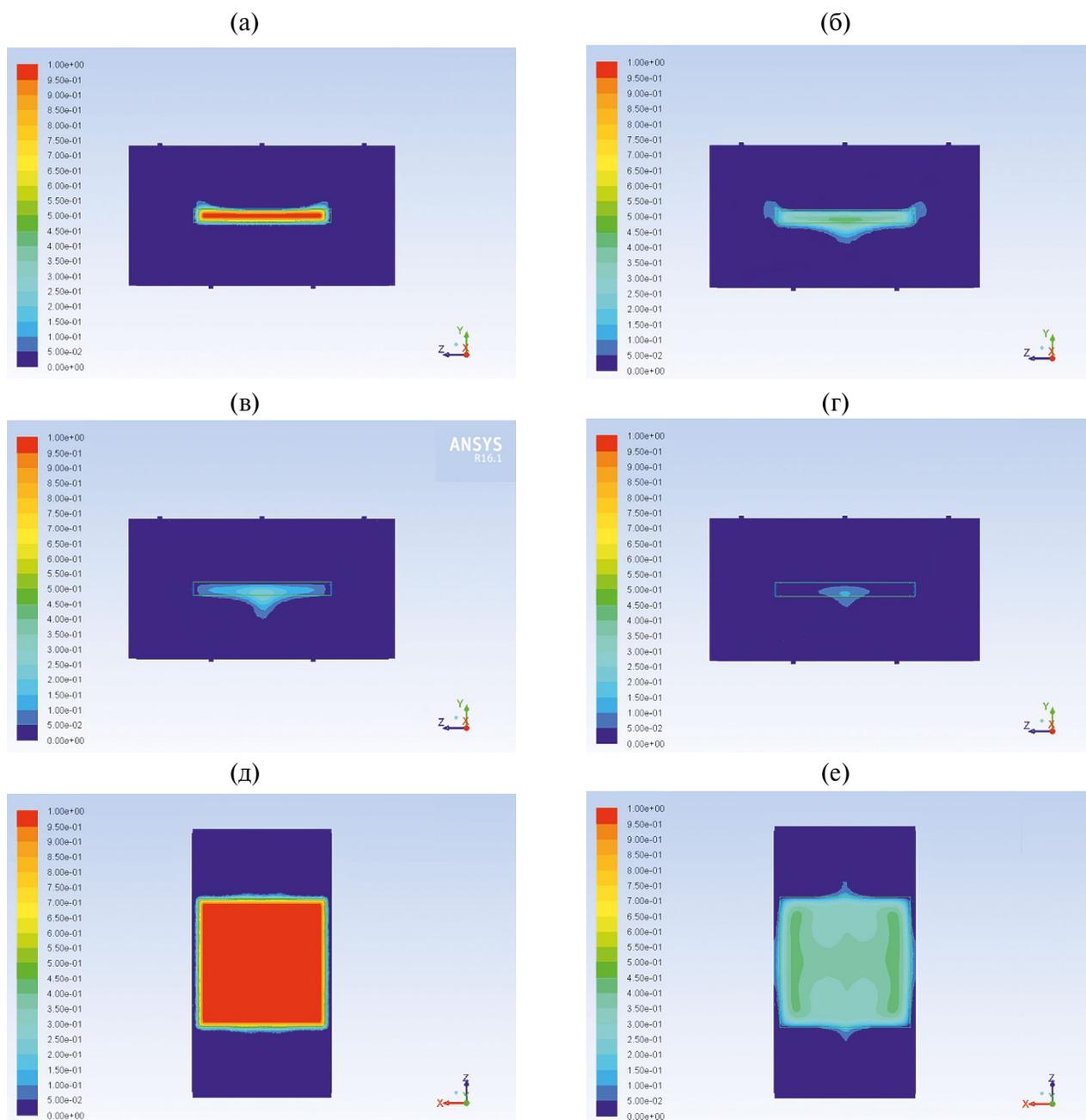


Рис. 6. Профили массовой доли растворителя: (а–г) – XZ-проекция, (д–з) – YZ-проекция, а), д) $\tau = 500$ с; б), е) $\tau = 10\ 000$ с; в). (Продолжение на след. стр.)

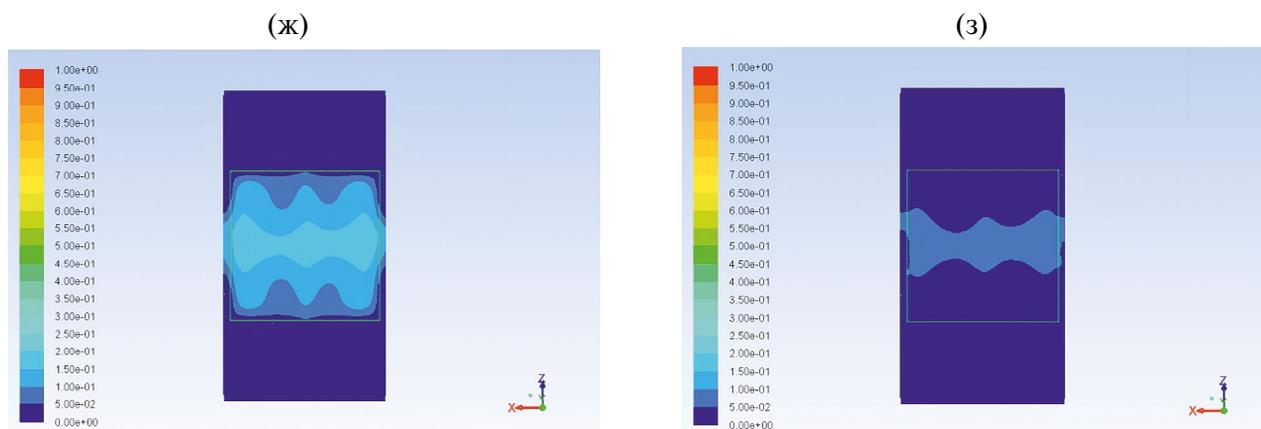


Рис. 6. (Продолжение). Профили массовой доли растворителя: ж) $\tau = 20\,000$ с; г), з) $\tau = 30\,000$ с.

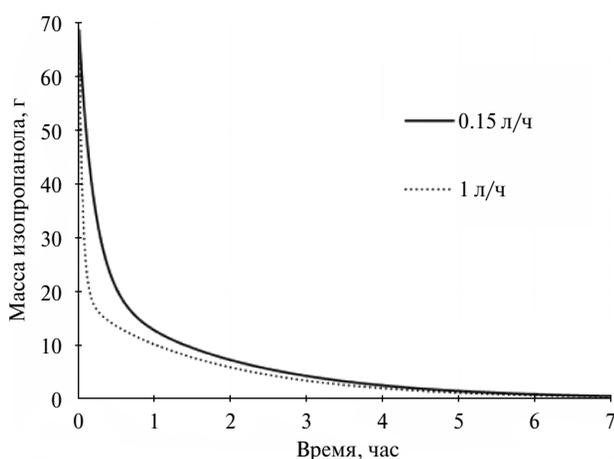


Рис. 7. Зависимости содержания изопропилового спирта в пластине от времени в процессе сверхкритической сушки (влияние температуры), давление 120 бар, расход CO_2 0.15 л/ч.

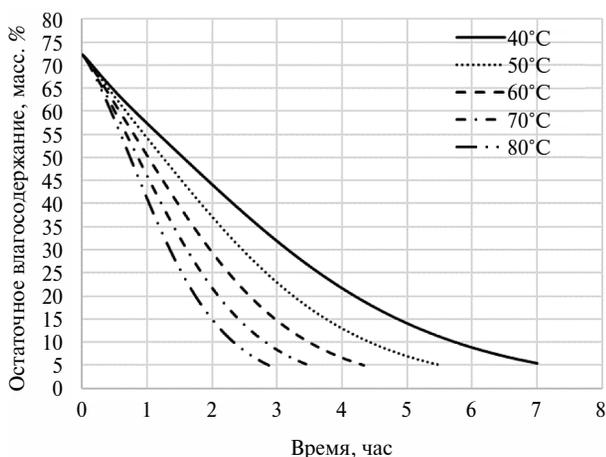


Рис. 8. Зависимости содержания изопропилового спирта в аппарате от времени в процессе сверхкритической сушки (влияние расхода диоксида углерода), давление 120 бар, температура 40°C.

значительного влияния на скорость процесса сверхкритической сушки.

Интенсификация процесса сверхкритической сушки

С точки зрения интенсификации химико-технологических процессов можно выделить две принципиально разные группы методов[31]:

- режимно-технологические методы;
- аппаратно-конструктивные методы.

Варьирование режимно-технологических параметров (температура, давление, расход сушильного агента) является наиболее очевидным подходом для интенсификации процесса. Например, импульсное изменение давления в ходе процесса сверхкритической сушки позволяет повысить интенсивность массопереноса за счет резкого изменения плотности среды.

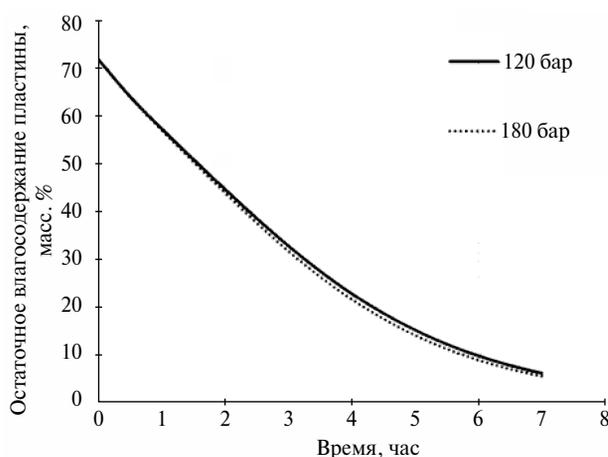


Рис. 9. Зависимости содержания изопропилового спирта в пластине от времени в процессе сверхкритической сушки (влияние давления), расход CO_2 0.15 л/ч, температура 40°C.

Таблица 1. Сравнение сверхкритической сушки при постоянном давлении и с импульсным изменением давления

P , бар	τ , мин	M_{CO_2} , г	M_{CO_2}/V_r , г/см ³	$\Delta\tau/\tau$, %	$\Delta M_{CO_2}/M_{CO_2}$, %
120	320	2015	618	—	—
100–200	295	1805	554	7.8	10.4

Резкое изменение давления приводит к изменению плотности смеси “CO₂ – ИПС”. Увеличение давления приводит к увеличению плотности смеси, таким образом, внутри геля и на его поверхности увеличивается количество диоксида углерода. Затем при понижении давления концентрация диоксида углерода уменьшается, что приводит к повышению движущей силы процесса. На рис. 10 представлена зависимость плотности смеси “диоксид углерода – ИПС” от мольной доли ИПС при разном давлении. Кроме того, к режимно-технологическим методам интенсификации относятся: совмещение технологических процессов (стадий гелеобразования, замены растворителя, сушки) и проведение в одном аппарате.

При низкой мольной доле диоксида углерода изменение давления практически не приводит к изменению плотности смеси. Изменение плотности наблюдается при мольной доле диоксида углерода 0.7 и выше. Таким образом, импульсы давления могут повысить интенсивность процесса сверхкритической сушки после удаления основной массы изопропанола, которое происходит на этапе вытеснения растворителя из свободного объема аппарата. На рис. 11 представлены данные изменения давления в ходе процесса сверхкритической сушки при температуре 313 К, расходе диоксида углерода 500 г/ч.

В табл. 1 представлены результаты исследований и сравнение СКС, проводимых с импульсным изменением давления и при постоянных параметрах процесса: давление 120 бар, расход 500 г/ч, температура 313 К, где P – давление процесса сверхкритической сушки, бар; τ – продол-

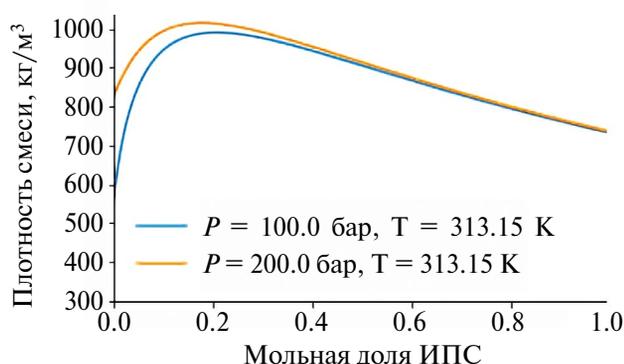


Рис. 10. Зависимость плотности смеси “диоксид углерода – ИПС” от мольной доли ИПС.

жительность процесса, мин; M_{CO_2} – потребление диоксида углерода за один цикл сушки г; M_{CO_2}/V_r – отношение потребления диоксида углерода к объему гелей, г/см³; $\Delta\tau/\tau$ – сокращение времени процесса при импульсном изменении давления относительно процесса, проводимого при постоянных параметрах, %; $\Delta M_{CO_2}/M_{CO_2}$ – сокращение потребления диоксида углерода за один цикл сушки процесса при импульсном изменении давления относительно процесса, проводимого при постоянных параметрах, %.

Применение импульсного изменения давления в ходе сверхкритической сушки позволяет сократить как время процесса, так и потребление диоксида углерода за один цикл сушки. Таким образом, импульсное изменение параметров процесса может использоваться как один из методов интенсификации сверхкритической сушки.

К аппаратурно-конструктивным методам интенсификации процесса относится варьирование геометрии аппарата на стадии проектирования новых установок, оптимизация гидродинамического режима, организация рецикла диоксида углерода, использование внешних дополнительных источников энергии. Так, для интенсификации сверхкритических процессов перспективно использовать микроволновое излучение и ультразвуковые колебания. Ультразвуковое воздействие осуществлялось на этапах набора давления, вытеснения растворителя из свободного

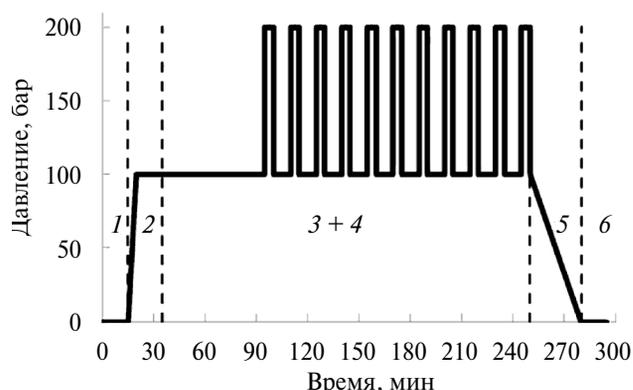


Рис. 11. Импульсное изменение давления в ходе процесса сверхкритической сушки: 1 – загрузка аппарата; 2 – набор давления; 3 – вытеснение растворителя из свободного объема аппарата; 4 – диффузионное замещение растворителя в порах геля; 5 – сброс давления; 6 – разгрузка аппарата.

объема аппарата и диффузионного замещения растворителя в порах геля. Ультразвуковые колебания создают конвективные потоки, которые повышают интенсивность массопереноса в свободном объеме аппарата. На этапе набора давления процесса сверхкритической сушки в аппарат с гелями подается диоксид углерода и устанавливаются параметры ведения процесса сверхкритической сушки: 313 К и 120 бар. Диоксид углерода смешивается с изопропанолом. При 313 К и 120 бар система “диоксид углерода – изопропанол” находится в гомогенном состоянии, однако для достижения гомогенности требуется время. Процесс установления равновесия в системе на этапе набора давления может быть интенсифицирован с помощью ультразвукового воздействия.

В табл. 2 приведены результаты исследований и сравнение СКС, проводимых с ультразвуковым воздействием и без него. Эксперименты проводились при давлении 120 бар и расходе диоксида углерода 500 г/ч, где УВ – ультразвуковое воздействие; $\tilde{V}_{\text{ап}}$ – объемная загрузка аппарата высокого давления, %; $\Delta\tau/\tau$ – сокращение времени процесса при ультразвуковом воздействии относительно процесса без ультразвукового воздействия при прочих равных параметрах, %; $\Delta M_{\text{CO}_2}/M_{\text{CO}_2}$ – сокращение потребления диоксида углерода за один цикл сушки процесса при ультразвуковом воздействии относительно процесса без ультразвукового воздействия при прочих равных параметрах, %.

Из представленных данных в табл. 2 видно, что время процесса и потребление диоксида углерода за один цикл сушки при применении ультразвукового воздействия сокращается на 6.3 и 8.3% для экспериментов 1, 2 и на 3.8 и 5.6% для экспериментов 3, 4. Аналогичные результаты для экспериментов с большей загрузкой аппарата (эксперименты 5, 6). В данном случае сокращение времени процесса и потребления диоксида углерода при ультразвуковом воздействии составило 6.9 и 9.5% соответственно. Применение

ультразвукового воздействия приводит к сокращению как времени процесса, так и потребления диоксида углерода за один цикл сушки. Предположительно, ультразвуковое воздействие приводит к повышению интенсивности массопереноса на этапе набора давления. Это, в свою очередь, приводит к сокращению продолжительности этапов вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и диффузионного замещения растворителя в порах геля.

Масштабирование процесса сверхкритической сушки

Масштабирование процессов, протекающих в сверхкритических условиях – комплексная задача. Выбор наиболее эффективного рабочего диапазона параметров ведения процесса – важный фактор для осуществления масштабирования и дальнейшей коммерциализации, так как это непосредственно влияет на производственную мощность и эксплуатационные расходы. При масштабировании процесса сверхкритической сушки использовались ранее представленные результаты математического моделирования с переходом к аппаратам большего объема.

РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с ООО “Ниагара” (г. Щелково) при поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации разработали и ввели в эксплуатацию опытно-промышленную установку для проведения процесса сверхкритической сушки.

На рис. 12 представлена схема пилотной установки с аппаратом высокого давления объемом 70 л для проведения процесса сверхкритической сушки.

Образцы гелей загружаются в аппарат А-1. Аппарат герметизируется. Насосом Н-1 диоксид углерода из промежуточной емкости А-4 перекачивается через теплообменник Т-2 в аппарат. Внутри аппарата устанавливается заданное давление и температура. С использованием вентиля на выходе из аппарата устанавливается расход диоксида углерода.

Таблица 2. Исследование влияния ультразвукового воздействия на процесс сверхкритической сушки

№	$T, \text{ К}$	УВ	$\tilde{V}_{\text{ап}}, \%$	$\tau, \text{ мин}$	$M_{\text{CO}_2}, \text{ г}$	$M_{\text{CO}_2}/V_{\text{г}}, \text{ г/см}^3$	$\Delta\tau/\tau, \%$	$\Delta M_{\text{CO}_2}/M_{\text{CO}_2}, \%$
1	313	нет	15	320	2015	618	–	–
2	313	да	15	300	1845	566	6.3	8.3
3	323	нет	15	260	1510	463	–	–
4	323	да	15	250	1425	437	3.8	5.6
5	323	нет	45	290	1755	179	–	–
6	323	да	45	270	1590	163	6.9	9.5

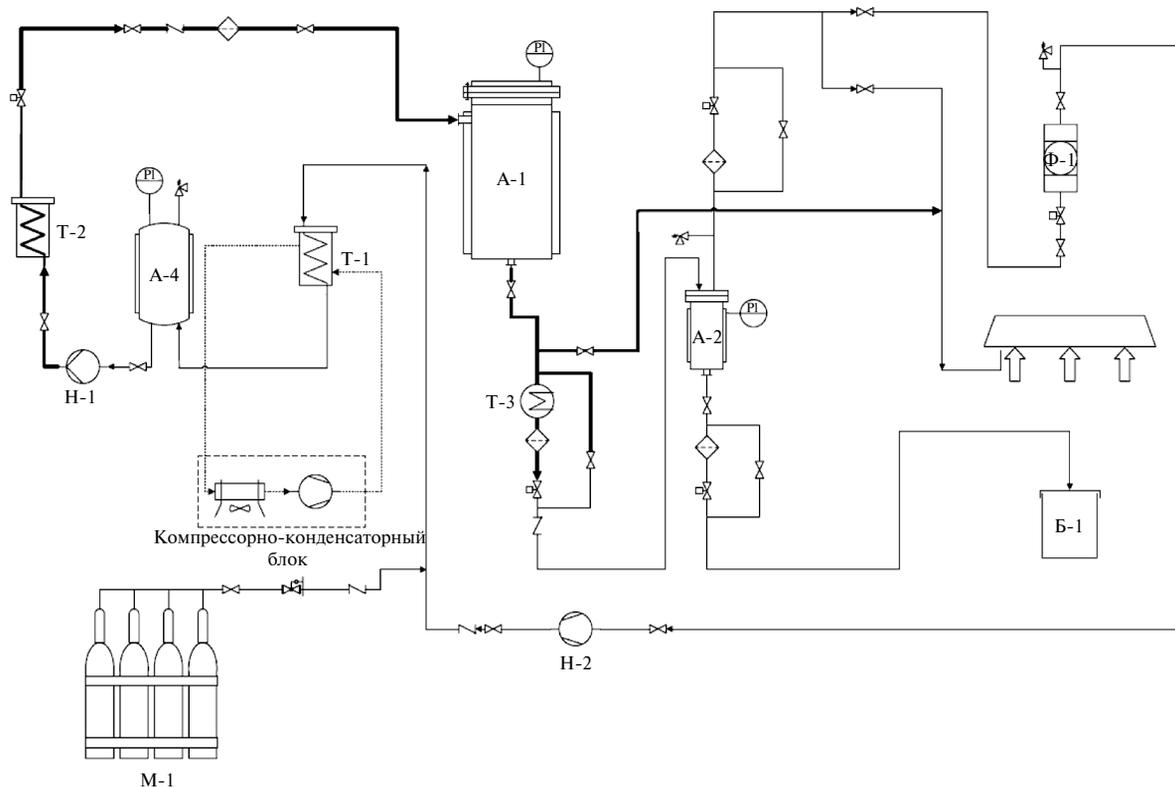


Рис. 12. Технологическая схема пилотной установки для проведения процесса сверхкритической сушки: М-1 – мо-
ноблок диоксида углерода; А-4 – промежуточная емкость; А-1 – аппарат высокого давления объемом 70 л; А-2 – се-
паратор; Б-1 – емкость для хранения изопропанола; К-1 – компрессор; Н-1 – насос высокого давления; Т-1 – кон-
денсатор; Т-2, Т-3 – теплообменники; Б-1 – накопительная емкость жидкой фазы; Ф-1 – адсорбционные колонны.

Смесь диоксида углерода и ИПС через на-
гревательный элемент Т-3 поступает в сепа-
ратор А-2. В сепараторе при понижении давления
осуществляется разделение смеси на жидкую и
газообразную фазы. Жидкая фаза сливается в

накопительную емкость Б-1. Газообразная фаза
для очистки диоксида углерода от остаточного
содержания изопропанола поступает на адсор-
бционную колонну Ф-1. После адсорбционных
колонн диоксид углерода поступает в компрес-

Аппараты высокого давления (А-1) Теплообменник (Т-2) Насос (Т-1) Емкости с CO₂ (А-4)



Рис. 13. Внешний вид пилотной установки с аппаратами высокого давления объемом 70 л.

сор Н-2, где происходит адиабатическое сжатие среды и диоксид углерода поступает в систему для повторного использования.

Внешний вид пилотной установки с аппаратами высокого давления объемом 70 л (3 шт.) представлен на рис. 13.

Опытно-промышленное производство может быть использовано для получения аэрогелей и материалов на его основе широкого спектра значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследования сверхкритической сушки для получения аэрогелей с иерархической пористой структурой. Показана значимость теоретических основ и математического моделирования сверхкритических процессов для проектирования нового оборудования, оптимизации и интенсификации существующих технологий и осуществления масштабирования.

Получены материалы – аэрогели с иерархической пористой структурой, являющиеся перспективными кандидатами для разработки систем доставки лекарственных веществ с контролируемым профилем высвобождения, и 3-мерных скаффолдов для культивирования клеток. Использование зеина в качестве порообразующего компонента позволяет задавать макропористую структуру аэрогелей.

На базе ООО “Ниагара” (г. Шелково) введена в эксплуатацию опытно-промышленная установка для проведения процесса сверхкритической сушки. Важным аспектом масштабирования является оптимизация режимно-технологических параметров процесса с целью минимизации экономических затрат и уменьшения стоимости готовой продукции – аэрогеля и материалов на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом № 23-13-00368 “Наноструктурированные материалы с иерархической пористой структурой для решения задач медицины и фармацевтики”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ρ	плотность смеси, кг/м ³
\vec{v}	вектор скорости движения смеси, м/с
T	температура смеси, К
p	давление, Па

Y_1	массовая доля диоксида углерода, кг/кг _{см}
Y_2	массовая доля изопропилового спирта, кг/кг
\vec{g}	ускорение свободного падения, м/с ²
D	коэффициент диффузии, м ² /с
$D_{эфф}$	эффективный коэффициент диффузии, м ² /с
ε	пористость
ξ	извилистость пор
λ	коэффициент теплопроводности смеси, Вт/м·К
E	полная энергия, Дж/кг, τ^{kl} – тензор вязких напряжений, кг/м·с ²
$Y_{1\Omega}$	массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области Ω , кг/кг _{см}
$Y_{2\Omega}$	массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Ω , кг/кг _{см}
$Y_{1\Theta}$	массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области Θ , кг/кг _{см}
$Y_{2\Theta}$	массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Θ , кг/кг _{см}
$a_{эл}$	площадь элементарного участка границы, м ²
μ	вязкость смеси, кг/м·с
I	единичный тензор
v	молярный объем, м ³ /кмоль
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К)
a, b	эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества, а в многокомпонентных системах – от состава
ω	ацентрический фактор смеси
x_1	мольная доля диоксида углерода, моль/моль
x_2	мольная доля изопропилового спирта, моль/моль
$T_{кр1}$	критическая температура диоксида углерода, К
$T_{кр2}$	критическая температура изопропилового спирта, К
$P_{кр1}$	критическое давление диоксида углерода, Па
$P_{кр2}$	критическое давление изопропилового спирта, Па
D_{12}	коэффициент диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта, м ² /с
D_{21}	коэффициент диффузии изопропилового спирта в растворе сверхкритического диоксида углерода, м ² /с
V_1, V_2	молярный объем диоксида углерода и изопропилового спирта при нормальной температуре кипения, соответственно, м ³ /кмоль
P_1, P_2	парахоры диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, Дж ^{1/4} ·м ^{5/2} ·кмоль ⁻¹

η_2	динамическая вязкость изопропилового спирта, сП
$V_{пр1}$	приведенный молярный объем диоксида углерода, м ³ /кмоль
M_2, M_1	молярная масса изопропилового спирта и диоксида углерода, соответственно, кг/кмоль
$T_{кр1}$	критическая температура диоксида углерода, К
$V_{кр1}$	критический молярный объем диоксида углерода, м ³ /моль
h	удельная энтальпия, Дж/кг
P	давление системы, Па
ρ	плотность системы, кг/м ³
\vec{v}	вектор скорости, м/с
Y_1, Y_2	массовая доля диоксида углерода и изопропилового спирта соответственно, кг/кг
$C_{p,1}, C_{p,2}$	теплоемкость диоксида углерода и изопропилового спирта соответственно, Дж/К
$T_{н.у.}$	температура, равная 298 К
M	молярная масса смеси, кг/кмоль
$h_{ид}$	энтальпия для идеального газа, Дж/кг

ИНДЕКСЫ

вх	вход в аппарат
ст	стенка аппарата
г	граница между расчетными областями

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: Химия, 1987.
2. Романко П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). М.: ХИМИЗДАТ, 2009.
3. Мусина Ф.А., Бронская В.В., Игнашина Т.В., Нургалеева А.А., Харитонова О.С. Экологически чистые химические технологии для устойчивого развития химической промышленности // Вестник технологического университета. 2019, Т. 22. № 8. С. 79.
4. Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C.J. Supercritical fluids fundamentals and applications: Series E: Applied Sciences. V. 366. Springer-Science, 1998.
5. Heidaryan E., Hatami T., Rahimi M., Moghadasi J. Viscosity of pure carbon dioxide at supercritical region: Measurement and correlation approach // J. Supercritical Fluids. 2011. V. 56. № 2. P. 144.
6. Suárez J.J., Medina I., Bueno J.L. Diffusion coefficients in supercritical fluids: available data and graphical correlations // Fluid Phase Equilibria, 1998, V. 153, Diffusion coefficients in supercritical fluids, № 1. P. 167.
7. Гумеров Ф.М. Сверхкритические Флюидные Технологии. Экономическая Целесообразность. К.: ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”, 2019.
8. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Savilov S.V., Lunin V.V., Novotortsev V.M. Preparation of polymer – multi-walled carbon nanotube composites with enhanced mechanical properties using supercritical antisolvent precipitation // Polymer. 2016, V. 95. P. 77.
9. Gavrikov A.V., Loktev A.S., Ilyukhin A.B., Mukhin I.E., Bykov M.A., Vorobei A.M. et al. Partial oxidation of methane to syngas over SmCoO₃-derived catalysts: the effect of the supercritical fluid assisted modification of the perovskite precursor // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 8. P. 2998.
10. Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V. et al. Supercritical fluids in chemistry // Russian Chemical Reviews. 2020. V. 89. № 12. P. 1337.
11. Pokrovskiy O., Vorobei A., Zuev Y., Kostenko M., Lunin V. Investigation of precipitation selectivity and particle size concentration dependences in supercritical antisolvent method via online supercritical fluid chromatography // Adv. Powder Technol. 2020. V. 31. № 6. P. 2257.
12. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Lunin V.V. A method for measuring solubility in multi-component sub- and supercritical fluids using an online hyphenation of supercritical antisolvent precipitation and supercritical fluid chromatography // J. Mol. Liquids. 2019. V. 280. P. 212.
13. McHugh M., Krukonis V. Supercritical fluid extraction: principles and practice. Supercritical Fluid Extraction. Elsevier, 2013.
14. Martín A., Cocero M.J. Micronization processes with supercritical fluids: fundamentals and mechanisms: drug delivery applications of supercritical fluid technology // Adv. Drug Delivery Rev. 2008. V. 60, Micronization processes with supercritical fluids, № 3. P. 339.
15. Menshutina N., Tsygankov P., Khudееv I., Lebedev A. Intensification methods of supercritical drying for aerogels production // Drying Technol. 2022. V. 40. № 7. P. 1278–1291.
16. Carvalho V.S., Dias A.L.B., Rodrigues K.P., Hatami T., Mei L.H.I., Martínez J., Viganó J. Supercritical fluid adsorption of natural extracts: Technical, practical, and theoretical aspects // J. CO₂ Utilization. 2022. V. 56. P. 101865.
17. Perrut M. Sterilization and virus inactivation by supercritical fluids (a review): special edition on the occasion of Gerd Brunner’s 70th Birthday // J. Supercritical Fluids. 2012. V. 66. P. 359.
18. West C. Current trends in supercritical fluid chromatog-

- raphy // Analytical Bioanalytical Chem. 2018. V. 410. № 25. P. 6441.
19. *Brunner G.* Supercritical fluids as solvents and reaction media. 1st ed. Amsterdam Boston: Elsevier, 2004.
 20. *Di Maio E., Kiran E.* Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges: 30th Year Anniversary Issue of the Journal of Supercritical Fluids // J. Supercritical Fluids. 2018. V. 134. P. 157.
 21. *Khudeev I., Lebedev A., Mochalova M., Menshutina N.* Modeling and techno-economic optimization of the supercritical drying of silica aerogels // Dry. Technol. 2024. V. 42. P. 1–24.
 22. *Özbakır Y., Erkey C.* Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica alcogels // J. Supercritical Fluids. 2015. V. 98. P. 153–166.
 23. *Quiño J., Ruehl M., Klima T., Ruiz F., Will S., Braeuer A.* Supercritical drying of aerogel: *In situ* analysis of concentration profiles inside the gel and derivation of the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy // J. Supercritical Fluids. 2016. V. 108. P. 1–12.
 24. *Griffin J.S., Mills D.H., Cleary M., Nelson R., Manno V.P., Hodes M.* Continuous extraction rate measurements during supercritical CO₂ drying of silica alcogel // J. Supercritical Fluids. 2014. V. 94. P. 38–47.
 25. *Bueno A., Selmer I., S.P R., Gurikov P., Lölsberg W., Weinrich D., Fricke M., Smirnova I.* First evidence of solvent spillage under subcritical conditions in aerogel production // Indust. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 26. P. 8698–8707.
 26. *Nita L.E., Ghilan A., Rusu A.G., Neamtu I., Chiriac A.P.* New trends in bio-based aerogels // Pharmaceutics. 2020. V. 12. № 5. P. 449.
 27. *Smirnova I., García-González C.A., Gurikov P.* Pharmaceutical applications of aerogels // Springer Handbook of Aerogels: Springer Handbooks / eds. M.A. Aegerter, N. Leventis, M. Koebel, S.A. Steiner III. Cham: Springer International Publishing, 2023. P. 1489.
 28. *Vignes A.* Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition // Indust. Eng. Chem. Fundamentals. 1966. V. 5. № 2. P. 189–199.
 29. *Tyn M.T., Calus W.F.* Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. № 1. P. 106–109.
 30. *He C.-H., Yu Y.-S.* New equation for infinite-dilution diffusion coefficients in supercritical and high-temperature liquid solvents // Indust. Eng. Chem. Res. 1998. V 37. № 9. P. 3793–3798.
 31. *Кафаров В., Дорохов И., Жаворонков Н.* Системный анализ процессов химической технологии: основы стратегии 2-е изд., пер. и доп. Монография. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Litres, 2018.

УДК 621.039.75; 544.723.2

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ ГЕНРИ АДСОРБЦИИ РАДОНА НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

© 2024 г. Э. П. Магомедбеков^а, А. О. Меркушкин^{а, *}, А. В. Обручиков^а, В. С. Покальчук^а,
Н. Н. Кулов^{б, *}

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

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

*e-mail: kulovnn@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята в печать 30.04.2024 г.

На основании послойного гамма-спектрометрического измерения активности сорбентов были рассчитаны константы Генри и определены параметры их температурной зависимости при динамической адсорбции радона на активированном угле марок АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40 в интервале температур от 20 до 60°С. Во всем исследованном интервале логарифм константы Генри является линейной функцией обратной температуры. Линейность полученных зависимостей дает возможность прогнозировать значения констант Генри при температурах, выходящих за экспериментально исследованный диапазон. Была рассчитана изотерическая теплота адсорбции радона на активированном угле исследованных марок. С увеличением атомного номера адсорбтива в ряду инертных газов Ag-Kr-Xe-Rn изотерическая теплота адсорбции монотонно возрастает, что свидетельствует об увеличении в этом ряду сорбционной способности активированного угля.

Ключевые слова: динамическая адсорбция, слой равновесной адсорбции, послойный метод, константа Генри, радон, активированный уголь

DOI: 10.31857/S0040357124040042 **EDN:** AWODCF

ВВЕДЕНИЕ

Говоря о естественных радионуклидах в окружающей среде, проблему радона обычно выделяют особо, поскольку именно этот радиоактивный газ вносит основной вклад в коллективную дозу облучения населения. По данным [1, 2], во всем мире среднегодовая доза облучения населения складывается из медицинского облучения (21%), техногенного (1%) и природного (79%), основная часть которого (52–54%) обусловлена вдыханием воздуха, содержащего изотопы радона и продукты их распада. Остальные источники природного облучения человека располагаются в таком порядке: внешнее облучение за счет природных радионуклидов – 16–20%, облучение за счет поступающих с пищей радионуклидов – 16–20%, космическое излучение – 12–14% [1–3]. В Российской Федерации средняя по стране индивидуальная годовая эффективная доза облучения населения за счет всех природных источников излучения составляет около 3.4 мЗв/год, причем наибольшая ее часть также формируется за счет облучения населения изотопами радона в воздухе помещений – в среднем около 58%

[1, 2]. Таким образом, доза облучения населения, получаемая от радона и продуктов его распада, значительно превосходит дозы, обусловленные техногенными и медицинскими источниками ионизирующего излучения.

Основными источниками радона в объектах гражданского назначения являются природная вода, почва под зданием, природный газ и содержащие ²²⁶Ra и ²³²Th строительные материалы [4]. Концентрации данных изотопов варьируются в зависимости от типа стройматериала от единиц до сотен Бк/кг [5, 6]. Одним из наиболее опасных строительных материалов с этой точки зрения является фосфогипс, содержание ²²⁶Ra в котором может достигать тысяч Бк/кг [7] при скорости эманации радона с открытой поверхности до 10 Бк·м⁻²·ч⁻¹ [6].

Основными техногенными источниками радона являются урановые шахты и рудники, а также хранилища радиоактивных отходов (РАО). В воздух этих объектов радон поступает из находящихся там соединений урана и тория, а также выведенных из эксплуатации радиевых источников гамма-излучения. Поскольку при распа-

де каждого атома радона до стабильного свинца образуется 5 ядер гелия, этот гелий со временем создает значительное избыточное давление в капсуле с радиевым источником (около 0.2 атмосфер в год на каждый грамм радия [8]). Это приводит к возникновению трещин и разрывов оболочки и, как следствие, к утечке радона. Объемная активность радона в воздухе при этом может многократно превышать предельно допустимые уровни, что делает актуальной разработку эффективных способов очистки воздуха от радона и его дочерних продуктов.

Наиболее простым способом очистки воздуха от радона можно считать адсорбционный метод, поскольку сорбционная способность ряда промышленных адсорбентов (таких как активированный уголь) по отношению к радону достаточно высока, хотя и варьируется в довольно широком диапазоне [9].

Основной задачей настоящей работы было получение температурных зависимостей констант Генри радона на различных марках активированного угля. Изучение температурной зависимости константы Генри имеет большое практическое значение, поскольку позволяет прогнозировать сорбционные свойства материалов при температурах, для которых нет доступных экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных материалов. В качестве адсорбентов использовали активированные угли коммерчески доступных марок – ВСК-5, СКТ-3, АГ-3 (АО “ЭНПО Неорганика”) и NWC 12x40 (NWC Carbon). Характеристики исходных материалов сведены в табл. 1.

Изотопный генератор радона. В качестве естественного источника радона, наиболее подходящего для использования в изотопном генераторе,

логично рассматривать соединения его материнского нуклида – ^{226}Ra . При этом использование растворов радия нежелательно из соображений безопасности (риск разлива, образование радиоактивных аэрозолей при барботаже). Эффективность использования кристаллических солей радия ограничивается малой скоростью диффузии радона в твердом теле. Большая часть радона, образовавшегося при распаде атомов радия внутри кристаллических зерен, не успеет покинуть твердую фазу и распадется внутри кристаллов соли.

Для использования в изотопном генераторе радий был адсорбирован на сильноокислотном сульфокатионите КУ-2-8 с размерами зерен 0.5–1 мм. Для этого 0.5 г сухого катионита в Н-форме поместили в пластиковую колонку и пропустили через нее 2 мл раствора ^{226}Ra в 0.5M HNO_3 . Колонку промыли 1 мл 0.1M HNO_3 , промывной раствор объединили с фильтратом. Эту процедуру (пропускание раствора через колонку и промывку) повторяли несколько раз, каждый раз контролируя активность радия в растворе методом гамма-спектрометрии. Процесс завершили, когда площадь пика ^{226}Ra с энергией 186.2 кэВ совпала в пределах погрешности измерения с уровнем фона. Активность радия в исходном растворе, определенная методом альфа-спектрометрии, составила 30 кБк.

Катионит с адсорбированным ^{226}Ra промыли дистиллированной водой и высушили на воздухе, после чего перенесли в стеклянный флакон объемом 2 мл, снабженный завинчивающейся пористой крышкой с размером пор 100 мкм. Флакон с катионитом поместили в пластиковый медицинский шприц, с герметичным колпачком и специально изготовленной фторопластовой вставкой для минимизации мертвого объема (рис. 1).

Стенд для изучения динамической адсорбции изотопов радона. Для изучения сорбционной

Таблица 1. Характеристики исследованных адсорбентов [10]

Характеристика	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
ρ_b , г/см ³	0.499	0.438	0.414	0.539
ρ_a , г/см ³	0.799	0.807	0.636	0.922
ν , см ³ /г	0.802	0.774	1.133	0.590
П, %	64.1	62.5	72.1	54.4
ε , %	37	45	35	42
S , м ² /г	750	1189	1471	1083
V_{mv} , см ³ /г	0.205	0.399	0.472	0.362
S_{mv} , м ² /г	475	1080	1173	917

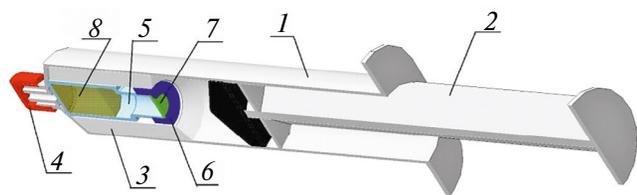


Рис. 1. Трехмерная модель изотопного генератора ^{222}Rn (разрез). 1 – корпус (медицинский шприц объемом 30 см^3); 2 – поршень шприца; 3 – фторопластовая вставка; 4 – герметичный колпачок; 5 – стеклянный флакон объемом 2 см^3 ; 6 – крышка флакона; 7 – пористая мембрана; 8 – катионит КУ-2-8 с ^{226}Ra .

способности различных адсорбентов по отношению ^{222}Rn в динамических условиях был создан экспериментальный исследовательский стенд (рис. 2).

При проведении эксперимента воздух из лаборатории компрессором (1) подается на две последовательно соединенные колонки с индикаторным силикагелем (2, 3) и активированным углем (4), где происходит удаление паров воды и примесей летучих органических соединений. Объемный расход воздуха грубо задается поплавковым ротаметром (5) и точно регулируется в контрольно-измерительном блоке (16, 17), включающем электронные ротаметры Bronkhorst MassView MV-304 (диапазон измерения $0.04\text{--}20\text{ л/мин}$) и MV-302 (диапазон измерения $0.02\text{--}2\text{ л/мин}$). Первый использовался при расходе воздуха 2 л/мин и более, второй использовался для измерения и регулирования малых расходов. Трехходовой вентиль (18) позволяет направить основной поток воздуха в обход колонки в вентиляцию (необходимо для предварительной настройки потока). Внутри

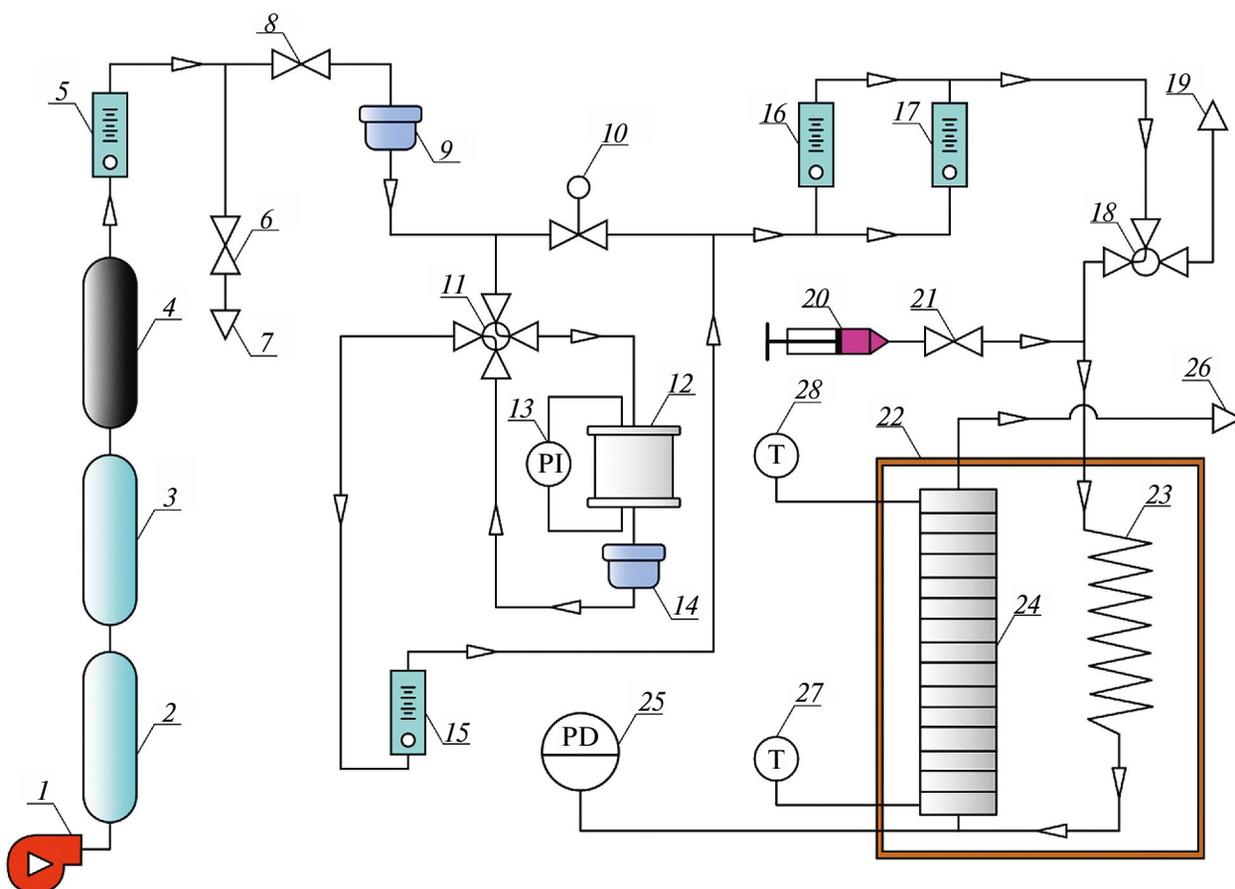


Рис. 2. Схема стенда для изучения динамической адсорбции изотопов радона. 1 – компрессор; 2, 3 – колонки с сигнальным силикагелем; 4 – колонка с активированным углем; 5 – поплавковый ротаметр большого расхода LZM-6T с диапазоном расхода от 1.0 до 12.0 л/мин ; 6, 8, 21 – двухходовой кран; 7, 19, 26 – выход в вентиляцию; 9, 14 – механический фильтр тонкой очистки; 10 – игольчатый кран-регулятор тонкой настройки; 11 – четырехходовой кран; 12 – генератор Rn-220 с оксидом тория; 13 – электронный дифференциальный манометр Testo 510; 15 – поплавковый ротаметр расхода воздуха через генератор Rn-220 LZM-4T с диапазоном расхода от 0.1 до 1.0 л/мин ; 16 – электронный ротаметр MV-302 с диапазоном расхода $0,02\text{--}2\text{ л/мин}$; 17 – электронный ротаметр MV-304 с диапазоном расхода $0,2\text{--}20\text{ л/мин}$; 18 – трехходовой вентиль; 20 – генератор Rn-222; 22 – суховоздушный термостат; 23 – металлический теплообменник; 24 – секционированная сорбционная колонка; 25 – точка измерения перепада давления в колонке; 27 – точка контроля температуры на входе в колонку; 28 – точка контроля температуры на выходе из колонки.

суховоздушного термостата (22) размещены адсорбционная колонка (24) и металлический теплообменник (23) для нагрева входящего потока воздуха до заданной температуры. После теплообменника в поток воздуха может быть импульсно введен ^{222}Rn из изотопного генератора (20). Перед входом в адсорбционную колонку предусмотрены точки измерения избыточного давления (25) и температуры (27). Контроль температуры входящего и выходящего потока осуществляли с помощью прецизионного двухканального термометра Termex ЛТА/2Б-К-К (диапазон от -50 до $+200^\circ\text{C}$, дискретность 0.01°C) – позиции (27) и (28) на схеме. Величина избыточного давления в колонке использовалась для расчета актуальной величины объемного расхода газа через слой сорбента, поскольку температура и давление газа в адсорбционной колонке отличаются от стандартных (20°C , $101\,325\text{ Па}$). Коэффициент, учитывающий расширение / сжатие потока воздуха, поступающего в колонку, рассчитывали по уравнению (1), полагая применимость законов идеального газа:

$$k_e = \frac{101325 \cdot (273.15 + T_c)}{\left(\frac{\Delta P_c}{2} + P_0\right) \cdot 293.15}, \quad (1)$$

где k_e – коэффициент расширения / сжатия потока воздуха в колонке; T_c – температура колон-

ки, $^\circ\text{C}$; P_0 – атмосферное давление, Па; ΔP_c – избыточное давление на входе в колонку, Па.

Разборная адсорбционная колонка (рис. 3) выполнена из нержавеющей стали и состоит из 15 секций внутренним диаметром 50 мм и высотой 11.5 мм (вместе с прокладкой) каждая.

Дно секций представляет собой металлическую сетку с размером ячейки 0.6 мм. Перед экспериментом в каждую секцию колонки насыпали навеску адсорбента, после чего герметизировали собранную конструкцию при помощи клэмп-соединения. Перед подачей радона колонку с сорбентом термостатировали при температуре эксперимента в потоке воздуха с заданным расходом.

После термостатирования колонки в поток воздуха коротким (1–2 сек) импульсом вводили ^{222}Rn . Благодаря протекающим процессам адсорбции / десорбции радон распределялся по секциям колонки. Через заданный интервал времени прокачку воздуха останавливали, колонку извлекали из термостата и разбирали. Уголь из каждой секции быстро пересыпали в герметичные пластиковые контейнеры и тщательно перемешивали встряхиванием.

Радиометрия. Все измерения проводили на гамма-спектрометре Мультирад-гамма со сцинтилляционным детектором $63 \times 63\text{ мм NaI(Tl)}$.

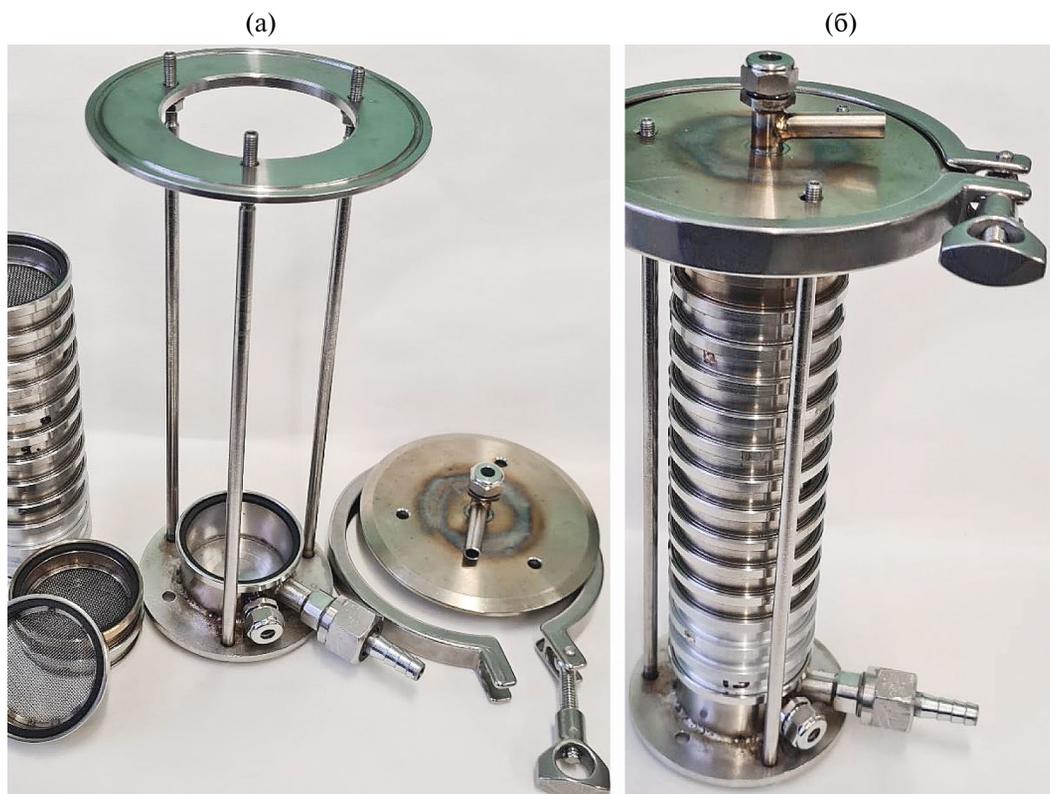


Рис. 3. Адсорбционная колонка в разобранном (а) и собранном (б) виде.

Для радиометрии был выбран изотоп ^{214}Pb (пик γ -спектра с энергией 351.9 кэВ). Перед измерением контейнеры с сорбентом выдерживали не менее 3 ч (время, необходимое для установления векового радиоактивного равновесия между ^{214}Pb и ^{222}Rn). Продолжительность измерения (в диапазоне 5–60 мин) каждого образца рассчитывали, приняв допустимую среднеквадратичную флуктуацию скорости счета 2%. В результаты измерения вносили поправку на распад радона (приводили к моменту начала измерения первой секции):

$$J_k = \frac{(J_c - J_f) \cdot t_m \cdot \lambda_{\text{Rn}} \cdot e^{\lambda_{\text{Rn}} \cdot t_s}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Rn}} \cdot t_m}}, \quad (2)$$

где J_k – приведенная к началу измерений (откорректированная) скорость счета секции; J_c – измеренная скорость счета секции; J_f – измеренная скорость счета фона; λ_{Rn} – постоянная радиоактивного распада ^{222}Rn ; t_m – продолжительность измерения секции; t_s – время начала измерения секции, отсчитанное от начала всех измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет констант Генри адсорбции радона на активированном угле. Решение обратной задачи динамики адсорбции, т.е. нахождение неизвестных параметров (равновесных и кинетических) может быть проведено по экспериментально полученной выходной кривой или измеренному распределению концентрации адсорбата в слое сорбента. Использование выходных кривых для решения обратной задачи динамики адсорбции радона описано в литературе как для фронтального [9, 11], так и для проявительного [12, 13] режимов. Все эти подходы основаны на математической обработке экспериментально полученной временной зависимости концентрации радона на выходе из колонки известной длины. Однако в динамике адсорбции радиоактивных газов точное измерение профиля выходной кривой при малой объемной активности адсорбтива часто затруднительно. Более удобным представляется полойное измерение активности радона или его дочерних нуклидов в секционированной колонке с сорбентом, например методом γ -спектрометрии. Разбивка сорбента на слои произвольна, толщина слоя определяется толщиной секции колонки. В результате обратная задача динамики адсорбции радона может быть сведена к расчету неизвестных параметров модели не по выходной кривой, а по дискретному распределению активности внутри колонки.

Поскольку скорость установления адсорбционного равновесия значительно превосходит скорость распада ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3.8235$ сут [14]), влияние радиоактивного распада радона на характер его распределения по секциям колонки при импульсном введении будет пренебрежимо малым.

Измеренную активность радона в каждой секции делили на суммарную активность всех секций колонки, получая таким образом распределение относительной активности по секциям:

$$A_{\text{Ex}}(n) = A_n / \sum_{i=1}^N A_i, \quad (3)$$

где A_n – измеренная активность секции колонки с номером n ; $A_{\text{Ex}}(n)$ – экспериментальная относительная активность n -й секции колонки; N – общее число секций в колонке.

С другой стороны, аналогичное распределение радона по секциям можно получить, интегрируя функцию теоретического распределения активности вдоль слоя сорбента:

$$A_T(n) = \int_{(n-1) \cdot h}^{n \cdot h} a(x, t) dx / \int_0^{N \cdot h} a(x, t) dx, \quad (4)$$

где h – толщина слоя сорбента в каждой секции; $A_T(n)$ – теоретически рассчитанная относительная активность n -й секции колонки; $a(x, t)$ – теоретическая функция распределения активности радона в слое сорбента.

Функции $a(x, t)$, $A_T(n)$ в уравнении (4) неявно зависят также от константы Генри, кинетических параметров модели и постоянных параметров эксперимента (доли свободного объема в слое сорбента, линейной скорости газового потока, продолжительности подачи воздуха в колонку и т.п.).

Таким образом, нахождение неизвестных параметров динамической адсорбции радона сводится к решению задачи нелинейной оптимизации, точнее – к задаче минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальной и расчетной относительной активности секций колонки (метод наименьших квадратов).

Количество неизвестных кинетических параметров, а также вид функции $a(x, t)$ в уравнении (4) определяются теоретической моделью динамики адсорбции.

В качестве такой модели мы использовали достаточно хорошо теоретически и экспериментально обоснованную модель слоя равновесной адсорбции, содержащую единственный кинетический параметр – толщину слоя равновесной адсорбции L_e [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Основная идея заключается в следующем. Поскольку в реальном процессе вследствие конечной

скорости установления адсорбционного равновесия локальное равновесие не соблюдается, то на какой-то фиксированный момент времени в колонне всегда можно выделить определенный и при этом единственный слой адсорбента, для которого выполняется следующее условие: средняя величина адсорбции в этом слое равновесна концентрации на выходе из него. Таким образом, в любой момент времени t эти две величины связаны уравнением изотермы адсорбции. Чем меньше значение L_e , тем быстрее протекает массообмен в зернистом слое и тем более эффективен данный сорбент с точки зрения кинетики адсорбции.

В предыдущей работе [24] нами было показано, что распределение радона по секциям колонки зависит от константы Генри, толщины слоя равновесной адсорбции L_e и постоянных параметров эксперимента следующим образом:

$$A_T(n) = \left[\frac{\Gamma\left(\frac{n \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}{\Gamma\left(\frac{n \cdot h}{L_e}\right)} - \frac{\Gamma\left(\frac{(n-1) \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}{\Gamma\left(\frac{(n-1) \cdot h}{L_e}\right)} \right] \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{N \cdot h}{L_e}\right)}{\Gamma\left(\frac{N \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}, \quad (5)$$

$$b = \frac{u}{L_e \cdot (\varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot K_H)}, \quad (6)$$

где h – толщина слоя сорбента в каждой секции колонки; u – кажущаяся (отнесенная к полному сечению слоя) линейная скорость потока; t – время; ε – доля внешнего свободного объема в слое сорбента; L_e – толщина слоя равновесной адсорбции; K_H – концентрационная константа Генри.

В уравнении (5) $\Gamma(x)$ и $\Gamma(x, z)$ обозначают соответственно гамма-функцию Эйлера и верхнюю неполную гамма-функцию:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} \tau^{x-1} \cdot e^{-\tau} d\tau, \quad (7)$$

$$\Gamma(x, z) = \int_z^{\infty} \tau^{x-1} \cdot e^{-\tau} d\tau. \quad (8)$$

Таким образом, основываясь на экспериментально полученном распределении активности радона вдоль слоя сорбента, математически рассчитывались значения константы Генри и тол-

щины слоя равновесной адсорбции. Все вычисления проводились в среде Maple 2023.

Температурная зависимость констант Генри радона. Известно, что истинная константа равновесия связана с термодинамическими функциями системы и концентрационной константой Генри через соотношения (9) и (10).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K), \quad (9)$$

$$K = K_H \cdot f, \quad (10)$$

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

Из уравнений (9) и (10) следует, что в некотором температурном интервале, где величины ΔH° и ΔS° можно считать не зависящими от температуры, а множитель f – постоянным, логарифм константы Генри будет линейной функцией обратной температуры:

$$\ln(K_H) = k_1 + k_2 \cdot \frac{1}{T}. \quad (11)$$

Линейная зависимость логарифма константы Генри от обратной температуры в диапазоне от +15 до +80°C была ранее показана при адсорбции инертных газов (аргон, криптон, ксенон) на исследуемых в настоящей работе марках активированного угля в статических [25, 10] и динамических [26] условиях.

Эксперименты по определению параметров температурной зависимости константы Генри адсорбции радона на различных марках активированного угля проводили по следующей схеме. Образцы угля предварительно выдерживали в течение 14 ч в токе сухого воздуха (4 л/мин) при 170°C для удаления адсорбированной воды. Перед началом каждого эксперимента колонку с исследуемым образцом помещали в разогретый до требуемой температуры суховоздушный термостат и пропускали через нее сухой воздух, контролируя температуру входящего и выходящего потока. После того как обе величины достигали стабильного значения ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), в поток вводили коротким импульсом ^{222}Rn из генератора и начинали отсчет времени экспозиции. За температуру эксперимента принимали среднее значение температуры на входе и выходе из колонки (разница между этими значениями обыч-

но не превышала 0.2°C). Масса адсорбента в каждой секции составляла для АГ-3 – 10.00 г, для СКТ-3 – 8.00 г, для ВСК-5 и NWC 12x40 – 9.00 г. В качестве примера на рис. 4 представлены типичные экспериментальное и теоретическое распределения относительной активности ²²²Rn, найденные с использованием рассчитанных значений K_H и L_e .

Каждый столбец диаграммы, соответствующий экспериментальным данным на рис. 4, снабжен доверительным интервалом, учитывающим погрешность радиометрических измерений. Результаты расчета параметров динамической адсорбции радона представлены в табл. 2.

Полученные результаты указывают на слабую зависимость кинетического параметра адсорбции (L_e) от температуры внутри исследованного интервала (20–60°C). Для углей марок АГ-3, СКТ-3, ВСК-5 разброс значений этого параметра не превышает нескольких процентов. Для угля NWC 12x40 разброс значений L_e , несколько выше, что может объясняться пристеночным эффектом из-за более высокого гидравлического сопротивления насыпного слоя для данной марки угля.

Зависимость констант Генри от обратной температуры для всех марок угля представлена на графике в полулогарифмических координатах (рис. 5). Между экспериментальными точками проведены линии регрессии.

Во всем исследованном температурном интервале (20–60°C) логарифм константы Генри адсорбции радона является линейной функцией

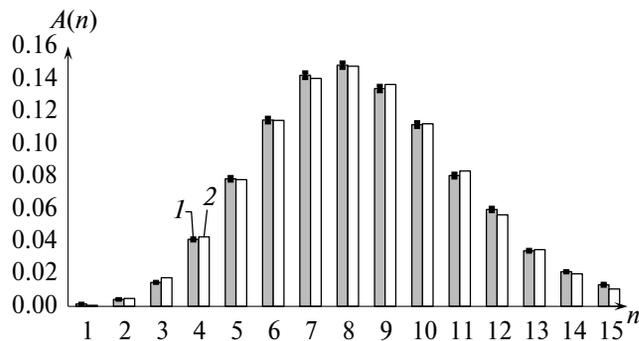


Рис. 4. Экспериментальное и расчетное распределение ²²²Rn по секциям колонки (ВСК-5, 2.00 л/мин, 50 мин, 60.8 °С). 1 – эксперимент, 2 – расчет по уравнению (5).

обратной температуры. Найденные параметры температурной зависимости константы Генри (коэффициенты линейной регрессии в уравнении (11)), а также квадраты коэффициентов корреляции Пирсона (r^2) приведены в табл. 3.

Линейная аппроксимация зависимости логарифма константы Генри от обратной температуры имеет важное практическое значение, позволяя рассчитывать адсорбционные равновесия в области параметров, выходящих за рамки экспериментальных исследований. Исходя из коэффициента k_2 была рассчитана изотерическая теплота адсорбции радона на активированном угле исследованных марок. Полученные значения приведены в табл. 4. Там же представлены для сравнения найденные ранее для этих марок угля в [10] значения изотерических теплот адсорбции.

Таблица 2. Влияние температуры на параметры динамической адсорбции радона

Адсорбент	t , мин	v , л/мин	u , см/мин	Температура, °С	K_H	L_e , см
АГ-3	40	1.00	58.7	59.1	475	0.79
АГ-3	60	1.00	57.2	44.8	802	0.85
АГ-3	110	1.00	53.2	29.4	1333	0.79
АГ-3	150	1.00	51.7	23.5	1690	0.87
СКТ-3	40	2.00	116.0	59.1	843	0.85
СКТ-3	60	2.00	111.9	44.8	1365	0.85
СКТ-3	110	1.99	105.4	29.4	2481	0.78
СКТ-3	150	2.00	102.6	19.5	3846	0.78
ВСК-5	50	2.00	118.9	60.8	1143	1.11
ВСК-5	77	2.00	111.2	44.9	2047	1.07
ВСК-5	140	2.00	106.8	30.1	3700	1.06
ВСК-5	190	2.00	100.1	19.2	5773	0.95
NWC	55	2.00	116.4	59.7	1380	0.61
NWC	80	2.01	112.1	45.1	2353	0.71
NWC	150	2.00	104.3	30.1	4219	0.57
NWC	211	2.00	100.4	20.2	6334	0.92

Таблица 3. Параметры температурной зависимости константы Генри адсорбции радона

Параметр	АГ-3	СКТ-3	ВСК-5	NWC 12x40
k_1	-4.25	-4.48	-4.39	-4.08
k_2	$3.47 \cdot 10^3$	$3.72 \cdot 10^3$	$3.82 \cdot 10^3$	$3.77 \cdot 10^3$
r^2	0.9989	0.9996	0.9994	0.9999

Таблица 4. Изостерическая теплота адсорбции в ряду Ar-Kr-Xe-Rn на активированном угле (кДж/моль)

Адсорбент	Ar	Kr	Xe	Rn
АГ-3	12.68	19.20	25.48	28.83
СКТ-3	12.57	18.37	25.45	30.97
ВСК-5	13.22	19.46	26.58	31.77
NWC 12x40	13.03	19.63	26.12	31.32

рбции других инертных газов – аргона, криптона и ксенона.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что с увеличением атомного номера адсорбтива в ряду инертных газов изостерическая теплота адсорбции монотонно возрастает, что свидетельствует об увеличении в этом ряду сорбционной способности активированного угля.

Полученные данные по температурной зависимости констант Генри могут быть использованы для расчета адсорбционных систем очистки воздуха от радона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом послыной гамма-спектрометрии сорбента были определены константы Генри при динамической адсорбции радона из воздушного потока на активированном угле марок АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40 в интервале темпе-

ратур от 20 до 60°C. По эффективности улавливания радона указанные марки угля располагаются в следующем порядке: АГ-3 < СКТ-3 < ВСК-5 < NWC 12x40. Рассчитаны значения кинетического коэффициента динамической адсорбции радона (толщины слоя равновесной адсорбции), которая варьируется от 0.6 до 1.1 см. Определены параметры температурной зависимости констант Генри и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции радона. Линейность полученных зависимостей дает возможность прогнозировать значения констант Генри при температурах, выходящих за экспериментально исследованный диапазон.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

k	коэффициент расширения/сжатия потока воздуха в колонке
T	температура, °C (K)
P	давление, Па
J	скорость счета, имп/с
λ	постоянная распада
t	время, с
A	активность
N	общее число секций в колонке
h	толщина слоя сорбента в каждой секции
a	теоретическая функция распределения активности
u	кажущаяся (отнесенная к полному сечению слоя) линейная скорость потока
v	объемный расход, л/мин
ε	доля внешнего свободного объема в слое сорбента
L	толщина слоя
K	константа адсорбции, $\text{см}^3/\text{см}^3$
ΔG	стандартное изменение энергии Гиббса при адсорбции, Дж/моль
ΔH	стандартное изменение энтальпии при адсорбции, Дж/моль

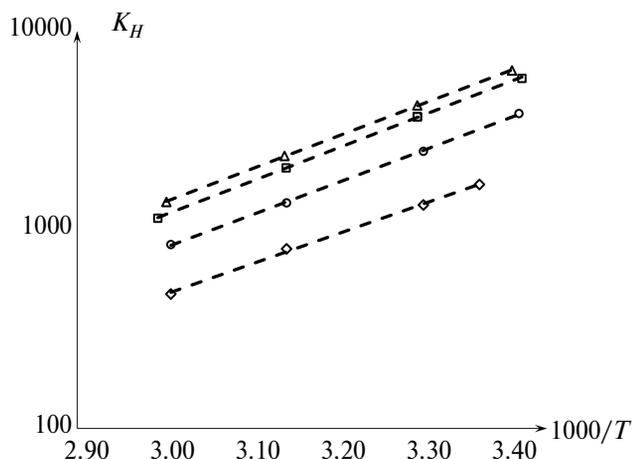


Рис. 5. Зависимость констант Генри радона от обратной температуры. Точки – эксперимент, пунктир – линии регрессии; ромбы – АГ-3, кружки – СКТ-3, квадратики – ВСК-5, треугольнички – NWC 12x40.

ΔS	стандартное изменение энтропии при адсорбции, Дж/(моль·К)
R	универсальная газовая постоянная (8.31446 Дж/(моль·К))
f	множитель, включающий в себя коэффициенты активности адсорбтива в обеих фазах
r	коэффициент линейной корреляции Пирсона
S	удельная поверхность, м ² /г (м ² /см ³)
v	удельный объем, см ³ /г (см ³ /см ³)
Π	пористость, %
ρ	плотность адсорбента, г/см ³
Γ	гамма-функция Эйлера

ИНДЕКСЫ

e	расширения/сжатия потока воздуха в колонке
c	колонка
0	атмосферное
k	начальный момент времени
f	фон
n	номер секции колонки
Ex	экспериментальная относительная
T	теоретическая относительная
e	равновесная адсорбция
H	Генри
i	изотоп
j	радионуклид
a	кажушаяся
b	насыпная
mv	микропор к объему

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев С.М., Жуковский М.В., Стамат И.П., Ярмошенко И.В. Радон: от фундаментальных исследований к практике регулирования. М.: ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2016. 432 с.
2. Kiselev S.M., Zhukovsky M.V., Stamat I.P., Yarmoshenko I.V. Radon: From fundamental research to regulation practice. Moscow: Publishing house "FGBU SRC Bur-nasyan FMBC, FMBA of Russia", 2016. 432 pp.
3. Киселев С.М., Жуковский М.В. Современные подходы к обеспечению защиты населения от радона. Международный опыт регулирования. // Рад. гиг. 2014. Т. 7. № 4. С. 48–52.
4. Высоцкий С.П., Левченко Л.Г., Ленский В.Г. Риски воздействия радона на организм человека // Вести авт.-дор. инст. 2017. Т. 20. № 1. С. 58–68.
5. Свиридова Т.С., Котлеревская Л.В., Рудакова Д.А. Приоритетные направления развития науки и технологий. Тезисы докладов XVII международной научно-технической конференции. // Радон. Его содержание в строительных материалах, влияние на организм человека и обеспечение радоновой безопасности. Тула. 2015. С. 6–8.
6. Szajerski P., Celinska J., Bemb H., Gasiorowski A., Any-szka R., Dziugan P. Radium content and radon exhalation rate from sulfur polymer composites (SPC) based on mineral fillers // Con. Build. Mat. 2019. V. 198. P. 390–398. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.262>
7. Gijbels K., Iacobescu R.I., Pontikes Y., Vandevenne N., Schreurs S., Schroeyers W. Radon immobilization potential of alkali-activated materials containing ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum // Con. Build. Mat. 2018. V. 184. P. 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.162>
8. Osmanlioglu A.E. Conditioning and long-term storage of spent radium sources in Turkey // J. Haz. Mat. 2006. V. B134. P. 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.058>
9. Kapitanov Y.P., Pavlov I.V., Semikin N.P., Serdyukova A.S. Adsorption of radon on activated carbon // Int. Geol. Rev. 1970. V. 12. № 7. P. 873–878. <https://doi.org/10.1080/00206817009475300>
10. Magomedbekov E.P., Merkushev A.O., Obruchikov A.V., Sakharov D.A. Comparison of the sorption capacity of different brands of activated carbon relative to argon, krypton, and xenon with the natural isotopic composition under static conditions // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 6. P. 1152–1168. <https://doi.org/10.1134/S0040579521060063>
11. Guo L., Wang Y., Zhang L., Zeng Z., Dong W., Guo Q. The temperature dependence of adsorption coefficients of 222Rn on activated charcoal: an experimental study // Appl. Radiat. Isot. 2017. V. 125. P. 185–187. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.04.023>
12. Gaul W.C., Underhill D.W. Dynamic adsorption of radon by activated carbon // Health Phys. 2005. V. 88. № 4. P. 371–378. <https://doi.org/10.1097/01.HP.0000152110.01409.3e>
13. Pushkin K., Akerlof A., D. A., Armstrong J.E. et al. Study of radon reduction in gases for rare event search experiments // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2018. V. 903. P. 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.06.076>
14. Live Chart of Nuclides [Электронный ресурс] // IAEA Nuclear Data Services: [сайт]. [2022]. URL: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> (дата обращения: 1.04.2022).
15. Ларин А.В. Модель слоя равновесной адсорбции в хроматографии. Сообщ. 1. Постановка задачи, общие закономерности неидеальной хроматографии для различных изотерм адсорбции // Известия АН СССР, серия химическая. 1984. № 6. С. 1212–1216.

16. *Larin A.V.* Model of the equilibrium adsorption layer in chromatography. Communication 1. Statement of the problem and general mechanisms of nonideal chromatography for different sorption isotherms // *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* 1984. V. 33. № 6. P. 1112–1115. <https://doi.org/10.1007/BF00948970>
17. *Ларин А.В.* Новый подход к решению задач динамики сорбции // *Инженерно-физический журнал.* 1990. № 1. С. 148–149
18. *Larin A.V.* Application of the model of the layer of equilibrium adsorption to non-ideal non-linear chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1987. V. 388. P. 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94468-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94468-1)
19. *Ларин А.В.* Послойный метод в динамике адсорбции. Сообщ. 1. Новый вариант метода, исходное уравнение, возможности численного решения // *Известия АН СССР, серия химическая.* 1983. № 6. С. 1235–1240.
20. *Larin A.V.* Layer-by-layer method in adsorption dynamics. I. New variant of the method, initial equation, and the possibility of a numerical solution // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 1983. V. 32. № 6. P. 1114–1118. <https://doi.org/10.1007/BF00953138>
21. *Ларин А.В.* Послойный метод в динамике адсорбции. Сообщ. 2. Решение обратной задачи // *Известия АН СССР, серия химическая.* 1983. № 12. С. 2668–2672.
22. *Larin A.V.* Layer-by-layer method in dynamics of adsorption. Communication 2. Solution of reverse problem // *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* 1983. V. 32. № 12. P. 2391–2395. <https://doi.org/10.1007/BF00954461>
23. *Larin A.V.* Solution of the inverse problem and calculation of sorption isotherms in chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1986. V. 364. P. 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)96197-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)96197-1)
24. *Magomedbekov E.P., Merkushev A.O., Pokalchuk V.S., Obruchikov A.V., Lukiyanchikov I.Y., Chepurnov A.S., Vanina E.A.* Calculation of the Henry's constant and the thickness of the equilibrium adsorption layer of radon in the layer-by-layer measurement of the sorbent activity // *Energies.* 2022. V. 15. № 24. P. 9569. <https://doi.org/10.3390/en15249569>
25. *Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Сахаров Д.А.* Сравнение сорбционной способности различных марок активированного угля по отношению к аргону, криптону и ксенону природного изотопного состава в статических условиях // *Теорет. основы хим. Технологии.* 2021. Т. 55. № 6. С. 690–706. <https://doi.org/10.31857/S0040357121060063>
26. *Magomedbekov E.P., Merkushev A.O., Obruchikov A.V., Pokalchuk V.S.* Argon, krypton and xenon adsorption coefficients on various activated carbons under dynamic conditions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2022. V. 331. P. 1091–1100. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08167-z>

УДК 004.942

ГАЗОВАЯ ФЕРМЕНТАЦИЯ – ТЕХНОЛОГИЯ, МЕНЯЮЩАЯ ПРАВИЛА ИГРЫ. ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ИНЖЕНЕРИИ ДО БИОРЕАКТОРОВ, МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ

© 2024 г. И. Г. Низовцева^{а, *}, Д. В. Чернушкин^б, А. В. Резайкин^{а, с}, В. Е. Свитич^а,
А. Е. Коренская^б, П. В. Микушин^{а, д}, И. О. Стародумов^{а, с}

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^бНПО Биосинтез, Москва, Россия

^сУральский государственный медицинский университет, Екатеринбург, Россия

^дМосковский физико-технический институт, Москва, Россия

**nizovtseva.irina@gmail.com*

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 27.04.2024 г.

Принята к публикации 30.04.2024 г.

На фоне растущей потребности в устойчивых источниках энергии, конструкционных материалах и качественном продовольствии для увеличивающегося населения планеты все большее внимание исследователей сосредоточено на возможности биотрансформации газовых субстратов – источников углерода и энергии для уникальных микроорганизмов, использующих метан, моно- и диоксид углерода, водород в качестве питания. Помимо чистого научного интереса к изучению фундаментальных задач математического моделирования в биофизике и биохимии микроорганизмов, направление характеризуется высокой практической значимостью результатов исследований. В фокусе внимания исследователей несколько классов задач, включающих как использование возможностей генной инженерии по оптимизации метаболизма как эффективного способа получения широкого спектра продуктов, так и ключевые биокаталитические ферменты, а также разработку новых инженерных решений для биореакторов, подразумевающих повышение управляемости, безопасности и эффективности процесса биосинтеза, снижение затрат на получение продукта. Для изучения сравнительной эффективности существующих и перспективных биореакторов, прежде всего в части массообменных характеристик аппаратов и оптимизации показателей расхода энергии, сегодня доступен значительный спектр инструментов, включающий как методы математического описания двухфазной газожидкостной среды и гидродинамических процессов, так и возможности суперкомпьютерных вычислений, использование алгоритмов машинного обучения и нейросетей – в работе рассмотрен ряд примеров и современных тенденций по развитию направления газовой ферментации.

Ключевые слова: ферментация, биореактор, биоконверсия метана, метанотрофы, гидрогазодинамика, математическое моделирование, редактирование генома, биотехнологии

DOI: 10.31857/S0040357124040054 **EDN:** AWLWDC

ВВЕДЕНИЕ

Растущий дефицит белка в мире, связанный с истощением природных запасов, почв, питьевой воды на фоне растущего населения планеты, заставляет искать способы высокоэффективного индустриального производства протеина, при этом биореактор, как частный случай массообменного аппарата, играет ключевую роль в технологической цепочке, цель которой – ответ на вопрос “Как накормить мир?”. К началу третьей декады XXI в. не представляется возможным использовать ископаемое топливо в

прежних объемах в долгосрочной перспективе для производства энергии и полимеров, равно как и производить еду классическим способом в требуемых объемах: топливо, удобрения, вода, земля для традиционного сельского хозяйства становятся менее доступны в пересчете на количество людей, а на погодозависимый способ выращивания еды оказывают влияние климатические изменения. Современным ответом на обозначенные научные и промышленные вызовы является *газовая ферментация* – технология, позволяющая напрямую перерабатывать газовые

углеродные субстраты в продукты (еда, топливо, материалы, химикаты). В настоящей статье обсудим текущее состояние, компоненты и актуальные задачи развития данного направления, уделим внимание как биологическому аспекту в контексте молекулярной инженерии, так и типам биореакторов, поговорим об их плюсах и минусах с точки зрения массообмена, энергоэффективности. Наконец в заключительной части ознакомимся с некоторыми современными научными результатами применения аппарата математического моделирования, инструментария CFD, возможностей суперкомпьютерных вычислений, нейросетевых алгоритмов для решения задач масштабирования, дальнейшей оптимизации и поиска новых фундаментальных и промышленных решений для задач газовой ферментации.

ПОТРЕБНОСТИ И СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА БЕЛКА: ЗАПРОС НА ТЕХНОЛОГИИ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ

При ожидаемой к 2050 г. численности населения более 10 млрд человек [1] годовое производство чистого белка должно составлять не менее 250 млн т из расчета 1 г белка на 1 кг массы тела в сутки [2]. Требуемые объемы диктуют необходимость использования пищевых цепочек, альтернативных классическим, когда углерод воздуха путем фотосинтеза преобразуется в аминокислоты и углеводы растительной клетки, далее в животную клетку и в итоге поставляется как элемент питания человеку в форме продуктов животноводства. Подчеркнем, что помимо существенной ограниченности ресурсов и, как следствие, конечности с точки зрения объема урожая, для такого подхода характерен высокий уровень потребления ресурсов (земли, воды, энергии, удобрений, кормов) в пересчете на получаемую единицу питания, а также зависимость от внешних факторов, в частности погодноклиматических, что способствует формированию большого количества в том числе неперерабатываемых отходов [3]. Так, одной из иллюстраций низкой эффективности данного подхода к формированию пищевой цепочки служит факт производства 650 г биомассы с квадратного метра в год на посевных землях по технологии классического растениеводства, причем получаемая растительная биомасса характеризуется относительно невысоким содержанием белка – от 10% в случае злаковых до 35–40% – для бобовых [4].

Другим показательным фактом может служить наблюдение, что эффективность фотосинтеза у сельскохозяйственных растений редко превышает единицы процентов, тогда как эффективность последующего прироста биомассы будет еще меньше общей эффективности, проходя цепочку преобразований по энергетической пирамиде Линдемана [5] и теряя на каждом этапе до порядка – пока в конечном итоге остатки энергии, сформировав на своем пути миллиарды тонн отходов и выбросов тепла, не дойдут до целевого потребителя – человека. Современное сельское хозяйство делает эту цепь эффективней, но не меняет ее сути. Схожая картина наблюдается и для аквакультур. Таким образом, фотосинтезирующие организмы, в частности растения, фитопланктон и некоторые из видов прокариот, в пищевой цепочке выступают, как правило, в роли продуцентов. Биомасса, полученная на этом трофическом уровне, служит основой для питания вышестоящих уровней. При этом способность продуцентов к приросту биомассы за счет энергии солнца, как упомянуто, весьма ограничена, то есть основная энергия, получаемая с солнечными лучами, идет на поддержание жизнедеятельности или рассеивается, а не используется для увеличения биомассы.

В данном контексте идея уменьшения количества промежуточных звеньев-потребителей путем перехода на технологию микробиологического синтеза белка одноклеточных (в зарубежной литературе *single-cell protein*) [6] означает повышение энергоэффективности производства кормов и пищи. На примере животноводства это означает, что если с точки зрения классического подхода углерод воздуха в результате фотосинтеза превращается в углеводы растительной клетки и аминокислоты, где следующим потребителем становится микробная клетка, получающая метан из природного газа и служащая питанием для животной клетки, и лишь на последующем этапе – для человека, то концепция газовой ферментации предполагает замену источника углерода на климатически нейтральный (биогаз и сингаз, получаемые из отходов производства и жизнедеятельности), а также фокус на направление синтезируемых микробной клеткой веществ непосредственно в пищу человека [7–10]. Среди очевидных плюсов – скорость (удвоение микробной клетки происходит за время порядка 4 ч), независимость от погодных и климатических условий, компактность, эффективность и сравнительная безотходность без глубинных воздействий на окружающую среду. Сравнение эффективности различных производственных

технологий при схожих энергозатратах было исследовано в [11], в настоящем же материале в следующей главе уделим внимание описанию компонентов технологии устойчивого развития, которые должны быть проработаны для достижения требуемого уровня производства белка, а именно высоких выходов продукции с заданным качеством, благодаря использованию современных инструментов синтетической биологии и высокотехнологичных биореакторов, конструкции и режимы работы которых должны обеспечить эффективную переработку субстратов, высокую скорость подачи питания, качественную плотность ферментации и устойчивое культивирование.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ: КЛАССИЧЕСКИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОДХОДЫ К ОПТИМИЗАЦИИ ШТАММА

Существует большое разнообразие микроорганизмов, способных утилизировать одноуглеродные газовые субстраты [12]: ацетогены, карбоксигены, метило- и метанотрофы. Поскольку последние наиболее изучены с точки зрения промышленной культивации, они представляют наибольший же интерес в рамках данного обзора, являясь организмами, которые способны использовать метан в качестве единственного источника углерода и энергии за счет наличия уникальных ферментов. Метанотрофные организмы можно разделить на аэробные (растущие в присутствии кислорода), представленные бак-

териями, и анаэробные (растущие в бескислородных условиях), представленные бактериями и археями [13]. Далее мы будем рассматривать аэробные бактерии-метанотрофы. Выделяют несколько групп аэробных метанотрофных бактерий, в которых наиболее представленными являются группа II, включающая виды порядка альфапротеобактерий, и группы I, X, относящиеся к порядку гаммапротеобактерий (рис. 1) [14]. Метаболизм метана начинается с его активации, а именно окисления сначала до метанола, затем до формальдегида [15, 16]. Окисление метанола осуществляется ферментом метанмонооксигеназой (ММО) [17]: наличие и активность этого фермента является определяющей характеристикой метанотрофных бактерий. У метанотрофов описано два типа ММО [18], различающихся по субстратной специфичности (окисляет только метан или также алканы, алкены, эфиры) [19] и скорости окисления метана [20]. Соотношение различных форм фермента зависит от концентрации меди [21].

Далее метанол окисляется до формальдегида, который вовлекается в метаболизм клетки, за счет чего происходит синтез аминокислот, жирных кислот, нуклеотидов и гликогена, таким образом обеспечивая рост клетки [15]. В связи с различиями в строении клеточной мембраны у разных групп метанотрофов формальдегид утилизируется через различные метаболические пути: в зависимости от группы метанотрофа – через сериновый или монофосфатный цикл [22, 23], причем последний считается более эффективным [22]. Для ряда штаммов метанотрофов накоплено большое количество информации об

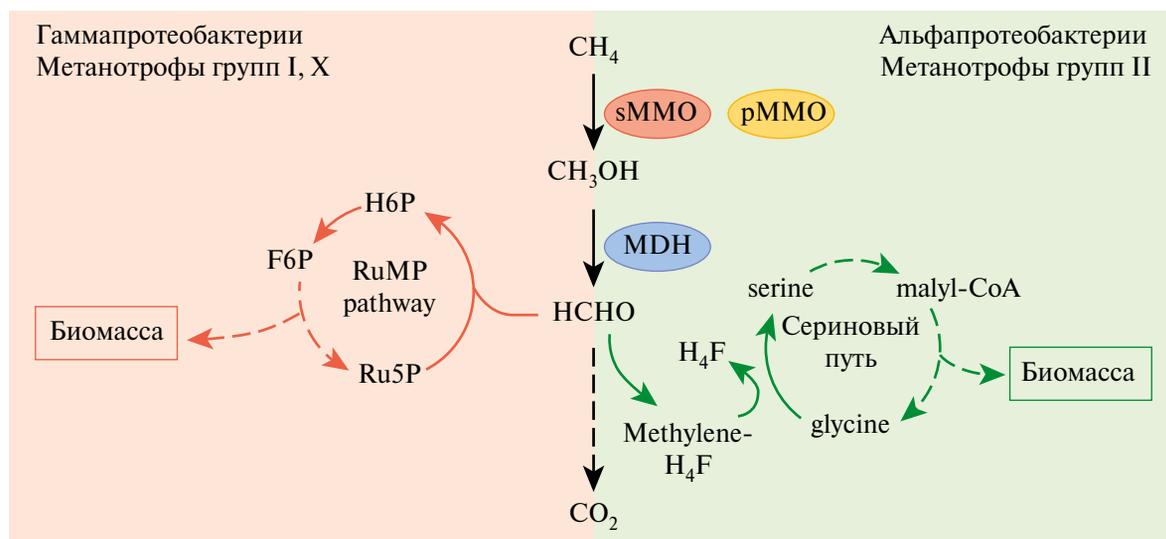


Рис. 1. Метаболические пути аэробных метанотрофов I, II, X типов. Адаптировано из Khider et al., 2021.

особенностях метаболизма клетки, что позволяет более эффективно подбирать оптимальные условия культивирования [24–28]. Метанотрофы успешно используются для производства различных биохимических веществ из метана, включая жирные кислоты, каротиноиды, янтарную и молочную кислоту. Наиболее изученным штаммом является *Methylococcus capsulatus* Bath: на нем хорошо изучено влияние различных условий на рост культуры, например в работе [21] приведено сравнение эффективности утилизации метана при разных концентрациях меди в среде. Для этого штамма также построена модель метаболизма клетки, есть множество исследований с генетическими модификациями штамма, позволяющими нарабатывать различные целевые вещества.

Методы геной инженерии позволяют модифицировать метаболизм клетки таким образом, чтобы обеспечивать качественно и количественно иную наработку целевого продукта, расширить число продуктов, которые могут нарабатываться штаммом-продуцентом, повысить эффективность наработки уже синтезируемых веществ [29]. В части потенциала использования синтетических бактериальных консорциумов следует отметить, что перспективным может быть также наработка не чистой культуры, а смешанной (рис. 2) [19, 22, 23]. Известно, что на скорость роста метанотрофов, помимо концентрации кислорода, влажности, температуры и состава среды, влияет и присутствие других организмов. Организмы-спутники могут способ-

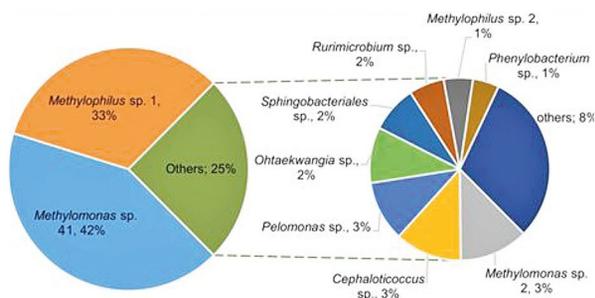
ствовать стабильному росту за счет утилизации продуктов метаболизма и лизиса, которые ингибируют рост метанотрофов, а также за счет синтеза гормонов роста [30]. Кроме того, перспективным для эффективной наработки целевого продукта является формирование искусственных консорциумов [26]. Внутри непосредственно рода *Methylococcus* также имеются и продолжают выявляться новые штаммы, потенциал которых еще только предстоит изучить.

Геномы различаются по набору генов, ключевые гены могут присутствовать в составе различного числа копий, содержать мутации, влияющие на эффективность работы генов, таким образом модифицируя метаболизм клетки [31]. Различия в геномах приводят к различиям в оптимальных условиях культивирования и сказываются на эффективности наработки целевого продукта, поэтому проведение сравнительно-геномного анализа штаммов метанотрофов может помочь отбирать штаммы, способные нарабатывать целевой продукт, с наибольшей эффективностью определять оптимальные условия культивирования, подбирать мишени для генетической модификации.

В заключение данной главы отметим, что модели метаболизма позволяют развивать новые подходы в инженерии микроорганизмов: создание более эффективных или новых путей синтеза белка, топлива, полимеров. Редактирование геномов практически любых организмов, включая микроорганизмы, используемые в биотехнологии в качестве продуцентов (бактерии, водорос-

Повышение скорости роста метанотрофа

- Утилизация продуктов метаболизма и лизиса метанотрофов
- Снабжение метанотрофов факторами роста



ли, грибы), возможно с помощью построенной на адаптивном иммунитете бактерий технологии CRISPR/Cas9. Большинство бактерий способно распознавать и разрушать геном паразитирующих бактериофагов посредством специфических последовательностей CRISPR РНК и специализированных Cas-нуклеаз. Такой способ защиты получил название бактериального адаптивного иммунитета [32, 33] (рис. 3). В 2012 г. был описан способ применения системы CRISPR/Cas9 для целенаправленного разрезания ДНК *in vitro*. Для этого в качестве распознающей последовательности было предложено использовать синтезированную исследователем CRISPR РНК [34, 35]. При редактировании генома организма система CRISPR/Cas9 выполняет роль точного молекулярного скальпеля, разрезающего в строго определенном месте целевой участок ДНК. Обычно разрыв ДНК не приводит к гибели клетки, а запускает процессы репарации. Восстановление последовательности может происходить за счет негомологичного соединения разорванных концов со вставкой или удалением нескольких нуклеотидов, что, в свою очередь, приводит к сдвигу рамки считывания и выключению (нокдауну) гена, однако клетка может восстанавливать поврежденную последовательность ДНК, используя в качестве матрицы парную хромосому или иную гомологичную последовательность. В этом случае в момент репарации можно подменить часть матрицы на желаемую последовательность

и встроить ее в место разрыва. Сегодня системы редактирования генома на основе CRISPR/Cas9 используют для выключения генов, внесения различных мутаций, регулирования экспрессии генов [36–38]. Резюмируя, технологии редактирования генома позволяют к началу третьей декады XXI в. проводить инженерию микроорганизмов на совершенно новом уровне качества, скорости и масштабов.

БИОРЕАКТОРЫ: КУРС НА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ

С точки зрения формирования и управления биологической средой устройства, используемые для роста и размножения живых клеток или микроорганизмов, можно разделить на статические (чашки Петри, колбы, культуральные мешки) и динамические биореакторы с вводом дополнительной кинетической энергии (рис. 4). Статические биореакторы используются преимущественно в лабораторных целях при проведении микробиологических исследований в объемах, не превышающих нескольких десятков литров. В промышленных целях применяются динамические биореакторы, использующие дополнительную энергию для перемешивания и гомогенизации культуральной среды, при этом само перемешивание может осуществляться как механически (аппараты с мешалкой), так и с использованием гидравлических (петлевые U-об-

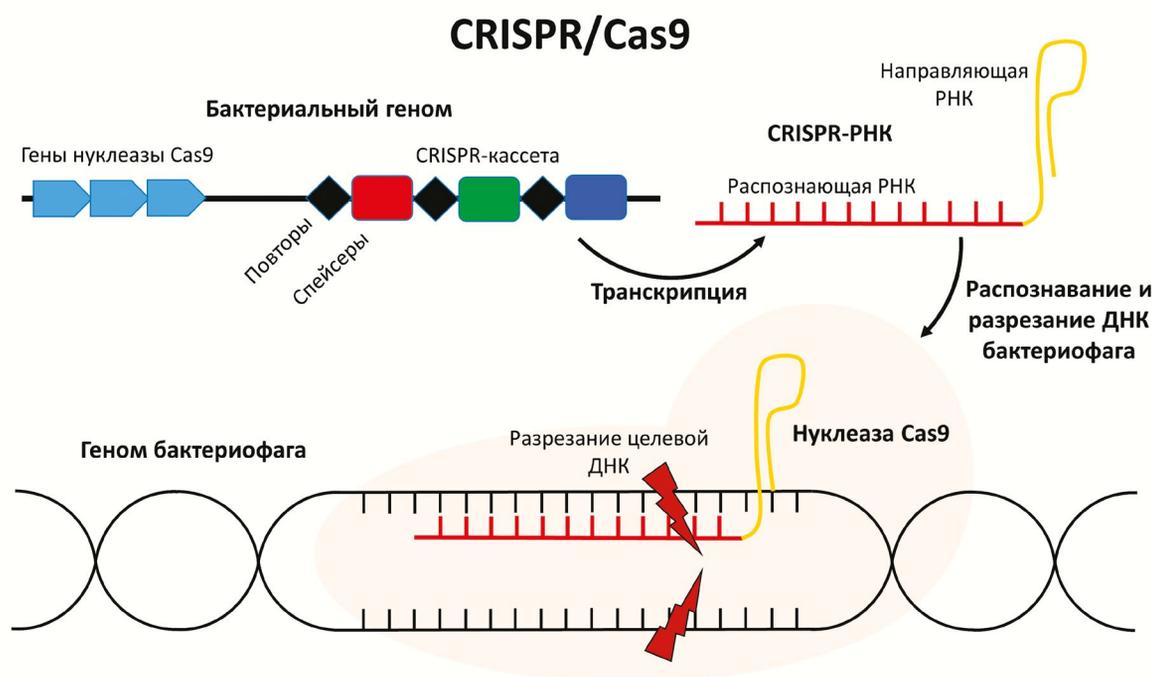


Рис. 3. Работа CRISPR/Cas9 – адаптивного иммунитета бактерий и архей.

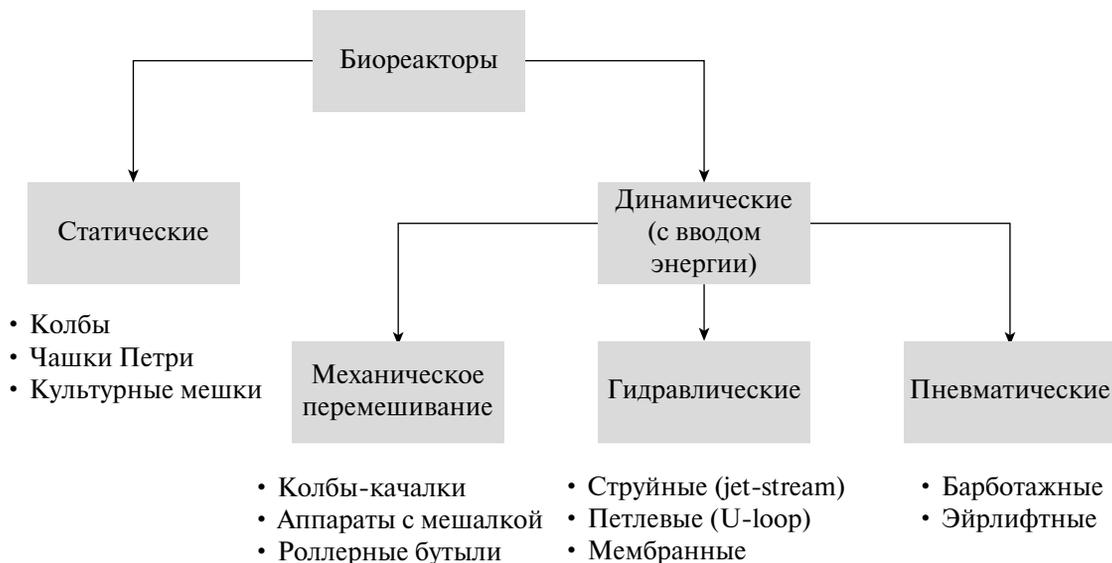


Рис. 4. Схема основных типов биореакторов.

разные, струйные эжекционные) или пневматических систем (эйрлифтные аппараты) [39–43].

Говоря о принципиальных отличиях биотехнологических процессов от чисто химических, следует упомянуть чувствительность биологических агентов к физико-механическим воздействиям, наличие межфазового переноса веществ (по типу “жидкость – клетки”, “газ – жидкость – клетки”), иные требования условий асептики, относительно низкие скорости протекания многих процессов, нестабильность целевых продуктов и безусловную сложность механизмов регуляции роста и биосинтеза [44, 45]. Для достижения требуемого роста и продуктивности культуры должна быть сформирована контролируемая среда. Управляя ключевыми параметрами, такими как температура, pH, насыщение кислородом, можно добиться оптимизации роста клеток или организмов, улучшить производственные показатели биологических продуктов. Рассмотрим далее типы биореакторов, их особенности, уникальные возможности и инженерные вызовы, поговорим о сравнительной эффективности используемых и перспективных биореакторов, направлениях развития.

Биореакторы с мешалкой являются одним из наиболее распространенных типов [44, 46]: механическое устройство (мешалка) используется для перемешивания культуры и обеспечения равномерного распределения питательных веществ, кислорода и других жизненно важных компонентов. Данные биореакторы могут работать как в периодическом, так и в непрерывном режимах, что делает их универсальными и адаптируемыми к различным областям приме-

нения. Биореакторы с перемешиванием обычно используются в производстве вакцин, антибиотиков и ферментов.

Петлевые биореакторы, в частности U-образный биореактор (сконструирован с U-образной петлей для рециркуляции питательной среды). U-образный контур обеспечивает большую площадь поверхности газообмена, что способствует поддержанию оптимального уровня насыщения среды кислородом и газовыми субстратами. Биореактор с U-образным контуром может быть использован для культивирования одноклеточных микроорганизмов в производстве биопротеина [47].

Струйные эжекционные биореакторы используют высокоскоростную газожидкостную струю для создания циркуляции внутри сосуда. Струя создается эжектором, расположенным в верхней части биореактора, которая смешивает газ и жидкость, создает высокую турбулентность, что обеспечивает насыщение кислородом и метаном, необходимое для роста аэробных микроорганизмов [48]. Струйные биореакторы, равно как и упомянутый ранее U-loop, используются для производства микробной биомассы, а также для очистки сточных вод [49].

Биореактор эйрлифтного типа (*airlift*) использует продувку воздухом или газом для облегчения перемешивания и насыщения питательной среды кислородом. Данный механизм обеспечивает циркуляцию клеток, микроорганизмов или субстрата без необходимости механического перемешивания. Широко используется в различных биотехнологических процессах, включая ферментацию, культивирование клеток и очистку сточных вод [50]. Airlift имеют меньше

движущихся частей (нет рабочих колес или механических мешалок) и, следовательно, менее подвержены механическим повреждениям, а также доступны для эффективного масштабирования, что делает их пригодными как для лабораторных исследований, так и для промышленного производства. Непрерывная циркуляция среды обеспечивает равномерное распределение клеток, питательных веществ и кислорода по всему биореактору, поддерживает стабильную и однородную среду, сводя к минимуму локализованные градиенты питательных веществ или метаболитов. Отсутствие механических мешалок сводит к минимуму напряжение сдвига, что особенно полезно для чувствительных к сдвигу клеток и микроорганизмов. Данные биореакторы позволяют достичь эффективной скорости переноса кислорода благодаря большой площади поверхности раздела, создаваемой пузырьками газа, поднимающимися через жидкость.

Сравнительный анализ был бы неполным без обзора технологических решений мировых лидеров индустрии.

LanzaTech использует процесс, который улавливает и преобразует богатые углеродом отходящие газы (например, со сталелитейных заводов и перерабатывающих предприятий) в пригодное для использования топливо и химикаты посредством биологического процесса. В частности, компания использует запатентованный микроб, который потребляет монооксид углерода (CO) и двуокись углерода (CO₂) в отходящих газах и ферментирует их для получения этанола, который может быть использован в качестве топлива или в качестве материала для производства других химических веществ [51, 52]. Процесс предусматривает использование газовых смесей, отходов металлургического и химического производства: данные смеси проходят подготовку (компримируются, очищаются от примесей) и подаются в биореактор, где далее в процессе биологической конверсии нарабатываются целевые продукты, например метанол.

Технология Calysta, известная как FeedKind, использует природный микроорганизм, который употребляет метан в качестве источника углерода и энергии для производства богатого белком кормового ингредиента в процессе ферментации [53]. Компания Calysta реализовала технологию, использующую горизонтальные петлевые биореакторы: действует предприятие, производящее белок одноклеточных мощностью 20 тыс. т в год [54].

Наконец, UniBio использует запатентованный метод ферментации, известный как U-образный ферментер, при котором природный газ

(метан) преобразуется в высококонцентрированный продукт из одноклеточного белка (SCP), известный как UniProtein [55]. Отметим, что вертикально-ориентированный петлевой биореактор реализован в промышленном масштабе в России, а его особенности и преимущества включают особую U-образную конфигурацию, в которой питательная среда циркулирует по непрерывному контуру, приводимому в действие нагнетанием газа в основание контура. Непрерывная циркуляция обеспечивает эффективное перемешивание и равномерное распределение клеток и питательных веществ по всему биореактору. Эффективный массообмен между газом и жидкостью достигается за счет большой площади поверхности раздела, образованной поднимающимися пузырьками газа, а качественное перемешивание – применением статических миксеров [56]. Результаты CFD моделирования определили скорость потока порядка 1 м/с, коэффициент массообмена свыше 1500 ч⁻¹. Из конструктивных особенностей следует отметить относительную простоту технологии изготовления – рабочий объем реактора построен на простых цилиндрических оболочках и стандартных элементах, используемых в нефтехимической промышленности, а также возможность подачи газового субстрата непосредственно в жидкую фазу, что увеличивает безопасность технологического процесса, так как не образуется значительных газовых подушек, которые могут воспламениться от внешних или внутренних источников. Отметим также, что изменение парциального давления по высоте аппарата вызвано вертикальной ориентацией аппарата: наблюдается значительное изменение гидростатического давления по высоте аппарата. Зона максимального давления находится в нижней части аппарата, где и наблюдается максимальная интенсивность массообмена. Среди гидродинамических особенностей выделим относительно низкие скорости движения суспензии в ферментере, что обеспечивает низкие гидродинамические потери, гомогенную среду на протяжении всего аппарата: перемешивающие устройства, расположенные вдоль всей траектории движения жидкой среды, обеспечивают равномерное перемешивание и необходимый для обеспечения заданных коэффициентов массопередачи уровень турбулизации. Следует отметить и низкие сдвиговые напряжения в потоке (до 10 Па) – данная характеристика положительно влияет на рост культуры в ферментере. Важно, что данные характеристики обеспечиваются по всей длине активной зоны аппарата.

В заключительной части настоящей статьи обсудим пути и способы дальнейшей оптимизации процессов и аппаратов, направления поиска новых решений и применения инновационных инструментов в области газовой ферментации.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ

Ключевым процессом, определяющим эффективность биореакторов, является их способность растворять газовый субстрат через межфазную границу. Поток газа из газовых пузырьков в жидкость зависит от двух важных параметров: площади поверхности раздела фаз a и коэффициента массопередачи k_L [57]. Эти два параметра обычно объединяют в объемный коэффициент массопередачи $k_L a$ [58–60]. Поскольку размеры газовых пузырьков не постоянны в различных областях биореактора, поток газа (кислорода, а также метана для метанотрофных бактерий [61]) также может достигать различных значений. Однородность же среды роста микроорганизмов является одним из ключевых факторов для устойчивого процесса с высоким выходом продуктов [62].

Фундаментальное понимание механизмов получения продуктов газовой ферментации в биореакторе должно включать в себя осмысление целого ряда процессов, а именно: принципов гидродинамики, условий перемешивания многофазной и многокомпонентной среды, тепло-массообмена, метаболизма клеточной культуры. Без учета всех этих факторов невозможно обеспечить надежное, безопасное и эффективное ведение биотехнологического процесса [63–65]. Кроме того, понимание сложных взаимосвязей между микробиологической составляющей и гидродинамикой, тепло- и массообменом является основой успешного перехода от процессов в лабораторных масштабах к промышленным системам [66, 67]. Такое понимание может быть достигнуто только с помощью анализа детальной физико-математической модели процессов.

Следствием основного уравнения массообмена $OTR = k_L a (C^* - C)$ является факт нелинейной связи значений k_L и a . Управление показателем удельной объемной скорости переноса кислорода OTR невозможно без проведения качественного математического моделирования: если мы хотим увеличивать OTR (скорость растворения газа), следует развивать межфазную поверхность a (дробление и сжатие пузырьков, повышение газосодержания), а также повышать удельный коэффициент диффузии k_L . Результатом стано-

вится достижение наилучших показателей $k_L a$ для заданных условий среды.

Управление структурными свойствами среды (локальным газосодержанием и размером пузырей) может быть достигнуто посредством генерации турбулентных вихревых течений — существуют различные способы возмущения потока. В случае *U-loop* установленные вдоль контура статические *T-миксеры* обеспечивают однородную пузырьковую среду с оптимальным газосодержанием и диаметром пузырей для обеспечения наибольшего $k_L a$. Управление k_L производится через удельно вводимую энергию и расход газовой фазы. Коэффициент массопереноса $k_L a$ является важнейшим параметром для биореакторов, где газ (например, кислород или метан) должен эффективно переноситься из газовой фазы в жидкую с дальнейшим потреблением микроорганизмами, коррелируя с удельной потребляемой мощностью P_V , поверхностной скоростью газа U_g и его объемным расходом Q_g .

Удельная вводимая мощность P_V представляет собой мощность, подаваемую на единицу объема жидкости в ферментере. Увеличение потребляемой мощности часто связано с улучшением перемешивания и, следовательно, потенциально с увеличением массообмена. Существует корреляция между $k_L a$ и поверхностной скоростью газа U_g , т.е. скоростью газа, поступающего в биореактор, определяемой объемным расходом газа Q_g и площадью поперечного сечения A , через которое газ поступает: $U_g = Q_g / A$. Увеличение U_g обычно усиливает массообмен лишь до определенной точки, после чего может произойти затопление или чрезмерное вспенивание, снижающее массообмен. Взаимосвязи между $k_L a$, вводимой мощностью P_V и расходом газа Q_g почти всегда являются нелинейными и зависят от дополнительных факторов, таких как конструкция ферментера, свойства жидкости и условия эксплуатации. Принципиально достижим высокий коэффициент массообмена в петлевых биореакторах при относительно низкой удельной вводимой энергии и расходах газа. Среди относительно новых инструментов изучения процессов газовой ферментации стоит упомянуть и применение нейросетевых алгоритмов, позволяющее измерять один из ключевых параметров массообмена — площадь межфазной поверхности и управлять развитием межфазной поверхности различными способами, к примеру через снижение коэффициента поверхностного натяжения [68].

Рассмотрим далее основные методы и подходы моделирования биореакторов, используемые на практике.

Показано, что модели вычислительной гидродинамики (CFD) обеспечивают хорошую основу для локального описания исследуемой среды [69, 70]. Задачи эффективности перемешивания и скорости аэрации для жизнеспособности клеток, равно как их производительности и продуктивности, находятся в активной проработке научными коллективами последние несколько декад. Среди прочего отмечается, что высокая интенсивность перемешивания, приводящая к критическим гидродинамическим нагрузкам, негативно влияет на концентрацию клеток (снижение популяции на ~15%), клеточный метаболизм, жизнеспособность клеток [69]. Если скорость пузырьковой среды и скорость аэрации слишком высоки, то возникающий гидродинамический стресс может нанести вред клеткам и привести к низкой продуктивности [71]. С другой стороны, ряд исследований подтверждает, что в отсутствие аэрации воздействие гидродинамических нагрузок воспринимается клетками существенно легче [72, 73]. Иначе говоря, система характеризуется комплексностью и взаимосвязанностью процессов: конвективное перемешивание и аэрация влияют на массоперенос, а также обеспечивают определенные условия для размножения биокультуры [74]. В то же время сама культура является не только активным потребителем растворенного газа, но и акцептором продуктов метаболизма, что означает обратное влияние как на массоперенос, так и на конвективные пузырьковые потоки.

Задача моделирования гидродинамики в трехмерном (3D) многофазном потоке нетривиальна ввиду присутствия пространственно-временных пульсаций турбулентности кинетической энергии (k) и скорости диссипации (ϵ) [71]. В ряде исследований были протестированы различные методы с равномерным размером пузырьков, законами сопротивления и моделями турбулентности, при этом к настоящему моменту не представлено единого надежного метода предсказания коэффициента массопереноса $k_L a$ в зависимости от параметра пузырькового течения [75–77]. В указанных работах, несмотря на специфичность исследуемых аппаратов и сред, погрешность предсказаний с использованием доступных моделей достигает 40%. Существуют подходы, учитывающие макро- и микромаштабы перемешивания: в качестве основного механизма, описывающего массоперенос, рассматривается деформация пузырьков под действием макроскопического потока [78], однако все теоретически выведенные модели приводили к значительным ошибкам в пределах 20% при

сравнении с экспериментальными данными [77, 78], что указывает на необходимость разработки более точных моделей, например с применением теории пограничного диффузионного слоя для определения локального массообмена. Также показана необходимость учитывать взаимодействие пузырьков и изменение их размера в результате разрушения и коалесценции [79]. Эти дополнительные требования делают двухфазные модели сложными для теоретического описания и дальнейшей верификации [80].

В настоящее время наиболее распространенный подход к построению многофазных моделей пузырьковых сред заключается в комбинировании усредненного по времени решения для потока жидкости с непрерывным (Эйлеровым) описанием пузырьков [81, 82]. В рамках усредненного по времени подхода движение жидкости решается в соответствии с уравнениями Навье–Стокса с усреднением по Рейнольдсу (RANS) с использованием k - ϵ модели турбулентности [83]. Для реализации локального распределения пузырьков по области ферментера используются балансовые модели с использованием дискретизации на основе метода классов (MOC) или модели множественных групп размеров (MUSIG) [75, 84–86]. С помощью этих моделей настраиваются вероятности коалесценции и разрушения, чтобы имитировать результат столкновения пузырьков [82, 87, 88].

В то же время Эйлеров подход по описанию пузырьковых сред подвергается критике [89, 90]: в основе данного подхода предполагается, что пузырьки движутся в квазистационарном, усредненном по времени поле течения с независимым от времени характером диссипации энергии. В действительности все обстоит наоборот: время, проведенное отдельным пузырьком в ферментере, значительно меньше, чем время, необходимое для определения достоверного среднего поля течения. Коэффициент массопереноса, который получен в виде сильно нелинейной функции диссипации энергии, усредненной по времени, исказит пространственно-временные характеристики массопереноса. Более того, в большинстве пузырьковых сред пузырьки представляют собой дискретные объекты, которые взаимодействуют непосредственно с жидкостью и другими пузырьками, при этом происходят дискретные события разрушения и парной коалесценции. Пересчет этой дискретной совокупности в непрерывную плотность возможен только в том случае, если изменения в концентрации пузырьков происходят достаточно медленно.

В качестве альтернативы данному подходу предлагаются методы, учитывающие индивидуальные траектории пузырей в отдельности (лагранжевый подход) [91]. Традиционно такой подход является значительно более трудоемким по сравнению с методом Эйлера и ограничен количеством рассматриваемых пузырей. Однако этот недостаток удается снизить за счет подхода решеток Больцмана. По сравнению с традиционными конечно-элементными и конечно-разностными методами решетки Больцмана обеспечивают улучшение на несколько порядков скорости вычислений при решении уравнений переноса жидкости [89]. Эта тенденция усиливается при использовании вычислителей на базе графических процессоров, которые могут в полной мере использовать локализованный характер уравнений переноса Больцмана. С другой стороны, высокое газосодержание в пузырьковой среде делает такие модели некорректными в силу коррелированности и нелокальности динамики пузырей в такой газонасыщенной среде. Резюмируя, можно сделать вывод, что даже сами подходы к моделированию пузырьковых сред не сводятся к общепринятому универсальному методу, требуют развития и в настоящий момент находятся в стадии активных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря современным инструментам, включающим математическое моделирование, средства синтетической биологии, возможности высокопроизводительных вычислений, CFD моделирование, становится возможным создание штаммов улучшенной производительности и биореакторов нового типа, сохраняя тенденцию к бережному по отношению к природным ресурсам устойчивому развитию. Работы научных групп по усовершенствованию подходов и инструментов газовой ферментации ведутся в широком спектре междисциплинарных подзадач коллективами от университетских лабораторий до специально создаваемых научно-исследовательских департаментов в составе крупных российских и международных компаний. Дальнейшее развитие комплексного подхода, совершенствование и широкомасштабное внедрение газовой ферментации лежат в основе пути к устойчивому развитию экономики в мире с ограниченными ресурсами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-24-00454, <https://rscf.ru/project/24-24-00454/>

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	удельная площадь контакта фаз, m^{-1}
OTR (Oxygen Transfer Rate)	удельная объемная скорость переноса кислорода, $kg \cdot c^{-1} \cdot m^{-3}$
C	концентрация растворенного кислорода в жидкости, $kg \cdot m^{-3}$
C^*	равновесная концентрация растворенного кислорода в жидкости, $kg \cdot m^{-3}$
$k_L a$	коэффициент массопереноса
k_L	удельный коэффициент диффузии, m/c
P_V	удельная потребляемая мощность
U_g	поверхностная скорость газа, m/c
Q_g	объемный расход газа, m^3/c
A	площадь поперечного сечения патрубка, через который поступает газ, m^2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *English W.H.* World population // Population. V. 1. № 2. P. 3.
2. *Roser M., Ritchie H., Rosado P.* Our world in data: food supply. 2013.
3. *Raut N.A. et al.* (ed.). 360-degree waste management, V. 1: fundamentals, agricultural and domestic waste, and remediation. Elsevier, 2023.
4. *Agrawal A., Gopal K.* Biomass production in food chain and its role at trophic levels. In: Springer.: Biomonitoring of Water and Waste Water, 2013.
5. *Fomichev A.N.* On scientific substantiation of concepts of ecological development // Social sciences and modernity. 2008. № 3. P. 142–150. [Фомичев А.Н. О научных обоснованиях концепций экологического развития // Общественные науки и современность. 2008. № 3. С. 142–150.]
6. *Ravindra P. et al.* Value-added food: single cell protein // Biotechnology advances. 2000. V. 18. № 6. P. 459–479.
7. *Suman G. et al.* Single cell protein production: a review // Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci. 2015. V. 4. № 9. P. 251–262.
8. *Ritala A. et al.* Single cell protein – state-of-the-art, industrial landscape and patents 2001–2016 // Front. Microbiol. 2017. V. 8. P. 2009.
9. *Tusé D., Miller M.W.* Single-cell protein: Current status and future prospects // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 1984. V. 19. № 4. P. 273–325.
10. *Yáñez-Ruiz D.R., Martín-García A.I.* Non-cow milk production: the greenhouse-gas emissions and climate change // Non-Bovine Milk and Milk Products. Academic Press, 2016. P. 15–38.
11. *Leger D., Matassa S., Noor E., Shepon A., Milo R., Bar-Even A.* Photovoltaic-driven microbial protein

- production can use land and sunlight more efficiently than conventional crops // PNAS. 2021. V. 118. № 26. P. e2015025118.
12. *Bae J., Jin S., Kang S., Cho B.K., Oh M.* Recent progress in the engineering of C1-utilizing microbes // Curr. Opin. Biotechnol. 2022. V. 78. P. 102836.
 13. *Guerrero-Cruz S., Vaksmaa A., Horn M. A., Niemann H., Pijuan M., Ho A.* Methanotrophs: discoveries, environmental relevance, and a perspective on current and future applications // Front. Microbiol. 2021. V. 12. P. 678057.
 14. *Al Sayed A., Fergala A., Eldyasti A.* Sustainable biogas mitigation and value-added resources recovery using methanotrophs intergrated into wastewater treatment plants // Rev. Environ Sci. Biotechnol. 2018. V. 17. P. 351–393.
 15. *Gupta A., Ahmad A., Chothwe D., Madhu M.K., Srivastava S., Sharma V.K.* Genome-scale metabolic reconstruction and metabolic versatility of an obligate methanotroph *Methylococcus capsulatus* str. Bath // Peer J. 2019. V. 7. P. e6685.
 16. *Kalyuzhnaya M.G., Puri A.W., Lidstrom M.E.* Metabolic engineering in methanotrophic bacteria // Metabolic Engineering. 2015. V. 29. P. 142–152.
 17. *Park S., Brown K.W., Thomas J.C.* The effect of various environmental and design parameters on methane oxidation in a model biofilter // Waste Manag. Res. 2002. V. 20. № 5. P. 434–444.
 18. *Zhu Y., Koo C.W., Cassidy C.K. et al.* Structure and activity of particulate methane monooxygenase arrays in methanotrophs // Nat. Commun. 2022. V. 13. № 1. P. 5221.
 19. *Smith T.J., Murrell J.C.* Chapter nine – mutagenesis of soluble methane monooxygenase. Academic Press. Elsevier: Methods in Enzymology, 2011.
 20. *Semrau J.D., DiSpirito A.A., Yoon S.* Methanotrophs and copper // FEMS Microbiol. Rev. 2010. V. 34. № 4. P. 496–531.
 21. *Kenney G.E., Sadek M., Rosenzweig A.C.* Copper-responsive gene expression in the methanotroph *Methylosinus trichosporium* OB3b // Metallomics. 2016. V. 8. № 9. P. 931–940.
 22. *Trotsenko Y.A., Murrell J.C.* Metabolic aspects of aerobic obligate methanotrophy. advances in applied microbiology // Academic Press. 2008. V. 63. P. 183–229.
 23. *Khmelenina V.N., Colin Murrell J., Smith T.J., Trotsenko Y.A.* Physiology and biochemistry of the aerobic methanotrophs. Springer.: Aerobic Utilization of Hydrocarbons, Oils and Lipids, 2018.
 24. *Dong-W. Choi, Kunz R.C., Boyd E.S., Semrau J.D., Antholine W.E., Han J.I. et al.* The membrane-associated methane monooxygenase (pMMO) and pMMO-NADH: quinone oxidoreductase complex from *Methylococcus capsulatus* bath // J. Bacteriol. 2003. V. 185. № 19.
 25. *Xu B., Liu Y., Chen K., Wang L., Sagada G., Tegomo A.F. et al.* Evaluation of methanotroph (*Methylococcus capsulatus*, Bath) bacteria meal (FeedKind®) as an alternative protein source for juvenile black sea bream, *Acanthopagrus schlegelii* // Front. Marine Sci. 2021. V. 8. P. 778301.
 26. *Lee H., Baek J.I., Lee J.Y., Jeong J., Kim H., Lee D.H. et al.* Syntrophic co-culture of a methanotroph and heterotroph for the efficient conversion of methane to mevalonate // Metab. Eng. 2021. V. 67. P. 285–292.
 27. *Best D.J., Higgin I.J.* Methane-oxidizing activity and membrane morphology in a methanolgrown obligate methanotroph // *Methylosinus Trichosporium* OB3b. 1981. V. 125. № 1. P. 73–84.
 28. *Ho A., de Roy K., Thas O. et al.* The more, the merrier: heterotroph richness stimulates methanotrophic activity // ISME J. 2014. V. 8. № 8. P. 1747–1751.
 29. *Nguyen A.D., Hwang I.Y., Lee O.K., Kim D., Kalyuzhnaya M.G., Mariyana R. et al.* Systematic metabolic engineering of *Methylomicrobium alcaliphilum* 20Z for 2,3-butanediol production from methane // Metab. Eng. 2018. V. 47. P. 323–333.
 30. *Oshkin I.Y., Belova S.E., Khokhlachev N.S. et al.* Molecular analysis of the microbial community developing in continuous culture of *Methylococcus* sp. concept-8 on natural gas // Microbiology. 2020. V. 89. P. 551–559.
 31. *Sandoval J.M., Arenas F.A., Vásquez C.C.* Glucose-6-phosphate dehydrogenase protects *Escherichia coli* from tellurite-mediated oxidative stress // PLoS ONE. 2011. V. 6. № 9. P. e25573.
 32. *Boti M.A., Athanasopoulou K., Adamopoulos P.G., Sideris D.C., Scorilas A.* Recent advances in genome-engineering strategies // Genes. 2023. V. 14. № 1. P. 129.
 33. *Makarova K.S., Koonin E.V.* Annotation and classification of CRISPR-cas systems // Methods Mol. Biol. 2015. V. 1311. P. 47–75.
 34. *Ledford H., Callaway E.* Pioneers of revolutionary CRISPR gene editing win chemistry Nobel // Nature. 2020. V. 586. № 7829. P. 346–347.
 35. *Li C., Brant E., Budak H., Zhang B.* CRISPR/Cas: a Nobel Prize award-winning precise genome editing technology for gene therapy and crop improvement // J. Zhejiang Univ. Sci. B. 2022. V. 22. № 4. P. 253–284.
 36. *Zhang D., Zhang Z., Unver T., Zhang B.* CRISPR/Cas: A powerful tool for gene function study and crop improvement // J Adv Res. 2020. V. 29. P. 207–221.
 37. *Javed M.R., Noman M., Shahid M., Ahmed T., Khurshid M., Rashid M.H. et al.* Current situation of biofuel production and its enhancement by CRISPR/Cas9-mediated genome engineering of microbial cells // Microbiol. Res. 2019. V. 219. P. 1–11.
 38. *Lakhawat S.S., Malik N., Kumar V., Kumar S., Sharma P.K.* Implications of CRISPR-Cas9 in developing next generation biofuel: a mini-review // Curr. Protein Pept. Sci. 2022. V. 23. № 9. P. 574–584.

39. *Chisti M.Y., Moo-Young M.* Airlift reactors: characteristics, applications and design considerations // *Chem. Eng. Commun.* 1987. V. 60. № 1–6. P. 195–242.
40. *Warnecke H.J., Geisendörfer M., Hempel D.C.* Mass transfer behaviour of gas-liquid jet loop reactors // *Chem. Eng. Technol.* 1988. V. 11. № 1. P. 306–311.
41. *Joshi J.B. et al.* Sparged loop reactors // *Can. J. Chem. Eng.* 1990. V. 68. № 5. P. 705–741.
42. *Olsen D.F. et al.* Optimal operating points for SCP production in the U-loop reactor // *IFAC Proc. Vol.* 2010. V. 43. № 5. P. 499–504.
43. *Petersen L.A.H. et al.* Mixing and mass transfer in a pilot scale U-loop bioreactor // *Biotechnol. Bioeng.* 2017. V. 114. № 2. P. 344–354.
44. *Prado-Rubio O. A., Jørgensen J. B., Jørgensen S.B.* Systematic model analysis for single cell protein (SCP) production in a U-loop reactor // *Comp. Aided Chem. Eng.* Elsevier, 2010. V. 28. P. 319–324.
45. *Oosterhuis N.M.G., Junne S.* Design, applications, and development of single-use bioreactors // *Bioreactors: Design, Operation and Novel Applications.* 2016. P. 261–294.
46. *Bonvillani P. et al.* Theoretical and experimental study of the effects of scale-up on mixing time for a stirred-tank bioreactor // *Braz. J. Chem. Eng.* 2006. V. 23. P. 1–7.
47. *Petersen L.A.H. et al.* Modeling and system identification of an unconventional bioreactor used for single cell protein production // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 390. P. 124438.
48. *Hu W.S.* Cell culture bioreactors // *Cell Cult. Bioproc. Eng. Sec. Ed.* CRC Press, 2020. P. 279–303.
49. *Diez V. et al.* A novel jet-loop anaerobic filter membrane bioreactor treating raw slaughterhouse wastewater: Biological and filtration processes // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 408. P. 127288.
50. *Moo-Young M., Chisti Y.* Bioreactor applications in waste treatment // *Resources, Conserv. Recycl.* 1994. V. 11. № 1–4. P. 13–24.
51. *Handler R.M. et al.* Life cycle assessments of ethanol production via gas fermentation: anticipated greenhouse gas emissions for cellulosic and waste gas feedstock // *Indust. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. № 12. P. 3253–3261.
52. *Teixeira L.V., Moutinho L.F., Romão-Dumaresq A.S.* Gas fermentation of C1 feedstocks: commercialization status and future prospects // *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* 2018. V. 12. № 6. P. 1103–1117.
53. *Guo B. et al.* A natural gas fermentation bacterial meal (FeedKind®) as a functional alternative ingredient for fishmeal in diet of largemouth bass, *Micropterus Salmoides* // *Antioxidants.* 2022. V. 11. № 8. P. 1479.
54. *Banks M. et al.* Industrial production of microbial protein products // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2022. V. 75. P. 102707.
55. *Ronn M. et al.* Evaluation of nutritional quality for weaner piglets of a new methanotrophic microbial cell-derived protein feed // *Animal Feed Sci. Technol.* 2022. V. 294. P. 115498.
56. *Paglianti A.* Recent innovations in turbulent mixing with static elements // *Recent Patents Chem. Eng.* 2008. V. 1. № 1. P. 80–87.
57. *Starodumov I. et al.* Measurement of mass transfer intensity in gas-liquid medium of bioreactor circuit using the thermometry method // *Fluids.* 2022. V. 7. № 12. P. 366.
58. *Aroniada M. et al.* Estimation of volumetric mass transfer coefficient (kLa) –Review of classical approaches and contribution of a novel methodology // *Biochem. Eng. J.* 2020. V. 155. P. 107458.
59. *Ho D. et al.* Enhancing gas-liquid volumetric mass transfer coefficient // *J. Indust. Eng. Chem.* 2020. V. 87. P. 1–17.
60. *Abbasian-arani M., Hatamipour M.S., Rahimi A.* Experimental determination of gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in a jet bubbling reactor // *Chinese J. Chem. Eng.* 2021. V. 34. P. 61–67.
61. *Richard H. et al.* C1-proteins prospect for production of industrial proteins and protein-based materials from methane // *Algal Bioref. Circular Bioecon.* CRC Press, 2022. P. 251–276.
62. *Kalyuzhnaya M.G., Gomez O.A., Murrell J.C.* The methane-oxidizing bacteria (methanotrophs) // *Taxonomy, genomics and ecophysiology of hydrocarbon-degrading microbes.* 2019. P. 245–278.
63. *León-Becerril E., Maya-Yescas R.* Axial variation of mass transfer volumetric coefficients in bubble column bioreactors // *Chem. Prod. Process Modeling.* 2010. V. 5. № 1.
64. *Rahimi M.J. et al.* Computational fluid dynamics study of full-scale aerobic bioreactors: Evaluation of gas-liquid mass transfer, oxygen uptake, and dynamic oxygen distribution // *Chem. Eng. Res. Design.* 2018. V. 139. P. 283–295.
65. *Nizovtseva I.G. et al.* Simulation of two-phase air-liquid flows in a closed bioreactor loop: Numerical modeling, experiments, and verification // *Math. Methods Appl. Sci.* 2022. V. 45. № 13. P. 8216–8229.
66. *Charles M.* Fermentation scale-up: problems and possibilities // *Trends Biotechnol.* 1985. V. 3. № 6. P. 134–139.
67. *Finkler A.T.J. et al.* A model-based strategy for scaling-up traditional packed-bed bioreactors for solid-state fermentation based on measurement of O₂ uptake rates // *Biochem. Eng. J.* 2021. V. 166. P. 107854.
68. *Nizovtseva I.G. et al.* Influence of the gas-liquid non-equilibrium mediastructure on the mass transfer dynamics in biophysical processes // *Smart Mater. Struct.* 2023. V. 33. № 1. P. 015028.
69. *Abu-Reesh I., Kargi F.* Biological responses of hybridoma cells to hydrodynamic shear in an agitated bioreactor // *Enzyme Microb. Technol.* 1991. V. 13. № 11. P. 913–919.

70. *Sharma C., Malhotra D., Rathore A.S.* Review of computational fluid dynamics applications in biotechnology processes // *Biotechnol. Prog.* 2011. V. 27 № 6. P. 1497–1510.
71. *Odeleye O.A. et al.* On the fluid dynamics of a laboratory scale single-use stirred bioreactor // *Chem. Eng. Sci.* 2014. V. 111 № 100. P. 299–312.
72. *Yang S.-T.* (Ed.). *Bioprocessing for Value-added Products from Renewable Resources: New Technologies and Applications.* Elsevier, 2011.
73. *Ma N., Mollet M., Chalmers J.J.* Aeration, mixing and hydrodynamics in bioreactors, *Encyclopedia of cell technology.* Wiley, New York, 2003.
74. *Schmalzriedt S., Jenne M., Mauch K., Reuss M.* Integration of physiology and fluid dynamics, in: U.S. von Stockar (Ed.), *Process Integration in Biochemical Engineering, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology.* Springer, Berlin, Heidelberg, 2003. V. 80. P. 19–68.
75. *Amer M., Feng Y., Ramsey D.J.* Using CFD simulations and statistical analysis to correlate oxygen mass transfer coefficient to both geometrical parameters and operating conditions in a stirred-tank bioreactor // *Biotechnol. Prog.* 2019. V. 35. № 3. P. 1–14.
76. *Kaiser C.S. et al.* Engineering characteristics of a single-use stirred bioreactor at bench-scale: the mobius cell ready 3L bioreactor as a case study // *Eng. Life Sci.* 2011. V. 11. № 4. P. 359–368.
77. *Maltby R., Tian S., Chew Y.M.J.* Computational studies of a novel magnetically driven single-use technology bioreactor: A comparison of mass transfer models // *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 187. P. 157–173.
78. *Martín M., Montes F.J., Galán M.A.* On the contribution of the scales of mixing to the oxygen transfer in stirred tank // *Chem. Eng.* 2008. V. 145. № 2. P. 232–241.
79. *Marques M.P.C., Cabral J.M.S., Fernandes P.J.* Bioprocess scale-up: quest for the parameters to be used as criterion to move from microreactors to lab-scale // *Chem. Technol. Biotechnol.* 2010. V. 85. № 9. P. 1184–1198.
80. *Delafosse A. et al.* Comparison of hydrodynamics in standard stainless steel and single-use bioreactors by means of an Euler-Lagrange approach // *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 180. P. 52–64.
81. *Nizovtseva I. et al.* Simulation of two-phase air–liquid flows in a closed bioreactor loop: Numerical modeling, experiments, and verification // *Math. Methods Appl. Sci.* 2022. V. 45. № 13. P. 8216–8229.
82. *Haringa C. et al.* Euler-Lagrange analysis towards representative down-scaling of a 22 m³ aerobic *S. cerevisiae* fermentation // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 170. P. 653–669.
83. *Amer M., Feng Yu., Ramsey J.D.* Using CFD simulations and statistical analysis to correlate oxygen mass transfer coefficient to both geometrical parameters and operating conditions in a stirred-tank bioreactor // *Biotechnol. Prog.* 2019. V. 35. № 3. P. e2785.
84. *Moilanen P. et al.* Modelling mass transfer in an aerated 0.2 m³ vessel agitated by Rushton, Phasejet and Combijet impellers // *Chem. Eng.* V. 0142. № 1. P. 95–108.
85. *Li X., Scott K., Kelly W.J., Huang Z.* Development of a computational fluid dynamics model for scaling-up ambr bioreactors, *biotechnol.* // *Bioprocess Eng.* 2018. V. 23. P. 710–725.
86. *Sanyal J., Marchisio L.D., Fox O.R., Dhanasekharan K.* On the comparison between population balance models for CFD simulation of bubble columns // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 14. P. 5063–5072.
87. *Sajjadi, Baharak, Raman, et al.* Review on gas-liquid mixing analysis in multiscale stirred vessel using CFD // *Rev. Chem. Eng.* 2012. V. 28. № 2–3. P. 171–189.
88. *Villiger T.K. et al.* Experimental and CFD physical characterization of animal cell bioreactors: From micro-to production scale // *Biochem. Eng. J.* 2018. V. 131. P. 84–94.
89. *Witz C., Treffer D., Hardiman T., Khinast J.* Local gas holdup simulation and validation of industrial-scale aerated bioreactors // *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 152. P. 636–648.
90. *Shu S., Zhang J., Yang N.* GPU-accelerated transient lattice Boltzmann simulation of bubble column reactors // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 214. P. 115436.
91. *Thomas J.A. et al.* A mechanistic approach for predicting mass transfer in bioreactors // *Chem. Eng. Sci.* V. 237. 2021. P. 116538.

УДК 665.644.2.097.3

РАЗРАБОТКА ДВУХФАЗНОЙ ПУЗЫРЬКОВОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

© 2024 Г. Ю. Назарова^{а,*}, Е. Н. Ивашкина^а, А. В. Антонов^а, И. А. Самсонов^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*e-mail: silko@tpu.ru

Поступила в редакцию 18.01.2024 г.

После доработки 14.02.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Данное исследование направлено на разработку математической модели процесса окислительной регенерации катализатора крекинга с учетом закономерностей протекания реакций, диффузии реагентов и гидродинамики процесса, с целью повышения эффективности технологии на основе моделирования полного цикла движения катализатора. С применением модели выполнена оценка границ существования пузырькового режима, параметров стабилизации кипящего слоя и оптимальных условий проведения процесса. Так, увеличение расхода воздуха до 27.8 м³/с приводит к росту рабочей скорости до 0.386 м/с, в связи с чем наблюдается разрушение кипящего слоя в регенераторе для частиц катализатора размером 4×10^{-5} – 1.6×10^{-4} м. Установлено, что для стабилизации кипящего слоя в регенераторе частиц размером 8×10^{-5} – 1×10^{-4} м расход воздуха не должен превышать 16.7 и 25 м³/с.

Ключевые слова: каталитический крекинг, катализатор, кокс, регенерация, гидродинамика, кипящий слой

DOI: 10.31857/S0040357124040065 **EDN:** AWAWFG

ВВЕДЕНИЕ

Технология каталитического крекинга, значительно повышающая глубину переработки нефти, относится к важнейшим процессам производства высокооктанового бензина и нефтехимического сырья по всему миру.

На предприятиях Российской Федерации в основном эксплуатируются установки каталитического крекинга с непрерывной циркуляцией микросферического цеолитсодержащего катализатора, перерабатывающие в качестве сырья вакуумные дистилляты и их смеси с остатками вторичных процессов нефтепереработки. В системе «реактор–регенератор» циркулирует от 360 тыс. до 460 тыс. кг катализатора (793–973 К).

Эффективность стадии окислительной регенерации существенно влияет на экономику и показатели процесса каталитического крекинга, в котором катализатор непрерывно циркулирует в системе, реализуя цикл реакции и регенерации. От условий проведения процесса регенерации зависит температура и активность катализаторного потока на входе в лифт-реактор, обеспечивая требуемые температуры крекинга и конверсию сырья.

Определяющим параметром при прогнозировании энергоэффективного режима работы промышленных установок каталитического крекинга является температура катализатора, поступающего из регенератора, которая определяется в зависимости от содержания кокса на катализаторе и режима работы регенератора, в том числе расхода воздуха на регенерацию. Тепло, выделяющееся в результате процесса регенерации катализатора, обеспечивает тепловой режим реакторно-регенераторного блока, обеспечивая подвод необходимой энергии для протекания эндотермических реакций каталитического крекинга.

Процесс каталитического крекинга сложен с точки зрения моделирования, так как требуется учесть гидродинамический режим работы реактора и регенератора, кинетические закономерности целевых и побочных реакций, диффузию и массообмен, поскольку процесс осуществляется в кипящем слое катализатора [1].

Большинство моделей процесса регенерации катализаторов чаще всего описывают неподвижный слой катализатора. В литературе имеется множество вариантов записи кинетических

моделей, основанных на различных подходах и представлениях о данной реакции. В работе [2] авторами предложена кинетическая модель с обобщенной формулой кокса C_nH_n . Авторы разработали кинетические уравнения стадий процесса, которые наиболее полно описывают механизм регенерации. Модели [3–5] учитывают тепло- и массоперенос в радиальном и продольном направлениях, позволяют фиксировать градиенты температуры и концентрации в порах зерна катализатора, а также описывают зависимость концентрации кислорода по длине слоя от содержания кокса на катализаторе.

Диффузионные модели на зерне катализатора являются достаточно распространенными [4] с точки зрения моделирования на основе допущения о том, что зерно катализатора принимается сферическим, в ходе процесса структура и размер пор не изменяемы, теплофизические параметры, коэффициенты тепло- и массопереноса, а также энергия активации остаются неизменными относительно меняющейся температуры, в порах массой газа можно пренебречь относительно массы зерна катализатора. Модели на единичном зерне катализатора позволяют провести оценку возможных локальных перегревов, которые могут привести к снижению механической прочности и каталитической активности катализатора.

В исследовании [6] авторами разработана двухфазная математическая модель процесса регенерации катализатора CrF_3/MgF_2 газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан в адиабатическом реакторе на основе лабораторного эксперимента и данных термического анализа. Модель учитывает изменение температуры и концентрации кокса по длине слоя и зерна катализатора. Авторами установлены закономерности горения кокса на поверхности катализатора при различных температурах входного газового потока.

Ранние работы по моделированию окислительной регенерации катализатора крекинга направлены на разработку двухфазной пузырьковой модели [7]. Последующие работы были направлены на расширение модели, включающей фазу облака и следа, формирующейся в газовой фазе [8–10]. Эти модели широко использовались различными авторами для моделирования гидродинамического режима работы регенератора каталитического крекинга [11–13]. Автором [14] была изучена и описана скорость горения несвязанного углерода в форме графита в воздухе. В данной работе установлена зависимость соотношения монооксида углеро-

да (CO) и диоксида углерода (CO_2), образующегося при сгорании углерода в воздухе от температуры. В последующих работах изучались скорости горения каталитического кокса, осажденного в частицах оксида алюминия и кремнезема, которые ранее использовались в качестве катализаторов каталитического крекинга [15, 16]. Впоследствии были опубликованы результаты исследования кинетики горения кокса на более эффективных цеолитсодержащих катализаторах [17, 18]. Авторы обычно исследуют гидродинамику и кинетику в комплексе для создания моделей регенератора, позволяющих прогнозировать конверсию кокса.

В реакторах с кипящим слоем катализатора могут быть реализованы различные режимы псевдооживления и/или пневмотранспорта, включая пузырьковые, турбулентные и быстрые режимы псевдооживления [19]. Поэтому при построении математической модели окислительной регенерации катализатора крекинга требуется разработка алгоритма расчета гидродинамики процесса с целью определения режима движения реакционной смеси в зависимости от фактических параметров технологического режима аппарата и характеристик катализатора.

Таким образом, существует необходимость разработки математической модели процесса регенерации – важной стадии технологии каталитического крекинга, учитывающей закономерности протекания реакций окисления кокса в среде воздуха, что является актуальной для повышения эффективности работы промышленных установок и моделирования полного цикла движения катализатора в системе.

Целью работы является разработка математической модели процесса окислительной регенерации закоксованного катализатора крекинга для прогнозирования и оптимизации процесса регенерации.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика объекта исследования. Объектом исследования является процесс окислительной регенерации цеолитсодержащего катализатора на установке каталитического крекинга вакуумного газойля, входящий в реакторно-регенераторный блок цеха глубокой переработки нефтяного сырья. Основные параметры технологического режима реакторно-регенераторного блока, составы дымовых газов регенерации и характеристики катализатора крекинга, необходимые для моделирования процесса регенерации, приведены в табл. 1–3.

Таблица 1. Основные параметры технологического режима реакторно-регенераторного блока

Технологический параметр	Диапазон	Режим 1	Режим 2
F , м ³ /с	0.044–0.053	0.052	0.044
ρ_{rg} , кг/м ³	890.4–893.8	893.0	892.9
T_{air} , К	406.1–429.7	415.2	428.6
F_c , $T_{\text{катализатора}}/T_{\text{сырья}}$	10.5–12.3	10.5	12.3
F_{air} , м ³ /с	23.48–24.67	24.04	23.69
T_{reg} , К	952.00–963.65	958.85	952.05
t , с	372–426	378	414
P_{air} , Па	620 667.5–664 929.8	638 136.2	647 834.5

Таблица 2. Состав дымовых газов регенерации с установки каталитического крекинга

Параметр	Значение
C_{O_2} , об. %	2.52–7.21
C_{CO} , об. %	0.01–0.62
C_{CO_2} , об. %	4.83–14.96

Таблица 3. Основные характеристики катализатора крекинга

Параметр	Диапазон
ρ_n , кг/м ³	908.00–917.00
$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$, мас. %	0.79–1.50
ω_m , мас. %	0.24–0.77
V_p , м ³ /кг	0.00042–0.00043
C_{cb} , мас. %	0.53–0.78
C_{ca} , мас. %	0.04–0.09
Гранулометрический состав катализатора	
$F_r-2 \times 10^{-5}$ м, мас. %	0.06–0.07
$F_r-4 \times 10^{-5}$ м, мас. %	7.29–7.42
$F_r-8 \times 10^{-5}$ м, мас. %	48.40–52.70
$F_r-1 \times 10^{-4}$ м, мас. %	79.10–80.00
$F_r-1.6 \times 10^{-4}$ м, мас. %	98.20–98.30

Методы исследования. Исходными данными для построения математической модели стали параметры технологического режима работы регенератора промышленной установки (табл. 1), промышленные экспериментальные данные по составу дымовых газов регенерации (табл. 2), геометрические размеры аппарата, характеристика и образцы промышленного катализатора до и после регенерации (табл. 3).

Для экспериментального определения количества и структуры кокса на закоксованном и ре-

генерированном катализаторах использован метод ТГ-ДСК (термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия) с применением NETZSCH STA 449 F3, который позволяет одновременно снимать гравиметрический анализ регистрации изменения массы, тепловые эффекты, происходящие при изменении температуры и времени, а также определять состав продуктов термического анализа. Нагрев образцов осуществлялся от 323 до 1273 К со скоростью 273.2 К/с в атмосфере воздуха, в корундовых тиглях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработка математической модели процесса регенерации включает этапы экспериментального исследования катализаторов крекинга с целью определения количества и структуры кокса, образующегося на катализаторе, определение типа реакционного аппарата, разработку кинетических уравнений реакций, а также учет диффузии и массопереноса. Кроме того, окислительная регенерация катализатора крекинга реализуется в системе газ–твердое тело, поэтому теоретическое понимание и учет гидродинамических закономерностей двухфазного потока играют важную роль при моделировании псевдооживленного слоя процесса каталитического крекинга.

Кокс, образующийся на катализаторах крекинга, может характеризоваться различным соотношением С/Н, а также серы и кислорода, что влияет на его реакционную способность. В работе [20] рассмотрены схемы образования низкотемпературного и высокотемпературного кокса. При низких температурах реакции (менее 473 К) в основном происходят реакции конденсации и перегруппировки с олигомеризацией предшественников кокса. Образующийся кокс

представляет собой в основном соолигомеры и полимеры с высоким соотношением С/Н. При высоких температурах (более 623 К) молекулы подвергаются дополнительным реакциям, таким как перенос водорода и дегидрирование, что приводит к образованию полиароматических компонентов. Этот “тяжелый” кокс гораздо труднее удалить из-за его высокой стабильности и размеров, вызывающих стерическую блокировку. При промежуточных температурах наблюдается сочетание этих различных механизмов, как показано на рис. 1.

Действительно, по мере коксования образующийся в первую очередь “легкий” кокс может подвергаться внутримолекулярным реакциям конденсации. Карбокатионные промежуточные продукты, образующиеся на кислотных центрах катализатора, способствуют образованию ароматических веществ в результате реакций дегидрирования и циклизации. Эти ароматические вещества могут далее реагировать с полициклическими ароматическими углеводородами, которые в конечном итоге конденсируются в виде молекул кокса. На дальнейших стадиях коксования образуются тяжелые полиароматические структуры, приводящие к значительной потере активности катализатора.

С использованием ИК-спектроскопии установлено наличие двух типов кокса [20]: гидрогенизационный кокс с относительно высоким отношением С/Н, или низкоразвитый кокс, рас-

положенный во внешней части микропористых кристаллов катализатора, и кокс, состоящий как из конденсированных ароматических, так и диеновых соединений, находящихся в микропорах катализатора и на внешней поверхности, вследствие протекания реакций циклизации, ароматизации и конденсации.

Для определения количества и структуры кокса широко применяют экспериментальные методы, также как термогравиметрический анализ, в ходе которого количество и структура кокса определяются по изменению массы образца и теплового эффекта реакций при различной скорости нагрева образцов в среде воздуха [21].

Расчет гидродинамического режима псевдоожиженного слоя катализатора. Учитывая, что в реакторах с кипящим слоем катализатора реализуются различные режимы псевдоожижения и пневмотранспорта, включая пузырьковые, турбулентные и быстрые режимы псевдоожижения, на первом этапе построения математической модели окислительной регенерации катализатора крекинга разработан алгоритм расчета гидродинамики процесса и выполнена его программная реализация на языке Python.

Назначением такого алгоритма в связи с применением пузырьковой модели к исследуемому объекту является определение режима движения реакционной смеси в регенераторе, а именно границ существования псевдоожиженного слоя, а также высоты и порозности кипящего слоя

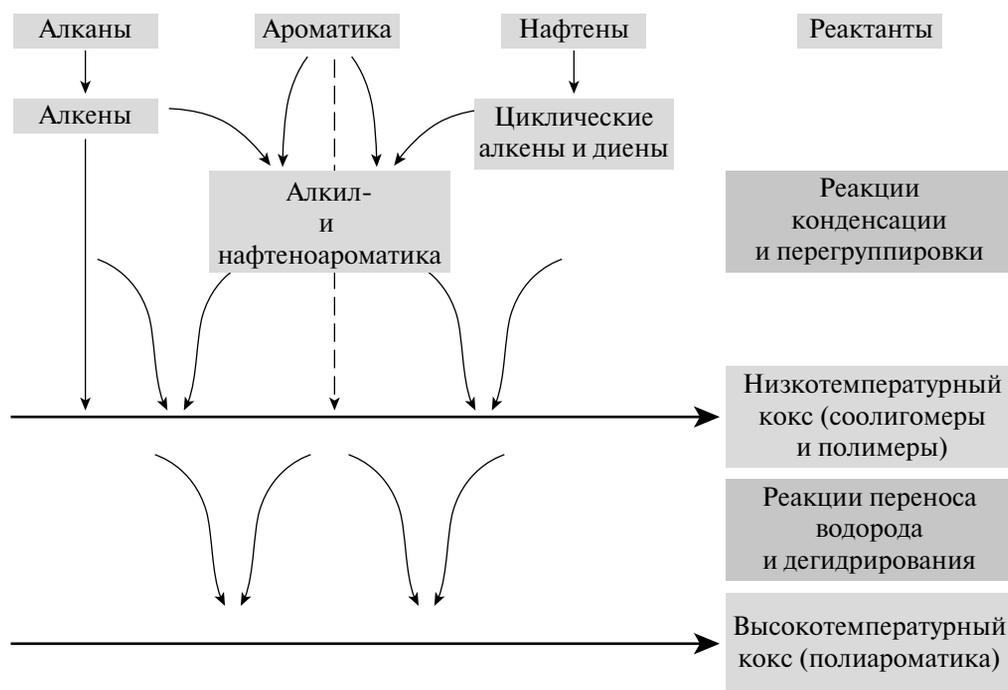


Рис. 1. Упрощенная схема образования кокса из углеводородов.

с учетом фактических значений технологических параметров аппарата, характеристик катализатора и ожигающего потока.

Расчет базируется на определении скоростей движения частицы катализатора и одиночного газового пузыря, а также высоты и порозности кипящего слоя в зависимости от технологических параметров воздуха и катализатора (температура, расход, давление), поступающих в реакционный аппарат, объема катализатора в регенераторе и его размеров, гранулометрического состава, удельной поверхности, объема пор, истинной и кажущейся плотностей катализатора.

В работе [22] учтены зависимости коэффициентов сопротивления от порозности в области предварительного расширения слоя, что позволяет рассчитать значения скоростей начала псевдоожигания и начала полного псевдоожигания. В работе величина начальной порозности слоя при минимальном псевдоожигании определена на основании значений плотности катализатора ε_{mf} по формуле (1):

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\rho_H}{\rho_K}. \quad (1)$$

Поверхностная скорость при минимальных условиях псевдоожигания, u_{mf} , рассчитана путем комбинирования уравнений (3) и (4) [19]:

$$\frac{\Delta p_b}{L_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_g) \frac{g}{g_c}, \quad (2)$$

$$\frac{\Delta p_{fr}}{L_{mf}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu u_0}{\varepsilon_{mf}^3} + 1.75 \frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m^3} \frac{\rho_g u_0^2}{\phi_s d_p}, \quad (3)$$

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \frac{(d_p u_{mf} \rho_g)^2}{\mu} + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2}, \quad (4)$$

или

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} Re_{p,mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} Re_{p,mf} = Ar, \quad (5)$$

где число Архимеда определяется как [23]:

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2}. \quad (6)$$

В частном случае для очень мелких частиц уравнение (4) упрощается до:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{150 \mu} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2}{1 - \varepsilon_{mf}}. \quad (7)$$

Конечная скорость свободного падения (скорость витания частиц) была выражена из механики жидкости:

$$u_t = \left[\frac{4d_p (\rho_s - \rho_g) g}{3\rho_g C_D} \right]^{0.5}. \quad (8)$$

Для сферических частиц был рассчитан коэффициент лобового сопротивления:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3.3643 Re_p^{0.3471} + \frac{0.4607 Re_p}{Re_p + 2682.5} \quad (9)$$

для $\phi_s = 1$.

Для корректного описания скорости подъема отдельных пузырьков относительно окружающих твердых частиц учтены геометрические особенности воздухораспределительной решетки, а именно количество отверстий на единицу площади воздухораспределителя, скорость газа через отверстия с учетом перепада давления через решетку:

$$u_{or} = C_{dor} \left(\frac{2\Delta p_d}{\rho_g} \right)^{0.5}. \quad (10)$$

Количество отверстий на единицу площади воздухораспределительной решетки определено из уравнения:

$$u_o = \frac{\pi}{4} d_{or}^2 u_{or} N_{or}. \quad (11)$$

Скорость подъема отдельных пузырьков относительно окружающих твердых частиц определена в соответствии с [24]:

$$u_{br} = 0.711 (gd_b)^{0.5}. \quad (12)$$

Образование пузырьков на поверхности распределительной решетки было вычислено на основе работы [10], где $G = (u - u_{mf}) / n_0$. В общем случае диаметр пузырьков в псевдоожиганном слое равен:

$$\tilde{D}_B = 1.4 \rho_p d_p \left(\frac{u_0}{u_{mf}} \right) \frac{L_{mf}}{2} + D_0, \quad (13)$$

где

$$D_0 = \frac{\left(\frac{6G}{\pi} \right)^{0.4}}{g^{0.2}}. \quad (14)$$

Далее на основе полученных параметров определена высота кипящего слоя катализатора и рабочей порозности:

$$\frac{L - L_{mf}}{L_{mf}} = \frac{u_0 - u_{mf}}{0.711 (g \tilde{D}_B)^{0.5}}, \quad (15)$$

$$1 - \varepsilon = \frac{L_{mf}}{L} (1 - \varepsilon_{mf}). \quad (16)$$

Для пузырькового псевдооживленного слоя определены скорости подъема пузыря через слой и пузырькового газа, необходимого в уравнениях материального баланса, с учетом размера частиц катализатора крекинга (Гелдарт А) [25] по формулам (17, 18):

$$u_b = 1.55((u_0 - u_{mf}) + 14.1(d_b + 0,005))d_t^{0.32} + u_{br}, \quad (17)$$

$$u_b^* = u_b + 3u_{mf}. \quad (18)$$

В зависимости от скорости подъема пузыря через слой определена доля слоя, состоящего из пузырьков. В соответствии с [25] для медленных пузырьков, или $u_b < u_{mf} / \varepsilon_{mf}$:

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b + 2u_{mf}}. \quad (19)$$

Промежуточные пузырьки характеризуются трудно представляемым режимом: $u_{mf}/\varepsilon_{mf} < u_b < 5u_{mf}/\varepsilon_{mf}$. Интерполируя между медленным и быстрым режимами, получаем:

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b + u_{mf}}, \text{ где } u_b \equiv u_{mf} / \varepsilon_{mf}, \quad (20)$$

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b}, \text{ где } u_b \equiv 5u_{mf} / \varepsilon_{mf}. \quad (21)$$

Для быстрых пузырьков, или $u_b > 5u_{mf} / \varepsilon_{mf}$, облака тонкие, поэтому уравнение имеет следующий вид:

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b - u_{mf}}. \quad (22)$$

Разработанный алгоритм расчета гидродинамического режима псевдооживленного слоя катализатора позволяет прогнозировать характеристики кипящего слоя и установить режим псевдооживления за счет изменения рабочих параметров процесса (изменение подачи расхода воздуха) и характеристик катализатора (диаметр частиц и плотность катализатора) с учетом конструктивных особенностей регенератора.

Разработка двухфазной математической модели процесса регенерации катализатора крекинга. На основании результатов расчета соотношения С/Н в коксе принято, что усредненная структура кокса соответствует брутто-формуле $C_{52}H_{40}$, который в регенераторе окисляется кислородом воздуха с образованием монооксида углерода, двуоксида углерода и воды в эмульсионной фазе регенератора, а также в разреженной зоне катализатора происходит дожиг СО (рис. 2).

Математическая модель процесса обеспечивает расчет концентраций компонентов газовой и плотной фаз по высоте кипящего слоя с учетом

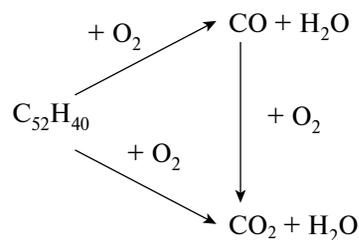


Рис. 2. Реакционная схема процесса окисления кокса.

диффузии компонентов, массопереноса между пузырьковой и эмульсионной фазами, порозности и скорости подъема пузырькового газа. Для необратимой каталитической реакции первого порядка учет газообразного реагента, проходящего через две соседние области, определяется ниже [25].

Плотная фаза

$$(1 - \delta)u_{mf} \frac{dC_i^e}{dh} = -K_{be}(C_i^b - C_i^e) \pm \sum^n ((1 - \delta)(1 - \varepsilon_{mf})r_m).$$

Пузырьковая фаза

$$\delta u_b^* \frac{dC_i^b}{dh} = \pm \delta k_j C_i^b + \delta K_{be}(C_i^b - C_i^e).$$

Коэффициент массообмена между пузырьком и облаком определяются с учетом скорости начала псевдооживления, диаметра пузырька, коэффициента молекулярной диффузии:

$$K_{bc} = 4.5 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left(\frac{D^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{4}}}{d_b^{\frac{4}{5}}} \right). \quad (23)$$

Коэффициента массообмена между облаком и эмульсией определен на основании результатов расчета начальной порозности, коэффициента молекулярной диффузии, скорости подъема одиночного пузыря и его диаметра:

$$K_{ce} = 6.77 \left(\frac{\varepsilon_{mf} Du_{br}}{d_b^3} \right). \quad (24)$$

Коэффициент диффузии при невысоком давлении определен по уравнению (25) [26]:

$$D = \frac{10^{-7} T_g^{1.75} \left[\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right]^{0.5}}{P \left[\theta_A^{0.33} + \theta_B^{0.33} \right]^2}. \quad (25)$$

Коэффициенты массопереноса между пузырьковой и эмульсионной фазами определены в соответствии с [19]:

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}}. \quad (26)$$

Для поддержания теплового режима реакторно-регенераторного блока и прогнозирования температуры регенерации и каталитического крекинга в модели учтено изменение температуры плотной и пузырьковой фаз с учетом теплового эффекта реакций окисления кокса, теплообмена между фазами, теплоемкости катализатора и газов.

Плотная фаза (катализатор):

$$u_p \rho_p \frac{dT}{dh} = -\alpha S_p (T_p - T_g) + \sum \Delta H r_i,$$

газовая фаза:

$$u_0 c_p \frac{dT}{dh} = \alpha S_p (T_p - T_g) - \Delta H r_{CO \rightarrow CO_2}.$$

Разработанная пузырьковая модель позволяет прогнозировать важнейшие параметры работы реакторно-регенераторного блока, а именно содержание остаточного кокса на катализаторе и температуры регенерированного катализатора, которые являются важными параметрами при оптимизации теплового режима работы реакторно-регенераторного блока.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментального исследования катализаторов крекинга. Результаты термогравиметрического анализа закоксованного и регенерированного катализатора крекинга представлены на рис. 3а–3б.

На кривых ДСК закоксованного и регенерированного катализаторов в интервале температур 273–1273 К присутствуют эндо- и экзотермические эффекты. На начальной стадии анализа для

закоксованного катализатора происходит десорбция паров и углеводородов, увлеченных с катализатором из зоны десорбции, о чем свидетельствует эндотермический пик при температурах 373–553 К.

При температурах 686–873 К для закоксованного катализатора наблюдается выраженный экзотермический пик, температура максимума которого соответствует 833 К, характеризующий удаление углеродистых отложений, причем коксовые отложения имеют аморфную структуру, поскольку экзотермический пик окисления кокса расположен в интервале температур менее 973 К. На кривой ДСК образца регенерированного катализатора заметны менее выраженные пики с температурой максимума в интервале 733–858 К. В табл. 4 представлены результаты изменения массы катализаторов.

Потеря массы образцов закоксованного и регенерированного катализатора в интервале температур горения кокса 0.67 и 0.07 мас. %.

В соответствии с данными ТГА/ДСК на поверхности катализатора после регенерации присутствуют коксовые структуры, которые в соответствии с [21] представляют собой “трудногорючую” составляющую, соотношение углерода к водороду в которой может достигать 5 ед.

Кроме того, соотношение С/Н в коксе было определено по составу дымовых газов регенерации (объемное содержание CO, CO₂, O₂) и общему расходу подаваемого воздуха на регенерацию, была определена степень аморфности окисляемого кокса по соотношению С/Н в коксе.

В расчетах принимается допущение, что весь углерод превращается в диоксид углерода, поэтому реакцию окисления кокса в общем виде можно представить следующим образом:

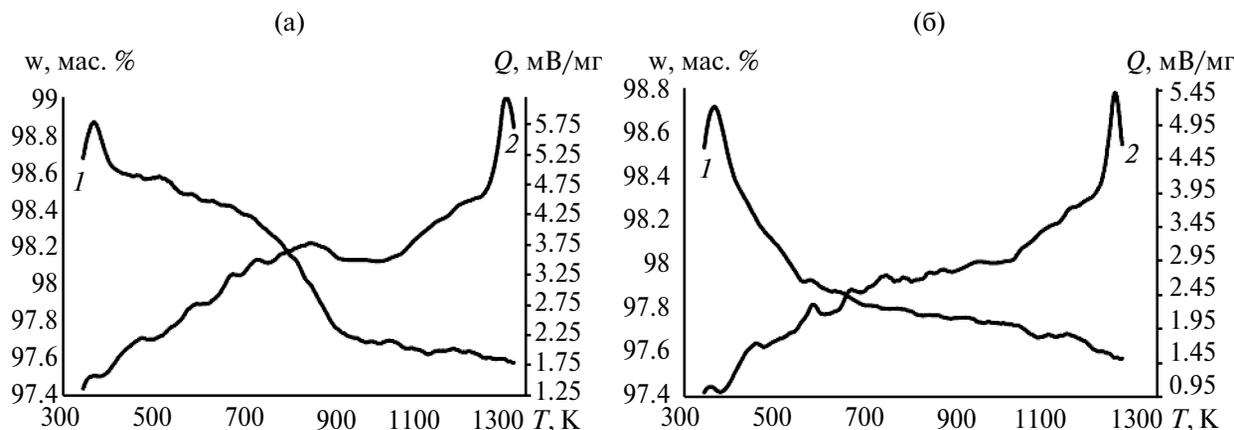
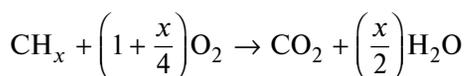


Рис. 3. а – результаты исследования закоксованного катализатора термогравиметрическим методом: 1 – ТГ; 2 – ДСК; б – результаты исследования регенерированного катализатора термогравиметрическим методом: 1 – ТГ; 2 – ДСК.

Таблица 4. Результаты изменения массы катализаторов

Температура	Изменение массы	
	Закоксованный катализатор, мас. %	Регенерированный катализатор, мас. %
323–553 К	1.61	1.01
553–686 (698) К	0.25	0.12
686 (698)–973 К	0.95	0.24



В табл. 5 приведены результаты по расчету количества окисленного кокса и его соотношение С/Н.

Таблица 5. Параметры работы регенератора установки каталитического крекинга

Параметр	Значение
m_c , кг	5083.56–7042.72
С/Н в коксе	0.58–1.99

Выполненные расчеты показали, что в условиях каталитического крекинга микросферический цеолитсодержащий катализатор подвергается обратимой дезактивации катализатора коксом аморфной структуры со средним соотношением С/Н = 0.58–1.99. Такое соотношение характерно для аморфного кокса и согласуется с результатами проведенного синхронного термического анализа образца закоксованного катализатора крекинга [20].

Влияние характеристик катализатора. Расчеты по модели показали, что при изменении диаметра частиц в широком диапазоне гранулометрического состава промышленных катализаторов крекинга от 4×10^{-5} до 2.1×10^{-4} м скорость начала псевдооживления находится в интервале 6.4×10^{-4} – 1.6×10^{-2} м/с. В свою очередь, скорость уноса частиц характеризуется интервалом 6.1×10^{-2} – 1.26 м/с.

Установлено, что при размере частиц 4×10^{-5} – 5×10^{-5} м скорость уноса мала по сравнению с рабочей скоростью (0.34 м/с при рабочих параметрах ведения процесса), что приводит к уносу частиц катализатора (рис. 4, 5).

С использованием алгоритма расчета гидродинамики определены безразмерные скорости (u^*) и диаметры частиц катализатора (d^*) в диапазоне размера 4×10^{-5} – 2.1×10^{-4} м. Установлено, что при использовании частиц катализатора размером 6×10^{-5} – 2.1×10^{-4} м наблюдается пузырьковый режим псевдооживления при изменении расхода воздуха в диапазоне 22.2–27.8 м³/с.

При использовании частиц катализатора менее 5×10^{-5} м процесс характеризуется переходной областью возникновения турбулентного псевдооживленного слоя.

Влияние содержания кокса на отработанном катализаторе, расхода объемной доли кислорода в воздухе на основные показатели процесса.

Было проведено исследование влияния расхода воздуха, подаваемого на регенерацию в интервале регламентных значений (не менее 22.2 м³/с), на характеристики кипящего слоя (рис. 6–9), состав дымовых газов и содержание остаточного кокса на катализаторе. Увеличение расхода воздуха до 27.8 м³/с приводит к росту рабочей скорости до 0.386 м/с, в связи с чем наблюдается разрушение кипящего слоя в регенераторе для частиц катализатора размером 4×10^{-5} – 1.6×10^{-4} м. Установлено, что для стабилизации кипящего слоя в регенераторе частиц размером 8×10^{-5} – 1×10^{-4} м расход воздуха не должен превышать 16.7 и 25 м³/с.

Расход воздуха значительно влияет на температуру регенерации вследствие интенсификации экзотермических реакций окисления кокса (рис. 10).

При увеличении расхода воздуха на 19.4 м³/с, при регенерации катализатора, содержащего 0.5 мас. % кокса, температура регенерации возрастает на 298 К.

Температура регенерации возрастает на 283 К за счет повышения концентрации кислорода в воздухе на 70 об. %, обеспечивая интенсификацию реакций окисления кокса (рис. 11).

С применением математической модели выполнена оценка влияния основных параметров режима процесса регенерации, степени закоксованности катализатора и содержания кислорода в воздухе на эффективность процесса регенерации. Прогнозные расчеты показали, что закономерности влияния основных показателей процесса согласуются с промышленными и теоретическими данными [11, 27]. Относительная погрешность расчетов по составу газов, содержанию остаточного кокса и температуре регенерации не более 7%.

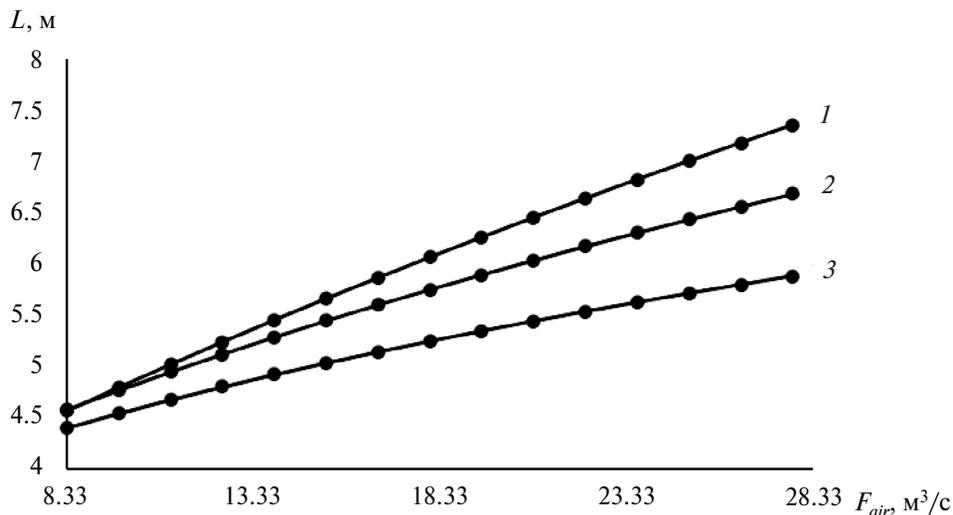


Рис. 4. Зависимость высоты кипящего слоя от общего расхода воздуха для частиц разного размера (расчет по модели): 1 – 2.1×10^{-4} м; 2 – 8.8×10^{-5} м; 3 – 4×10^{-5} м.

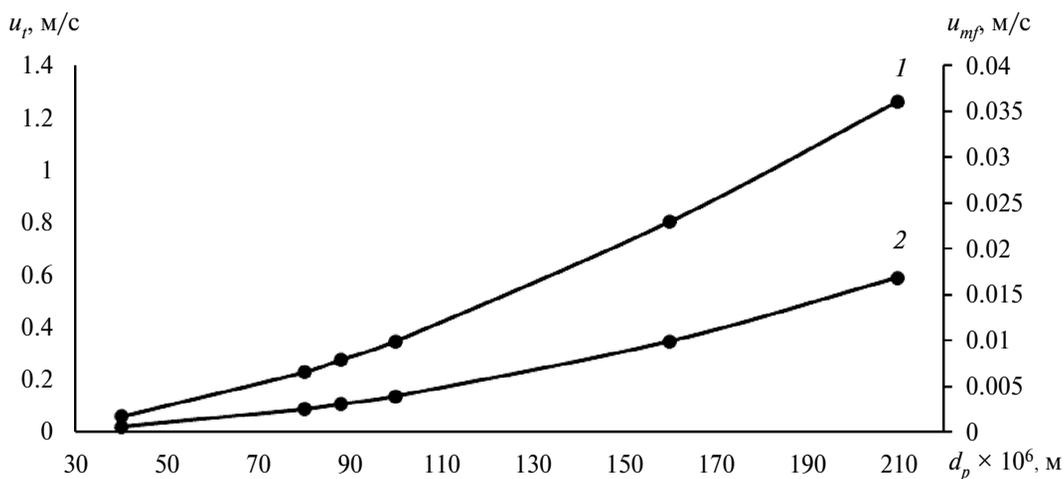


Рис. 5. Зависимость скоростей уноса и начала псевдооживления от размера частиц (расчет по модели): 1 – скорость витания; 2 – скорость начала псевдооживления.

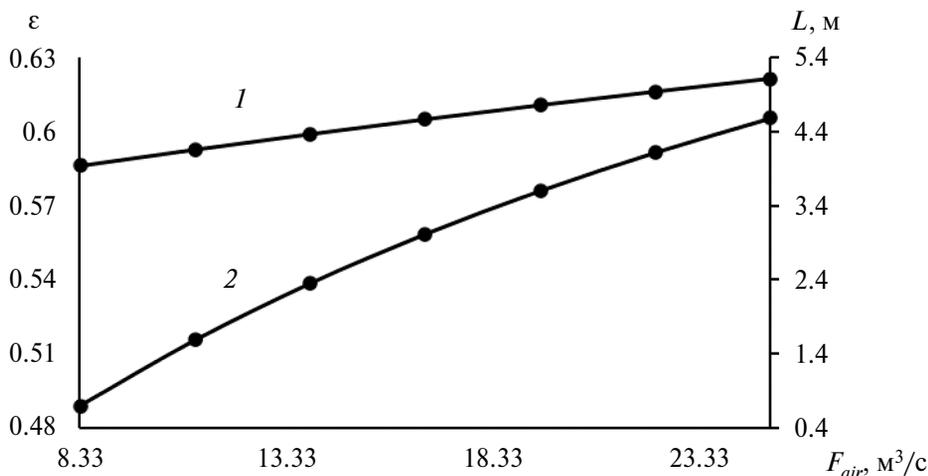


Рис. 6. Зависимость высоты кипящего слоя и порозности от общего расхода воздуха для частиц одного размера (расчет по модели): 1 – высота кипящего слоя; 2 – порозность.

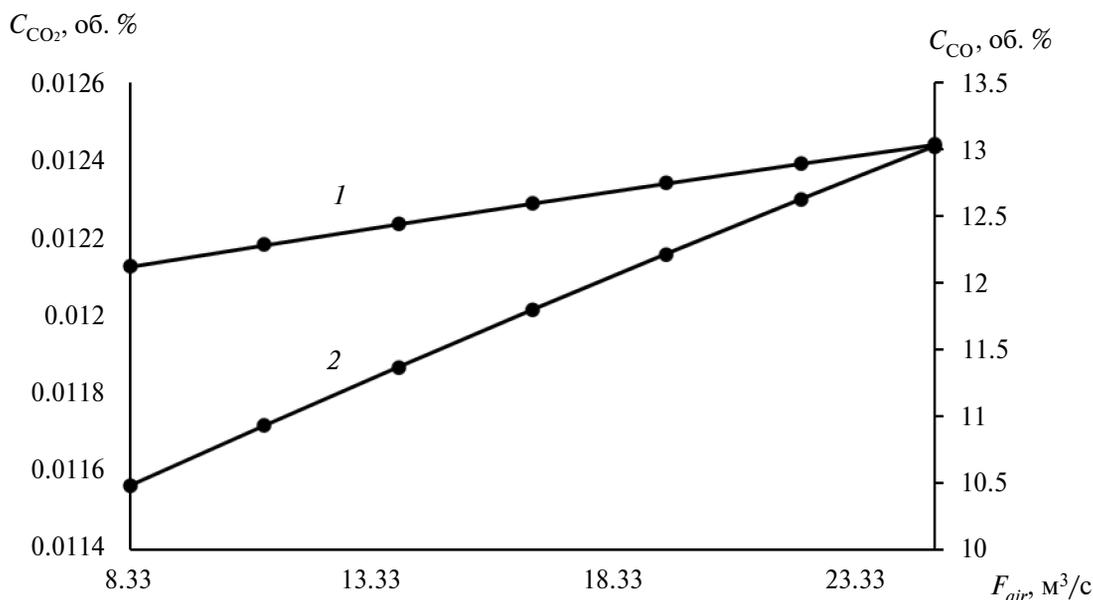


Рис. 7. Зависимость содержания газов регенерации от общего расхода воздуха (расчет по модели): 1 – концентрация углекислого газа; 2 – концентрация угарного газа.

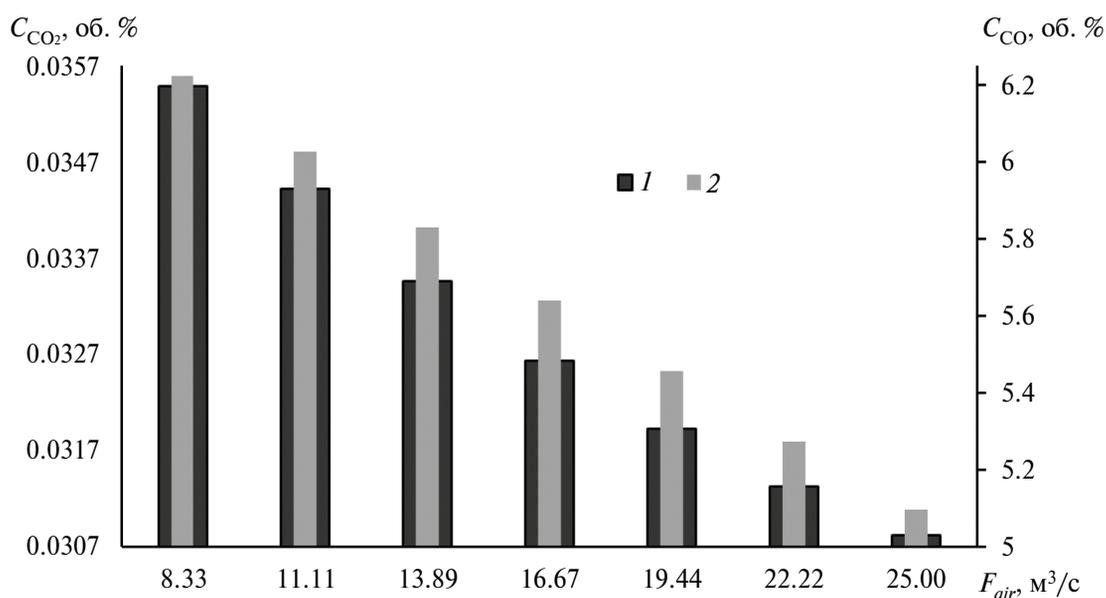


Рис. 8. Зависимость содержания остаточного кокса и кислорода после регенерации от общего расхода воздуха (расчет по модели): 1 – кислород; 2 – остаточный кокс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные расчеты и программно-реализованная математическая модель процесса регенерации позволили прогнозировать работу полного цикла движения катализатора в системе “реактор–регенератор”. Алгоритм расчета гидродинамики аппарата, учитывающий изменение основных параметров режима работы регенератора и циркулирующего катализатора крекинга, позволил оценить их влияние на ха-

рактеристики кипящего слоя и показатели процесса. Разработанная двухфазная пузырьковая модель окислительной регенерации катализаторов крекинга, чувствительная к изменениям их характеристик, а также к важнейшим параметрам режима – изменению высоты кипящего слоя катализатора и порозности, обеспечивает прогнозирование материального баланса процесса, соотношения С/Н в коксе, состава дымовых газов, содержания остаточного кокса на ка-

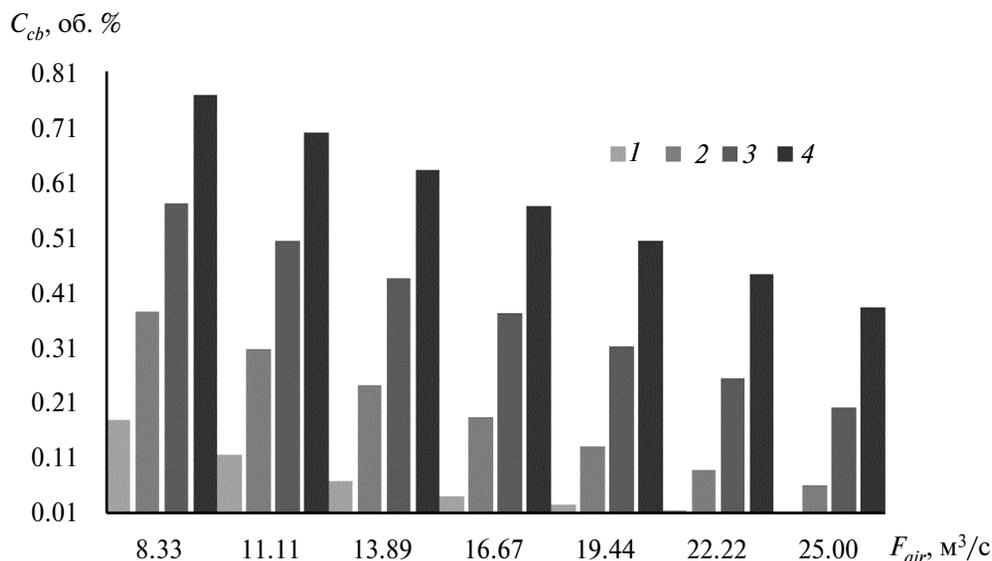


Рис. 9. Влияние количества воздуха на степень регенерации при различных содержаниях кокса на входе в аппарат (расчет по модели): 1 – массовая доля кокса на входе 0.4 мас. %; 2 – массовая доля кокса на входе 0.6 мас. %; 3 – массовая доля кокса на входе 0.8 мас. %; 4 – массовая доля кокса на входе 1 мас. %.

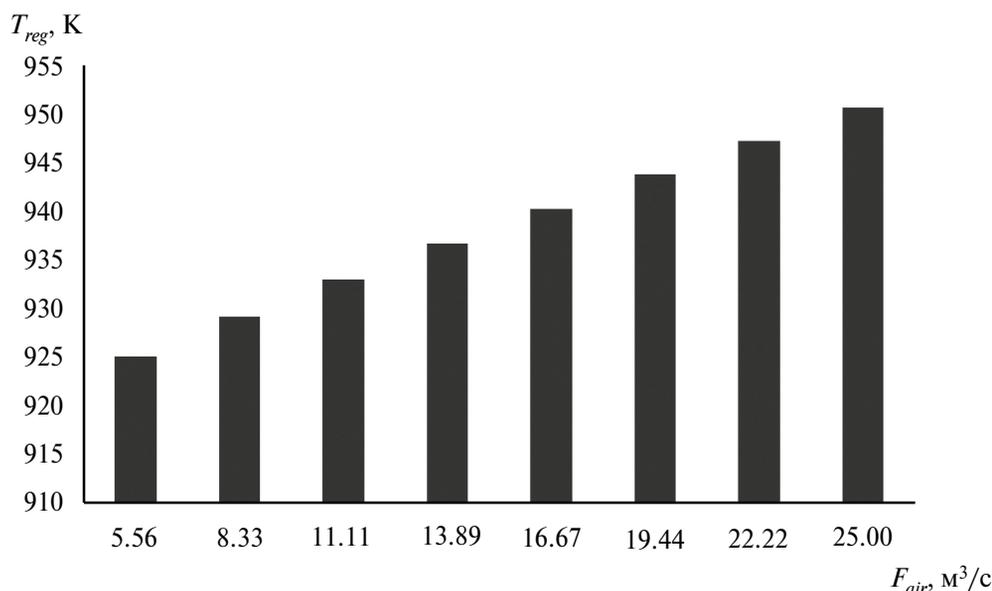


Рис. 10. Зависимость температуры регенерации от расхода воздуха (расчет по модели).

тализаторе и температуры регенерации с учетом изменения параметров работы аппарата и характеристик катализатора и кипящего слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Передовые инженерные школы (проект Национального исследовательского Томского политехнического университета № ПИШ-НИР-2022-002)

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_D	коэффициент лобового сопротивления
C_i^b	концентрация компонента i в газовом пузыре, моль/м ³
C_i^e	концентрация компонента i в плотной фазе, моль/м ³
C_{O_2}	содержание O_2 в газах регенерации, об. %
C_{CO}	содержание CO в газах регенерации, об. %
C_{CO_2}	содержание CO_2 в газах регенерации, об. %
C_{ca}	содержание кокса на катализаторе после регенерации, мас. %

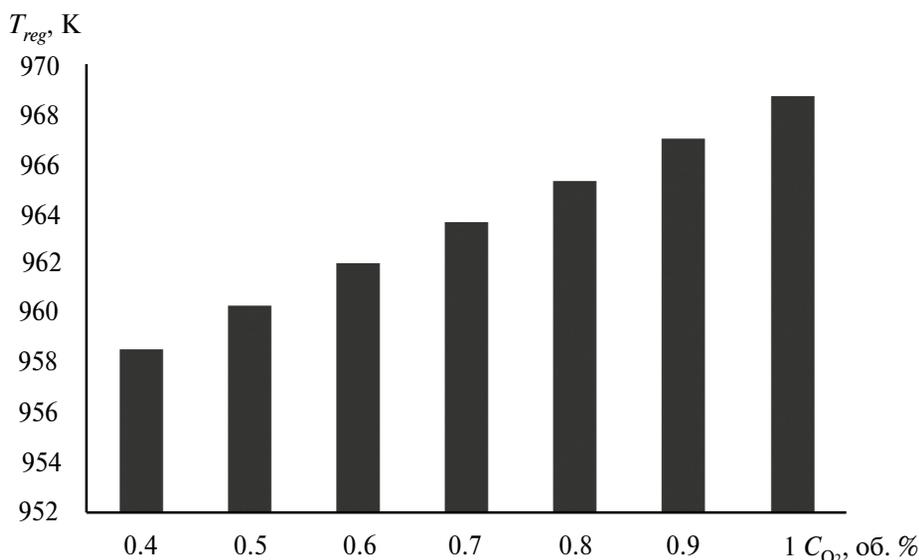


Рис. 11. Зависимость температуры регенерации от объемной доли кислорода (расчет по модели).

C_{cb}	содержание кокса на катализаторе до регенерации, мас. %	T_g	начальная температура газа, К
D	коэффициент диффузии, м/с	T_{reg}	температура регенерации, К
\tilde{D}_B	диаметр пузырьков в псевдооживленном слое, м	V_p	объем пор, м ³ /кг
D_0	диаметр пузыря на поверхности распределительной решетки, м	w	вес, мас. %
F	расход сырья при с.у., м ³ /с	c_p	теплоемкость газа, Дж/м ³ К)
F_c	кратность циркуляции катализатора, $T_{катализатора} / T_{сырья}$	d_p	диаметр катализатора, м
F_r	содержание фракций в катализаторе, мас. %	d_{or}	диаметр отверстий воздухораспределительной решетки, м
F_{air}	расход воздуха в регенераторе при с.у., м ³ /с	g	ускорение свободного падения, м/с ²
K_{bc}	коэффициент массообмена между пузырем и облаком, с ⁻¹	h	расстояние над средней поверхностью псевдооживленного слоя, м
K_{ce}	коэффициент массообмена между облаком и плотной фазой, с ⁻¹	m_c	масса кокса, кг
K_{be}	коэффициент массообмена между пузырем и плотной фазой, с ⁻¹	ρ_n	средняя насыпная плотность катализатора, кг/м ³
L	высота кипящего слоя, м	ρ_k	кажущаяся плотность катализатора, кг/м ³
L_{mf}	высота неподвижного слоя, м	ρ_s	плотность твердой фазы, кг/м ³
M_i	молекулярная масса компонентов, кг/моль	ρ_g	плотность газовой фазы, кг/м ³
N_{or}	количество отверстий на единицу площади воздухораспределительной решетки, м ⁻²	ρ_{vg}	плотность сырья при 293 К, кг/м ³
P	давление среды, Па	r_m	скорость реакции в плотной фазе, с ⁻¹
P_{air}	давление воздуха, подаваемого в регенератор, Па	r_j	скорость реакции в пузырьковой фазе, с ⁻¹
Q	тепловой поток, мВ/мг	t	время контакта катализатора с воздухом, с
S_p	площадь внешней поверхности катализатора (сферический), м ² /м ³	u_0	рабочая скорость газа, м/с
T_p	начальная температура катализатора, К	u_{mf}	минимальная скорость псевдооживления, м/с
T_{air}	температура воздуха на входе в реактор, К	u_t	скорость витания частиц катализатора, м/с
		u_{or}	скорость газа через отверстия воздухораспределительной решетки, м/с
		u_{br}	скорость подъема одиночного пузыря, м/с
		u_b	скорость пузырька, поднимающегося через слой, м/с
		u_b^*	скорость подъема пузырькового газа, м/с

x	отношение моль водорода к 1 моль углерода
α	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² ·К)
ΔH	тепловой эффект реакции, Дж/моль
Δp_b	перепад давления через слой катализатора, Па
Δp_d	перепад давления через воздухораспределительную решетку, Па
ε_{mf}	доля пустот в слое при начальных условиях
ε	доля пустот в слое при рабочих условиях
θ_i	мольный объем компонентов, м ³ /моль
δ	доля пузырей в слое
μ	вязкость газа, г/(см·с)
γ_p	теплоемкость катализатора, Дж/(м ³ ·К)
ω_{H_2O}	содержание влаги при 1073 К, мас. %
ω_m	содержание механических примесей, мас. %

ИНДЕКСЫ

b	пузырьковая фаза
mf	минимальное псевдооживление
p	твердая фаза
g	газовая фаза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sildir H., Arkun Y., Canan U., Celebi S., Karani U., Er I.* Dynamic modeling and optimization of an industrial fluid catalytic cracker // *J. Process Control*. 2015. V. 31. P. 30.
- Губайдуллин И.М., Дубинец О.В.* Моделирование процесса окислительной регенерации с учетом влияния паров воды // Доклады Башкирского университета. 2020. Т. 5. № 5. С. 311.
- Сайфуллина Л.В., Еникеев М.Р., Губайдуллин И.М.* Программное обеспечение для моделирования процесса окислительной регенерации на многопроцессорных вычислительных системах // Башкирский государственный университет. 2013. С. 10.
- Жоров Ю.М.* Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. М.: Химия, 1978. С. 376.
- Саитгалина А.Д., Юнусов А.А.* Математическое моделирование процесса окислительной регенерации закоксованных катализаторов на кинетическом уровне с использованием GPGPU // Суперкомпьютерные центры и задачи: труды Международной суперкомпьютерной конференции, Новороссийск, 20–25 сентября 2010. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. С. 149.
- Reshetnikov S.I., Petrov R.V., Zazhigalov S.V., Zagorui-ko A.N.* Mathematical modeling of regeneration of coked Cr-Mg catalyst in fixed bed reactors // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 380. P. 220.
- Toomey R.D., Johnstone H.F.* Gas Fluidization of Solid Particles // *Chem. Eng. Prog.* 1952. № 48. P. 220.
- Kunii D., Levenspiel O.* Bubbling bed model: Model for the Flow of Gas through a Fluidized Bed // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1968. V. 7. P. 446.
- Stephens, G.K., Sinclair, R.J., Potter, O.E.* Gas exchange between bubbles and dense phase in a fluidized bed // *Powder Technol.* 1967. V. 1. P. 157.
- Kato K., Wen C.Y.* Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors // *Chem. Eng. Sci.* 1969. V. 24. P. 1351.
- Han I.S., Chung C.B.* Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part II: Property estimation and simulation // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. P. 1973.
- Ali H., Rohani S., Corriou J.P.* Modelling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit // *Chem. Eng. Res. Des.* 1997. V. 75. P. 401.
- Arbel A., Huang Z., Rinard I.H., Shinnar R., Sapre A.V.* dynamic and control of fluidized catalytic crackers. 1. Modeling of the current generation of FCC's // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 1228.
- Arthur J.R.* Reactions between Carbon and Oxygen. *Trans. Faraday Soc.* 1951. V. 47. P. 164.
- Weisz P.B., Goodwin I.D.* Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles I. Diffusion-controlled kinetics // *J. Catal.* 1963. V. 2. P. 397.
- Tone S., Miura S.I., Otake T.* Kinetics of oxidation of coke on silica-alumina catalysts // *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 1972. V. 14. P. 76.
- Wang G.X., Lin S.X., Mo W.J., Peng C.L., Yang G.H.* Kinetics of combustion of carbon and hydrogen in carbonaceous deposits on zeolite-type cracking catalysts // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986. V. 25. P. 626.
- Arandes J.M., Abajo I., Fernandez I., Lopez D., Bilbao J.* Kinetics of gaseous product formation in the coke combustion of a fluidized catalytic cracking catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 3255.
- Fluidization engineering, 2nd ed. // Kunii D., Levenspiel O. Butterworth.— Heinemann, London, 1991.
- Michel G.F., Ramoa R.* Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts // *Catal. Sci. Ser.* 2011. V. 9. P. 355.
- Доронин В.П., Бобкова Т.В., Сорокина Т.П., Потапенко О.В., Юртаева А.С., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И.* Структурные и каталитические свойства бинарных систем оксида алюминия – аморфный алюмосиликат. Физико-химические методы в катализе // Катализ в промышленности. 2023. Т. 23. № 1. С. 6.
- Трушин А.М., Носырев М.А., Равичев Л.В., Яшин В.Е.* К вопросу о расчете скорости начала псевдооживления // Теор. осн. хим. технол. 2021. Т. 55. № 2. С. 261.
- Holger M.* Heat Transfer in Fluidized Beds // *VDI Heat Atlas*. 2010. P. 1301.
- Ali H., Rohani S., Corriou J.P.* Modeling and control of

- a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit // Chem. Eng. Res. and Des. 1997. V. 75. P. 401.
25. *Kunii D., Levenspiel O.* Fluidized Reactor Models. 1. For Bubbling beds of fine, intermediate, and large particles. 2. For the Lean phase: freeboard and fast fluidization // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. P. 1226.
26. *Ульянов Б.А., Бадеников, В.Я., Ликучев В.Г.* Процессы и аппараты химической технологии. Изд-во: Ангарская государственная техническая академия, Ангарс. 2006. С. 743.
27. *Хаджиев С.Н.* Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1982.

УДК 579.66+663.18

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ СИСТЕМЫ ФЕРМЕНТАЦИИ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МЕТАНОКИСЛЯЮЩИХ БАКТЕРИЙ

© 2024 г. В. М. Кочетков^{а,*}, И. С. Гаганов^а, В. В. Кочетков^а, П. А. Нюньков^а

^аООО «ГИПРОБИОСИНТЕЗ», Москва, Россия

*e-mail: kwm@bk.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 22.06.2024 г.

Принята к публикации 30.06.2024 г.

На основе теоретических исследований и лабораторных испытаний была разработана оригинальная конструкция биореактора струйного типа, предназначенного для выращивания метанооксиляющих бактерий. Проведена серия испытаний, показавших эффективность установки, обеспечивающей достижение требуемых значений продуктивности процесса культивирования при обозначенных удельных энергозатратах на производство биомассы. Приведены основные параметры работы ферментационного оборудования, такие как температура, давление, составы компонентов газового питания, pH и скорость протока в аппарате, и освещены вопросы, связанные с ограничениями допустимых величин указанных параметров, в частности влияние давления и состава кислородосодержащего газа на протекание процесса культивирования. Подтверждена эффективность использования специальных конструктивных элементов, разработанных для обеспечения в биореакторе гидродинамического режима, при котором достигаются необходимые условия для роста культуры.

Ключевые слова: конструкция биореактора, ферментация, биомасса, *Methylococcus capsulatus*, метанооксиляющие бактерии

DOI: 10.31857/S0040357124040071 **EDN:** AWATYK

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос выбора конструкции биореактора для культивирования микроорганизмов является одним из наиболее значимых и сложных в промышленной биотехнологии. Крайне важным этапом, оказывающим существенное влияние на выбор подхода к разработке ферментационного оборудования, является переход от лабораторных ферментеров и их вспомогательного оборудования к промышленным биореакторам со сложной технологической обвязкой. В литературе [1, 2] приводятся классификации биореакторов, которые сгруппированы и структурированы как в общем виде – по модели структуры потоков (близкие к идеальному смешению и идеальному вытеснению), по принципу работы (периодически и непрерывно), по подходу к организации условий стерильности (стерильные и нестерильные), так и более конкретно – по конструктивным признакам. Однако более универсальным является подход к классификации по способу ввода энергии: аппараты с подводом энергии с газовой фазой (барботажные, газлифтные), аппараты с подводом энергии с жидкой фазой (струйные, с са-

мовсасывающей мешалкой) и аппараты с комбинированным подводом энергии [3].

При разработке ферментационного оборудования, предназначенного для культивирования метанооксиляющих бактерий, следует учитывать особенности данного процесса, которые оказывают существенное влияние на конструкцию биореактора. Так, вопросы, связанные с основными техническими решениями, применяемыми при разработке биореакторов, предназначенных для получения белка из природного газа с учетом обозначенной специфики процесса, приведены в работе [4].

Для более четкого понимания необходимости использования специальных технических и конструктивных решений при разработке реакторного узла технологии получения белков из природного газа следует рассмотреть одну из наиболее распространенных конструкций биореактора – классический аппарат с механическим перемешиванием, который, несмотря на очевидное преимущество, выражающееся в наличии единой зоны во всем реакционном объеме, имеет ряд недостатков: невозможность возврата в реакционный объем и повторного

использования природного газа и кислорода из газовой фазы аппарата без дополнительных технических приспособлений, обеспечение необходимого массообмена с помощью перемешивающего устройства при масштабировании системы свыше 1 м^3 за счет градиента концентрации и сложной конструкции мешалки с частотой вращения не менее 1000 об/мин.

Важно отметить, что особенности подхода к выбору конструкции биореактора, в котором в качестве продуцента используются метанокисляющие микроорганизмы, обусловлены исторически сложившейся концепцией, возникшей, очевидно, из различных подходов инженерных школ. В зарубежной промышленной биотехнологии используются модели петлевых биореакторов, близкие по структуре потока к модели реактора вытеснения [5, 6]. Петлевые ферментеры (U-loop Reactor), несмотря на некоторые очевидные достоинства, выраженные в простоте конструкции и наличии отдельной секции для газоотделения [7, 8], обладают рядом существенных недостатков. В первую очередь следует отметить необходимость подачи газового питания в нескольких точках активной зоны ферментера, наличие сложной и дорогостоящей автоматизированной системы поддержания всех параметров системы (рН среды, содержание природного и кислородсодержащего газов, а также элементного состава культуральной жидкости) на всей протяженности петлевой части реактора [9]. Кроме того, для обеспечения диспергирования вводимых в биореактор газов в жидкой фазе в петлевой части аппарата устанавливаются внутренние элементы – статические смесители [10], которые, несмотря на высокие скорости истечения, являются поверхностями, склонными к биообрастанию.

В советской инженерной школе широкое распространение получили ферментеры, оснащенные разнообразными эжекционными устройствами и близкие по структуре потока к аппаратам смешения [11, 12]. Традиционно данный подход к конструированию применяется и в российском инжиниринге. Биореакторы, в которых в качестве основного специального устройства используется эжектор или схожие по принципу работы сопловые устройства, обладают основной отличительной особенностью по сравнению с петлевым аппаратом и ферментером, оснащенным механическим перемешивающим устройством, – возможностью осуществления газового рецикла без использования дополнительных технических устройств для сжатия газа. Стоит также отметить возможность сокращения

количества точек контроля основных технологических параметров процесса, а также снижение требований к уровню автоматизации процесса в силу того, что в ферментерах, близких по структуре потока к модели идеального смешения, существенно снижается количество зон, в которых наблюдается тенденция к локальным изменениям условий культивирования. Однако при этом возникают трудности в разработке биореактора, имеющего в своем составе струйный аппарат, выражаемые в повышенном содержании газов в культуральной жидкости, поступающей в насосное оборудование, что существенно снижает его рабочие характеристики.

Таким образом, обобщая все вышесказанное, следует отметить необходимость разработки и внедрения ферментационного оборудования, которое с учетом особенностей культивирования метанотрофов позволяет за счет специальных конструктивных особенностей и оригинальных технических решений применять его для промышленных объектов в многотоннажных микробиологических производствах с перспективой достижения мощности свыше 100 тыс. т в год.

В настоящей статье предложены новые конструктивные решения, позволяющие создать в биореакторе гидродинамический режим работы, при котором обеспечивается стабильный рост метанокисляющих микроорганизмов, разработан новый аппарат, возможность масштабирования которого и его работоспособность экспериментально подтверждены в результате серии проведенных испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема и описание ферментационной установки.

Схема ферментационной установки с биореактором, используемая для культивирования метанокисляющих бактерий, приведена на рис. 1.

В нижнюю часть биореактора рабочим объемом 3 м^3 (рис. 1 (1)) подается природный газ, а также смесь кислорода с воздухом. Соотношение подаваемого кислорода и воздуха выбирается исходя из требуемых параметров поддержания процесса на каждой стадии запуска и выведения установки на режим. Культуральная жидкость из нижней части реактора насосным оборудованием (рис. 1 (4а, б)) подается в эжектор (рис. 1 (2а, б)), где происходит ее смешение с отбираемой из верхней части реактора газовой фазы, формируемой в процессе роста бактерий. Таким образом происходит постоянное перемешивание газа и жидкости в двух циркуляционных конту-

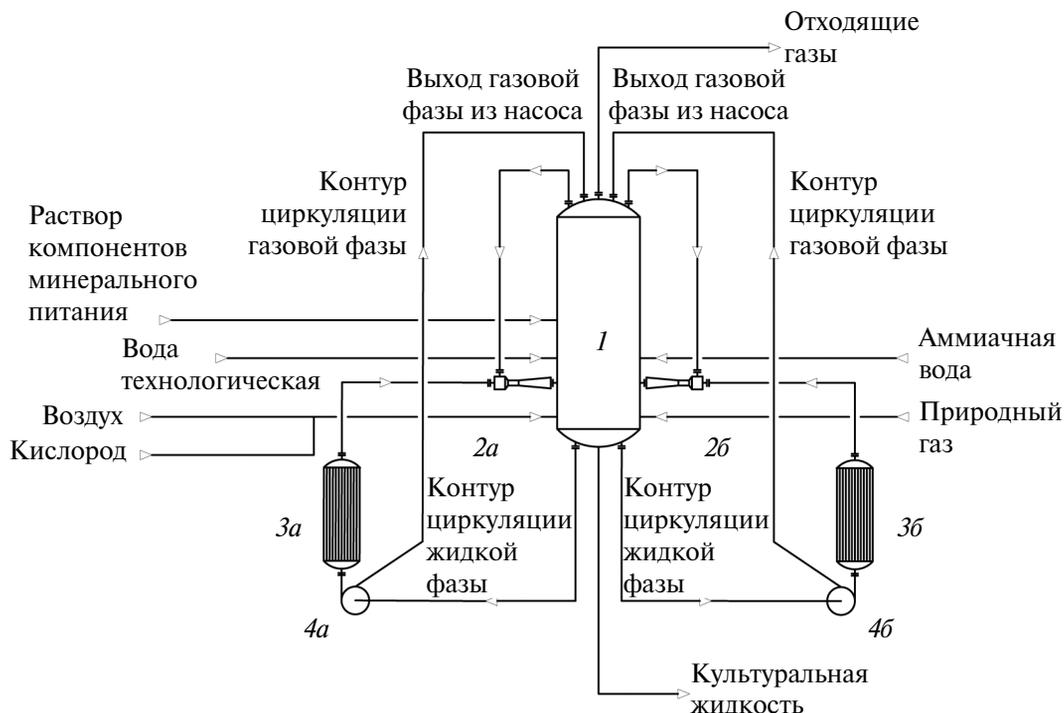


Рис. 1. Схема ферментационной установки: 1 – биореактор; 2а, б – эжектор; 3а, б – теплообменник; 4а, б – насос центробежный.

рах. В состав газовой фазы входит метан, его гомологи фракции C_1-C_4 , а также кислород, азот и углекислый газ. Процесс проводится при температуре 42°C , которая поддерживается с помощью теплообменников (рис. 1, (3а, б)), обеспечивающих съём тепла, выделяющегося при росте микроорганизмов. В биореактор подается также раствор компонентов минерального питания, необходимый для роста культуры. Постоянство рН среды (культуральной жидкости) поддерживается в реакторе посредством подачи аммиачной воды. В реакторе сформировано постоянное избыточное давление 2 бара для увеличения растворимости газа в жидкости; вывод последнего осуществляется из верхней части аппарата, где формируется газовое пространство. Поддержание постоянного протока в ферментере обеспечивается за счет подачи в него технологической воды, аммиачной воды, раствора компонентов минерального питания и вывода культуральной жидкости из нижней части биореактора.

Далее следует рассмотреть более подробно применяемые в самом биореакторе внешние и внутренние конструкционные решения, связанные с указанными ранее особенностями технологического процесса.

Учитывая, что эффективность процесса биосинтеза и его продуктивность (Р) определяются не кинетическими характеристиками культу-

ры, а диффузионными процессами, и тот факт, что лимитирующим фактором является процесс массопереноса в системе газ–жидкость [13], все основные конструкционные решения, применяемые при разработке биореактора направлены в первую очередь на создание в нем стабильного гидродинамического режима. В биореакторе, разработанном ООО “ГИПРОБИОСИНТЕЗ” [14], проблема, связанная с необходимостью насыщения жидкой фазы растворенным кислородосодержащим газом и метаном без потери напора циркуляционного насоса культуральной жидкости, решена с помощью применения специального внутреннего элемента конструкции – переливного устройства, изображенного на рис. 2.

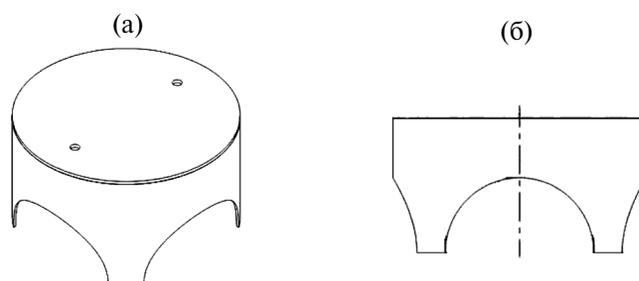


Рис. 2. Переливное устройство, устанавливаемое в биореакторе: (а) изометрический вид, (б) вид сбоку.

Переливное устройство представляет собой перевернутый стакан заданной высоты, с глухим дном. На обечайке переливного устройства в зоне контакта с днищем корпуса ферментера выполнены симметрично расположенные полукруглые вырезы, равные по сечению отверстию выхода культуральной жидкости на циркуляцию. Установка данного конструкционного элемента не только препятствует воронкообразованию в биореакторе, что значительно снижает насыщение пузырьками газа выходящей из него культуральной жидкости, но и позволяет исключить прорыв ядра воронки в сливное отверстие циркуляционного контура и, как следствие, срыв работы насосного оборудования [15].

Для достижения максимального эффекта по сохранению напорных характеристик насосного оборудования на входе в струйный эжектор были использованы мультифазные насосы специальной конструкции с газоотделением. Возможность отделения, отведения и возврата газовой фазы через специальные патрубки из рабочей части насоса в биореактор может быть реализована, в частности, при работе аппарата с использованием в качестве кислородосодержащего газа не смеси, а чистого воздуха. В таком случае количество газовой фазы, диспергированной в виде пузырьков в жидкости в ферментере, значительно увеличивается и, соответственно, возрастает степень ее проникновения во всасывающую линию циркуляционных насосов.

Требуемый режим работы биореактора обеспечивается также с помощью выбора направления движения газожидкостного потока в точке ввода его в биореактор. Ввод в ферментер газожидкостной смеси, выходящей из эжектора, осуществляется под углом к горизонтали, в нижнюю часть обечайки аппарата (рис. 3а). Данная конструкция позволяет обеспечить необходимое время пребывания равномерно распределенного в культуральной жидкости газа, уменьшить его количество на входе в контур циркуляции, а впоследствии в насос и эжектор.

Симметричный однонаправленный ввод в биореактор насыщенной газом культуральной жидкости от двух эжекторов обеспечивает дополнительное смешение потоков смеси газа и жидкости, поступающих из циркуляционных контуров аппарата (рис. 3б).

Выбор конструкционных материалов. Важным вопросом на начальном этапе разработки конструкции биореактора является подбор материалов как основных его элементов, так и уплотнительных соединений с учетом необходимости

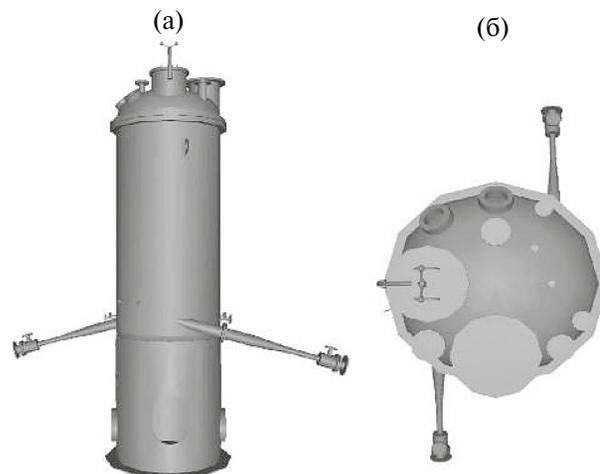


Рис. 3. Биореактор и эжекторы. Вид сбоку (а), вид сверху (б).

не только проведения в нем процесса культивирования, но и последующих вспомогательных операций, таких как температурная (до 130°C) и химическая стерилизация. Одним из наиболее предпочтительных материалов, который удовлетворяет требованиям, предъявляемым к оборудованию для проведения ферментационных процессов, является хромоникелевая нержавеющая сталь 12X18H10T [2]. При более подробном рассмотрении варианта использования хромоникелевых сталей, классифицируемых как стали высокой коррозионной стойкости к агрессивным средам, следует отметить возможность использования разных типов нержавеющих сталей, широко распространенных для аппаратуры и машиностроения. Однако при рассмотрении хромоникелевых сталей следует учитывать их предрасположенность к коррозии, вызванной использованием растворов, содержащих ионы хлора и сильных окислителей [16]. Таким образом, в качестве конструкционного материала для основных элементов разрабатываемого биореактора была принята легко поддающаяся механической обработке коррозионностойкая сталь марки 12X18H10T (ближайший аналог – марка 321 по стандарту AISI).

В качестве уплотнительного материала предложено использование фторопласта марки Ф-4, обладающей хорошей химической стойкостью, устойчивостью к высоким температурам и низкой адгезионной способностью к любым поверхностям [17]. При уплотнении отдельных узлов ферментационной системы, в которых сам уплотнительный материал подвергается значительной деформации, предпочтительно использование термостойкой силиконовой резины, об-

ладающей рядом полезных свойств, таких как прочность на разрыв и растяжение.

Испытания и выбор режима работы биореактора. Оценка результатов испытаний пилотного биореактора в процессе работы была произведена по двум параметрам: по величине продуктивности процесса (P), протекающего в аппарате, определяемой как количество произведенной биомассы к единице рабочего объема аппарата (G) и величине удельных энергозатрат (N), которая характеризует количество энергии, затраченной на количество произведенной биомассы.

При выборе основных технологических параметров процесса следует более подробно остановиться на фактическом давлении процесса в биореакторе. С одной стороны, увеличение давления в ферментере увеличивает растворимость компонентов газового питания – метана и кислорода, с другой стороны, в культуральной жидкости происходит растворение углекислого газа, синтезируемого в процессе роста микроорганизмов. В работе [18] исследовалось влияние углекислого газа на параметры роста метанооксиляющих бактерий, т.е. определялось парциальное давление углекислоты в газовой фазе реактора, при котором происходит ингибирование культуры. Фактически было установлено, что ингибирующий эффект был связан с воздействием растворенной углекислоты. Исходя из представленных данных в биореакторе выбрано давление 2 бар (изб.), исключающее негативное влияние растворенного углекислого газа и срыв работы реактора при достижении его ингибирующих количеств в культуральной жидкости.

Вопрос о снижении степени влияния углекислого газа с учетом возможности повышения давления в биореакторе требует более подробного рассмотрения в дальнейших исследованиях. Однако некоторые подходы к решению данной проблемы освещены в публикациях [19, 20]. Помимо предложенных решений по организации процесса ферментации с учетом снижения растворенного углекислого газа, в работе [20] указано, что конструктивные решения, которые позволяют создать в биореакторе зону остаточного давления, как наиболее простой способ удаления углекислого газа, не являются эффективными.

При проведении испытаний были выбраны три основных режима работы ферментационной системы, при которых варьировались соотношения кислорода и азота в подаваемом в биореактор кислородсодержащем газе. Каждый режим был апробирован при новом запуске аппарата, который проводился после окончания предыдущего испытания. В процессе каждого испы-

тания ферментер выводился на стационарный режим работы, при котором в биореакторе обеспечивалась постоянная скорость потока (D). Основные технологические параметры, которые оставались постоянными в каждом из режимов биореактора, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные технологические параметры работы биореактора в каждом из трех режимов испытаний (параметры идентичны для трех режимов)

Контролируемый параметр	Величина
p , бар (изб.)	2
T , °C	42
$pH_{\text{кж}}$	5.6–5.8
V_p , м ³	2.5
D , ч ⁻¹	0.25–0.28

В первом режиме работы была использована смесь кислорода с воздухом, формирующая при подаче в ферментер следующий состав: кислород – 48.5% об., азот и инертные газы – 51.5% об.). Использование кислородосодержащего газа с меньшим содержанием кислорода, включающего в состав азот, обуславливается рядом причин. Во-первых, применение воздуха для создания смеси позволяет оптимизировать затраты на выработку чистого кислорода, во-вторых, наличие в биореакторе азота значительно влияет на соотношение парциальных давлений компонентов в газовой фазе биореактора, в том числе и на упомянутый ранее углекислый газ, что позволяет минимизировать его содержание в растворенной форме в культуральной жидкости.

Величина максимальной продуктивности процесса (P_{max}) определена из фактически получаемых в реакторе параметров: концентрации сухих веществ в выходящей из биореактора культуральной жидкости и величины потока в аппарате. Значения продуктивности (P) и удельных затрат (N) в первом режиме получены при работе циркуляционных насосов, обеспечивающих кратность циркуляции в реакторе (k) 80 ч⁻¹. Период непрерывной работы биореактора в процессе проведения испытаний составил для первого режима 638 ч. Параметры процесса, при которых было достигнуто максимальное значение продуктивности процесса, также приведены в табл. 2.

Во втором режиме работы в качестве источника газового питания был использован получаемый на мобильной кислородной станции продукционный газ с концентрацией кислорода в 93% об. Период непрерывной работы биореак-

тора в процессе проведения испытаний составил для первого режима 540 ч. Кратность циркуляции (k) в реакторе во втором режиме работы составила 104 ч^{-1} . Параметры процесса, при которых было достигнуто максимальное значение продуктивности процесса, приведены в табл. 2.

В третьем режиме работы в качестве источника газового питания была использована смесь кислорода с воздухом в количествах, формирующих при подаче в ферментера следующий состав кислородосодержащего газа: кислород – 33% об., азот и инерты – 67% об. Кратность циркуляции (k) в реакторе во втором режиме работы составила 104 ч^{-1} . Период непрерывной работы биореактора в процессе проведения испытаний составил для второго режима 740 ч. Параметры процесса, при которых было достигнуто максимальное значение продуктивности процесса, приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные испытания биореактора с рабочим объемом 3 м^3 показали результаты, которые позволяют сделать следующие выводы.

Использование специальных переливных устройств в реакторе близком по структуре потока к аппаратам смешения, позволяет исключить в нем воронкообразование, которое возникает при тангенциальном вводе газожидкостной смеси от двух симметрично расположенных эжекторов, что в конечном итоге минимизирует попадание газовой фазы во всасывающую линию циркуляционных насосов, а также исключает возможные гидроудары, возникающие из-за нестабильной работы насосного оборудования.

Использование насосов с функцией газоотделения позволяет обеспечить стабильный режим работы эжектора за счет минимизации газовой фазы в рабочем потоке культуральной жидкости, поступающем в него. Особенно актуальной данная функция становится при работе на смесях кислорода и воздуха, поскольку в этом слу-

чае количество газовой фазы, распределяемой в культуральной жидкости по всему рабочему объему, существенно увеличивается.

Максимально достигнутая продуктивность (P) составила $3.4 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{час}$. Данное значение получено при обеспечении кратности циркуляции в биореакторе (N) не менее 100 ч^{-1} , в условиях ограничения по максимальному давлению (2 бар (изб.)), устанавливаемому в ферментере.

Для продолжения оптимизации полученных результатов требуются дополнительные исследования с применением технических средств и конструкционных решений, которые позволили бы увеличивать давление в биореакторе с учетом влияния углекислого газа на скорость роста культуры. Данный вопрос следует рассмотреть с позиции полученных высоких удельных затрат энергии (N) на производство одного килограмма абсолютно сухого вещества, составивших 8.9 кВт на 1 кг полученной биомассы, поскольку с повышением давления происходит увеличение растворимости в культуральной жидкости основных компонентов газового питания: кислорода и метана.

При работе оборудования на давлении, не превышающем 2 бар (изб.), определено оптимальное соотношение азота и кислорода в кислородосодержащем газе, подаваемом в биореактор. Для достижения указанных параметров продуктивности процесса содержание кислорода в смеси должно составлять не менее 30% об.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

АСВ	абсолютно сухое вещество
D	скорость потока в аппарате
F_{CH_4}	объемный расход метана
F_{O_2}	объемный расход кислорода
G	количество произведенной биомассы к единице рабочего объема реактора
k	кратность циркуляции
N	удельные энергозатраты на производство 1 кг АСВ

Таблица 2. Показатели процесса при достижении максимальной продуктивности процесса P_{max} в разных режимах работы биореактора

Показатели процесса	Режим работы 1	Режим работы 2	Режим работы 3
χ_i	48.5% об. – O_2 , 51.5% об. – N_2 , инерты	93% об. – O_2 , 7% об. – N_2 , инерты	33% об. – O_2 , 67% об. – N_2 , инерты
$F_{\text{CH}_4} / F_{\text{O}_2}$	1/1	1,4/1	1/1
P_{max} , $\text{кг/м}^3 \cdot \text{час}$	2.4	3.2	3.4
k , ч^{-1}	80	104	104
N , $\text{кВт} \cdot \text{ч/кг}$ биомассы	9.1	9.5	8.9

P	давление в аппарате
pH	водородный показатель
P	продуктивность
T	температура в реакторе
V_p	рабочий объем аппарата
χ	состав газа

ИНДЕКСЫ

i	компонент
кж	культуральная жидкость
max	максимальный

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бортников И.И., Босенко А.М.* Машины и аппараты микробиологических производств. Минск: Выш. школа, 1982.
2. *Елинов Н.П.* Основы биотехнологии. СПб.: Наука, 1995.
3. *Винаров А.Ю., Гордеев Л.С., Кухаренко А.А., Панфилов В.И.* Ферментационные аппараты для процессов микробиологического синтеза. М.: ДеЛи принт, 2005.
4. *Кочетков В.М., Гаганов И.С., Кочетков В.В., Нюньков П.А.* Технологическое и аппаратурное оформление ферментационного узла процесса получения биопротеина из природного газа // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 3. С. 230.
5. *Prado-Rubio O.A., Jørgensen J.B., Jørgensen S.B.* Systematic Model Analysis for Single Cell Protein (SCP) Production in a U-Loop Reactor // Proceedings of 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Naples. Italy, 2010. P. 319.
6. *Wu M., Huusom J.K., Germaey K.V., Krühne U.* Modelling and simulation of a U-loop Reactor for Single Cell Protein Production // 26th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Portoroz. Slovenia, 2016. P. 1287.
7. *Jørgensen L.* Method and apparatus for performing a fermentation. Pat. 0418187. EU. 1991.
8. *Nguyen L.T., Johannessen A., Aylene G.I., Silverman J.A.* Gas-fed fermentation reactors, systems and processes. Pat. 10538730-B2 US. 2020.
9. *Petersen L.A.H., Villadsen J., Jørgensen S.B., Germaey K.V.* Mixing and mass transfer in a pilot scale U-loop bioreactor // Biotechnol. Bioeng. 2017. V. 114. № 2. P. 344.
10. *Olsen D.F., Jørgensen J.B., Villadsen J., Jørgensen S.B.* Modeling and simulation of single cell protein production // Proceedings of 11th International Symposium on Computer Applications in Biotechnology. Leuven. Belgium, 2010. P. 502.
11. *Найдин А.В., Миркин М.Г., Симонян С.Ю., Щербаков В.И.* Устройство для выращивания микроорганизмов. Пат. 2741346. РФ. 2021.
12. *Абатуров К.В., Небойша Я.* Реактор для аэробного биосинтеза и способ получения микробной биомассы метанооксиляющих микроорганизмов в этом реакторе. Пат. 2766708. РФ. 2022.
13. *Винаров А.Ю.* Биореакторное оформление процесса ферментации при получении кормового белка из природного газа // Сб. тр. XXIII Международной научно-практической конференции “Современные тенденции развития науки и технологий”. Белгород. № 2. Ч. 2, 2017. С. 24.
14. *Кочетков В.М., Левитин Л.Е., Нюньков П.А., Рыжов Г.В., Цымбал В.В.* Ферментер колонный (патент на промышленный образец). Пат. 126579. РФ. 2021.
15. *Кочетков В.М., Гаганов И.С., Кочетков В.В., Нюньков П.А.* Обеспечение устойчивых гидродинамических режимов в струйных биореакторах с эжектором, предназначенных для культивирования метанооксиляющих бактерий // Сб. тр. Восьмой Международной научно-практической конференции “Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы)”. М.: ООО “Мегаполис”, 2023. С. 190.
16. *Воробьева Г.Я.* Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. Изд. 2 пер. доп. М.: Химия, 1975.
17. *Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978.
18. *Гаязов Р.Р.* Лимитирование и ингибирование роста *Methylococcus capsulatus* компонентами минеральной среды и газовой фазы. Дис. ... канд. биол. наук. Пушино: Российская академия наук. Ин-т биохимии и физиологии микроорганизмов, 1992.
19. *Гаганов И.С., Кочетков В.М., Нюньков П.А., Кочетков В.В.* Ферментационная установка для культивирования метанооксиляющих бактерий. Пат. 045062. ЕП. 2023.
20. *Червинская А.С., Воропаев В.С., Шмаков Е.А., Мартынов Д.В., Бондаренко П.Ю., Бочков М.А., Портнов С.А., Новиков С.Н.* Ферментер и ферментационная установка для непрерывного культивирования микроорганизмов. Пат. 2728193. РФ. 2020.

УДК 544.14

ОСНОВЫ ЭФИРНОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

© 2024 г. Н. А. Магницкий^а. *

^аФедеральное государственное учреждение “Федеральный исследовательский центр “Информатика и управление” Российской академии наук”, Москва, Россия

*e-mail: nikhmagn@gmail.com

Поступила в редакцию 26.02.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 30.06.2024 г.

Рассмотрена основная проблема теоретической химии – физическая природа химической связи и химических реакций. Проанализировано уже более ста лет существующее единственное представление о химической связи, навязанное химии теоретической физикой, – квантово-механическое представление. Показана бесперспективность применения методов квантовой механики для описания химических процессов. Предложен другой подход для описания химической связи, основанный на идее вычисления энергии связи атомов и ионов, вытекающей из предложенной автором теории сжимаемого осциллирующего эфира.

Ключевые слова: сжимаемый осциллирующий эфир, элементарные частицы материи, атом водорода, молекулярный ион водорода, молекула водорода, химическая связь

DOI: 10.31857/S0040357124040082 EDN: AVZTKP

ВВЕДЕНИЕ

В современной квантово-механической концепции атома и атомного ядра принято считать, что нейтральный атом любого химического элемента имеет заряженное ядро, состоящее из протонов и нейтронов и окруженное электронной оболочкой, состоящей из точечных электронов, вращающихся вокруг ядра атома. Заряд ядра численно равен количеству протонов в нем и количеству электронов в электронной оболочке. Химические свойства атома определяются наружными электронами электронной оболочки, а распределение электронов в оболочке по слоям определяется тремя квантовыми числами, следующими из уравнения Шредингера (главное, орбитальное и магнитное), и запретом Паули, не имеющим никакого физического объяснения. Периодическая повторяемость свойств химических элементов в таблице Менделеева объясняется последовательным периодическим заполнением электронами электронной оболочки.

Однако такая концепция строения атома, навязанная науке сторонниками квантовой механики, не выдерживает критики по следующим причинам: размер электрона на три порядка превышает размер протона, в связи

с чем электронные орбиты и орбитали в атоме не могут существовать в принципе, нет объяснения структуре атомного ядра и количественным значениям его характеристик, таких как его внутренняя энергия, масса, магнитный момент и энергия связи, отсутствует связь электронов с протонами ядра в атоме. Кроме того, характеристики детерминированного электрона в атоме не могут зависеть от квантовых чисел, являющихся следствием решения физически бессмысленного уравнения Шредингера, а энергетические уровни электронов не могут являться характеристиками самих электронов, так как принимают достаточно малые по сравнению с энергией электрона и к тому же отрицательные значения. По словам американского физика Дьюи Б. Ларсона, всю свою жизнь посвятившего изучению строения атома: “Атомная теория – это не просто неполная теория, это в принципе неправильно, атом так не устроен” [1]. Кроме того, современная физическая наука, основанная на теории относительности и квантовой механике, не способна дать ответы на многие другие вопросы об устройстве атомов и атомных ядер химических элементов, такие, например, как: какова структура основных элементарных частиц материи: протона, электрона, нейтрона; почему нет атомных ядер,

состоящих только из протонов или только из нейтронов; какова природа ядерных сил, удерживающих вместе протоны и нейтроны в ядре; зачем вообще нужны нейтроны в атомном ядре; почему избирательно работает кулоновский барьер; как связаны электроны электронной оболочки с ядром атома; в чем состоит истинная причина периодичности свойств химических элементов? “Никто не понимает квантовую теорию”, – писал Р. Фейнман, лауреат Нобелевской премии по физике, один из крупнейших физиков нашего времени. Бесперспективность применения методов квантовой механики для описания химических процессов, вытекающих из свойств и структуры квантовых электронных оболочек атомов, осознана в последние десятилетия многими крупными учеными [2–4]. Так, например, в работе [2] отмечены многочисленные несоответствия, имеющие место при объяснении химических явлений в рамках квантовой химии, и ее исключительно подгоночные расчетные возможности. Сделан вывод о том, что квантовая химия не дает ответа на вопрос о физической природе химической связи, не является понятной ни ученым, ни преподавателям, ни студентам.

В работах [5–8] автором предложен другой подход к описанию структуры атомов химических элементов, основанный на теории сжимаемого осциллирующего эфира как некоторой мировой среды, возмущения и волны которой порождают все поля и материальные объекты во Вселенной. Найдены решения системы уравнений эфира, описывающие образование элементарных частиц материи: протона, электрона, нейтрона. Численные значения их внутренних энергий, масс, магнитных моментов и энергий связи с точностью до десятых долей процента совпали с экспериментальными значениями, “аномальными” с точки зрения современной физической науки. Выведена формула энергии связи электрона с протоном, на основе которой построена эфирная детерминированная модель атома водорода, а также эфирные модели всех других атомов химических элементов от водорода до оганесона. В настоящей работе формула связи протона с электроном в атоме водорода, являющаяся квинтэссенцией эфирного объяснения химической связи атомов и молекул, обобщена на связь протона с электроном и протона с протоном в эфирных моделях молекулярного иона водорода и молекулы водорода, являющихся простейшими примерами связывания атомов химических элементов.

ПРОТОН, ЭЛЕКТРОН, НЕЙТРОН И АТОМ ВОДОРОДА В ТЕОРИИ СЖИМАЕМОГО ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО ЭФИРА

Электрон, протон и нейтрон. В предложенной автором теории сжимаемого осциллирующего эфира основными структурными элементами материи являются электрон e и протон p , имеющие равные по абсолютной величине q , но противоположные по знаку заряды. Эти частицы вместе со своими античастицами (позитроном и антипротоном) являются сферическими волновыми решениями системы уравнений эфира, порожденными полуволнами свернутых фотонов и имеющими комптоновские радиусы $r_{e,p}$, такие, что величины $2\pi r_{e,p}$ эквивалентны комптоновским длинам волн частиц $2\pi\hbar / (m_{e,p}c)$, где \hbar – постоянная Планка, c – скорость света. Сами частицы имеют внутри своих шаров вокруг их осей постоянные угловые скорости распространения азимутальных волн сжатий-растяжений плотности эфира $\omega_{e,p} = c / r_{e,p}$. Следовательно, радиус шара протона примерно в 1836 раз меньше радиуса шара электрона, причем эфир внутри протона немного сжат, а внутри электрона немного разрежен по сравнению с невозмущенным эфиром постоянной плотности ρ_0 . Радиальные стационарные векторы напряженностей электростатических полей удовлетворяют закону Кулона, причем вне протона они направлены к протону, а вне электрона – они направлены от электрона. Отсюда следует, что электроны отталкиваются, протон может притолкнуть и натянуть на себя электрон, но не следует, что протоны должны отталкиваться. Волны возмущений плотности эфира внутри протона и электрона могут взаимодействовать двумя различными способами: имея однонаправленные или противоположно направленные спины (направления осей распространения азимутальных волн сжатий-разрежений плотности эфира). При этом нейтрон является наложением шаров волн электрона и протона с общим центром и с однонаправленными спинами, а атом водорода является наложением волн электрона и протона с общим центром, но с противоположно направленными спинами (см. [8]). Эфир внутри нейтрона также немного разрежен, как и внутри электрона, поэтому заложенное природой предназначение нейтронов в ядрах атомов химических элементов – снимать избыточное сжатие эфира, вызываемое протонами. Следовательно, ограниченное число нейтронов должно присутствовать в ядре атома и их число должно возрастать с ростом числа протонов. Таким образом,

ядро любого атома должно представлять собой суперпозицию (наложение) волн возмущений плотности эфира в нескольких протонах и нескольких нейтронах, имеющих общий центр и распространяющихся вокруг общей оси в одном направлении или в противоположных направлениях, то есть имеющих одинаково направленные или противоположно направленные спины. Это объясняет примерное равенство размеров всех атомных ядер. В этом случае радиусы протонов и нейтронов, входящих в атомные ядра, могут незначительно меняться, обеспечивая резонансные соотношения между частотами их волн. Следовательно, любой атом, ядро которого состоит из M протонов и N нейтронов, фактически состоит из $N + M$ протонов и $N + M$ электронов, некоторые из которых (N) имеют одинаково направленные спины и образуют ядерные нейтроны, а другая часть (M) имеет противоположно направленные спины, образуя так называемую электронную оболочку атома. Из этого следует важный вывод о том, что каждый электрон электронной оболочки связан в основном со своим протоном ядра и в меньшей степени с другими протонами.

Атом водорода. Главное в понимании устройства атома водорода и всех других атомов состоит в правильном описании связи электрона с протоном в атоме, учитывая, что электрон не только не является точечным объектом, но имеет размеры, примерно в 1836 раз превосходящие размеры протона, что исключает наличие в атоме электронных орбит и орбиталей. Так как центры электрона и протона в атоме водорода совпадают, а азимутальные волны сжатий-разрежений плотности эфира двигаются в них в противоположных направлениях, то это приводит к раскрутке электрона в атоме с уменьшением его энергии и увеличением радиуса. Размеры атома и его энергетические уровни определяются уровнями энергии связи протона с электроном. Смысл связи протона и электрона в атоме водорода состоит в том, что их электрические поля становятся связанными (взаимно компенсированными) при всех $r > r_c$, где r_c – радиус связи. При этом суммарная энергия системы протон–электрон уменьшается на величину энергии связи E_c . Связь отсутствует и частицы свободны, если радиус связи стремится к бесконечности ($r_c \rightarrow \infty$). Энергия связи протона и электрона в атоме водорода вычислена в [5, 8] по формуле:

$$E_c = \frac{1}{2} \iiint_{r>r_c} \delta\varphi dV, \quad (1)$$

где $\delta = (\nabla \cdot \mathbf{E})$ – плотность распределения заряда электрона, а $\mathbf{E} = E\mathbf{i}_r$ – вектор напряженности электростатического поля электрона при $r > r_c$, $\varphi = q/r$ потенциал поля протона в этой области пространства (вне шара атома). Тогда, как доказано в [5, 8],

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2} \iiint_{r>r_c} \varphi (\nabla \cdot \mathbf{E}) dV \approx -\frac{1}{2} \iiint_{r>r_c} \mathbf{E} \cdot (\nabla \varphi) dV = \\ &= \frac{1}{16\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{r_c}^{\infty} \left(\frac{c\rho_0 V(\theta)}{r^2} \sin\left(\frac{\xi}{2}\right) \mathbf{i}_r \right) \times \\ &\quad \times \left(\frac{q}{r^2} \mathbf{i}_r \right) r^2 \sin\theta dr d\xi d\theta = \\ &= \frac{c\rho_0 q}{4\pi} \int_0^{\pi} V(\theta) \sin\theta d\theta \int_{r_c}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \\ &= \frac{c\rho_0 q}{4\pi r_c} \int_0^{\pi} V_0 (a + \sin\theta) \sin\theta d\theta = \frac{q^2}{2r_c}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $a = 1/7$. Используя формулу (2) для энергии связи протона с электроном, в [5, 8] найдены основное, возбужденные и гидринные состояния атома водорода, характеристики которых полностью совпадают с экспериментальными данными. Так, например, значение энергии связи E_c протона с электроном в атоме водорода в основном устойчивом состоянии, являющееся энергией ионизации атома водорода E_H , и радиус r_H атома водорода равны

$$E_H = \frac{\alpha^2 E_e}{2} \approx 13.598 \text{ эВ}, r_H = \frac{r_e}{\alpha} \approx 52.8 \cdot 10^{-10} \text{ см},$$

где $E_e = \hbar\omega_e$ и r_e – энергия и радиус свободного электрона, а $\alpha = \frac{q^2}{\hbar c}$ – постоянная тонкой структуры.

Рассмотрим применение понятия энергии связи для объяснения образования молекулярного иона водорода H_2^+ и молекулы водорода H_2 , являющихся простейшими примерами связывания атомов химических элементов.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИОН И МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА

Молекулярный ион водорода. Молекулярный ион водорода H_2^+ является ионизированной молекулой водорода H_2 или структурой, состоящей из атома водорода H и протона p . Экспериментально известны значения энергии диссоциации молекулярного иона водорода [9, 14]

$$D_{H_2^+}(H_2^+ \rightarrow H + p) = 2.647 \text{ эВ} \quad (3)$$

и энергии ионизации молекулярного иона водорода

$$I_{H_2^+}(H_2^+ \rightarrow p + p + e) = 16.245 \text{ эВ}. \quad (4)$$

Экспериментально также измерена длина связи молекулярного иона водорода, то есть расстояние между двумя протонами [9–11, 14]: $d = 1.06 \text{ \AA} = 1.06 \cdot 10^{-8} \text{ см} \approx 2 \cdot 0.528 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2r_H$, где $r_H = 0.528 \text{ \AA}$ – радиус атома водорода.

Энергия (3), затрачиваемая на диссоциацию атома водорода, равна энергии, выделяющейся при связи атома водорода с протоном. А так как энергия связи электрона с протоном в атоме водорода, являющаяся его энергией ионизации, равна 13.598 эВ, то энергия (4) равна полной энергии связи электрона с двумя протонами при образовании молекулярного иона водорода из двух свободных протонов и одного свободного электрона:

$$E_c(p + p + e \rightarrow H_2^+) = (13.598 + 2.647) \text{ эВ} = 16.245 \text{ эВ}.$$

Связывание двух протонов и одного электрона происходит, очевидно, за счет притяжения положительно заряженных протонов отрицательно заряженным электроном. Экспериментально установлено, что сближение протонов продолжается только до расстояния между ними, равного $2r_H$. Дальнейшему сближению препятствует некая сила отталкивания протонов, нарастающая при уменьшении расстояния между ними. При этом, ввиду симметричности электрона по отношению к протонам, центр электрона должен находиться посередине отрезка длины $2r_H$, соединяющего центры протонов, а радиус электрона r_c , являющийся радиусом связи электрона с протонами и одновременно радиусом молекулярного иона водорода, подлежит определению (рис. 1).

Обозначим энергию связи (в электронвольтах) электрона с одним протоном, находящимся на расстоянии s от центра электрона, через $E_{ep}(s, r_c)$, а энергию, которую необходимо затратить на сближение двух протонов до расстояния s между ними, через $E_{pp}(s)$. Тогда уравнение для

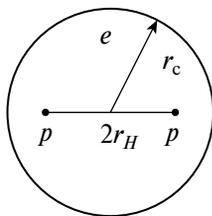


Рис. 1. Схема молекулярного иона водорода.

энергии связи электрона с протонами в молекулярном ионе водорода может быть записано в виде:

$$E_c(p + p + e \rightarrow H_2^+) = 2E_{ep}(r_H, r_c) - E_{pp}(2r_H) = 16.245 \text{ эВ}. \quad (5)$$

Так как очевидно, что $E_{ep}(r_H, r_c) < E_{ep}(0, r_c) < E_{ep}(0, r_H) = 13.598 \text{ эВ}$, где $E_{ep}(0, r_H) = E_H$ – энергия ионизации атома водорода, то $E_{pp}(2r_H) < 27.196 \text{ эВ} - 16.245 \text{ эВ} = 10.951 \text{ эВ}$. Поэтому, сила, препятствующая сближению протонов, не может быть кулоновской силой отталкивания, так как энергия, затрачиваемая при сближении протонов против кулоновской силы до расстояния $2r_H$ между ними равна

$$\frac{q^2}{2r_H} = \frac{q^2 \hbar c}{2r_H \hbar c} = \frac{\alpha^2 \hbar c}{2r_e} = \frac{\alpha^2 \hbar \omega_e}{2} = \frac{\alpha^2 E_e}{2} = E_H = 13.598 \text{ эВ}.$$

Следовательно, эта сила слабее кулоновской силы отталкивания на молекулярных расстояниях, но также стремится к бесконечности при $r \rightarrow 0$, о чем свидетельствует отсутствие в природе атомных ядер, состоящих из одних протонов. По нашему мнению, этой силой является сила реакции сжимаемого протонами эфира, сжатие которого допустимо не более чем одним протоном. При наличии в ядре двух и более протонов требуется также наличие определенного числа нейтронов, препятствующих сжатию эфира протонами.

Вычислим энергию связи $E_{ep}(s, r_c)$ электрона с протоном, центры которых расположены на расстоянии s друг от друга (рис. 2). Для этого воспользуемся формулой (1), в которой потенциал поля протона вне шара электрона равен $\phi = q/h$.

Тогда

$$\begin{aligned} E_{ep}(s, r_c) &= \frac{1}{16\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{r_c}^{\infty} \left(\frac{e\phi_0 V(\theta)}{r^2} \sin\left(\frac{\xi}{2}\right) \mathbf{i}_r \right) \times \\ &\quad \times \left(\frac{q}{h^2} \mathbf{i}_h \right) r^2 \sin\theta dr d\xi d\theta = \\ &= \frac{e\phi_0 q}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{V(\theta) \sin\theta \cos\phi r d\theta}{h^2}; \\ \cos\phi &= (\mathbf{i}_r \cdot \mathbf{i}_h) = \frac{r - s \cos\theta}{h}. \end{aligned}$$

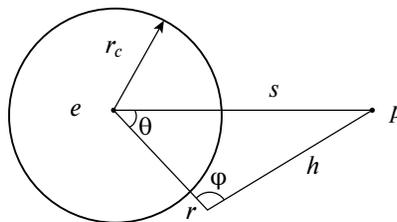


Рис. 2. К вычислению энергии связи $E_{ep}(s, r_c)$.

Таким образом,

$$E_{ep}(s, r_c) = \frac{cp_0q}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{V(\theta) \sin\theta (r - s \cos\theta) dr d\theta}{(s^2 + r^2 - 2sr \cos\theta)^{3/2}} =$$

$$= \frac{cp_0q}{4\pi} \int_0^\pi \frac{V(\theta) \sin\theta d\theta}{(s^2 + r_c^2 - 2sr_c \cos\theta)^{1/2}} \quad (6)$$

При $s = 0$ формула (6) дает энергию связи электрона с протоном в атоме водорода (энергию ионизации) $E_{ep} = E_H = \frac{q^2}{2r_H} = 13.598 \text{ эВ}$, где в дан-

ном случае радиусом связи является радиус атома водорода $r_c = r_H = r_e / \alpha$. В связи с этим формулу (6) удобно переписать в единицах, относительных к величине радиуса атома водорода r_H :

$$E_{ep}(s, r_c) = \frac{cp_0qV_0 \left(2a + \frac{\pi}{2}\right)}{4\pi r_H} \times$$

$$\times \left(\frac{r_H}{\left(2a + \frac{\pi}{2}\right)} \int_0^\pi \frac{(a + \sin\theta) \sin\theta d\theta}{(s^2 + r_c^2 - 2sr_c \cos\theta)^{1/2}} \right) =$$

$$= \left(\frac{1}{\left(2a + \frac{\pi}{2}\right)} \int_0^\pi \frac{(a + \sin\theta) \sin\theta d\theta}{\left(\left(\frac{s}{r_H}\right)^2 + \left(\frac{r_c}{r_H}\right)^2 - 2\left(\frac{s}{r_H}\right)\left(\frac{r_c}{r_H}\right) \cos\theta\right)^{1/2}} \right) \times$$

$$\times \frac{q^2}{2r_H} = \gamma E_H.$$

В относительных единицах выражение в скобках является безразмерным параметром γ , зависящим от величин s / r_H и $x = r_c / r_H$, причем $\gamma = 1$ при $s = 0, r_c = r_H$.

Найдем теперь зависимость потенциальной энергии взаимодействия протонов $E_{pp}(s)$ от расстояния s между ними. Сами протоны в данном случае можно считать точечными. Так как энергия $E_{pp}(s) \rightarrow 0, s \rightarrow \infty$ и $E_{pp}(s) \rightarrow \infty, s \rightarrow 0$, то можно предположить, что энергия $E_{pp}(s)$ должна составлять долю от энергии кулоновского взаимодействия. Воспользуемся также формулой (1). Но так как в этом случае волны эфира направлены к протонам, то интеграл в (1), описывающий потенциальную энергию взаимодействия протонов, нужно взять только по той области пространства, в которой волны протонов имеют противоположно направленные компоненты, то есть угол φ между векторами \mathbf{i}_r и \mathbf{i}_h должен быть тупым (рис. 3).

Таким образом,

$$E_{pp}(s) = \frac{1}{16\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \left(\frac{cp_0V(\theta)}{r^2} \sin\left(\frac{\xi}{2}\right) \mathbf{i}_r \right) \times$$

$$\times \left(\frac{q}{h^2} \mathbf{i}_h \right) r^2 \sin\theta dr d\xi d\theta =$$

$$= \frac{cp_0q}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \frac{V(\theta) \sin\theta \cos\varphi dr d\theta}{h^2};$$

$$\cos\varphi = (\mathbf{i}_r \cdot \mathbf{i}_h) = \frac{r - s \cos\theta}{h}.$$

Следовательно,

$$E_{pp}(s) = -\frac{cp_0q}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} V(\theta) \sin\theta d(s^2 + r^2 - 2sr \cos\theta)^{-1/2} d\theta =$$

$$= -\frac{cp_0q}{4\pi} \int_0^{\pi/2} V(\theta) \sin\theta \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{(s^2 \sin^2\theta)^{1/2}} \right) d\theta = \quad (7)$$

$$= \frac{cp_0q}{4\pi s} \int_0^{\pi/2} V(\theta) (\sin\theta - 1) d\theta = \frac{q^2}{2s} - \frac{cp_0qV_0 \left(\frac{a\pi}{2} + 1\right)}{4\pi s} = 0.34 \frac{q^2}{2s}.$$

Подставляя выражение (7) в (5), получим:

$$2E_{ep}(r_H, r_c) = 0.34 \frac{q^2}{4r_H} + 16.245 \text{ эВ} =$$

$$= 2.312 \text{ эВ} + 16.245 \text{ эВ} = 18.557 \text{ эВ}.$$

Решая численно интегральное уравнение

$$\frac{2E_H}{\left(2a + \frac{\pi}{2}\right)} \int_0^\pi \frac{(a \sin\theta + \sin^2\theta) d\theta}{(1^2 + x^2 - 2x \cos\theta)^{1/2}} = 18.557,$$

находим, что $x = 1.377$, то есть радиус электрона в молекулярном ионе водорода равен $r_c = 1.377 r_H = 0.727 \text{ \AA}$ (рис. 1).

Молекула водорода. Молекула водорода H_2 состоит из двух атомов водорода H . Экспериментально известны значения энергии диссоциации молекулы водорода [9, 11–12, 14]

$$D_{H_2}(H_2 \rightarrow H + H) = 4.478 \text{ эВ} \quad (8)$$

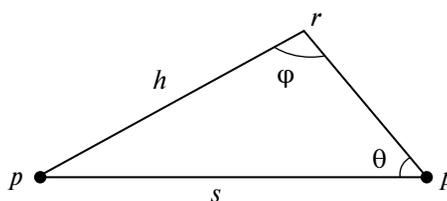


Рис. 3. К вычислению энергии связи $E_{pp}(s)$.

и энергии ионизации молекулы водорода

$$I_{H_2}(H_2 \rightarrow H_2^+ + e) = 15.429 \text{ эВ.} \quad (9)$$

Экспериментально также измерена длина связи молекулы водорода, то есть расстояние между двумя протонами молекулы [9–11, 14]: $d = 0.74 \text{ \AA} = 0.74 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 1.4r_H$.

Энергия (8), затрачиваемая на диссоциацию атома водорода, равна энергии, выделяющейся при связи двух атомов водорода в молекулу водорода. А так как энергия связи электрона с протоном в атоме водорода, являющаяся его энергией ионизации, равна 13.598 эВ , то полная энергия связи двух электронов с двумя протонами при образовании молекулы водорода из двух свободных протонов и двух свободных электронов равна $(13.598 + 13.598 + 4.478) \text{ эВ} = 31.674 \text{ эВ}$. Этот же результат получается при сложении энергии ионизации (9) с полной энергией связи (4) молекулярного иона водорода H_2^+ . А так как энергия связи молекулы водорода складывается из энергии, требуемой для сближения двух протонов до расстояния $s = 1.4r_H$ и двух энергий связи двух электронов с двумя протонами, находящимися на расстояниях $s = 1.4r_H$ и $u = 0$, то, следовательно,

$$2E_{ep}(1.4r_H, r_c) + 2E_{ep}(0, r_c) - E_{pp}(1.4r_H) = 31.674 \text{ эВ.}$$

Из (7) следует, что

$$E_{pp}(1.4r_H) = 0.34 \frac{q^2}{2.8r_H} = 3.3 \text{ эВ.}$$

Тогда

$$2E_{ep}(1.4r_H, r_c) + 2E_{ep}(0, r_c) = 34.974 \text{ эВ.}$$

Решая численно интегральное уравнение

$$\frac{2E_H}{\left(2a + \frac{\pi}{2}\right)} \int_0^\pi \frac{(a \sin \theta + \sin^2 \theta) d\theta}{\left(1.4^2 + x^2 - 2 \cdot 1.4x \cos \theta\right)^{1/2}} + \frac{2E_H}{x} = 34.974,$$

находим, что $x = 1.47$, то есть радиусы электронов в молекуле водорода равны $r_c = 1.47r_H = 0.776 \text{ \AA}$ (рис. 4).

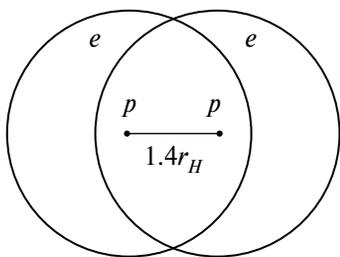


Рис. 4. Схема молекулы водорода, $r_c = 1.47r_H$.

Теперь можно найти диаметр молекулы водорода:

$$D = 2 \cdot 0.776 \text{ \AA} + 0.74 \text{ \AA} = 2.292 \text{ \AA} = 4.34r_H,$$

что практически точно совпадает с экспериментально найденным значением 2.3 \AA , определенным по длине свободного пробега молекулы водорода $l = 0.16 \text{ мкм}$ [13, с.283]. Ошибка составляет 0.4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена основная проблема теоретической химии – физическая природа химической связи и химических реакций. Проанализировано квантово-механическое представление, являющееся уже более ста лет единственным представлением о химической связи, навязанным химии теоретической физикой. Показана бесперспективность применения методов квантовой механики для описания химических процессов, так как совпадения квантово-химических расчетов с экспериментальными данными обеспечиваются исключительно подгоночными расчетными возможностями квантовой химии.

Аналитически и численно обоснован другой подход для описания химической связи, основанный на методе вычисления энергии связи атомов и ионов, предложенном автором в теории сжимаемого осциллирующего эфира. Представлены эфирные модели молекулярного иона водорода и молекулы водорода, являющиеся простейшими примерами связывания атомов химических элементов. Полученные из эфирных моделей результаты совпали с экспериментальными результатами с точностью менее одного процента. Можно выразить уверенность в том, что предложенный в работе подход для объяснения и вычисления химической связи молекулярного иона и молекулы водорода будет с успехом применен для анализа других молекулярных и более сложных химических структур. Но надо иметь в виду, что зависящая от структуры и свойств эфира формула энергии связи положительно заряженных ядер атомов должна отличаться от формулы связи двух протонов и зависеть от количества нейтронов в ядрах.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

e	электрон
p	протон
q	заряд протона
\hbar	постоянная Планка
c	скорость света

ω	частота	α	постоянная тонкой структуры
r	радиус	H	водород
m	масса	эВ	электронвольт
ρ	плотность эфира	Å	ангстрем
E	энергия		
δ	плотность заряда		
∇	оператор набла		
\cdot	знак скалярного произведения		
a	константа		
\mathbf{i}	единичный вектор		
V_0	константа		
h	длина вектора		

ИНДНЕКСЫ

e	электрон
p	протон
c	связь
H	водород
r	радиус вектора
h	длина вектора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Larson Dewey B.* The Case Against the Nuclear Atom. Portland, Oregon, North Pacific Publisher, 1963.
2. *Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В.* Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. Бостон, ИТХ, 1998.
3. *Etkin V.A.* On Wave Nature of Matter // World Scientific News. 2017. № 69. P. 220.
4. *Дорохов И.Н.* Энергодинамика излучения и химическая связь как резонансно-избирательное взаимодействие // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 6. С. 536.
5. *Magnitskii N.A.* Theory of compressible oscillating ether // Results in Physics. 2019. V. 12. P. 1436.
6. *Magnitskii N.A.* Structure and properties of atomic nuclei in the theory of compressible oscillating ether // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1391. P. 012084.
7. *Magnitskii N.A.* The atomic structure of chemical elements in the theory of compressible oscillating ether // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2090. P. 012039.
8. *Магницкий Н.А.* Теория сжимаемого осциллирующего эфира. М.: ЛЕНАНД, 2021.
9. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Химическая связь. М.: "Мир", 1980.
10. *Хабердитц В.* Строение материи и химическая связь. М.: "Мир", 1974.
11. *Грей Г.* Электроны и химическая связь. М.: "Мир", 1967.
12. *Liu J., Sprecher D., Jungen C., Ubachs W., Merkt F.* Determination of the ionization and dissociation energies of the deuterium molecule // J. Chem. Physics. 2010. V. 132. P. 11.
13. *Алешкевич В.А.* Курс общей физики. Молекулярная физика. М.: Физмат-лит, 2016.
14. *Никольский Б.П., Рабинович В.А.* Справочник химика. Т. 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. М.—Л.: Химия, 1966.

УДК 621.9

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОРОЗНОСТИ КОЛЕЦ РАШИГА В ПРИСТЕННОЙ ОБЛАСТИ НАСАДОЧНОЙ КОЛОННЫ

© 2024 г. А. Б. Голованчиков^а, Н. А. Меренцов^а, М. В. Топилин^{а, *}, П. П. Залипаев^а

^аФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Волгоград, Россия

*e-mail: topilinmik@gmail.com

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 03.06.2024 г.

Принята к публикации 30.06.2024 г.

Выведена формула для расчета порозности при упорядоченной установке колец Рашига в пристенной области насадочной колонны. Проведены сравнительные расчеты порозности в пристенной области с порозностью при упорядоченной укладке колец Рашига в ряды внутри корпуса аппарата, заданной в справочных таблицах и по формуле, рассчитанной теоретически.

Показано влияние геометрических размеров колец Рашига: наружного диаметра и толщины стенки, внутреннего диаметра аппарата и числа свободно установленных колец на порозность в пристенной области аппарата.

Ключевые слова: кольца Рашига, порозность, пристенная область, упорядоченная укладка, наружный диаметр, толщина стенки, диаметр аппарата

DOI: 10.31857/S0040357124040095 EDN: AVYKAA

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, все теплообменные колонные аппараты разделяются на два основных типа: тарельчатые и насадочные [1–8]. Первые более совершенные по конструкции и в эксплуатации обеспечивают устойчивую работу в широком диапазоне изменения рабочих параметров по производительности, температуре материальных потоков и концентрациям компонентов. Однако они дорогие по стоимости и в обслуживании.

Поэтому насадочные колонные аппараты, простые в конструктивном исполнении и обслуживании, по-прежнему находят широкое применение в химической и нефтегазоперерабатывающей промышленности, а также в металлургическом, энергетическом, фармакологическом, пищевом и экологическом производстве и других технологических процессах.

Возможны два варианта укладки насадочных тел в колонну: свободная, или в навал, и упорядоченная, или в ряды. Первая: простая и быстрая, с простой засыпкой элементов насадки в колонну не позволяет обеспечить точные значения порозности ε и удельной поверхности σ [12–16].

Поэтому эти параметры для разных типов насадки задаются в некотором диапазоне [9]. Так, для одних из самых распространенных «керамических колец Рашига 25 × 25 × 3» удельный объем или порозность при свободной укладке варьируется в пределах $\pm 4,5\%$, $\varepsilon = 0,68 \div 0,74$, а удельная поверхность $\pm 6,8\%$, $\sigma = 190 \div 220 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Более совершенна, но трудоемка и затратна по времени укладка колец Рашига упорядоченно в ряды. Здесь уже вышеназванные параметры насадки – порозность и удельная поверхность задаются жестко или с небольшим диапазоном изменения по величине. В табл. 4.1 того же справочника [11], только для керамической насадки 50 × 50 × 5, размеры задаются в узком диапазоне: порозность $\varepsilon = 0,72 \div 0,735 (+1,5\%)$, а удельная поверхность $\sigma = 110 \div 120 (+4,3\%)$. Для остальных 9 колец от «25 × 25 × 2,4» до «150 × 150 × 16» порозность и удельная поверхность задаются жестко, без границ их возможного варьирования. То же касается и насадок, выполненных из разных материалов, размеры порозности и удельной поверхности которых приведены в табл. 4.2 [9].

Однако другой проблемой, выявленной в процессе эксплуатации насадочных теплообменных колонн даже для насадок, упоря-

доченно установленных в ряды, является поперечная неравномерность порозности и удельной поверхности по сечению колонны. Это приводит к необходимости размещения насадки в виде отдельных слоев по высоте с безнасадочными зазорами между ними, в которых устанавливаются перераспределительные тарелки для передачи жидкой фазы с периферии от стенок аппарата к центру. Распределители различных конструкций описаны в справочнике [11].

Здесь же приведена таблица с рекомендациями по допустимой высоте секции насадки в колонне и отношению диаметра колонны к наружному диаметру насадки. Чтобы уменьшить неравномерность порозности и удельной поверхности для колец Рашига, рекомендуется $H_{ск}/D \leq 2,5 \div 3$, то есть при диаметре колонны $D_{ск} = 1$ м высота секции с насадкой не должна превышать 2,5–3 м, при этом диаметр колонны к наружному диаметру колец Рашига должен быть $D/d \geq 30$. Для колонн малого диаметра возможно уменьшить последнее неравенство до $D/d \geq 8$. Выравнивать распределение порозности и удельной поверхности насадки, засыпанной в навал, возможно, применяя различные способы ее засыпки в колонну: от периферии к центру, от центра к периферии и комбинировании в одной секции обоих способов [11].

То же касается и различных конструкций, обеспечивающих равномерность распределения орошения по сечению колонны.

Причину такого неравномерного распределения потоков жидкости и газа (пара) по сечению колонны объясняют неодинаковой порозностью насадки в центре и у стенок колонны. Но количественного подтверждения этой различной порозности теоретически не проводилось.

Целью работы является теоретический расчет порозности колец Рашига, упорядоченно установленных в пристенной области насадочной колонны, и сравнение ее с табличными значениями, приведенными в научной, учебной и справочной литературе.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ВЫВОД ФОРМУЛЫ ПОРОЗНОСТИ

Рассмотрим на рис. 1 сектор окружности АВО с внутренним диаметром колонны D и упорядоченно установленными у стенки в ряд кольцами Рашига с наружным диаметром d и толщиной стенки кольца δ (высота колец Рашига одинаковая и обычно равна $h = d$). Центры колец Рашига у стенки лежат на окружности с диаметром $D_1 = D - d$. Длина этой окружности $L_1 = \pi D_1$, или

$$L_1 = \pi \cdot (D/d). \tag{1}$$

Число колец, укладываемых упорядоченно в кольцевой ряд на этой окружности $N_1 = L_1/d$ или с учетом уравнения (1):

$$N_1 = \pi \cdot (D/d - 1). \tag{2}$$

Центральный угол φ сектора АВО (угол, приходящийся на одно кольцо Рашига) $\varphi = (2\pi)/N_1$, или с учетом формулы (2)

$$\varphi = \frac{2\pi}{(D/d - 1)}, \tag{3}$$

а площадь этого сектора АВО

$$S_{ABO} = \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{\varphi}{2\pi} \right),$$

или с учетом формулы (3)

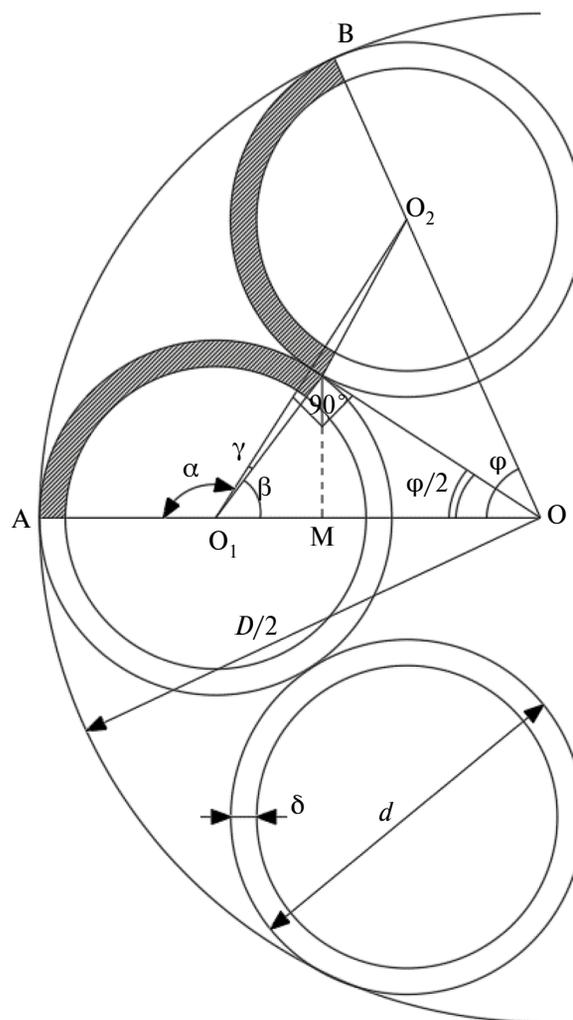


Рис. 1. Схема упорядоченной установки колец Рашига у стенки аппарата.

$$S_{ABO} = \frac{D^2}{4(D/d - 1)}. \quad (4)$$

Треугольник OO_1O_2 – равнобедренный со сторонами $OO_1 = OO_2$, а отрезок OE – его высота

$$OE = OO_1 \cos(\varphi/2).$$

Так как $OO_1 = (D - d) / 2$, то с учетом формулы (3) высота

$$OE = \left(\frac{D - d}{2} \right) \cos \left(\frac{1}{\frac{D}{d} - 1} \right),$$

а угол $\beta = \pi/2 - \varphi/2$, или

$$\beta = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{(D/d - 1)}. \quad (5)$$

Угол OEO_1 прямой и O_1C – гипотенуза треугольника O_1EC , тогда угол γ может быть представлен в виде:

$$\cos \gamma = \frac{O_1E}{O_1C}, \quad (6)$$

O_1E – катет прямоугольного треугольника OO_1E

$$O_1E = \frac{D - d}{2} S_m \varphi/2,$$

или с учетом формулы (3)

$$O_1E = \frac{D - d}{2} \sin \left(\frac{1}{D/d - 1} \right). \quad (7)$$

Тогда с учетом формулы (7) и $O_1C = d/2$ можно записать:

$$\cos \gamma = \left(\frac{D}{d} - 1 \right) \sin \left(\frac{1}{D/d - 1} \right), \quad (8)$$

Обозначим α угол AO_1C , то есть

$$\alpha = \pi - \beta + \gamma,$$

или с учетом обозначений (5) и (8)

$$\alpha = \frac{\pi}{2} + \frac{1}{D/d - 1} + \arccos \left[\left(\frac{D}{d} - 1 \right) \sin \left(\frac{1}{D/d - 1} \right) \right], \quad (9)$$

Площадь криволинейной фигуры ABO_2CO_1 является периодом в пристенной с корпусом колонны, в которой заключены площадь порозности и площадь твердых колец насадки (последние на рис. 1 затемнены), соответствующие объемам пустот и твердой части колец Рашига, т.к. высоты равны высотам колец Рашига.

Площадь этой криволинейной фигуры равна площади сектора ABO с радиусом $D/2$, описываемая формулой (4), за минусом двух площадей

треугольника O_1CO (площади треугольников O_1CO и O_2CO равны). В этом треугольнике O_1CO известны стороны $O_1O = \frac{D - d}{2}$ и $O_1C = d/2$ и все

три угла:

угол $O_1OC = \varphi/2$, угол $CO_1O = \beta - \varphi$ и угол $O_1CO = \pi - (\beta - \gamma) - \varphi/2$.

Высота треугольника O_1CO

$$C3 = O_1C \cdot \sin(\beta - \gamma)$$

Тогда площадь двух треугольников O_1CO определяется как

$$S_t = O_1O \cdot C3$$

или

$$S_t = \frac{D - d}{2} \cdot \frac{d}{2} \sin(\beta - \gamma). \quad (10)$$

Площадь криволинейной фигуры ABO_2CO_1 может быть с учетом уравнения (4) и (10) записана в виде:

$$S_\phi = \frac{D^2}{4(D/d - 1)} - \frac{(D - d)}{4} d \sin(\beta - \gamma). \quad (11)$$

Площадь двух дуг торцов твердых поверхностей колец внутри этой фигуры ABO_2CO_1 :

$$S_m = 2 \frac{\alpha}{2\pi} \left\{ \frac{\pi}{4} \left[d^2 - (d - 2\delta)^2 \right] \right\},$$

где сомножитель в фигурных скобках – площадь торца кольца Рашига.

После алгебраических преобразований последняя формула приобретает вид:

$$S_m = \alpha (d\delta - \delta^2). \quad (12)$$

Порозность в пристенной области может быть записана в виде:

$$S_c = 1 - \frac{S_m}{S_\phi}$$

или с учетом уравнений (11) и (12):

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{4\alpha(\delta/D) \left(1 - \frac{\delta}{d} + \frac{\delta - d}{d} \right)}{2 - (1 - d/D)^2 \sin(\beta - \gamma)}. \quad (13)$$

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ СО СПРАВОЧНЫМИ ДАННЫМИ

Расчеты по формуле (13) для упорядочено насыпанных колец Рашига $25 \times 25 \times 3$ у пристенной области дают значения порозности при изменении внутреннего диаметра в диапазоне $D = 250 - 1400$ мм, $\varepsilon = 0,6723 \div 0,6692$, то есть в широком диапазоне изменения диаметров колонны отклонения по $\Delta\varepsilon$ не превышают $\pm 0,003$.

По сравнению с теми же керамическими кольцами Рашига, насыпанными в навал, табличное значение $\epsilon = 0,68 \div 0,74$, то есть формула (13) несколько занижает порозность, хотя сравнение значений порозности для колец, насыпанных в навал и установленных упорядоченно, не совсем корректно.

Поэтому целесообразно сравнивать табличное значение порозности для упорядоченно установленных колец Рашига внутри колонны и рассчитанное по формуле (13) – установленных в области стенки.

Для керамических колец Рашига $25 \times 25 \times 2,4$, упорядоченно установленных внутри колонны, табличное значение $\epsilon = 0,81$ [11], а при расчетах по формуле (13) оно значительно меньше и изменяется в том же диапазоне изменения диаметров колонны $D(250-1400)$ мм $\epsilon = 0,7307 \div 0,7281$.

Для стальных колец аналогичные результаты расчетов табличной порозности внутри колонны и рассчитанной по формуле (13), когда они установлены вблизи стенки, приведены в табл. 1.

Уменьшение порозности во всех расчетах порозности колец Рашига в пристенной области, по сравнению с заданными в таблицах, при их установке внутри колонны связано с неплотной укладкой колец в пристенной области. Действительно, для колец $25 \times 25 \times 3$ расчетное число колец Рашига в пристенной области, рассчитанное по формуле (2), для диаметра колонны $D = 500$ мм

$$N_1 = 3,14 \left(\frac{500}{25} - 1 \right) = 59,66.$$

Уже дробная часть этого числа должна быть отброшена, а значит, увеличена доля порозности в пристенной области.

Модифицированная формула порозности в пристенной области при уменьшении числа колец по сравнению с их плотной укладкой N_1 ,

$$N = N_1 - n,$$

где n – число, на которое уменьшается число колец в пристенной области по сравнению с их плотной укладкой:

Таблица 1. Сравнение табличного значения порозности стальных колец Рашига, установленных внутри колонны, с расчетным ее значением по формуле (13), установленных в области стенки колонны

№	Размеры колец Рашига	Табличное значение порозности внутри колонны	Расчетное значение порозности в области стенки в диапазоне измерения диаметра колонны $D = (250-1400)$ мм
1	$8 \times 8 \times 0,3$	0,9	$0,8870 \div 0,8868$
2	$10 \times 10 \times 0,5$	0,88	$0,8516 \div 0,8510$
3	$15 \times 15 \times 0,5$	0,917	$0,8994 \div 0,8990$

$$\epsilon_M = 1 - B \left(\frac{N_1 - n}{N_1} \right),$$

где B – вычитаемое формулы (13)

$$B = 1 - \epsilon_c,$$

равная твердой доли объема колец в рассматриваемом секторе АВО (рис. 1).

На рис. 2 приведен график зависимости порозности колец Рашига при их неплотной укладке в пристенной области для колец $25 \times 25 \times 2,4$ (табличное значение $\epsilon = 0,81$ [11], $D = 250$ мм) $B = 0,27$ от величины n .

Как видно из графиков на рис. 2, свободной укладкой колец Рашига в пристенной области с зазором между их боковыми стенками можно значительно увеличить порозность и даже поднять ее до уровня порозности внутри колонны, заданной по таблице [11]. Если уменьшить число колец Рашига в пристенной области с 28 (плотная укладка) до 20, то порозность в пристенной области увеличится с 0,73 до 0,81, то есть сравняется с табличным значением.

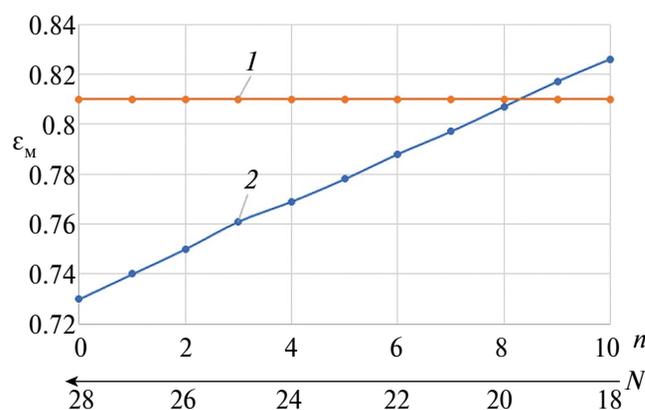


Рис. 2. Зависимость модифицированной порозности колец Рашига в пристенной области колонны при свободной и упорядоченной укладке. 1 – табличное значение $\epsilon_T = 0,81$ [11] порозности для керамических колец $25 \times 25 \times 2,4$, 2 – упорядоченная свободная укладка колец Рашига с зазорами между боковыми стенками, где n – уменьшение числа колец Рашига по сравнению с их плотной укладкой в пристенной области. N – число колец Рашига в пристенной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Теоретически выведенная формула (13) для плотной упорядоченной укладки колец Рашига в пристенной области колонны занижает порозность по сравнению с ее табличным значением при упорядоченной укладке внутри колонны.

2. Увеличение диаметра колонны мало влияет на расчетное значение порозности в пристенной области при плотной укладке колец Рашига.

3. Для колец малых размеров и толщины стенки заданные табличные значения порозности колец Рашига внутри колонны незначительно отличаются от рассчитанных значений порозности по формуле (13) для пристенной области.

4. Модифицированная формула (14) позволяет регулировать порозность колец Рашига в пристенной области при их свободной упорядоченной укладке с зазором между боковыми стенками. Уменьшая число колец при свободной укладке, по сравнению с их плотной без зазоров укладкой в пристенной области, можно уравнивать порозность в пристенной области с порозностью внутри слоя насадки.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ε	порозность, м ³ /м ³
σ	удельная поверхность, м ² /м ³
d	наружный диаметр кольца Рашига, м
δ	толщина стенки кольца Рашига, м
h	высота кольца Рашига, м
φ	угол, приходящийся на одно кольцо Рашига

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перри Г.Дж.* Справочник инженера-химика. Т. 2 / Пер. с 4-го англ. изд. под общ. ред. Н.М. Жаворонского и П.Г. Раменкова. Л.: Химия, 1969. 504 с.
2. *Плановский А.М., Рамм В.М., Каган С.З.* Процессы и аппараты химической технологии. 5-е изд., стер. М.: Химия, 1968. 848 с.
3. *Рамм В.М.* Абсорбция газов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1976. 655 с.
4. *Скобло А.И., Трегубова И.А., Молоканов Ю.К.* Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1982. 584 с.
5. *Гальперин Н.И., Пebaмк В.Л., Костянян А.Е.* Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности. 1977.
6. *Лантев А.Г.* Эффективность явлений переноса в каналах с хаотичными насадочными слоями: монография. СПб.: Страта, 2016.
7. *Баранов Д.А.* Процессы и аппараты химической технологии: учебное пособие. 3-е изд., стер. СПб.: Лань, 2020. 408 с.
8. *Борисов Г.С., Брыков В.Д., Дыткерский Ю.И., Каган С.З. и др.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1983. 272 с.
9. *Сокол Б.А.* Насадки массообменных колонн / Под общ. ред. Д.А. Баранова. М.: ЗАО "ИНФОХИМ", 2009. 358 с.
10. *Пушинов А.С.* Совершенствование конструкций контактных устройств для градилен. СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2019.
11. *Лантев А.Г.* Сравнительная теплогидравлическая эффективность процессов с хаотичными насадочными слоями (упаковками) // Теорет. основы хим. техн. 2018. Т. 52. № 5. С. 591–596.
12. *Niegodajew P., Marek M.* Statistical variation of characteristics of random packed beds of Raschig rings: The influence of the sample size // Particology. 2021. V. 56. P. 50.
13. *Marek M.* Numerical simulation of a gas flow in a real geometry of random packed bed of Raschig rings // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 161. P. 382.
14. *Moghaddam E.M.* Hydrodynamics of narrow-tube fixed bed reactors filled with Raschig rings // Chem. Eng. Sci. 2020. V. 5
15. *Перевезенцев Г.А., Колибаба О.Б., Горбунов В.А.* Определение зависимости аэродинамического сопротивления насыпной садки от величины порозности и скорости фильтрации // Вестник Ивановского гос. энерг. ун-та. 2019. № 2. С. 16–24.
16. *Голованчиков А.Б., Прохоренко Н.А., Меренцов Н.А., Левшина Е.В.* Оптимальная установка колец Рашига в насадочной ректификационной колонне // Энерго- и ресурсосбережение: промышленность и транспорт. 2024. № 1. С. 11–15.

УДК 678.55 (075.8)

ПРИЛОЖЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ К ОПИСАНИЮ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

© 2024 г. С. Е. Закиев^{a,*}, С. А. Курочкин^{a,b}, Е. С. Сорин^a, Е. О. Перепелицина^a, Ю. П. Квурт^a,
Г. И. Джардималиева^{a,c}

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

^cМосковский авиационный институт, Москва, Россия

*e-mail: serzh_zakiev@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 09.07.2024 г.

Принята к публикации 11.07.2024 г.

В работе представлено конструктивное обобщение идеи С.Я. Френкеля о модельном определении молекулярно-массового распределения полимера и собственно процесса его получения при помощи двух величин — обобщенных способностей роста и обрыва цепей. Предложено соответствующее уравнение, и рассмотрен сравнительный анализ с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: неравновесная мезоскопическая термодинамика, молекулярно-массовое распределение

DOI: 10.31857/S0040357124040104 EDN: AVPWTК

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярно-массовое распределение (ММР), как отмечалось в классической монографии [1], с одной стороны, входит в число важнейших характеристик полимера, напрямую связанных с его свойствами, а с другой — является не менее важной характеристикой самого процесса получения полимера (полимеризации). Несомненным его достоинством является возможность непосредственного экспериментального определения. Поэтому ММР всегда было в центре внимания исследователей.

В середине прошлого века методы для оценки ММР, предложенные в [1], были применимы к большей части из тогда рассматриваемых полимеров. Базу этих методов составили химико-кинетические гипотезы П. Флори и концепция, предложенная С.Я. Френкелем, — статистическое построение ММР, опираясь только на обобщенные константы роста и обрыва цепей. Указанная концепция по своим потенциальным возможностям значительно опередила свое время, однако на тот момент она целиком опиралась на гипотетические принципы П. Флори [2], которые впоследствии стали заменяться на их более сложные модификации ввиду интенсивного

изучения полимеров [3–4], уже не сочетающиеся с методиками из [1].

Хотя работа [1] иногда продолжает цитироваться и поныне, предложенная в ней методология имеет довольно ограниченное применение. В настоящее время сложилась практика теоретической оценки ММР, опираясь на кинетические константы процесса полимеризации [5] и на результаты имитационного (симуляционного) моделирования, однако такой опосредованный подход к его нахождению ведет к недооценке гносеологических возможностей этой характеристики. Непосредственная ее теоретическая оценка на основе феноменологических рассуждений исключительно полезна, поскольку, как упоминалось выше, ММР экспериментально определяемо.

В конце XX в., опираясь на теорию неравновесной термодинамики [6], введение внутренних параметров [7], статистико-физический постулат Гиббса об энтропии [8] и введение обобщенного химического потенциала, была построена общая термодинамическая концепция, получившая название “неравновесная мезоскопическая термодинамика” (НМТ) [9]. Как оказалось, идея использования для процесса полимеризации

всего двух обобщенных констант роста и обрыва цепей [1] удивительно легко и естественно вписывается в НМТ.

Целью данной работы как раз и являлась разработка подхода, позволяющего как находить ММР по известным обобщенным константам роста и обрыва, так и по известному ММР определять их значения. Для этих задач было выбрано ММР образца сополимера акриламида и акриловой кислоты с добавлением акрилового металлокомплекса фенилтерпиридина, схожего с полимерами, описанными в работе [10]. Подобные полимерные системы, обладающие самоорганизующимися свойствами, часто оказываются сверхсшитыми. Это затрудняет определение их молекулярно-массового распределения, которое также может влиять на эффективность восстановления, благодаря чему моделирование ММР по известным k_p и k_t является интересным и перспективным решением данной проблемы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Под молекулярно-массовым распределением (или иначе – распределением макромолекул по молекулярной массе) обычно понимается дискретная функция весовой доли $w(M_j) = w_j$, заданная для некоторых масс $M_1 < M_2 < \dots < M_{N_{\max}}$ в образовавшемся полимере:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_{j=1}^{N_{\max}} N_j M_j}, \quad 1 \leq i \leq N_{\max}, \quad (1)$$

где N_j – число молекул массы M_j . Тем самым формально w задана на наборе точек $\{M_j\}$ ($1 \leq j \leq N_{\max}$) из отрезка $[M_1, M_{N_{\max}}]$, причем, как правило, величина M_1 бывает порядка нескольких десятков единиц измерения, в то время как величина $M_{N_{\max}}$ имеет порядок 10^5 и более. Такая большая разность $M_{N_{\max}} - M_1$ очень неудобна для проведения численных расчетов и требует нормировки отрезка. Однако этому вопросу не уделено внимание в НМТ [9], где этот вопрос, видимо, отнесен к разряду чисто технических. Немаловажно и то обстоятельство, что НМТ развивалась в тесном взаимодействии с исследованиями по нуклеации (образованию и росту зародышей, например при фазовых превращениях), где фактически интересен не весь отрезок $[M_1, M_{N_{\max}}]$, а лишь его подотрезок $[M_1, M_*]$, где M_* – величина чуть большая так называемой критической молекулярной массы зародыша (порядка $10^2 \sim 10^3$), и значениями $M_{N_{\max}}$ часто даже не интересуются [11].

Для проводимых далее рассуждений вопрос о нормировке $[M_1, M_{N_{\max}}]$ принципиален. В каче-

стве единицы масштаба выбирается *средневесовая молекулярная масса* полимера $M_w \in [M_1, M_{N_{\max}}]$, которая, будучи разделенной на массу мономерного звена M_0 , превращается в *средневесовую степень полимеризации полимера*. Определив эту величину с помощью дискретного ММР – функции w :

$$M_w = \sum_{j=1}^{N_{\max}} M_j w_j, \quad (2)$$

можно перейти к переменной, которую в соответствии с НМТ можно называть *внутренним параметром*:

$$\gamma_i = \frac{M_i}{M_w}, \quad 1 \leq i \leq N_{\max}. \quad (3)$$

Как легко видеть, дискретная функция ММР естественным образом переносится на нормированный отрезок $[\gamma_1, \gamma_{N_{\max}}]$:

$$w'(\gamma_i) = \rho'_i = \frac{N_i \gamma_i}{\sum_{j=1}^{N_{\max}} N_j \gamma_j} = \frac{N_i M_i}{\sum_{j=1}^{N_{\max}} N_j M_j} = w_i = w(M_i), \quad 1 \leq i \leq N_{\max}, \quad (4)$$

где выделяется особая точка $\gamma_w = 1$ ($\gamma_1 < 1 < \gamma_{N_{\max}}$), являясь нормированной средневесовой молекулярной массой. Теперь дискретную функцию w' , определенную на точках $\{\rho_j\}$ ($1 \leq j \leq N_{\max}$), можно доопределить значением $\rho(0) = \rho_0 = 0$ и продолжить по непрерывности до функции ρ' , определенной во всех точках отрезка $[0, \gamma_{N_{\max}}]$, которую после нормировки удобно обозначить ρ :

$$\rho(\gamma) = \frac{\rho'(\gamma)}{\int_0^{\gamma_{N_{\max}}} \rho'(\gamma) d\gamma}, \quad 0 \leq \gamma \leq \gamma_{N_{\max}}, \quad (5)$$

$$\int_0^{\gamma_{N_{\max}}} \rho(\gamma) d\gamma = 1.$$

Проведенный процесс можно назвать *норм-преобразованием* ММР – дискретной функции w , заданной на некотором наборе точек из отрезка $[M_1, M_{N_{\max}}]$, в непрерывную функцию ρ , определенную во всех точках отрезка $[0, \gamma_{N_{\max}}]$ и удовлетворяющую условию (вероятностной) нормировки (правое равенство в (5)). Здесь следует отметить, что традиционно ММР продолжают на весь отрезок $[M_1, M_{N_{\max}}]$ без всякой последующей нормировки.

Нелинейная мезоскопическая термодинамика (НМТ), обзорно представленная в [9], обобщает подход неравновесной термодинамики [6] на мезоуровень. Переход от макромасшта-

бов к качественно меньшим по времени и пространству мезомасштабам приводит к увеличению степеней свободы. Так, образование одной макромолекулы полимера определенной молекулярной массы – событие мезоуровня, неразличимое в макромасштабах. Более того, оно изначально должно быть неразличимо при химико-кинетическом моделировании полимеризации, так как в противном случае сама модель должна иметь огромное число уравнений и тем самым полностью потерять конструктивность ввиду необходимости начального знания такого же количества кинетических констант. Собственно, поэтому, начиная с П. Флори, при моделировании химической кинетики был выбран путь отождествления между собой больших групп кинетических констант [3]. Этот способ безусловно продемонстрировал большую продуктивность, но по самой своей внутренней конструкции не лучшим образом подходит для сколько-нибудь простого и феноменологически прозрачного определения ММР, так как указанное отождествление ведет к упрощению оценок усредненных величин (например, средневесовой молекулярной массы полимера) и к потере деталей геометрии ММР на всем отрезке $[M_1, M_{N_{\max}}]$, определяемых как раз неравенством соответствующих кинетических констант.

Переход на мезоуровень с вышеописанным введением внутреннего (мезо) параметра $\gamma \in [0, \gamma_{N_{\max}}]$ переводит вопрос о молекулярной массе образующихся макромолекул в разряд центральных. После этого можно сразу воспользоваться одним из базовых уравнений НМТ. Однако прежде уместно коснуться двух вопросов – терминологии и уже разработанного в НМТ подхода к описанию активированных процессов, куда бесспорно относится кинетическое описание химических реакций.

Авторы настоящей работы считают неправомерным называть главное уравнение НМТ уравнением Фоккера–Планка, как это делается в [9] (мезопараметр в общем случае никак не связан с пространственной переменной). И так как в НМТ это уравнение “обросло” своей собственной спецификой, то представляется, что лучше его называть, скажем, *базовым уравнением НМТ*.

К числу хорошо разработанных приложений НМТ относится раздел, посвященный “активированным процессам”. Здесь за внутренний параметр выбрана известная в химической термодинамике глубина превращения, или иначе – *координата реакции*, что позволяет элегантно встроить теорию активированного комплекса в кинетическое описание химического превраще-

ния в виде интерпретационной картины диффузии инициированной системы сквозь энергетический барьер вдоль координаты реакции из начального в конечное состояние. Такой подход позволяет глубже понять природу кинетических констант реакции и, в частности, очень лаконично вывести закон действующих масс [11, 12]. Выбор в качестве внутреннего параметра нормированной молекулярной массы $\gamma \in [0, \gamma_{N_{\max}}]$, предлагаемый в настоящей работе, приводит к принципиально иной картине полимеризации, которая ранее нигде не рассматривалась. Это лишний раз демонстрирует специфику самой термодинамики, где сам выбор круга рассматриваемых параметров задает формальное описание состояния (или его изменения на пути к равновесию) термодинамической системы.

Итак, рассмотрим феноменологию процесса радикальной полимеризации винилиденовых мономеров, не заостряя внимание на способе поступления в систему первичных радикалов, инициирующих полимеризацию. Система состоит из молекул полимера (уже химически не активных), молекул мономера (еще химически не активных) и радикалов (всех возможных длин). При этом число первичных радикалов каким-то образом постоянно пополняется. Рост одного радикала очень скоротечен. Описание этого роста легко привязывается к отрезку $[0, \gamma_{N_{\max}}]$. Пронаблюдаем за ростом и гибелью одного такого радикала. Так как величина $1/M_w$ мала и близко расположена к нулю, то рост радикала можно интерпретировать как движение точки на отрезке $[0, \gamma_{N_{\max}}]$ в сторону его правого конца – от нуля, где естественно расположить вход в систему новых первичных радикалов, до максимально возможного значения $\gamma_{N_{\max}}$. Равнодействующую всех “сил”, обеспечивающих это “движение”, можно охарактеризовать *обобщенной способностью роста цепи* $k_p(t, \gamma)$. В противовес ей логично ввести равнодействующую всех “сил торможения”, действующую в противоположную сторону и характеризующуюся *обобщенной способностью обрыва цепи* $(-k_t(t, \gamma))$.

Теперь, пользуясь общей теорией [9], можно выписать базовое уравнение НМТ для рассматриваемой интерпретации:

$$\frac{\partial \rho(t, \gamma)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \gamma} \left\{ D(t, \gamma) \left[\frac{\partial \rho(t, \gamma)}{\partial \gamma} - \begin{pmatrix} k_p(t, \gamma) \\ -k_t(t, \gamma) \end{pmatrix} \rho(t, \gamma) \right] \right\}, \quad (6)$$

где t – время, $\rho(t, \gamma)$ – функция, которая по истечении некоторого времени (формально при $t \rightarrow t_1$ или $t \rightarrow \infty$) превращается в стационарную функцию $\rho(\gamma)$, определенную (5), т.е. в непрерывное

нормированное ММР. Коэффициент “диффузии” D определяет специфику перехода: от $\rho(t, \gamma)$, для которой имеет место:

$$\int_0^{\gamma_{N_{\max}}} \rho(t, \gamma) d\gamma < 1, \quad (7)$$

к ММР $\rho(t, \gamma)$ из (5). Математические исследования уравнения (6) в контексте стохастических задач проводились неоднократно (см., например, [13]). В принципе, с учетом (5) его можно рассматривать и как детерминистскую модель, к которым часто приходят в приложениях НМТ. Однако для этого необходимо указывать соответствующие граничные и начальные условия, не привязывая их к граничным и начальным условиям стохастической задачи.

Заканчивая обсуждение теоретической части, остается заметить, что, безусловно, и способности k_p , k_t , и D зависят не только от переменных t и γ , но и от термодинамических параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Было решено проиллюстрировать возможности (6) путем его численного решения с помощью программ из пакета MatLab с последующим сравнением с нормированным ММР образца сополимера акриламида и акриловой кислоты с добавлением акрилового металлокомплекса фенилтерпиридина.

Образец полимера был синтезирован методом свободнорадикальной полимеризации водного раствора прекурсора, содержащего определенное количество мономеров акриламида и акриловой кислоты (в соотношении 15:85) и третьего сомономера с лигандом фенилтерпиридина. Полимеризацию проводили в полипропиленовых ампулах с плотно закручивающийся крышкой при температуре 60°C с добавлением персульфата калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) в качестве инициатора. Пленку формировали из водного раствора полимера в специальной открытой стеклянной форме путем сушки на воздухе при комнатной температуре, после чего полимерные образцы растворяли в NMP + LiCl (концентрация $20 \div 40$ мг/мл) и раствор фильтровали через $0,2$ мкм PTFE фильтр Anaport25 (Whatman).

Анализ молекулярно-массового распределения проводили на жидкостном хроматографе Waters, оснащенный дифференциальным рефрактометрическим детектором Waters2414 и спектрофотометрическим детектором на диодной матрице PDA 996 (Waters Corporation, Milford, НЮ, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример и сравнение с экспериментом. Существенным моментом НМТ является то обстоятельство, что при стационарных (т.е. не зависящих от времени) k_p , k_t и D можно выписать решения (6) для широкого набора различных граничных и начальных условий (в нашей интерпретации это и будет ММР) в уже готовом виде:

$$\rho(\gamma) = \rho(\gamma_1) \chi_{\gamma_1}(\gamma) \exp \left\{ \int_0^{\gamma} [k_p(\gamma) - k_t(\gamma)] d\gamma \right\}, \quad (8)$$

$$0 \leq \gamma \leq \gamma_{N_{\max}},$$

где функция, непрерывно связывающая точку ноль с единицей:

$$\chi_{\gamma_1}(\gamma) \in \begin{cases} 0, & \gamma = 0 \\ (0, 1), & 0 < \gamma < \gamma_1, \\ 1, & \gamma_1 \leq \gamma \end{cases} \quad (9)$$

подчеркивает то обстоятельство, что ρ не продолжается в ноль по непрерывности, а, как это и было отмечено выше, полагается равной нулю. Этот момент может оказаться важным при сравнении $\rho(\gamma)$ с нормированным ММР, полученным из эксперимента (см., например, ниже замечания к выбору граничных условий).

Как следует из (6), решая обратную задачу по известным D и ρ , можно найти не сами обобщенные способности роста и обрыва цепей, а только их разность:

$$\beta(\gamma) = k_p(\gamma) - k_t(\gamma), \quad (10)$$

и тем самым ρ будет достигать максимума (11) в точке, где выполняется (12):

$$\frac{\partial \rho(\gamma_{\max})}{\partial \gamma} = 0, \quad (11)$$

$$\beta(\gamma_{\max}) = 0. \quad (12)$$

Как следует из описания процедуры норм-преобразования, $\gamma_{\max} = 1$. Так как мы рассматриваем ситуацию, когда у ρ имеется только один максимум, то вместо понятных с физико-химической точки зрения k_p и k_t мы можем обойтись абстрактными *условными обобщенными способностями роста и обрыва цепей*, определяемыми как:

$$k_p(\gamma) = \begin{cases} \beta(\gamma), & 0 < \gamma \leq 1 \\ 0, & 1 \leq \gamma \end{cases}, \quad (13)$$

$$k_t(\gamma) = \begin{cases} 0, & 0 < \gamma \leq 1 \\ -\beta(\gamma), & 1 \leq \gamma \end{cases}.$$

Везде ниже под k_p and k_t мы будем подразумевать именно эти условные обобщенные способности.

Отметим, что в формулу (8) как частный случай входит известное распределение П. Флори, широко используемое в [1].

Квазинормальное распределение является обобщением общеизвестного статистического нормального распределения, которое в рассматриваемом контексте будет иметь вид:

$$\rho(\gamma) = C \chi_{\gamma_1}(\gamma) \exp \left\{ -\frac{(\gamma - 1)^2}{2a} \right\}, \quad (14)$$

где $a > 0$ и константа C выбирается исходя из требования выполнения правого равенства в (5). Сравнивая между собой (14) и (8), легко увидеть, что для (14) обобщенные способности будут следующими линейными функциями:

$$k_p(\gamma) = \begin{cases} \frac{1-\gamma}{a}, & 0 < \gamma \leq 1 \\ 0, & 1 \leq \gamma \end{cases}, \quad k_t(\gamma) = \begin{cases} 0, & 0 < \gamma \leq 1 \\ \frac{\gamma-1}{a}, & 1 \leq \gamma \end{cases}. \quad (15)$$

Легко видеть, что способность обрыва цепи для уже упоминавшегося распределения П. Флори содержит в нижней строке определения $k_t(\gamma)$ даже не линейную функцию, как (15), а константу, что негативно сказалось на возможности охвата им реальных ситуаций. Квазинормальное распределение предлагается строить исходя из общего вида его интенсивностей:

$$k_p(\gamma) = \begin{cases} \beta(\gamma), & 0 < \gamma \leq 1 \\ 0, & 1 \leq \gamma \end{cases}, \quad (16)$$

$$k_t(\gamma) = \begin{cases} 0, & 0 < \gamma \leq 1 \\ -\beta(\gamma), & 1 \leq \gamma \end{cases}.$$

где a_p, a_t, b_p, b_t принимают положительные значения.

Применяя к (16) формулу (8), мы получим функцию, график которой изображен на рис. 1.

Сравнение с экспериментальными данными. Для численного анализа был выбран максимально простой и феноменологически прозрачный вариант стационарных обобщенных способностей $k_p = k_p(\gamma)$ и $k_t = k_t(\gamma)$, а “коэффициент диффузии” D брался в виде константы. Следует отметить, что в этом случае D превращается в дополнительный масштаб по времени (вдобавок к выбранному в используемом численном методе) и его без потери общности можно принять равным единице. Как показал проведенный численный анализ, слишком приближенный вид обобщенных способностей, например как (13) с соответствующи-

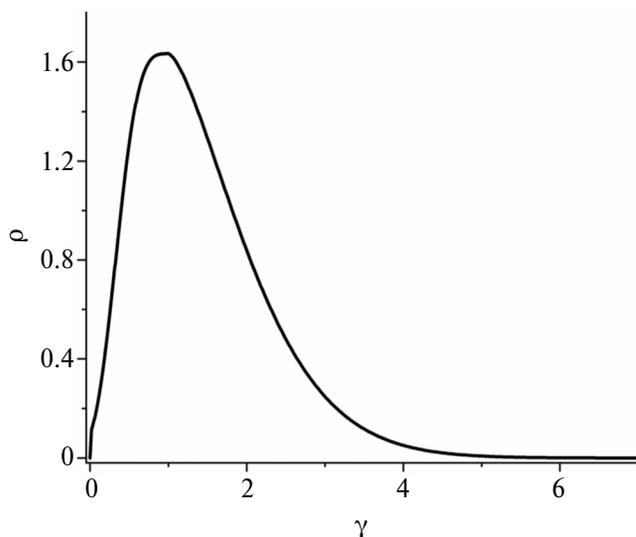


Рис. 1. График квазинормального распределения при значениях констант $\gamma_1 = 0.02$; $\gamma_{N_{max}} = 7.0$; $a_1 = 0.3981$; $b_1 = 2.5$; $a_2 = 1.0$; $b_2 = 0.5$.

ми параметрами, приводит к довольно большим расхождениям с заданной $\rho(\gamma)$ (в данном случае экспериментально найденным и норм-преобразованным ММР). Поэтому в силу того, что в рассматриваемой ситуации выполняется (8), обобщенные способности были непосредственно найдены из этого выражения (фактически была решена обратная задача). Их вид представлен на рис. 2 и 3. Как и следовало ожидать, приближенное численное дифференцирование, которое проводилось при решении указанной обратной задачи, привело к небольшим неточностям, которые проявились при численном решении (6) с найденными обобщенными способностями. В силу того, что рассматривалось регулярное поступление в систему первичных радикалов, при решении были выбраны начальное условие:

$$\rho(0, \gamma) = 0, \quad (17)$$

и граничные условия:

$$\rho(t, 0) = 0.1; \quad \rho(t, \gamma_{N_{max}}) = 0. \quad (18)$$

Можно пояснить выбор левого граничного условия. Как было отмечено при описании норм-преобразования ММР, величину $\rho'(0)$ мы положили равной нулю. Однако рассматриваемый реальный норм-преобразованный (точечный на рис. 4) график ММР позволяет утверждать, что имеет место

$$\int_0^{\gamma^*} \rho(\gamma) d\gamma \approx 0, \quad \rho(\gamma^*) = 0.1, \quad (19)$$

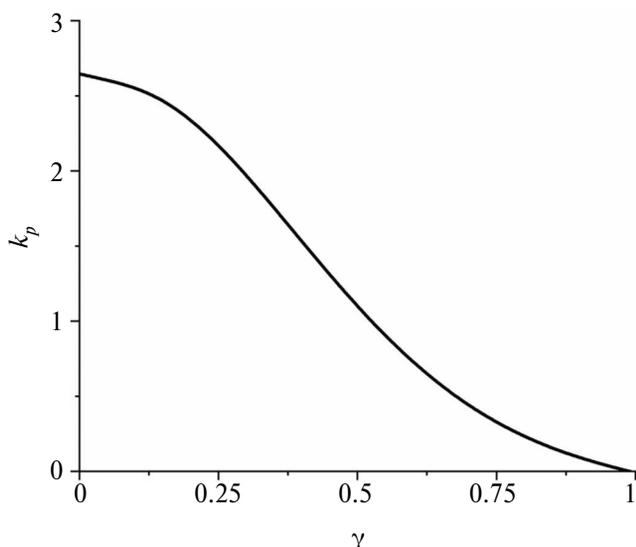


Рис. 2. График обобщенной способности роста цепей.

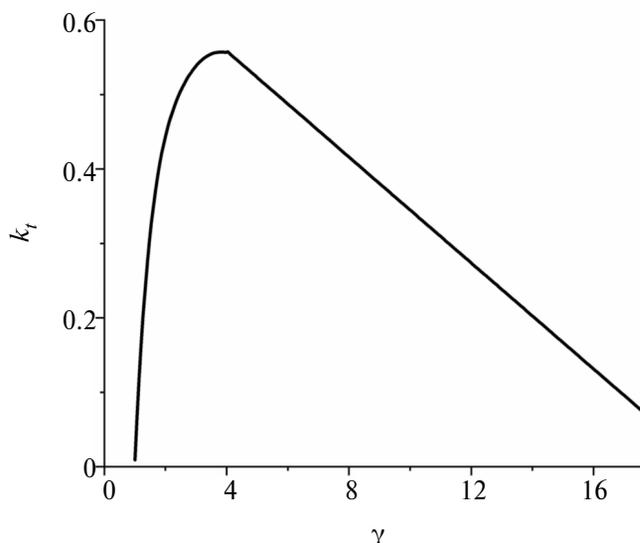


Рис. 3. График обобщенной способности обрыва цепей.

ввиду малости γ_* . Говоря строго, мы пользуемся тем обстоятельством, что для реального норм-преобразованного ММР (точечный график на рис. 4; обозначим его ρ_{real}), для которого имеет место $\rho_{\text{real}}(0) \approx 0$ и стационарное решение нашей задачи ρ с левым граничным условием (18), выполняется:

$$\|\rho - \rho_{\text{real}}\|_{L_2([0, \gamma_{N_{\text{max}}})]} \sim 0, \quad (20)$$

где $L_2([0, \gamma_{N_{\text{max}}})$ – гильбертово пространство квадратично интегрируемых функций на отрезке $[0, \gamma_{N_{\text{max}}}]$. Это чисто формальное (математическое) обстоятельство и тот факт, что ищется стационарное решение (6), позволяют при численных расчетах пользоваться (18), не вдаваясь в тонкости физико-химического смысла граничных условий. В связи с этим также нужно отметить, что замена $\chi_{\gamma_1}(\gamma)$ на единицу практически не влияет на окончательный результат, в отличие от непосредственного применения формулы (8), как это и было отмечено выше.

Итак, рассматривалась детерминистская постановка задачи, и это еще раз указывает на то обстоятельство, что НМТ предоставляет широкую возможность выбора в построении как стохастических, так и детерминистских моделей. Численный счет, некоторые результаты которого изображены на рис. 4, был остановлен, когда стало выполняться равенство:

$$\int_0^{\gamma_{N_{\text{max}}}} \rho(\gamma) d\gamma = 0.92. \quad (21)$$

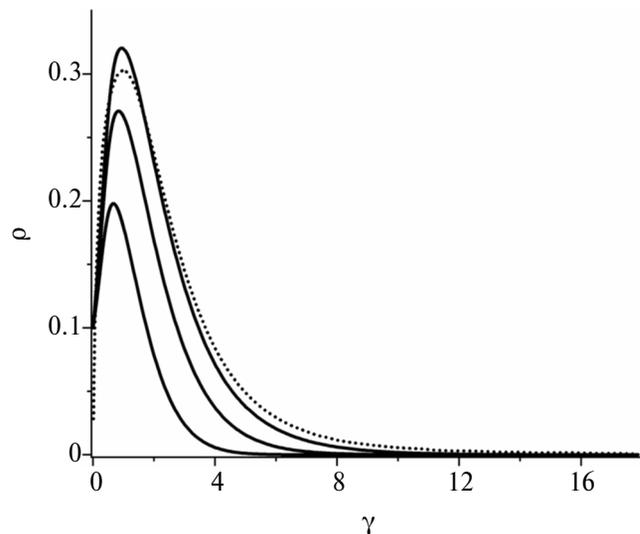


Рис. 4. Графики решений норм-преобразованных ММР в разные моменты времени – сплошные линии и экспериментально найденное норм-преобразованное ММР – точечный пунктир.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный в работе подход с одинаковым успехом позволяет рассматривать как прямую задачу: поиск ММР $\rho(\gamma)$ по известным k_p , k_t , и D , так и обратную задачу определения k_p , k_t по известным нормированному ММР и D . Он позволяет взглянуть на процесс полимеризации с совершенно иной точки зрения, чем это делают модели, описывающие ее химическую кинетику. Понятно, что этот взгляд будет тем глубже, чем более сложные уравнения (6) (с нестационарными коэффициентами) будут востребованы. (Так, в предложенной работе вопрос об адекватности

вида рассчитываемых промежуточных нормированных ММР (функций $\rho(t, \gamma)$) не рассматривался. В противном случае, судя по всему, требуется знать соответствующий вид $D(t, \gamma)$. Представляется, что такое пополнение подходов к моделированию процессов полимеризации окажется полезным как при исследовании соответствующих химически и физически сложных систем, так и для технологических поисков оптимальных решений.

Работа выполнена по темам гос. заданий № гос. регистрации 124013000722-8, 124013000757-0, 124020700089-3 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a, b, C	произвольные константы
D	коэффициент базового уравнения неравновесной мезоскопической термодинамики
K_p	обобщенная способность роста цепи
K_t	обобщенная способность обрыва цепи
L_2	гильбертово пространство квадратично интегрируемых функций
M	молекулярная масса, Да
M_w	средневесовая молекулярная масса, Да
N	число молекул
t	время, с
w	весовая доля
β	разность обобщенных способностей роста и обрыва цепей
γ	внутренний параметр
ρ	непрерывная функция ММР
χ	функция обрезки

ИНДЕКСЫ

i, j	номера молекул полимера
max	максимальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
2. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953.
3. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1976.
4. Кучанов С.И. Теоретические подходы к предсказанию свойств полимеров // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. LIII. № 6. С. 93.
5. Manuiko G.V., Aminova G.A., Bashkirov D.V., Dyakonov G.S., Farakshina E.I., Semenova I.O., Gerke R.A. Calculating and analyzing the molecular weight distribution of a polymer synthesized over a multisite catalyst in a cascade of stirred reactors // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. V. 46. № 1. P. 55.
6. de Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics. New York: Dover Publications, 1984.
7. Prigogine I., Mazur P. Sur l'extension de la thermodynamique aux phenomenes irreversibles lies a aux degres de liberte internes // Physica. 1953. V. 19. P. 241.
8. van Kampen N.G. Stochastic processes in physics and chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2007.
9. Reguera D., Rubi J.M., Vilar J.M.G. The mesoscopic dynamics of thermodynamic systems // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 21502.
10. Sorin E.S., Baimuratova R.K., Uflyand I.E., Perepelitsina E.O., Anokhin D.V., Ivanov D.A., Dzhardimalieva G.I. New self-healing metallosupramolecular copolymers with a complex of cobalt acrylate and 4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine // Polymers. 2023. V. 15. № 6. P. 1472.
11. Kelton K.F., Greer A.L. Nucleation in condensed matter. Amsterdam: Elsevier, 2010.
12. Pagonabarraga I., Perez-Madrid A., Rubi J.M. Fluctuating hydrodynamics approach to chemical reactions // Physica A. 1997. V. 237. P. 205.
13. Akhmadiev F.G., Nazipov I.T. Stochastic modeling of the kinetics of processing of heterogeneous systems. // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 2. P. 136.

УДК 665.75

НОВЫЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ РЕЦЕПТУРЫ ТОПЛИВА СУДОВОГО МАЛОВЯЗКОГО

© 2024 г. С. Г. Дьячкова^а, Ж. Н. Артемьева^{б, *}

^аФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

^бАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск, Россия

*e-mail: artemevazn@anhk.rosneft.ru

Поступила в редакцию 24.05.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 01.07.2024 г.

На основе комплексного анализа экспериментальных данных и методов математического моделирования предложен новый подход к формированию рецептур топлива маловязкого судового. Данный подход базируется на установленных закономерностях смешения средних и тяжелых дистиллятов нефтепереработки, формирующих топливные композиции, более чем на 95% состоящие из ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов в соотношении ~ 1 : 2. Для определения углеводородного состава компонентов и топливных композиций применялась схема комбинаторного использования методов испытаний. На базе полученных данных создана математическая модель для расчета рецептуры топлива маловязкого судового по углеводородному составу компонентов без дополнительных исследований последних по широкому спектру показателей. Совокупность найденных закономерностей и подходов к моделированию позволила обосновать расширение сырьевой базы топлива за счет замены в его составе до 70% ценных компонентов на более низкомаржинальные нефтепродукты.

Ключевые слова: топливо маловязкое судовое, углеводородный состав, ароматические углеводороды, парафино-нафтеновые углеводороды, температурные характеристики, цетановый индекс

DOI: 10.31857/S0040357124040115 **EDN:** AVIVHC

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в России отмечается увеличение объема перевалки грузов в морских портах на 0.8%, прирост производственных мощностей которых составил 36.6 млн т.¹ Развивается также инфраструктура внутреннего водного транспорта: увеличиваются протяженность и пропускная способность водных путей, вводятся в эксплуатацию дополнительные суда² [1]. Основным видом топлива для водного транспорта является топливо маловязкое судовое (ТМС), которое выпускается согласно ТУ 38.101567-2014. До 2020 г. морской транспорт считался одним из наиболее сильных источников загрязнения окружающей среды, но принятое Международной морской

организацией постановление, ограничивающее содержание сернистых компонентов в топливе для речного и морского транспорта – не более 0.5%, в корне меняет ситуацию на рынке нефтепродуктов для судоходной отрасли [2–5]. В условиях необходимости удовлетворения спроса на судовое топливо важно правильно подобрать сырьевую базу, обеспечивающую одновременно получение топлива необходимого качества и увеличение глубины переработки нефти [6–9]. Ранее нами были проведены комплексные исследования по расширению сырьевой базы ТМС за счет вовлечения тяжелых дистиллятов, побочных и низкомаржинальных продуктов нефтепереработки [10–15]. Вместе с тем получение ТМС, отвечающего нормативным требованиям, является в настоящее время сложной, малоизученной технологической задачей. Сведения об обоснованности выбора компонентов ТМС очень ограничены, носят эмпирический характер и не опираются на теоретические исследования, объясняющие зависимость формирования топливно-дисперсной системы необходимого качества

¹ Заседание коллегии Федерального агентства морского и речного транспорта и Общественного совета при ведомстве под председательством руководителя Росморречфлота Захария Джиоева по итогам 2022 г.

² Доклад о результатах деятельности Министерства транспорта Российской Федерации за 2022 г., целях и задачах на 2023 г. и плановый период до 2025 г. Москва, 2023 г.

от состава и свойств компонентов. А методы математического моделирования, учитывающие корреляцию между эксплуатационными свойствами топлив и углеводородным составом компонентов в процессе создания и оптимизации рецептур ТМС, при применении существующих специализированных программ оптимизационного планирования на НПЗ практически не применяются.

В связи с этим целью настоящего исследования являлось установление закономерностей формирования композиций ТМС, отвечающих нормативным требованиям, и разработка на их основе нового подхода к оптимизации рецептур ТМС из любого набора компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись компоненты ТМС: прямогонные среднестиллятные фракции утяжеленного фракционного состава, получаемые в процессе атмосферной перегонки обессоленной нефти (ПСДФ); легкий газойль, получаемый в процессе каталитического крекинга смеси вакуумных дистиллятов (ЛГКК); гидроочищенные среднестиллятные фракции, получаемые в процессе гидроочистки смеси дизельных фракций различного происхождения с бензином замедленного коксования (ГСДФ); кубовый остаток, получаемый в процессе атмосферно-вакуумной перегонки гидрогенизата блоков гидрирования тяжелых среднестиллятных фракций первичной и вторичной переработки нефти (КО); дизельная фракция, получаемая в процессе замедленного коксования смеси гудрона, тяжелого газойля каталитического крекинга и тяжелой смолы пиролиза (ДФЗК); утяжеленные дизельные фракции с вакуумных колонн установок АВТ-6 и ГК-3 (УДФ уст. АВТ-6, УДФ уст. ГК-3); легкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК); тяжелая дизельная фракция с атмосферной колонны установки ГК-3 (ТДФ); вакуумные дистилляты различного фракционного состава (ВД), представляющие собой средние и тяжелые дистилляты, а также ТМС нового состава (ТМС № 1–7), полученное при вовлечении вышеперечисленных компонентов.

Отбор проб и испытания на соответствие требованиям ТУ 38.101567-2014 проводились по стандартизированным методикам на поверенных средствах измерения и аттестованном испытательном оборудовании.

Содержание непредельных углеводородов в нефтепродукте вычисляли по формуле, приведенной в п. 1.4.4 ГОСТ 2070 “Нефтепродук-

ты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов”, предварительно определяя йодное число, выраженное в граммах I_2 , присоединившегося к 100 г топлива при последующем титровании свободного йода раствором тиосульфата натрия после обработки образца спиртовым раствором йода.

Содержание ароматических углеводородов определяли по ГОСТ EN 12916 “Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции”. Нами использовался высокоэффективный жидкостной хроматограф ProStar, оснащенный колонкой с сорбентом – пористые силикагельные частицы, химически модифицированные привитой аминофазой Zorbax NH₂ (4.6 × 250 мм, 5 мкм) и предколонкой Zorbax NH₂ (4.6 × 12.5 мм, 5 мкм). Элюент – гептан, скорость потока 1 мл/мин. Перед вводом в колонку образец нефтепродукта определенной массы разбавлялся гептаном. Используемый нами полярный сорбент обладает слабым сродством к неароматическим углеводородам, но определенной селективностью в отношении ароматических углеводородов. Вследствие этого ароматические углеводороды разделяются и идентифицируются в зависимости от числа ароматических колец. Детектор в ВЭЖ хроматографе – дифференциальный рефрактометр. Сигнал детектора непрерывно регистрируется системой накопления данных. Амплитуды сигналов, соответствующих ароматическим соединениям в образце, сравнивают с сигналами, полученными при анализе калибровочных стандартных растворов. Это сравнение позволяет определить массовые доли моно-, ди- и три+-ароматических углеводородов в образце. Сумма массовых долей ди- и три+-ароматических углеводородов соответствует массовой доле полиароматических углеводородов. Общая массовая доля ароматических соединений представляет сумму моно-, ди- и три+-ароматических углеводородов.

Оценка содержания парафино-нафтеновых углеводородов проводилась методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в сравнении с методом нормализации с учетом известного количества непредельных и ароматических углеводородов.

Метод определения цетанового индекса (CI) осуществлялся по ГОСТ 27768 и заключался в определении плотности при 15°C (ρ) и температуры кипения 50%-ной фракции (t) с дальнейшим расчетом по уравнению:

$$CI = 454,74 - 1641,416\rho + 774,74\rho^2 - 0,554t + 97,803(\lg t)^2.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для того чтобы спрогнозировать качество конечного продукта, нами были исследованы не только физико-химические и эксплуатационные свойства рецептур ТМС, составленных нами согласно требований ТУ 38.101567-2014 (табл. 1, № 1–7), но и углеводородный состав как компонентов (табл. 2), так и топливных композиций (рис. 1).

Известно, что наличие парафино-нафтеновых углеводородов в топливной смеси, в отличие от ароматических и непредельных, снижает ее вязкость, обеспечивает пологость вязкостно-температурной кривой, увеличивает воспламеняемость топлива [6, 16–20]. Компоненты ТМС – ПСДФ уст. ГК-3, ГСДФ и ДФЗК имеют в своем составе большое количество парафино-нафтеновых углеводородов: 67.6%, 75.4 и 34.7%, соответственно (табл. 2). При удалении из рецептуры ТМС этих компонентов высокое содержание алифатических углеводородов может быть скомпенсировано вовлечением в топливо таких продуктов, как УДФ и ВД, а также увели-

чением содержания в рецептуре компонентов ПСДФ уст. АВТ-6 и КО. Это позволит обеспечить сохранение температурных характеристик, а также вязкости и воспламеняемости ТМС нового состава.

Низкокипящие фракции, содержащие парафино-нафтеновые углеводороды, снижают температуру вспышки, высококипящие, повышая температуру вспышки, одновременно приводят к повышению температуры застывания [6, 16–20]. Так, увеличение содержания в топливе компонента КО приведет к повышению значений вязкости и температур вспышки и застывания ТМС. Напротив, увеличение содержания в топливе компонентов ГСДФ и ДФЗК, имеющих в своем составе низкокипящие парафино-нафтеновые углеводороды, приведет к понижению температуры вспышки ТМС. Поэтому удаление данных компонентов из рецептуры топлива необходимо не только по показателям снижения себестоимости ТМС, но и с точки зрения оптимизации эксплуатационных показателей.

По мере утяжеления фракционного состава вовлекаемых продуктов [ТДФ ($T_{\text{end}} = 373^\circ\text{C}$), УДФ ($T_{\text{end}} = 390^\circ\text{C}$), ЛГЗК ($T_{\text{end}} = 394^\circ\text{C}$)] увеличивается содержание в них тяжелых парафи-

Таблица 1. Компонентный состав и эксплуатационные характеристики рецептур топлива маловязкого судового

Компонент	Новый состав топлива маловязкого судового (мас. %)								
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7		
ПСДФ уст. АВТ-6	31	8	5	–	60	60	47		
КО	26	34	30	19	8	10	–		
ЛГКК	13	8	5	6	10	10	4		
УДФ уст. ГК-3	5	15	11	–	10	10	–		
УДФ уст. АВТ-6	–	–	–	15	–	–	12		
ЛГЗК	–	5	9	–	2	–	–		
ТДФ	25	25	36	60	10	10	2		
ВД	–	5	4	–	–	–	35		
Эксплуатационные характеристики	Норма по ТУ 38.101567-2014		Фактические значения*						
ν_{20} , мм ² /с	≤ 11.4		9.2	10.3	10.6	11.3	10.5	10.1	11.4
T_{fl} , °С	≥ 61		98	111	108	106	93	97	100
T_{sol} , °С	≤ –10		–2	–2	–2	–1	3	4	5
ρ_{15} , кг/м ³	≤ 893		869	872	873	871	880	875	884
ω_s , мас. %	≤ 0.5		0.47	0.48	0.49	0.49	0.48	0.47	0.49

* Приведены фактические значения топливных композиций без добавления в рецептуру депрессорно-диспергирующих присадок.

Таблица 2. Углеводородный состав компонентов, используемых в приготовлении топлива маловязкого судового

Компонент топлива маловязкого судового	Содержание углеводородов, мас. %		
	непредельных	ароматических	парафино-нафтеновых
ГСДФ	0.4	24.2	75.4
ДФЗК	35.0	30.3	34.7
ПСДФ			
уст. ГК-3	0.9	31.5	67.6
уст. АВТ-6	1.3	35.0	63.7
ЛГКК	9.8	76.5	13.7
КО	0.7	1.9	97.4
ЛГЗК	23.1	44.9	32.0
ТДФ	1.4	34.6	64.0
УДФ			
уст. ГК-3	2.2	38.8	59.0
уст. АВТ-6	3.5	39.5	57.0
ВД	3.2	44.4	52.4



Рис. 1. Групповой химический состав ТМС по предложенным рецептурам (№ 1–7), по рецептуре 2016 г. и усредненный состав по всем предложенным рецептурам ТМС.

нов, серосодержащих соединений и ароматических углеводородов, растет плотность, вязкость и температура застывания самих компонентов. Ароматические углеводороды ухудшают фотометрические свойства топлив и увеличивают нагарообразование [6, 16–20]. Нами установлено, что снижение содержания ароматических углеводородов при выводе из состава ТМС таких компонентов, как ПСДФ уст. ГК-3, ДФЗК и ГСДФ, может компенсироваться вовлечением

в топливо ТДФ, УДФ и ВД, а также увеличением доли ПСДФ уст. АВТ-6 (табл. 2).

Расчет новых рецептур ТМС осуществлялся с учетом критических показателей (вязкость, плотность, массовая доля серы) методом математического моделирования с использованием программного продукта PIMS компании Aspen Tech (табл. 1). При этом качество полученных образцов топлива (№ 1–7) хорошо коррелирует с расчетными данными и лежит в области, близкой

к регламентируемой ТУ 38.101567-2014 (табл. 1). В приготовленных на основании расчетных рецептур топливах был определен групповой химический состав (рис. 1). При этом оказалось, что все исследуемые образцы топлива близки по углеводородному составу, содержание в них парафино-нафтеновых углеводородов в среднем в два раза выше, чем ароматических.

Нами было определено содержание в каждой конкретной рецептуре ТМС парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов при незначительном количестве непредельных углеводородов (до 4%), вносимых индивидуальными компонентами с учетом их процентного вовлечения в топливо (рис. 2).

На базе анализа фракционного и группового химического состава ТМС (рис. 1, табл. 1) с определением содержания в конкретной рецептуре парафино-нафтеновых, ароматических и непредельных углеводородов, вносимых компонентами с учетом их процентного вовлечения в топливо (табл. 2, рис. 2), установлено, что приоритетными компонентами ТМС являются нефтепродукты в количествах, формирующих топливный состав более чем на 95% представленный ароматическими и парафино-нафтеновыми углеводородами, оптималь-

ное соотношение которых в среднем должно быть равным 1 : 2.

Одной из характеристик ТМС, вошедших в европейские спецификации, является цетановый индекс как функция воспламеняемости топлива. Нами рассчитан цетановый индекс компонентов, вовлекаемых в новые рецептуры ТМС. Установлено, что с увеличением содержания парафино-нафтеновых и снижением содержания ароматических углеводородов в компоненте цетановый индекс компонента растет (рис. 3), что полностью согласуется с теоретическими представлениями, ввиду низких значений цетановых чисел ароматических углеводородов. Вместе с тем для всех приготовленных по расчетным рецептурам топлив (табл. 1, рис. 2) наблюдается незначительный разброс значений температурных характеристик и цетанового индекса (48–50 ед., рис. 4). Следовательно, определяющим для значения цетанового индекса топливных композиций является углеводородный состав топлива, который постоянен для ТМС, удовлетворяющих нормативным требованиям.

На основании полученных данных разработана математическая модель, позволяющая рассчитать рецептуры ТМС, соответствующие нормативным требованиям, из любого набора

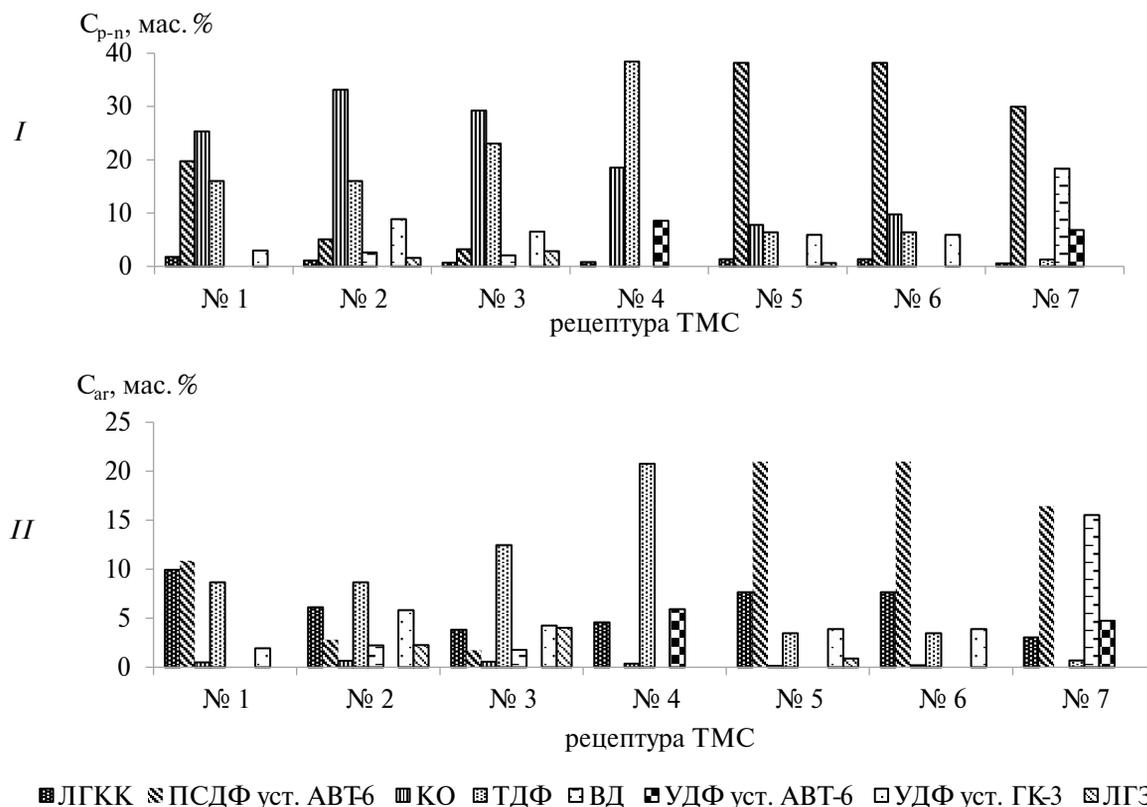


Рис. 2. Содержание углеводородов, вносимое каждым компонентом с учетом его массовой доли в ТМС разного состава: I – парафино-нафтеновых; II – ароматических.

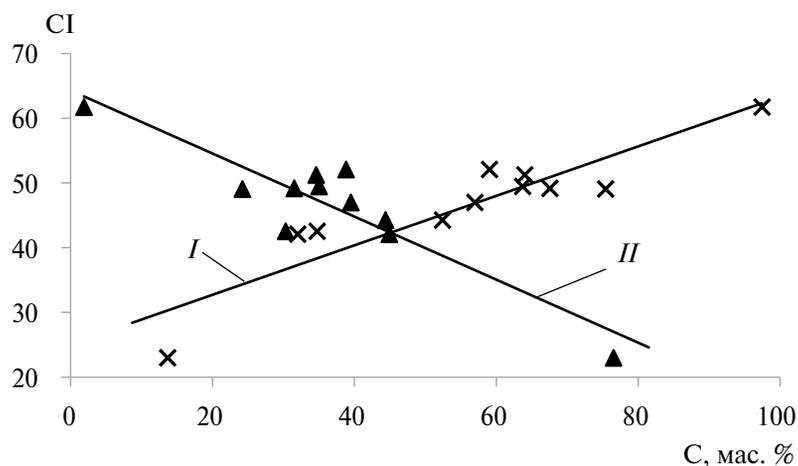


Рис. 3. Зависимость цетанового индекса компонентов от содержания углеводородов: I – парафино-нафтеновых; II – ароматических.

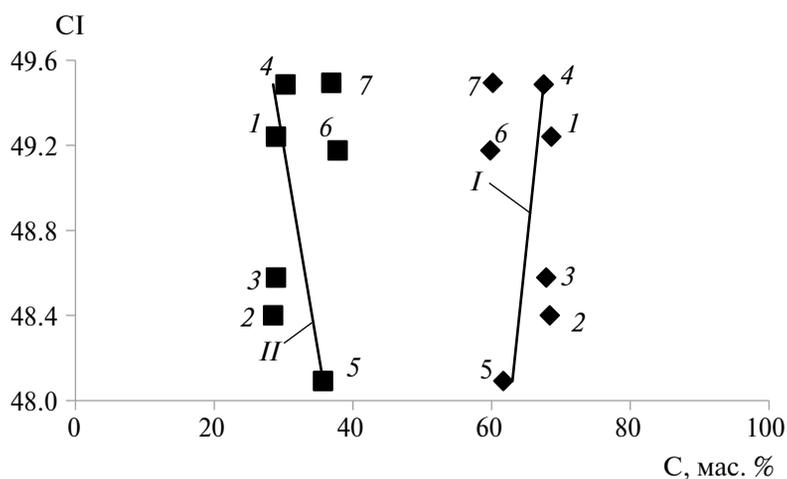


Рис. 4. Зависимость цетанового индекса ТМС от содержания углеводородов: I – парафино-нафтеновых; II – ароматических.

компонентов с известным содержанием парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов без проведения дополнительных испытаний для определения всех показателей качества по каждому компоненту [21].

Подбор требуемой рецептуры ТМС заключается в решении следующей системы ограничений:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \omega'_i (x''_i - Zx'_i) = 0, \\ \sum_{i=1}^n \omega'_i (x''_i + x'_i - C) > 0, \\ 0 \leq \omega'_i \leq \omega_i^0, \end{cases}$$

где $\omega'_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i^0}$; $\omega_i^0 = \frac{m_i^0}{\sum_{i=1}^n m_i^0}$; m_i и m_i^0 –

вовлекаемое в ТМС и максимально-возможное количество i -го компонента соответственно, кг; x'_i и x''_i – концентрации ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов в i -м компоненте смеси соответственно, мас. %; Z – требуемое соотношение парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в полученном ТМС (≈ 2); C – требуемое суммарное содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в полученном ТМС (95 мас. %); n – количество компонентов в ТМС.

Критерий оптимальности данной задачи:

$$\sum_{i=1}^n \omega'_i \rightarrow \max .$$

Данный метод расчета удобен и прост в исполнении и, в отличие от программного продукта Aspen PIMS, не требует ввода данных по всем эксплуатационным характеристикам компонентов, следовательно, позволяет значительно сократить временные и материальные затраты на аналитическую подготовку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе анализа фракционного и группового химического состава компонентов и сформированного из них топлива установлено, что приоритетными компонентами для производства топлива маловязкого судового, соответствующего современным нормативным требованиям, являются нефтепродукты, выкипающие в интервалах температур, близких к дизельным фракциям, в соотношениях, формирующих топливный состав, более чем на 95% представленный ароматическими и парафино-нафтеновыми углеводородами, оптимальное соотношение которых в среднем должно быть равным 1 : 2.

На основе установленных закономерностей формирования углеводородного состава ТМС, создания математической модели для прогнозирования и оптимизации рецептуры ТМС найден новый подход к формированию оптимальных рецептур ТМС, расширена сырьевая база ТМС за счет вовлечения до 75% низкомаржинальных нефтепродуктов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	содержание
CI	цетановый индекс
<i>m</i>	количество компонента
<i>n</i>	число компонентов
<i>T</i>	температура, °C
<i>t</i>	температура кипения 50%-й фракции (°C)
<i>x</i>	концентрация
<i>Z</i>	соотношение углеводородов
ρ	плотность, кг/м ³
ν	вязкость кинематическая, мм ² /с
ω	массовая доля, мас. %

ИНДЕКСЫ

15	при 15°C
20	при 20°C
ar	ароматические углеводороды
end	конец кипения
fl	вспышка, определяемая в закрытом тигле

p-n	парафино-нафтеновые углеводороды
S	сера
sol	застывание

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Транспорт в России: Статистический сборник. Т. 65. М.: Росстат, 2022.
2. Технический регламент Таможенного союза “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту” (ТР ТС 013/2011) / Утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 18.10.2011 № 826 с изменениями на 24.11.2023.
3. Приложение VI к МАРПОЛ 73/78 “Правила предотвращения загрязнения воздушной среды с судов” / Принят 62-й сессией Комитета ИМО по предотвращению загрязнения морской среды Резолюцией МЕРС. 203(62), вступившие в силу 1.01.2013.
4. Митусова Т.Н., Лобашова М.М., Еришов М.А., Бобкова М.В., Титаренко М.А. Судовые топлива: изменения в стандарте // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 11. С. 44.
5. Капустин В.М., Чернышева Е.А., Еришов М.А., Сердюкова Е.Ю. Оптимизация компонентного состава судового топлива с целью снижения содержания серы // Актуальные проблемы нефтехимии: Сборник тезисов докладов XII Российской конференции (с международным участием), Грозный, 5–9 октября 2021 года. Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 2021. С. 117.
6. Элверс Б. Топлива. Производство, применение, свойства. Справочник / Под ред. Т.Н. Митусовой. СПб.: Профессия, 2012.
7. Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О. Основные направления совершенствования технологии производства дизельных и судовых маловязких топлив // Технологии нефти и газа. 2014. № 3. С. 3.
8. Титов А.А. Тревожное будущее судовых топлив // Нефтегазовая Вертикаль. 2017. № 9. С. 20.
9. Солодова Н.Л., Черкасова Е.И. Тенденции развития нефтепереработки в России // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 21. С. 57.
10. Артемьева Ж.Н., Дьячкова С.Г. Расширение ресурсов дизельных и судовых топлив за счет изменения их компонентного состава // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы конференции XX Юбилейная международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. Томск: ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2019. С. 337.

11. *Artemeva Zh.N., Dyachkova S.G., Kuzora I.E., Vakulskaya T.I., Pavlov D.V., Lonin M.A.* Marine gas oil based on heavy diesel fractions of secondary origin: problems and solutions // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. P. 1100. [Артемова Ж.Н., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Вакульская Т.И., Павлов Д.В., Лонин М.А. Топливо судовое маловязкое на базе тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения. Проблемы и методы их решения // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 715.]
12. *Артемова Ж.Н., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Вакульская Т.И., Павлов Д.В., Гершпигель Т.Н.* Дистилляты процесса коксования – новые компоненты топлива судового маловязкого // *Химическая промышленность сегодня*. 2021. № 4. С. 18.
13. *Артемова Ж.Н., Кузора И.Е., Дьячкова С.Г., Лонин М.А.* Оценка возможности использования ловушечного нефтепродукта как компонента товарных нефтепродуктов // *Нефтепереработка и Нефтехимия*. 2019. № 5. С. 3.
14. *Артемова Ж.Н., Дьячкова С.Г., Гершпигель Т.Н., Прудникова Е.В.* Сравнение процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств топлива маловязкого судового // *Теорет. основы хим. технологии*. 2022. Т. 56. № 3. С. 358.
15. *Dyachkova S.G., Artemeva Zh.N.* New Components of Low-Viscosity Marine Fuel Based on Low-Value and By-products of Oil Refining // *Chemistry for Sustainable Development*. 2024. V. 32. № 3. P. 282. [Дьячкова С.Г., Артемова Ж.Н. Новые компоненты топлива маловязкого судового на базе малоценных и побочных продуктов нефтепереработки // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2024. Т. 32. № 3. С. 291.]
16. *Папок К.К., Рагозин Н.А.* Словарь по топливам, маслам, присадкам. М.: Химия, 1975.
17. *Капустин В.М.* Технология переработки нефти. В 4-х ч. Ч. 1. Первичная переработка нефти. М.: КолосС, 2012.
18. *Папок К.К.* Моторные, реактивные и ракетные топлива / Под ред. проф. д-ра техн. наук К.К. Папок и проф. д-ра техн. наук Е.Г. Семенидо. М.: Гостоптехиздат, 1962.
19. *Гуревич И.Л.* Технология переработки нефти и газа. М.: Химия, 1972.
20. *Капустин В.М., Гуреев А.А.* Технология переработки нефти. Ч. 2. Физико-химические процессы. М.: Химия, 2015.
21. *Дьячкова С.Г., Артемова Ж.Н., Семёнов И.А.* Расчет состава топлива маловязкого судового. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU 2022615371. 2022.

УДК 66.011

ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС ПРИ НАГРЕВЕ И СУШКЕ СФЕРИЧЕСКОГО ТЕЛА В НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ ВЫСОКОЙ И СВЕРХВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

©2024 г. С. П. Рудобашта^{a,*}, Э. М. Карташов^b, Г. А. Зуева^c

^aРоссийский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, Россия

^bРоссийский технологический университет – МИРЭА (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

^cИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: srudobashta@rgau-msha.ru

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 06.07.2024 г.

Рассмотрен тепломассоперенос в теле сферической формы при его сушке в непрерывно действующем электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты. Сформулирована и аналитически решена линейная (постоянство параметров процесса) задача нагрева сферического тела при этих видах энергоподвода в условиях его конвективной сушки и с учетом его конвективного тепло- и массообмена с внешней газовой средой как в общем случае, так и при сушке в первом периоде. В первом случае интенсивность сушки задана в виде некоторой функции времени, она выражена из аналитического решения задачи массопроводности (диффузии влаги) при условии, что испарение влаги происходит у поверхности тела. Во втором случае принято, что вся подводимая к телу теплота расходуется на испарение влаги и поэтому нагрев тела отсутствует и что парциальное давление пара у поверхности сферы равно давлению насыщенного пара при температуре поверхности сферы. При этом зависимость давления насыщенного пара от температуры описана уравнением Антуана. Решения задач нагрева получены применительно к локальной и средней по объему сферы температуре. На основе полученных решений проведено численное моделирование процессов тепло- и массообмена в условиях комбинированного конвективно-электромагнитного подвода энергии. Применительно к процессу с постоянной интенсивностью сушки выполнен численный анализ процесса испарения пленочной влаги с поверхности сферической частицы. Полученные решения позволяют рассчитывать процесс нагрева сферических тел при электромагнитном или комбинированном конвективно-электромагнитном подводе энергии.

Ключевые слова: сушка, сфера, электромагнитный нагрев, токи высокой и сверхвысокой частоты, конвективный тепломассообмен, аналитическое решение

DOI: 10.31857/S0040357124040124 EDN: AVFLJT

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наряду с традиционной конвективной сушкой значительное внимание уделяется электромагнитной сушке (сушке токами высокой и сверхвысокой частоты – ТВЧ- и СВЧ-сушке). Ее достоинством является выделение энергии во всем объеме высушиваемого дисперсного материала, находящегося в аппарате, что обеспечивает равномерность его сушки и при определенных условиях вызывает дополнительный (к диффузионному) перенос влаги из внутренних слоев частиц к их поверхности. Для анализа этого процесса успешно

применяется математическое моделирование [1–6].

Для математического моделирования электромагнитной сушки используются как численные [1–3], так и аналитические [4–6] модели. Достоинством первых является возможность использования для расчета решений нелинейных задач массо- и теплопроводности, для которых аналитические решения часто отсутствуют, достоинством вторых – прозрачность решения для анализа и возможность расчета конечных величин без прогона расчета через весь временной интервал. Отметим, что применение зонального метода расчета [7] позволяет рассчитывать кине-

тику и динамику сушки тела с учетом изменения теплофизических характеристик и других параметров в ходе процесса.

В [4–6] приведены аналитические математические модели теплопереноса при электромагнитной сушке тел разной формы при осциллирующем (прерывистом) электромагнитном энергоподводе. В [8, 9] показано, что при надлежащей интенсивности электромагнитного энергоподвода высушивать термолабильные материалы можно и при непрерывном электромагнитном подводе энергии без их перегрева. В [8, 9] представлены соответствующие решения для электромагнитного нагрева высушиваемых тел в форме неограниченной пластины и бесконечного цилиндра, иллюстрирующие эту возможность, в отличие от них в данной работе приведено решение для электромагнитного нагрева высушиваемого сферического тела. В [10] приведены математические модели для “чистого” (без массообмена) электромагнитного нагрева тела в форме пластины – при постоянном внутреннем источнике теплоты, а также при непрерывном источнике, зависящем от координаты по закону экспоненты.

Целью данной работы является разработка аналитической математической модели, описывающей процесс непрерывного электромагнитного нагрева влажного тела в форме сферы, учитывающей сток теплоты на испарение влаги и конвективный теплообмен поверхности тела с внешней газовой средой, в процессе которого может происходить либо дополнительный нагрев тела (при температуре внешней среды выше температуры поверхности тела), либо его охлаждение, когда температура поверхности тела выше температуры внешней среды. Отметим, что на практике в электромагнитном поле часто обрабатывается слой дисперсных частиц либо имеющих сферическую форму, либо их форма может быть уподоблена сферической через эквивалентный диаметр.

Постановка и решение задачи непрерывного электромагнитного нагрева сферического тела при испарении из него влаги

При сушке дисперсных материалов в аппарате, в котором происходит облучение материала по всей поверхности частиц, можно принять, что при ТВЧ- и СВЧ-сушке в силу большой глубины проникновения электромагнитного поля (ЭМП) во все частицы (тела) внутренний объемный источник теплоты q_v (Вт/м³) в каждой частице (теле) постоянен. Величину внутреннего объемного источника теплоты q_v можно определить из

теплового баланса аппарата, содержащего электромагнитный источник,

$$N_{em}\eta_t = q_v V = q_v V_{rab} (1 - \varepsilon), \quad (1)$$

откуда получаем

$$q_v = N_{em}\eta_t / (V_{rab} (1 - \varepsilon)), \quad (2)$$

где N_{em} – действующий внутри аппарата источник электромагнитной энергии, Вт; η_t – термический КПД источника; V , V_{rab} – внутренний и рабочий объем аппарата соответственно, м³; $(1 - \varepsilon)$ – доля рабочего объема, занятого материалом, м³/м³. При известных размерах сферического тела количество сферических тел одинакового размера, загруженных в аппарат, составляет:

$$n = V_{rab}(1 - \varepsilon) / V_t,$$

где $V_t = \pi d_t^3 / 6$ – объем одного тела, м³; $d_t = 2R$.

Примем, что все сферические тела, загруженные в аппарат, имеют одинаковый диаметр. С учетом вышеизложенного сформулируем задачу непрерывного электромагнитного нагрева влажного сферического тела в поле токов высокой или сверхвысокой частоты с учетом испарения из него влаги, приняв следующие условия и допущения:

- объемный источник теплоты в теле постоянен: $q_v = \text{const}$;
- у поверхности тела имеет место его конвективный тепло- и массообмен с внешней газовой средой в соответствии с граничными условиями теплообмена [10] и массообмена [7] 3-го рода;
- температура внешней среды постоянна;
- в момент начала процесса температура в сфере распределена равномерно;
- все теплофизические характеристики процесса постоянны;
- сферическое тело равномерно облучается по поверхности;
- испарение влаги происходит у поверхности тела (внутренние фазовые стоки теплоты отсутствуют);
- усадка тела отсутствует.

С учетом изложенного сформулируем линейную одномерную (температура изменится только по радиальной координате) задачу непрерывного электромагнитного нагрева сферического тела, поместив начало координат в его центре, в виде:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right) + q_v^*, \quad 0 < r < R, \tau > 0, \quad (3)$$

$$t(r, \tau)|_{\tau=0} = t_n, \quad 0 \leq r \leq R, \quad (4)$$

$$-\lambda \frac{\partial t(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=R} = \alpha \left[t(r, \tau) \Big|_{r=R} - t_s \right] + r^* \cdot i, \quad \tau > 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial t(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \tau \geq 0. \quad (6)$$

где $a, q_v^*, i, \lambda, r^*, \alpha, t_n, t_s = \text{const}$.

Когда температура тела больше температуры внешней среды (за счет электромагнитного энергоподвода), то левая часть уравнения (5) положительна, и поскольку $t(x, \tau) \Big|_{r=R} - t_s > 0$, то имеет место теплоотдача с поверхности тела во внешнюю более холодную среду, кроме того, отводимая от тела теплота расходуется на испарение влаги: $r^* i(\tau)$. При $t(r, \tau) \Big|_{r=R} - t_s < 0$ (температура внешней среды больше температуры тела) теплота из этой среды подводится к поверхности тела, часть ее расходуется на испарение влаги у его поверхности, а оставшаяся часть идет на нагрев тела. Таким образом, уравнение (5) учитывает как теплотери в окружающую холодную среду (при $t(r, \tau) \Big|_{r=R} > t_s$), так и комбинированный нагрев тела за счет электромагнитного энергоподвода и подвода теплоты конвекцией от внешней горячей среды (при $t(r, \tau) \Big|_{r=R} < t_s$).

В обоих случаях учитывается сток теплоты на испарение влаги.

Интенсивность сушки i , входящая в уравнение (5), зависит от условий внутреннего переноса влаги. Если в объеме материала в результате поглощения электромагнитной энергии происходит такое большое выделение тепла, что возникает избыточное давление, которое выдавливает жидкофазную влагу на поверхность тела, то с поверхности тела происходит ее испарение, и интенсивность сушки будет определяться закономерностями массоотдачи. Если же фильтрационный перенос влаги и термовлагопроводность малы, что имеет место при температуре материала ниже $\approx 100^\circ\text{C}$ [7, 11], то перенос влаги происходит путем массопроводности (диффузии). В этом случае интенсивность сушки i может быть выражена из решения задачи массопроводности, она является функцией времени: $i = i(\tau)$.

Для этого случая воспользуемся аналитическим решением линейной задачи массопроводности для среднеобъемного влагосодержания в сферическом теле при граничном условии массообмена 3-го рода и при линейной равновесной зависимости [7]:

$$\bar{E} = \frac{\bar{u} - u_r}{u_n - u_r} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{6\text{Bi}_m^2}{\mu_k^2 (\text{Bi}_m^2 + \mu_k^2 - \text{Bi}_m)} \exp(-\mu_k^2 \text{Fo}_m), \quad (7)$$

из которого найдем скорость сушки $\left| \frac{d\bar{u}}{d\tau} \right|$ и далее

запишем $i(\tau)$ в виде:

$$i(\tau) = \left[\frac{\rho_0}{3R} k \sum_{k=1}^{\infty} B_k \mu_k^2 \exp\left(-\mu_k^2 \frac{k \tau}{R^2}\right) \right] (\bar{u}_n - u_r), \quad (8)$$

где

$$B_k = \frac{6\text{Bi}_m^2}{\mu_k^2 (\text{Bi}_m^2 + \mu_k^2 - \text{Bi}_m)}, \quad (9)$$

μ_k – положительные корни характеристического уравнения:

$$\text{tg} \mu_k = \frac{\mu_k}{1 - \text{Bi}_m}. \quad (10)$$

Переходим в (3)–(6) к безразмерным переменным:

$$\rho = r / R; \quad \text{Fo} = a\tau / R^2; \quad \text{Bi} = \alpha R / \lambda;$$

$$q_0 = \frac{q_v^* R^2}{a(t_s - t_n)}; \quad A(\text{Fo}) = 1 - \frac{r^* i(\tau)}{\alpha(t_s - t_n)};$$

$$W(\rho, \text{Fo}) = \frac{t(r, \tau) - t_n}{t_s - t_n}.$$

Перепишем задачу (3)–(6) в виде:

$$\frac{\partial W}{\partial \text{Fo}} = \frac{\partial^2 W}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial W}{\partial \rho} + q_0, \quad 0 < \rho < 1, \quad \text{Fo} > 0, \quad (11)$$

$$W(\rho, \text{Fo}) \Big|_{\text{Fo}=0} = 0, \quad 0 \leq \rho \leq 1, \quad (12)$$

$$\frac{\partial W(\rho, \text{Fo})}{\partial \rho} \Big|_{\rho=1} = -\text{Bi} \left[W(\rho, \text{Fo}) \Big|_{\rho=1} - A(\text{Fo}) \right],$$

$\text{Fo} > 0, \quad (13)$

$$\frac{\partial W(\rho, \text{Fo})}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} = 0, \quad \text{Fo} > 0. \quad (14)$$

Решение задачи (11)–(14) находим методом интегральных преобразований по таблицам Карташова [12]. Применяем интегральное преобразование:

$$\bar{W}(\mu_n, \text{Fo}) = \int_0^1 \rho^2 W(\rho, \text{Fo}) \psi_n(\rho) d\rho, \quad (15)$$

где $\psi_n(\rho) = \frac{1}{\rho} \sin \mu_n \rho$, изображение оператора:

$$\Delta W(\rho, \text{Fo}) = \frac{\partial^2 W}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial W}{\partial \rho};$$

$$\int_0^1 \rho^2 \Delta W(\rho, Fo) \psi_n(\rho) d\rho =$$

$$= \sin \mu_n \left(\frac{\partial W(\rho, Fo)}{\partial \rho} + Bi W(\rho, Fo) \right) \Big|_{\rho=1} - \mu_n^2 \bar{W}(\mu_n, Fo); \quad (16)$$

и формулу обращения:

$$W(\rho, Fo) =$$

$$= \frac{2}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + (Bi-1)^2) \sin(\mu_n \rho) \bar{W}(\mu_n, Fo)}{\mu_n^2 + Bi(Bi-1)}, \quad (17)$$

Здесь $\mu_n > 0$ – корни уравнения $\operatorname{tg} \mu = \frac{\mu}{1 - Bi}$.

Соотношения (15)–(17) приводят к решению для локальной температуры в безразмерных переменных:

$$W(\rho, Fo) = \frac{2Bi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + (Bi-1)^2) \sin \mu_n \sin(\mu_n \rho)}{\mu_n^2 + Bi(Bi-1)} \int_0^{Fo} A(\tau) \exp(-\mu_n^2 (Fo - \tau)) d\tau +$$

$$+ \frac{2q_0 Bi}{(1 - Bi)\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + (Bi-1)^2) \cos \mu_n \sin(\mu_n \rho) (1 - \exp(-\mu_n^2 Fo))}{\mu_n^3 (\mu_n^2 + Bi(Bi-1))}. \quad (18)$$

Здесь был использован интеграл:

$$\int_0^1 \rho \sin(\mu_n \rho) d\rho = \frac{Bi}{(1 - Bi)} \frac{\cos \mu_n}{\mu_n}.$$

Средняя по объему сферического тела температура находится по формуле:

$$\bar{W}(Fo) = \frac{1}{(4/3)\pi} \int_0^1 \rho^2 W(\rho, Fo) d\rho \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi. \quad (19)$$

Тогда находим:

$$\bar{W}(Fo) = \frac{3Bi^2}{(1 - Bi)}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + (Bi-1)^2) \sin 2\mu_n}{\mu_n (\mu_n^2 + Bi(Bi-1))} \int_0^{Fo} A(\tau) \exp(-\mu_n^2 (Fo - \tau)) d\tau +$$

$$+ \frac{6q_0 Bi^2}{(1 - Bi)^2} \quad (20)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + (Bi-1)^2) \cos^2 \mu_n (1 - \exp(-\mu_n^2 Fo))}{\mu_n^4 (\mu_n^2 + Bi(Bi-1))}.$$

В некоторых случаях может иметь место сушка сферического тела в первом периоде (периоде постоянной скорости сушки). Для него можно принять, что вся подводимая к телу теплота расходуется на испарение влаги и температура тела в процессе теплообмена не изменяется. Процессу теплообмена тела при этом соответствует стационарная задача:

$$a \left(\frac{d^2 t}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dt}{dr} \right) + q_v^* = 0, \quad 0 < r < R, \quad (21)$$

$$-\lambda \frac{dt(r)}{dr} \Big|_{r=R} = \alpha \left[t(r) \Big|_{r=R} - t_s \right] + r^* \cdot i_1, \quad r = R, \quad (22)$$

$$\frac{dt}{dr} \Big|_{r=0} = 0, \quad r = 0, \quad (23)$$

где $a, q_v^*, r^*, \lambda, \alpha, i_1, R, t_s = \text{const}$.

Найдем решение задачи (21)–(23), введем безразмерные переменные:

$$\rho = r / R; \quad Bi = \alpha R / \lambda; \quad q_1 = \frac{q_v^* R^2}{\alpha t_s}; \quad A_1 = 1 - \frac{r^* i_1}{\alpha t_s};$$

$$W(\rho) = \frac{t(r)}{t_s}. \quad (24)$$

Тогда задача (21)–(23) будет иметь вид:

$$\frac{d^2 W}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dW}{d\rho} + q_1 = 0, \quad 0 < \rho < 1; \quad (25)$$

$$\frac{dW(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=1} = -Bi \left[W(\rho) \Big|_{\rho=1} - A_1 \right]; \quad (26)$$

$$\frac{dW(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=0} = 0. \quad (27)$$

Находим решение, применяя формулы (15)–(17):

$$W(\rho) = \frac{2Bi A_1}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + (Bi-1)^2) \sin \mu_n \sin(\mu_n \rho)}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi(Bi-1))} +$$

$$+ \frac{2q_1 Bi}{(1 - Bi)\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + (Bi-1)^2) \cos \mu_n \sin(\mu_n \rho)}{\mu_n^3 (\mu_n^2 + Bi(Bi-1))}. \quad (28)$$

Средняя по объему сферического тела температура:

$$\bar{W} = \frac{3\text{Bi}^2 A_1}{(1 - \text{Bi})} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + (\text{Bi}-1)^2) \sin 2\mu_n}{\mu_n^3 (\mu_n^2 + \text{Bi}(\text{Bi}-1))} + \frac{6q_1 \text{Bi}^2}{(1 - \text{Bi})^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + (\text{Bi}-1)^2) \cos^2 \mu_n}{\mu_n^4 (\mu_n^2 + \text{Bi}(\text{Bi}-1))}. \quad (29)$$

Выполним анализ полученных решений.

Пример 1. Нагрев и сушка сферических тел, загруженных в аппарат, при комбинированном конвективно-электромагнитном теплоподводе.

Рассмотрим аппарат цилиндрической формы с псевдооживленным слоем диаметром $D_a = 1$ м, имеющий рабочий объем $V_{rab} = 0.25$ м³. При этих значениях D_a и V_{rab} высота неподвижного слоя частиц в аппарате составляет 0.32 м, что приемлемо. Чисто электромагнитный энергоподвод нецелесообразен из-за того, что при продувке слоя не нагретым предварительно атмосферным воздухом происходит сток части теплоты, подведенной с помощью электромагнитного источника, к этому воздуху. Это снижает тепловой КПД аппарата. Поэтому целесообразно осуществлять комбинированный конвективно-электромагнитный подвод энергии.

Проанализируем на основе полученного уравнения (20) влияние параметров процесса на кинетику нагрева и сушки сферических тел, находящихся в аппарате. Принятые в расчете данные приведены в табл. 1.

Приведенным выше значениям r^* , α , t_s и t_n соответствует выражение для функции $\varphi(\text{Fo})$: $\varphi(\text{Fo}) = 1 - r^* i(\text{Fo}) / (\alpha(t_s - t_n)) = 1 - 1.2 \cdot 10^5 i(\text{Fo})$. При $\text{Bi} = 0.08$ задача теплообмена является внешней (контролируется внешним теплообменом), а задача массообмена при $R = 0.004$ м и величине коэффициента массопроводности $k = 0.5 \cdot 10^{-10}$ м²/с – внутренней [8], поэтому в соответствии с последним условием будем использовать решение задачи массопроводности при $\text{Bi}_m = 100$ [7]. При заданных значениях параметров, приведен-

ных в табл. 1, по уравнению (20) были рассчитаны функции $\bar{W}(\text{Fo})$, показанные на рис. 1. Согласно уравнению (8), интенсивность сушки i зависит от k , поэтому при анализе влияния интенсивности сушки на кинетику нагрева задавали величину k .

На рис. 1 приведены кривые нагрева сферического тела, рассчитанные при указанных выше условиях.

Кривая 1 на графике рассчитана для сферического тела при отсутствии испарения из него влаги как по уравнению (20), так и по уравнению для чисто конвективного теплообмена (без электромагнитного энергоподвода) при граничном условии теплообмена 3-рода, приведенном в [10]. Оба расчета полностью идентичны, что подтверждает корректность уравнения (20). Кривые 2 и 3 отображают изменение температуры

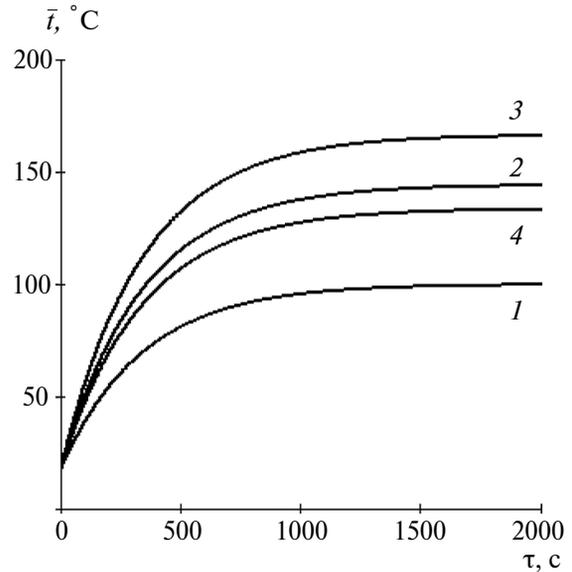


Рис. 1. Расчетные кривые $\bar{t} - f(\tau)$: 1 – при $N_{em} = 0$ и $k = 0$; 2 – при $N_{em} = 50$ кВт и $k = 0$; 3 – при $N_{em} = 75$ кВт и $k = 0$; 4 – при $N_{em} = 50$ кВт и $k = 0.5 \cdot 10^{-10}$ м²/с ($t_s = 100^\circ\text{C}$).

Таблица 1. Данные для расчета в примере 1

Принято	$t_s = 100^\circ\text{C}; t_n = 18^\circ\text{C}; \lambda = 0.5$ Вт/(м·К); $c = 1250$ Дж/(кг·К); $\rho_t = 2000$ кг/м ³ ; $\eta_t = 0.9$; $\varepsilon = 0.45$; $r^* = 2400 \cdot 10^3$ Дж/кг; $R = 0.004$ м; $\bar{u}_n = 0.25$ кг/(кг сух. м-ла); $u_r^* = 0$; $\alpha = 10$ Вт/(м ² ·К); $k = 0.5 \cdot 10^{-10}$ м ² /с. Следовательно: $\text{Bi} = \alpha R / \lambda = 10 \cdot 0.004 / 0.5 = 0.08$; $a = \lambda / (c \rho_t) = 0.5 / (1250 \cdot 2000) = 2 \cdot 10^{-7}$ м ² /с.	
	при $N_{em} = 50 \cdot 10^3$, Вт	при $N_{em} = 75 \cdot 10^3$, Вт
Рассчитанные значения		
q_v , Вт/м ³	$3.273 \cdot 10^5$	$4.91 \cdot 10^5$
q_v^* , °C/с	0.131	0.196
q_0 , 1/с	5.240	7.84

сферического тела при комбинированном электромагнитно-энергоподводе — соответственно при мощности электромагнитного источника 50 и 100 кВт. Как видно из рисунка, добавление к конвективному энергоподводу подвода энергии с помощью электромагнитного источника приводит к более быстрому нагреву сферического тела. Если при чисто конвективном теплообмене температура тела асимптотически стремится к 100°C , то при дополнительном электромагнитном энергоподводе она уже превышает это значение. Кривая 4 иллюстрирует влияние массообмена на теплообмен. Имеющее место в этом случае испарительное охлаждение тела замедляет процесс нагрева тела, о чем свидетельствует сравнение кривых 2 и 4. Проведенный анализ показывает, что разработанная математическая модель достоверно описывает процессы тепло- и массообмена как при чисто конвективном, так и при комбинированном конвективно-электромагнитном подводе энергии к материалу при его термообработке в аппарате.

Проанализируем далее влияние массообмена на теплообмен. В этих расчетах будем варьировать величину коэффициента массопроводности k , оставляя остальные параметры процесса неизменными — такими, как они приведены в табл. 1. На рис. 2 показаны графики нагрева сферического тела при различных значениях коэффициента массопроводности.

Как видно из рис. 2, при $k = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; и $k = 1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ испарение влаги из материала

оказывает большое влияние на кинетику нагрева тела. При $k = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ испарение влаги происходит не интенсивно, и оно уже почти не влияет на кинетику нагрева тела. Это наглядно иллюстрирует рис. 3, на котором сопоставлены кривые нагрева с испарением влаги из материала при $k = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и в отсутствие такового. Как видно, кривые 1 и 2 на рисунке почти совпадают.

Пример 2. Проанализируем решение (28), описывающее стационарный теплообмен при $i = \text{const}$. Условие $i = \text{const}$ может иметь место, когда сушка тела происходит в первом периоде (периоде постоянной скорости сушки) или когда на поверхности тела имеется тонкая пленка воды толщиной δ , испарение которой предваряет собственно процесс сушки тела. Второй случай может иметь место, например, при сушке гранул полимеров после их промывки. Сушка пленки воды протекает также в первом периоде. Сравним чисто конвективную сушку с комбинированной конвективно-электромагнитной сушкой, при которой теплота подводится как с нагретым сушильным агентом, так и с помощью электромагнитного поля. Интенсивность сушки в первом периоде рассчитывают по уравнению массоотдачи, в котором концентрацию пара у поверхности испарения определяют по температуре поверхности испарения, при конвективной сушке она равна температуре мокрого термометра. При комбинированной конвективно-электромагнитной сушке температура поверхности испарения

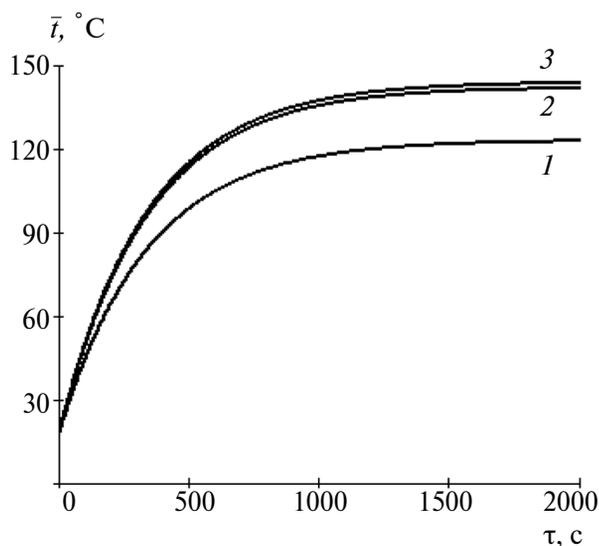


Рис. 2. Влияние испарения влаги на кинетику нагрева сферического тела — расчет по уравнению (20) при $N_{em} = 50 \text{ кВт}$ и $t_s = 100^\circ\text{C}$: 1 — $k = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; 2 — $k = 1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$; 3 — $k = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

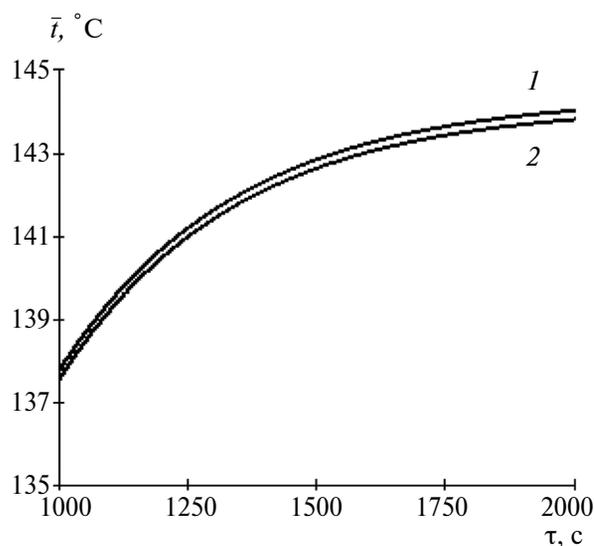


Рис. 3. Кривые нагрева при $N_{em} = 50 \text{ кВт}$; $t_s = 100^\circ\text{C}$: 1 — в отсутствие испарения; 2 — с испарением при $k = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

выше температуры мокрого термометра. Ее можно рассчитать по уравнению (28).

Запишем для этого уравнение массоотдачи:

$$i_1 = \beta_c(C_{s,p} - C_s) = \beta_p(p_{par,p} - p_{par,s}), \quad (30)$$

где β_c , β_p – коэффициенты массоотдачи, отнесенные соответственно к разности концентраций пара в сушильном агенте и к разности парциальных давлений пара; $C_{s,p}$, C_s – концентрация пара соответственно у поверхности тела и в ядре потока внешней фазы (в среде), кг/м³; $p_{par,p}$, $p_{par,s}$ – давление пара соответственно у поверхности испарения и в ядре потока внешней фазы (в среде), Па. Примем, что сушильный агент является абсолютно сухим, тогда $C_s = p_{par,s} = 0$. Примем далее $N_{em} = 25$ кВт, $t_s = 100^\circ\text{C}$; $t_n = 18^\circ\text{C}$; $\lambda = 0.5$ Вт/(м·К); $c^{em} = 1250$ Дж/(кг·К); $\rho_w = 2000$ кг/м³; $\eta_l = 0,9$; $\varepsilon = 0,45$; $R = 0,004$ м; (тогда $a = 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с); $\bar{u}_n = 0,25$ кг/(кг сух. м-ла); $u_r^* = 0$; $\alpha = 10$ Вт/(м²·К) (следовательно, $Bi = \alpha R/\lambda = 10 \cdot 0,004/0,5 = 0,08$); $\delta = 0,0002$ м. Параметр A_1 в решении (28) равен (см.

зависимости (24)): $A_1 = 1 - \frac{r^* i_1}{\alpha t_s}$, а теплота паро-

образования r^* определяется температурой поверхности тела t_p .

Продолжительность испарения пленки воды с поверхности сферического тела τ_1 найдем из соотношения: $\tau_1 = M_w/(i_1 F)$, где i_1 – интенсивность испарения влаги, кг/(м²·с); F – поверхность сферического тела, равная: $F = 4\pi R^2 = 4\pi \cdot 0,004^2 = 2,01 \cdot 10^{-4}$ м²; M_w – масса воды на поверхности тела, равная: $M_w = F \delta \cdot \rho_w = 2,01 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0002 \cdot 1000 = 0,402 \cdot 10^{-4}$ кг (здесь плотность воды принята равной $\rho_w \cong 1000$ кг/м³).

Коэффициент массоотдачи β_c пересчитаем из коэффициента теплоотдачи, используя соотношение [13]:

$$\frac{\alpha}{\beta_c} = \rho_s c_p \frac{P - p_{par,sr}}{P}, \quad (31)$$

где $p_{par,sr}$ – среднее парциальное давление пара в пограничном слое, Па, которое принимаем равным: $p_{par,sr} = (p_{par,p} + p_{par,s})/2 = p_{par,p}/2$; $\rho_s c_p$ – объемная изобарная теплоемкость воздуха (Дж/(м³·К), равная $\rho_s c_p = 1300$ Дж/(м³·К) [14].

Коэффициент массоотдачи β_c пересчитываем далее в коэффициент массоотдачи β_p по соотношению [13, 15]:

$$\beta_p = \beta_A / (R_{par}^* T_{sr}), \quad (32)$$

где $T_{sr} = \frac{T_p + T_s}{2}$ – средняя температура пограничного слоя, К [15].

Парциальное давление пара у поверхности

испарения будем находить по уравнению Антуана [16], считая пар насыщенным ($p_{par,p} = p_{nas}$):

$$p_{nas} = 10^5 \exp(A - B/(T - C))/760, \quad (33)$$

где p_{nas} – давление насыщенного пара при температуре t_p , Па; A , B , C – константы, для воды равные: $A = 18,3036$; $B = 3816,44$; $C = 46,13$; $T = t + 273$, К.

Расчет интенсивности испарения по уравнению (30) будем проводить методом последовательных приближений в следующей последовательности: 1) задаем произвольно температуру поверхности тела t_p ; 2) по этой температуре по уравнению Антуана рассчитываем давление насыщенного пара p_{nas} ; 3) по уравнению (31) пересчитываем коэффициент теплоотдачи α в коэффициент массоотдачи β_c , который затем пересчитываем в коэффициент β_p по уравнению (32); 4) по уравнению (30) рассчитываем интенсивность испарения i_1 ; 5) по уравнению (28) определяем температуру поверхности тела t_p и сопоставляем ее с предварительно заданной; 6) при несовпадении рассчитанной температуры t_p с предварительно принятой по рассчитанной температуре t_p по уравнению Антуана определяем новое значение p_{nas} и повторяем расчет (вторая итерация). Итерации повторяем до нужного совпадения предыдущего и последующего значений t_p ; 7) получив необходимое совпадение значений t_p , по уравнению (30) находим окончательно интенсивность испарения i_1 .

По данной методике была рассчитана интенсивность испарения пленки воды толщиной $\delta = 0,2$ мм с поверхности сферической гранулы диаметром в $d = 0,004$ м и продолжительность процесса τ_1 :

1) при конвективной сушке при температуре $t_s = 100^\circ\text{C}$, влагосодержании воздуха $X_s = 0$ (абсолютно сухой воздух) и $N_{em} = 0$;

2) при конвективно-электромагнитной сушке при $t_s = 100^\circ\text{C}$, $X_s = 0$ и дополнительном электромагнитном энергоподводе $N_{em} = 25$ кВт.

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 результаты расчетов показывают, что наложение электромагнитного поля в рассматриваемом примере приводит к интенсификации испарения за счет повышения температуры поверхности материала и, как следствие, увеличения давления пара у его поверхности. Электромагнитная мощность $N_{em} = 25$ кВт существенно повышает интенсивность испарения и, соответственно, сокращает продолжительность процесса на 21,5%. Это показывает целесообразность применения комбинированного (конвективно-электромаг-

Таблица 2. Влияние электромагнитного энергоподвода на интенсивность сушки в первом периоде

$t_s, \text{ }^\circ\text{C}$	$N_{em} = 0 \text{ кВт}$			$N_{em} = 25 \text{ кВт}$		
	$t_p = t_{m,t}, \text{ }^\circ\text{C}$	$i_1, \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч})$	$\tau_1, \text{ с}$	$t_p, \text{ }^\circ\text{C}$	$i_{1,em}, \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч})$	$\tau_{1,em}, \text{ с}$
100	34.5	0.00027	748	38.9	0.00034	588

нитного) подвода энергии для удаления поверхностной влаги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получено аналитическое решение задачи нагрева влажного сферического тела в электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты, которое учитывает сток теплоты на испарение влаги и конвективный теплообмен тела с окружающей газовой средой.

2. В качестве частного случая получено также аналитическое решение задачи нагрева сферического тела при условии, что сушка тела протекает в периоде ее постоянной скорости.

3. Выполнен анализ полученных решений для различных случаев тепло-и массообмена, иллюстрирующий влияние отдельных параметров на кинетику процесса.

4. Применительно к случаю постоянной скорости сушки изложена методика расчета интенсивности сушки и продолжительности процесса.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A_r = u_r/C_s$	коэффициент распределения функции концентрационного фазового равновесия, $(\text{кг}/(\text{кг сух. м-ла})/(\text{кг}/\text{м}^3))$
a	коэффициент температуропроводности сферического тела, $\text{м}^2/\text{с}$
C_s	концентрация пара в ядре потока внешней фазы (в среде), $\text{кг}/\text{м}^3$
c	массовая теплоемкость сферического тела, $\text{Дж}/(\text{кг К})$
c_p	изобарная массовая теплоемкость воздуха, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
D_a	диаметр аппарата, м
$d = 2R$	диаметр сферического тела, м
F	поверхность сферического тела, м^2
i	интенсивность сушки, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$
k	коэффициент массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$
M	масса, кг
N_{em}	мощность электромагнитного источника в аппарате, Вт
$q_v = \frac{N_{em} \cdot}{V(1 - \varepsilon)}$	мощность электромагнитного источника в аппарате, отнесенная

$q_v^* = \frac{q_v}{c_p}$	к единице объема твердой фазы, $\text{Вт}/(\text{м}^3 \text{ тв. фазы})$
$q_0 = \frac{q_v^* R^2}{a(t_s - t_n)}$	мощность электромагнитного источника в аппарате, отнесенная к единице объема твердой фазы и к ее объемной теплоемкости, $^\circ\text{C}/\text{с}$
$P = 0.98 \cdot 10^5$	общее давление сушильного агента, Па
r	радиальная координата, м
R	радиус сферического тела, м
$R_{par}^* = 462$	газовая постоянная водяного пара, $\text{Дж}/(\text{кг К})$
V	внутренний объем аппарата, м^3
r^*	теплота парообразования, включая теплоту десорбции влаги, $\text{Дж}/\text{кг}$
t	локальная температура в сферическом теле, $^\circ\text{C}$
\bar{t}	среднеобъемная температура сферического тела, $^\circ\text{C}$
T	температура, К
u, \bar{u}	локальное и среднее по объему сферического тела влагосодержание соответственно, $\text{кг}/(\text{кг сух. м-ла})$
u_r	равновесное влагосодержание, $\text{кг}/(\text{кг сух. м-ла})$
r	радиальная координата, м
α	коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$
β_c	коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности концентраций пара в сушильном агенте, $\text{м}/\text{с}$
β_p	коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности парциальных давлений пара $(\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с Па}))$
ε	доля свободного объема аппарата, $\text{м}^3/\text{м}^3$
δ	толщина пленки воды на поверхности сферического тела, м
λ	коэффициент теплопроводности сферического тела, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
$\rho = r/R$	относительная координата
ρ_s	плотность сушильного агента (воздуха), $\text{кг}/\text{м}^3$
ρ_t	плотность сферического тела, $\text{кг}/\text{м}^3$
ρ_0	плотность абсолютно сухого сферического тела, $\text{кг}/\text{м}^3$
ρ_w	плотность воды, $\text{кг}/\text{м}^3$

τ	время, с
$Bi = \frac{\alpha R}{\lambda}$	число Био тепловое, безразмерное
$Bi_m = \frac{\beta_c R}{k \rho_0 A_r}$	число Био массообменное, модифицированное, безразмерное
$\bar{E} = \frac{\bar{u}(\tau) - u_r}{u_n - u_r}$	среднеобъемное относительное влагосодержание сферического тела, безразмерное
$Fo = a \tau / R^2$	число Фурье тепловое, безразмерное
$Fo_m = k \tau / R^2$	число Фурье массообменное, безразмерное

ИНДЕКСЫ

<i>a</i>	аппарат
<i>em</i>	электромагнитный
<i>k</i>	конечный
<i>m</i>	массообменный
<i>m.t</i>	мокрый термометр
<i>n</i>	начальный
<i>nas</i>	состояние насыщения
<i>p</i>	поверхность сферического тела
<i>par</i>	пар
<i>r</i>	равновесный
<i>rab</i>	рабочий
<i>s</i>	сушильный агент
<i>sr</i>	среднее значение
<i>t</i>	тело
<i>w</i>	вода
<i>1</i>	первый период сушки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bon J., Kudra T.* Enthalpy-Driven Optimization of Intermittent Drying // *Drying Technology*. 2007. V. 25. Issue 4. P. 523.
- Vaquirol H.A., Clemente G., Garcia-Perez J.V., Mulet A., Bon J.* Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L // *Chem. Eng. Res. Design*. 2009. V. 87. P. 885.
- Акулич П.В., Темрук А.В., Акулич А.В.* Моделирование и экспериментальное исследование тепло- и влагопереноса при СВЧ-конвективной сушке растительных материалов // *Инж.- физ. журнал*. 2012. Т. 85. № 5. С. 951.
- Rudobashtha S.P., Zuev N.A., Kartashov E.M.* Heat and mass transfer in drying in an oscillating electromagnetic field // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. № 6. P. 830. [Рудобашта С.П., Карташов Э.М., Зуев Н.А. Тепло- и массообмен при сушке в осциллирующем электромагнитном поле // *Теорет. основы хим. технологии*. 2011. Т. 45. № 6. С. 641.]
- Rudobashtha S.P., Zuev N.A., Kartashov E.M.* Heat and mass transfer when drying a spherical particle in an oscillating electromagnetic field // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 5. P. 718. [Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Карташов Э.М. Тепло- и массообмен при сушке сферической частицы в осциллирующем электромагнитном поле // *Теорет. основы хим. технологии*. 2016. Т. 50. № 5. С. 539.]
- Rudobashtha S.P., Zueva G.A., Kartashov E.M.* Heat and mass transfer in the drying of a cylindrical body in an oscillating electromagnetic field // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2018. V. 91. № 1. P. 227.
- Рудобашта С.П.* Массообмен в системах с твердой фазой, Москва: Химия. 1980.
- Rudobashtha S.P., Kartashov E.M., Zueva G.A.* Heat and mass transfer in drying of a plate in a continuous high- and superhigh-frequency electromagnetic field // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. № 2. P. 261. [Рудобашта С.П., Карташов Э.М., Зуева Г.А. Тепло- и массообмен при сушке пластины в непрерывно действующем электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты // *Теорет. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 2. С. 195.]
- Rudobashtha S.P., Kartashov E.M., Zueva G.A.* Heat and mass transfer in the drying of a cylindrical body in a continuous electromagnetic field of high and superhigh frequency // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 5. P. 810. [Рудобашта С.П., Карташов Э.М., Зуева Г.А. Тепло- и массообмен при сушке цилиндрического тела в непрерывно действующем электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты // *Теорет. основы хим. технологии*. 2022. Т. 56. № 5. С. 648.]
- Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1968.
- Лыков А.В.* Теория сушки. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Энергия. 1968.
- Рудобашта С.П., Карташов Э.М.* Химическая технология: диффузионные процессы. Ч. 2. М.: Юрайт. 2018.
- Krischer O.* Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. Heidelberg: Springer-Verlag, 1957.
- Рабинович О.М.* Сборник задач по технической термодинамике. М.: Машиностроение, 1969.
- Лыков А.В.* Теория сушки. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1950.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
- Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы физико-химических свойств воды и водяного пара. М.: Изд. МЭИ. 2006.

УДК 66.011 + 541.12+536.77

ДВА ТИПА ОГРАНИЧЕНИЙ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ

©2024 г. Ю. К. Товбин^{а,*}, Е. В. Вотяков^б

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

^бCYENS centre of excellence, Nicosia, Cyprus

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 30.01.2024 г.

Принята в печать 05.02.2024 г.

В работе обсуждаются два типа ограничений использования существующих методов моделирования химических процессов при повышенных давлениях, обусловленные спецификой термодинамики в окрестности критической точки и некорректностью использования закона действующих масс при повышенных давлениях. Первый тип ограничений выделяет область термодинамических параметров вблизи окрестности критической области вещества, приводящих к замедлению процессов массопереноса вблизи критической области и к большим флуктуациям плотности при температурах ниже и выше критической, которые делают нецелесообразным реализацию технологических процессов в этих условиях. Анализ проведен с помощью молекулярной теории для неидеальных реакционных систем на основе модели решеточного газа. Второй тип ограничений определяет область термодинамических параметров при моделировании химических процессов для повышенных давлениях, для которых заметно расходится использование указанной молекулярной теории и закона действующих масс для идеальных систем.

Ключевые слова: реальные системы, диффузия, область критической точки, неидеальные реакционные системы, модель решеточного газа, квазихимическое приближение

DOI: 10.31857/S0040357124040132 **EDN:** AVETXU

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование необходимо для разработки и практической реализации всех химико-технологических процессов [1–10]. Без моделирования невозможен поиск оптимальных режимов реализации технологических процессов в любых условиях. Реальные процессы, как правило, сложны, и при их описании приходится принимать во внимание большое количество физико-химических факторов, влияющих на ход процессов. В работе [11] было рассмотрено состояние математического моделирования для процессов, реализуемых при повышенных давлениях. К ним относятся многие химические процессы в газовой и жидких фазах: “синтез аммиака, мочевины, метилового спирта, гидрогенизация угля и тяжелых нефтяных остатков, гидратация олефинов, полимеризационные процессы, получение карбониллов ряда металлов, гидротермальный синтез кварца и т.д.”. Диапазон повышенных давлений нередко достигает 100–1000 атмосфер, а для некоторых процессов рабочие давления и того выше [12–14].

Анализ литературы по моделированию технологических процессов при повышенных давлениях выявил, что основные методы моделирования равновесных и кинетических характеристик различны [11]. Для моделирования равновесных характеристик используются уравнения состояния и/или константы равновесия для неидеальных паровых и жидких систем. Тогда как для описания кинетики элементарных и брутто-стадий используется закон действующих масс, обоснованный для идеальных систем. Это различие типов моделей при описании равновесных и кинетических характеристик изучаемой экспериментальной системы не согласуется со вторым началом термодинамики, сформулированным Клаузиусом [15]. Второе начало термодинамики требует использования одного типа моделей на всех временных шкалах, т.к. предполагает наличие релаксационного перехода из неравновесных состояний в равновесное, описываемое с помощью единых уравнений. Такое единое описание процессов во всем диапазоне временной эволюции требует необходимость самосогласованного описания

скоростей элементарных стадий и равновесного состояния системы [16].

Идеальные кинетические модели в принципе не могут дать корректного описания процесса на больших временах при переходе в равновесное состояние неидеальных систем, т.к. в них отсутствуют параметры взаимного влияния молекул друг на друга. Требованию второго начала термодинамики удовлетворяет только молекулярно-кинетическая теория на основе модели решеточного газа (МРГ) [11, 16], описывающая взаимодействия между компонентами системы, если учитываются эффекты корреляции ближнего порядка. Это обстоятельство приводит к обсуждению условий, когда существующие методы математического моделирования процессов при высоких давлениях применимы корректно, а когда требуется их замена.

Проблема нецелесообразности описания состояний веществ в окрестности критической точки была отмечена в работе [17]. Это было указано при рассмотрении процесса расширения импульсной струи ван-дер-ваальсова газа вблизи окрестности критической точки с температурой T_c , в котором реализуется конформационный переход “клубок–глобула” полимерных цепей, растворенных в сверхкритическом (СК) CO_2 . Для поиска параметров конформационного перехода авторы подбирали условия проведения эксперимента. Для моделирования процесса они использовали систему уравнений газовой динамики с уравнением изоэнтропии, которое включает в себя изохорную теплоемкость и термическое уравнение состояния газа как функцию плотности и температуры. Условие изоэнтропийности процесса расширения струи замыкает данную систему. Авторы сформулировали требования к эксперименту: избегать область термодинамических параметров выше критической температуры, чтобы имеющиеся в ней флуктуации плотности не вносили больших отклонений от средних значений плотностей, которые могут влиять на качество продукта. Для обхода нежелательной околокритической области привлекались методики [18, 19], основанные на представлениях о термической устойчивости [20] и возрастании флуктуаций в околокритической области [21].

Следует отметить, что данный процесс нестационарного изоэнтропического расширения в вакуум СК флюида (СКФ) [22] рассматривался также и других работах (см. также [23, 24]), в которых анализировался процесс перехода “клубок–глобула” в полимерных цепях в среде СКФ- CO_2 [25–27]. В целом, вопросам моделирования процесса импульсного течения газа посвящен

обзор в работе [28]. Это моделирование связано с влиянием плотности СК-растворителя и геометрии расширительного устройства на размер получаемых микрочастиц [29], поэтому поднятый вопрос имеет общее значение для СКФ.

В дополнение к области выше T_c в работе [30] был добавлен учет того факта, что вблизи T_c реализуется замедление процессов массопереноса – это факт хорошо известен в теории сплавов [31–34], в полной мере переносится на паро-жидкостные системы, которые также относятся к фазовым переходам первого рода. Учет замедления процессов массопереноса около T_c существенно расширяет область термодинамических параметров, внутри которых нецелесообразно организовывать химические технологические процессы, по сравнению с рекомендациями авторов [17]. В работе [30] область замедления процессов переноса массы была обозначена схематически, и в данной работе этот вопрос исследуется более подробно на примере простейших методов описания состояния вещества вблизи T_c с помощью приближений квазихимического (КХП) и среднего поля (ПСП). Данные приближения давно известны, и на их основе получены многие хорошо известные подходы [35–40], которые активно используются вне критической области. Для критической области эти приближения относятся к так называемой классической теории, которые грубо отражают свойства околокритических термодинамических параметров [41–44].

Отметим, однако, что необходимость уточнений методов описания распределения молекул вблизи критической области общеизвестна: это и скейлинговые подходы [41–44], и развитие методов более точных, чем КХП и ПСП, с помощью кластерного вариационного метода (КВМ) [45–48], фрагментный метод [49, 50] и введение калибровочных функций [50–53], и флуктуационный подход [54, 55]. Однако обсуждаемые ниже вопросы влияния специфики термодинамики в окрестности критической точки не зависят от степени закругления описания состояний системы. Факт критического замедления процессов переноса массы и импульса (звуковых волн) имеет приоритетный характер [31–34, 56], поэтому с помощью названных приближенных подходов легко демонстрируются основные обсуждаемые проблемы моделирования.

При рассмотрении околокритической области параметров представляет интерес обсудить концепцию закритических фазовых переходов, выдвинутую Семенченко [20, 57] из анализа изотерм паро-жидкостных и твердофазных переходов. Суть этой концепции связывается с имею-

щимися на изотермах точек перегиба, которые могут быть связаны с внутренними структурными переходами в однородном на макроуровне веществе (см. также [18, 19]). Эксперимент показывает, что положение точки перегиба на изотермах смещается в область пара и данное поведение делает систему несимметричной по плотности в области больших ее флуктуаций около T_c , по сравнению с традиционным рассмотрением флюида в рамках дискретной МРГ на жесткой решетке.

Помимо равновесных характеристик важную роль играет возможность моделирования кинетических процессов в различных приближениях. Сам процесс замедления процесса переноса массы в окрестности критической точки есть кинетический процесс, и он положен в основу данного анализа. Для его расчета необходимо учитывать неидеальность системы. Скорости элементарных стадий [58, 59] построены в рамках теории абсолютных скоростей реакций [60]. Как указано в [11, 30], этим свойством обладает КХП и не обладает ПСП. Оба подхода построены в рамках МРГ, потому их сопоставление важно для определения возможности использования идеальных моделей кинетики при моделировании технологических процессов при повышенных давлениях.

Целью данной работы является демонстрация двух типов ограничений, которые существуют в настоящее время при моделировании химических процессов, протекающих с повышенными давлениями. Такие процессы, как правило, включают в себя область термодинамических параметров по давлениям и температуре около критической точки и выше. Первый тип ограничений связан с термодинамикой в окрестности критической точки. (Критическая область постоянно привлекает внимание исследователей, но кратко перечисленные выше подходы к моделированию этой области не могут служить обзором.)

Второй тип ограничений связан с корректностью использования закона действующих масс вместо молекулярной теории. Для анализа второго типа ограничений сопоставлены корреляционные функции, характеризующие тенденцию взаимодействующих частиц к образованию ассоциатов. Это сделано на примере парной функции для ближайших соседей, которая характеризует вероятность встречи реагентов, и кластерной функции, состоящей из центрального узла на грани (100), с которого десорбируется молекула, и всех его четырех ближайших соседей.

Указанные вопросы излагаются в следующих разделах работы: основы МРГ, включая равновесные распределения в КХП и ПСП, выражения для коэффициента диффузии, среднеквадратичные флуктуации и коэффициент изотермической сжимаемости, закритические переходы, корреляторы неидеальной реакционной системы и выводы для организации технологических процессов.

ОСНОВЫ МРГ

Любой объем системы V_s в МРГ разбивается на элементарные ячейки, размером порядка среднего размера молекулы v_0 , $V_s/v_0 = M$, где M – число ячеек или узлов. Любая ячейка может быть занята частицей сорта i ($\gamma_i^i = 1$, остальные $\gamma_i^j = 0$), где $1 \leq i \leq s - 1$ (s – число компонентов системы), или быть свободной (вакантной), в этом случае индекс $i = s = V$ ($\gamma_i^s = 1$, остальные $\gamma_i^j = 0$) [58, 59]. Ограничимся однокомпонентным веществом ($s = 2$), $\theta_A = \theta = N/M$ – степень заполнения решеточной системы частицами сорта А (или ее числовая плотность), N – число частиц в системе, причем $\sum_{j=1}^s \theta_j = 1$, т.е. доля свободных

узлов равна $\theta_s = \theta_V = 1 - \theta$.

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Для описания встречи двух частиц-реагентов необходимо использовать нормированные парные функции распределений частиц θ_{ij} , имеющие смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j и характеризующие вероятность встречи двух частиц реагентов i и j в ближайших соседних узлах, необходимой для реализации химического превращения и которая протекает только на относительно малых расстояниях. Будем учитывать только взаимодействия между ближайшими z соседями. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через ε_{ij} . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. Обозначим число ближайших соседей для бимолекулярных стадий символом z_2 . Например, для объемных решеток $z = 4$ и 6 число ближайших соседей, этот символ отвечает величине $2(z-1)$.

Расчеты равновесных свойств неидеальных систем проведены в двух хорошо известных приближениях учета межмолекулярного взаимодействия в МРГ [35–40]: КХП (учитывающее прямые корреляции между взаимодействующими частицами через присутствие парных функций θ_{ij}) и ПСП (пренебрегающим всеми эффектами

корреляций, $\theta_{ij} = \theta_i \theta_j$). Эти приближения получают путем выделения локальных подсистем из общих статистических сумм изучаемой системы, что позволяет ввести замкнутые приближенные выражения на искомые вероятности θ_{ij} и θ_i .

В первом случае равновесное распределение молекул в однородной системе отвечает функциям θ_{ij} , определяемым в КХП из решения алгебраической системы уравнений совместно с условием нормировки:

$$\theta_{ij} \theta_{ss} = \theta_{is} \theta_{sj} \exp(-\beta \epsilon_{ij}), \quad \sum_{j=1}^s \theta_{ij} = \theta_i. \quad (1)$$

Для расчета скорости миграции молекул в МРГ по схеме двухузельной стадий $A_f + V_g \leftrightarrow V_f + A_g$, когда молекула A из узла f переходит в соседний свободный V_g узел g , используем, согласно теории неидеальных реакционных систем на основе теории абсолютных скоростей реакций [58,59] следующее выражение в КХП:

$$U_{fg}^{AV} = k_{fg}^{AV} V_{fg}^{AV} = k_{fg}^{AV} \theta_{fg}^{AV} \Lambda_{fg}^{AV}, \quad (2)$$

где $K_{fg}^{AV} = K_{fg}^{AV0} \exp(-\beta E_{fg}^{AV})$ – константа скорости двухузельной стадии перескока молекулы между узлами f и g , K_{fg}^{AV0} – предэкспонента константы скорости, E_{fg}^{AV} – энергия активации стадии перескока, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – константа Больцмана; $V_{fg}^{AV} = \theta_{fg}^{AV} \Lambda_{fg}^{AV}$ – концентрационная составляющая скорости двухузельной стадии (в отсутствие взаимодействия молекул $V_{fg}^{AV} = \theta_f^A \theta_g^V$); функция неидеальности Λ_{fg}^{AV} имеет вид:

$$\Lambda_{fg}^{AV} = \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^A \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^V, \quad S_{fh}^A = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{Aj} \exp(\beta(\epsilon_{Aj}^* - \epsilon_{Aj})). \quad (3)$$

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f или g , но без включения самих индексов g или f соответственно; для функции S_{gh}^V одновременно индексы A и f в (3) заменяются на индексы V и g ; ϵ_{ij}^* – параметр взаимодействия активированного комплекса (АК) реакции, образующегося из частицы сорта i с соседней частицей сорта j . Именно этот параметр отражает влияние окружающих молекул неидеальной среды на скорость элементарной стадии [58, 59].

В выражениях (2) и (3) функция $t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij} / \theta_f^i$ – условная вероятность нахождения частиц j

рядом с частицами i , здесь функции θ_{fh}^{ij} имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j в соседних узлах f и g . Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только для того, чтобы указать на различия в положениях реагентов: $\theta_{fh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{fh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении k_{AV}^{fg} – константа скорости, которая полагается постоянной и равной константе скорости в идеальной системе. В общем случае $\theta_{ij} \neq \theta_i \theta_j$. В отсутствие взаимодействия молекул уравнение (2) переходит в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых $\theta_{ij} = \theta_i \theta_j$. В ПСП формулы (2) и (3) переписываются как [11, 58, 59]:

$$U_{fg}^{AV} = K_{fg}^{AV} \theta_f^A \theta_g^V \Lambda_{fg}^{ij},$$

$$S_{fh}^A = \exp\left[\sum_{j=1}^s \beta(\epsilon_{Aj}^* - \epsilon_{Aj}) \theta_j\right]. \quad (4)$$

Процесс переноса массы частиц состоит в том, что частица, переходя в свободный узел, одновременно вызывает поток вакансий в обратную сторону. В неравновесных условиях коэффициент переноса массы (или коэффициент диффузии) характеризует поток частиц при малом градиенте их плотности вдоль некоторого направления по оси x в сторону пониженной плотности (в отличие от коэффициента самодиффузии, который характеризует перенос метки в равновесных условиях) [58, 59]. При наличии градиента концентрации веществ каждая плоскость (или линия для поверхностной диффузии) характеризуется своими значениями концентраций $\theta_f = \theta + \rho d\theta/dx$, где θ_f – концентрация частиц в слое f , ρ – длина перескока, равная расстоянию между соседними плоскостями. В данной записи номера узлов f и g относятся к узлам, расположенным в плоскостях, перпендикулярных направлению градиента плотности по оси x (внутри этих плоскостей плотности считаются одинаковыми).

Оценку концентрационной зависимости коэффициента диффузии легко получить, рассматривая потоки частиц между двумя плоскостями, если пренебречь изменением функциональной зависимости между θ и θ_{AA} за счет градиента концентрации [58] (т.е. предполагается выполненным условие локального равновесия). В работе [61] приведено уточненное выражение для коэффициента переноса массы по сравнению с выражением в [58]:

$$D_m = U_{fg}^{AV} \partial(\beta\mu) / \partial\theta, \quad (5)$$

где μ – химический потенциал молекул в рассматриваемом приближении.

Можно использовать прямые выражения для химического потенциала молекул μ в каждом из приближений [62] либо использовать изотермы, которые связывают между собой произвольные плотности θ в решеточной системе и внешним давлением P идеального газа в термостате [58], которые записываются как:

$$\exp(\beta\mu) = a_0 P = \theta \Lambda / \theta_V, \quad \Lambda = S^z, \quad (6)$$

где $a_0 = \beta F_A / F_A^0$ – коэффициент удерживания системой термостата молекулы (в адсорбции и абсорбции это коэффициент Генри), F_A и F_A^0 – статсуммы молекулы А в решеточной системе и в термостате, $\theta_V = 1 - \theta$, Λ – функция неидеальности, зависящая от используемого приближения учета взаимодействия между молекулами. Для ПСП множитель функции неидеальности равен $S = \exp(-\beta\varepsilon_{AA}\theta)$, а для КХП – $S = 1 + x_{AA}t_{AA}$,

$$x_{AA} = \exp(-\beta\varepsilon_{AA}) - 1,$$

$$t_{AA} = \theta_{AA} / \theta = 1 - 2\theta_V / (1 + \delta),$$

$\delta = \{1 + 4\theta\theta_V (\exp(\beta\varepsilon_{AA}) - 1)\}^{1/2}$, где ε_{AA} есть параметр взаимодействия между соседними частицами АА.

Внутри объемной фазы решеточной системы внутреннее давление молекул π (или так называемое давление расширения) выражается через плотность объемной фазы θ как $\beta v_0 \pi = -\ln \theta_V - z \ln[\theta_{VV} / (\theta_V)^2] / 2$, где θ_{VV} есть вероятность нахождения двух вакансий рядом. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз в объемной фазе определялись по рассчитываемым изотермам с помощью построения Максвелла [58, 62, 63].

Можно показать, что в идеальной системе поток массы не зависит от плотности системы (см., например, [58]). Для идеальной системы в отсутствие латеральных взаимодействий выражение (4) упрощается: $U_{AV} = K_{AV} \theta_f^A \theta_g^V$, и формула (5) (обозначаемая символом 0) переходит в следующую формулу: $D_m^0 = \rho^2 z^* K_{AV}$, где z^* – число соседей в направлении потока ($z^* \sim z/3$), ρ – длина перескока, K_{AV} – константа скорости перескока.

Условия численного анализа. Решеточными компонентами системы $s = 2$ являются частицы А и вакансии V. Величина параметра межчастичного взаимодействия ε_{AA} считается фиксированной – она соответствует притяжению между молекулами, приводящему при понижении температуры системы к их конденсации.

Температура измеряется в единицах критической температуры (T_c) для данного обсуждае-

мого приближения: $\tau = T/T_c$. Величина T_{cr} зависит от приближения расчета КХП или ПСП и от числа соседей z . При температурах ниже T_c реализуются двухфазные состояния паро-жидкостных систем, которым отвечает кривая бинодали. Аналогично величины давления и плотности измеряются в единицах значений критической точки.

Прежде чем обсуждать характеристики диффузии и флуктуации, напомним ход кривых изотерм, связывающих давление в системе и ее плотность в КХП. На рис. 1 показаны типовые кривые изотерм неидеального газа для КХП, $z = 12$ вблизи критической точки. В рамках МРГ удельный объем задается как $v = 1/\theta$, давление выражается в безразмерных единицах $\beta P v_0$, где v_0 – объем ячейки решеточной структуры [58, 62, 63].

На рис. 1 для двух субкритических изотерм пунктиром указаны положения секущих, проведенных по правилу Максвелла [58, 62, 63]. Пересечения секущих с кривыми изотермами определяют положения точек бинодали при данной температуре. Эти точки бинодали сходятся в точке перегиба для кривой 3, определяющей положение критической точки. Такого рода кривые хорошо известны в литературе (аналогичные кривые получаются в ПСП) [58, 62, 63].

В работе анализировались решеточные структуры $z = 4$ (соответствующие структуре молекул воды [64, 65]), 6 (как модельная величина для ряда простых молекулярных систем [37–40, 66]), 12 (отвечающая идеальным газам [66, 67]).

Константа скорости перескока для простоты принимается равной как в идеальной модели, поэтому в этих условиях проведения численно-

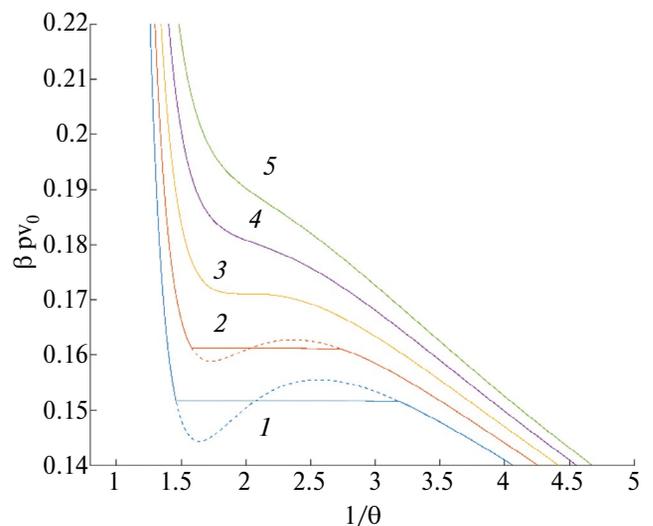


Рис. 1. Расчет изотерм в МРГ для КХП, $z = 12$, $\tau = 0.96$ (1), 0.98 (2), 1.00 (3), 1.02(4), 1.04 (5).

го анализа основным молекулярным параметром остается величина $\alpha = \varepsilon_{AA}^*/\varepsilon_{AA}$, отражающая отличие взаимодействия АК с соседней частицей $A \varepsilon_{AA}^*$ от взаимодействия ε_{AA} . Ниже все расчеты скоростей перескоков проведены при фиксированной величине параметра $\alpha = 0.5$ (варьирование параметра [61] качественно сохраняет все обсуждаемые эффекты). Величины коэффициентов переноса массы D_m представлены ниже на рис. 2 в безразмерном виде как $D = D_m/D_m^0$. Точно так же все другие расчеты данной работы представлены в безразмерном виде по отношению к соответствующим выбранным величинам.

Все расчеты в данной работе основаны на использовании закона соответственных состояний с потенциалом Леннарда–Джонса [37, 40]. Этот закон указывает на подобное поведение уравнения состояния для атомарных газов, двухатомных газов и ряда простых молекул без специфического взаимодействия между ними, если использовать приведенные величины для давления, объема и температуры. Удобным способом введения указанных приведенных величин является их привязка к таким величинам для критической точки, которая находится в центре внимания данной работы. Поэтому выбор конкретной системы, удовлетворяющей закону соответственных состояний для проведения расчетов, не имеет значения. Можно считать, что речь идет об атомах аргона как простейшего объема многочисленных молекулярных расчетов [37, 40].

Вторым фактором, обеспечивающим получение общих выводов без конкретной привязки к сорту частиц, является сопоставление неидеальных и идеальных систем, подчиняющихся уравнениям на основе закона действующих масс. В этом случае перемещение частицы с константой скорости перескока K_{AV} в (4) соответствует тепловой скорости движения частиц идеального газа [60]. Поэтому нормировка величины D на величину K_{AV} исключает специфику молекул, участвующих в переносе массы. Все представленные расчеты отличаются между собой только способом приближения учета межмолекулярного взаимодействия.

КОЭФФИЦИЕНТ ПЕРЕНОСА МАССЫ

Концентрационные зависимости коэффициента переноса массы в КХП и ПСП для $z = 4, 6$ и 12 представлены на рис. 2а для соответствующих значений критической температуры $\tau = 1$. Эти кривые наглядно иллюстрируют, что для разных приближений и структур коэффициент переноса массы обращается в ноль при достижении крити-

ческой плотности (одинаковой для всех кривых и равной $\theta_c = 0.5$). Рисунок показывает, что притяжение молекул уменьшает коэффициент диффузии D по мере увеличения роли латеральных взаимодействий с увеличением плотности вещества:

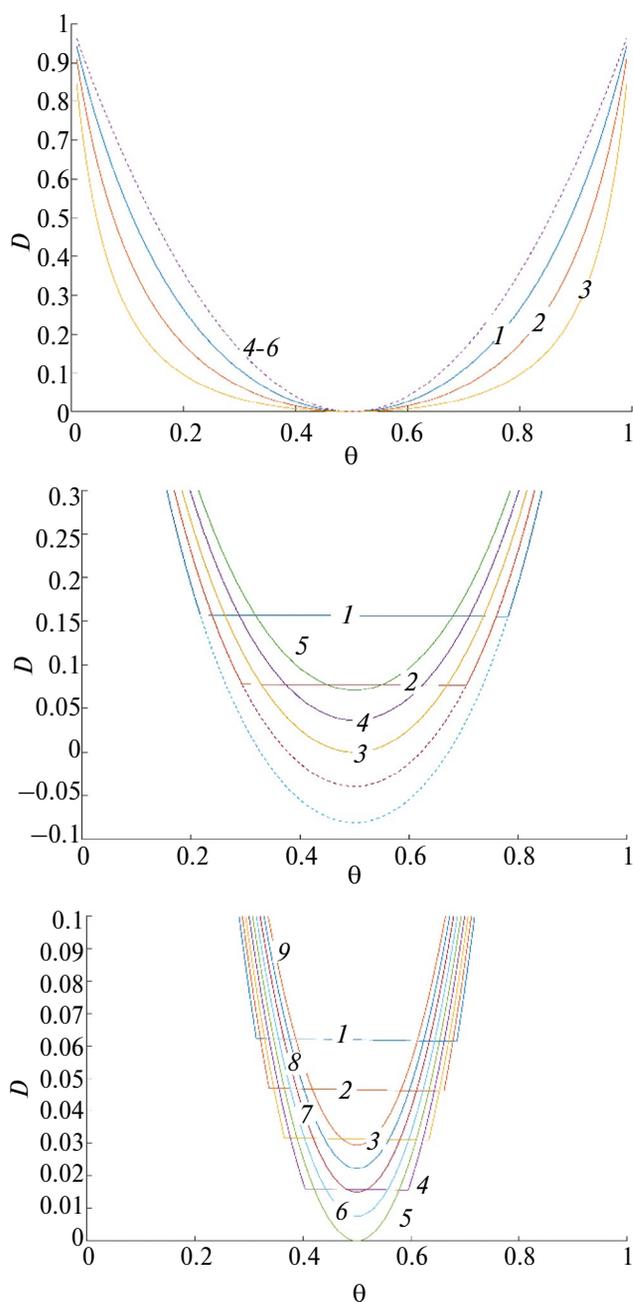


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии D притягивающихся молекул. (а) расчет при $\tau = 1$ для КХП с $z = 12$ (1), 6 (2), 4 (3) и для ПСП (4); (б) расчет D для КХП, $z = 12$, $\tau = 0.9$ (1), 0.95 (2), 1.0 (3), 1.05 (4) и 1.1 (5). Расчет кривых с правилом Максвелла (сплошные линии) и без него (пунктирные линии). (в) расчет D для КХП, $z = 12$, $\tau = 0.96$ (1), 0.97 (2), 0.98 (3), 0.99 (4), 1.0 (5), 1.01 (6), 1.02 (7), 1.03 (8), 1.04 (9).

при малых ($\theta \sim 0$) и больших ($\theta \sim 1$) плотностях, когда в системе имеются практически изолированные частицы или вакансии, они свободно перемещаются как в идеальной системе.

Для КХП реализуется сильная зависимость от структуры: чем меньше z , тем шире двухфазная область и тем более резко уменьшается коэффициент диффузии с ростом плотности. Критическая температура в КХП связана со структурой как $\beta_c \varepsilon_{AA} = 2 \ln[z/(z-2)]$ [58,62,63], где $\beta_c = (k_B T_c)^{-1}$. Кривые ПСП для разных z вырождаются в одну кривую, которая расположена внутри кривой для $z = 12$ в КХП. Этот факт отражает известную особенность ПСП как модели, отражающей усредненное взаимодействие любой молекулы с большим числом соседей. В ПСП $\beta_c \varepsilon_{AA} = 4/z$ [58, 62, 63], поэтому использование безразмерной величины температуры $\tau = T/T_c$ нивелирует явную зависимость от структуры решетки.

Традиционно околокритическую область оценивают, как $\Delta\tau$ составляют 10% от T_c или $\Delta T/T = T_c - T/T_c \sim 1/z$ [40, 41, 58]. Для простых флюидов эти оценки близки (но не для структурированных жидкостей типа воды). Уровни замедления диффузии D можно оценивать, например, в один и два порядка от диффузии в идеальной системе при $\theta_c = 0.5$, и им будут соответствовать разные значения температур τ и среднеквадратичных флуктуаций χ .

На поле 2, б приведены кривые коэффициента диффузии в крупном масштабе изменения приведенной температуры для КХП, $z = 12$. Видно, что 10% изменения диапазона температур (вверх и вниз) приводят к соответствующим изменениям коэффициента диффузии примерно в 12 и 7 раз соответственно, по сравнению с величиной D идеальной системы. При изменении D на 1 порядок: вниз величине 0.1 D соответствует $\tau = 0.94$ (с учетом правила Максвелла), вверх величине 0.1 D соответствует $\tau \sim 1.12$.

Для субкритических температур приведены два варианта расчета: при полном равновесии системы (сплошные линии) и для метастабильных состояний системы (пунктирные линии). Эти семейства отражают ход кривых для изотерм с учетом правила Максвелла или при его отсутствии, согласно временному интервалу описания состояния системы. При температуре ниже критической на больших временах реализуется равновесное двухфазное состояние вещества, и в широкой области плотностей величина коэффициента диффузии остается фиксированной согласно правилу рычага [58, 59]. На малых временах в промежуточной области между сосуществующими плотностями для плотной и разреженной фаз ве-

личина D может быть отрицательной, что соответствует тенденции притягивающихся частиц к конденсации (или сгущению) для термодинамических параметров внутри бинаодала, в отличие от традиционной трактовки диффузии как расплывания исходного ансамбля (невзаимодействующих) частиц. Ранее этот факт отмечался в работах [58, 59].

На рис. 2в даны кривые D для мелкого шага изменения приведенной температуры при условии полного фазового равновесия. Шкала по оси ординат в 10 раз меньше, чем на рис. 2а. При изменении D на 2 порядка: вниз величине 0.01 D соответствует $\tau = 0.995$ (с учетом правила Максвелла). Вверх величине 0.01 D соответствует $\tau \sim 1.010$.

Т.е. изменение вверх примерно в два раза больше, чем вниз, как и на рис. 2б для сверхкритических температур величины критического замедления D в окрестности критической плотности примерно в два раза больше, чем для субкритических температур при одинаковом сдвиге по модулю τ .

Формула (5) состоит из двух сомножителей: скорости теплового движения молекул и термодинамического фактора, представляющего собой производную от плотности по химпотенциалу, которая характеризует среднеквадратичные флуктуации числа частиц при заданных температуре и числе частиц. Как следует из кинетической теории, тепловое движение частиц сохраняется вблизи критической точки, как и вне этой окрестности [61]. Поэтому основной эффект в критическом замедлении коэффициента диффузии связан с термодинамическим фактором $\partial(\beta\mu) / \partial\theta$.

СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ

Среднеквадратичные флуктуации $\chi(\theta)$ определяются через изотерму в координатах “химпотенциал – число частиц” либо через изотерму “давление – объем на частицу”. Т.е. $\chi(\theta)$ есть обратный наклон изотермы в координатах $\beta P - \nu$ (где $\nu = \theta^{-1}$):

$$\chi(\theta) = \partial\theta / \partial(\beta\mu)_{T,N}. \quad (7)$$

Здесь использовано стандартное определение среднеквадратичной флуктуации числа частиц N [68, 69] в виде $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \partial N / \partial(\beta\mu)_{T,\nu}$, записанное для безразмерной величины плотности в МРГ $\theta = N/M$ и нормированное на число узлов системы M . Для идеальной системы хорошо это известный результат, равный $\langle (\Delta N)^2 \rangle = M\theta(1-\theta)$ [70–72], что соответствует $\chi_\theta(\theta) = \theta(1-\theta)$.

На рис. 3а показаны среднеквадратичные флуктуации для структуры $z = 12$ в КХП (сплошные линии) и ПСП (пунктирные линии) для шкалы изменения температуры, как на рис. 2б. Расчет проведен для полного фазового равновесия с учетом правила рычага для сосуществующих паро-жидкостных плотностей, которые связаны секущими прямыми.

Более подробно кривые для двух приближений учета взаимодействий в КХП и ПСП на более мелкой шкале температур при $\tau > 1$ показаны на рис. 3б. С ростом температуры максимум функции $\chi(\theta)$ убывает. Концентрационные зависимости в КХП и ПСП симметричны относительно критической плотности.

Указанным выше изменениям коэффициента диффузии на один порядок соответствуют следующие величины флуктуации χ : для $\tau = 0.94$ в субкритике (~ 2.0) и 1.12 в сверхкритике (~ 3.0). Уменьшение коэффициента диффузии на два порядка отвечает $\tau = 0.995$ в субкритике – на рис. 4а (~ 2 , знак минус отражает направление хода изотермы в метастабильной области) и $\tau = 1.01$ в сверхкритике (больше ~ 40).

Для критической температуры зависимость $\chi(\theta)$ расходится при $\theta \rightarrow \theta_c = 1/2$. Отклонения температуры в сторону суб- и сверхкритических значений приводят к убыванию флуктуаций. Величины $\chi(\theta)$ для КХП и ПСП достаточно близки для $z = 12$ и заметно отличаются для $z = 4$. Диапазон изменения концентрационной зависимости величины $\chi(\theta)$ взаимодействующих частиц многократно превышает соответствующую величину для идеальной системы, равную $\chi_0(\theta)$ (максимум $\chi_0(\theta_c)$ отвечает $1/4$).

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости характеристик: среднеквадратичных

флуктуаций (а) и изотермической сжимаемости (б) в узком суб- (в метастабильном режиме) и сверхкритическом температурных интервалах для КХП, $z = 12$. Шкала температур, как на рис. 2б.

В обоих случаях учет метастабильных участков изотерм приводит к появлению отрицательных величин обсуждаемых характеристик. Пояснения к знаку характеристик аналогичны, как для отрицательных величин D выше – они обусловлены на малых временах рассмотрения тенденцией молекул к конденсации и образованию более плотных областей в ходе процесса установления равновесного состояния системы. В отличие от среднеквадратичных флуктуаций, для коэффициента изотермической сжимаемости ($K_T = -1/V_s (\partial V_s / \partial p)_{T,N} = \beta v \chi_0(\theta)$, где v – удельный объем, приходящийся на молекулу) при малых плотностях реализуется резкий максимум (рис. 4б), обусловленный резким уменьшением объема при увеличении давления. В пределе $\theta \rightarrow 0$ коэффициент неограниченно возрастает как $v = \theta^{-1}$, т.к. идеальный газ практически не занимает объем системы. В области средних плотностей коэффициент изотермической сжимаемости ведет себя пропорционально среднеквадратичным флуктуациям [69, 73].

Следует обратить внимание на вид переменных, в которых могут быть представлены изотермы. Традиционными являются изотермы в переменных $(\beta\mu - \theta)$ и $(\beta p v_0 - v)$ [58, 63, 69, 73], в которых проводится проверка согласованности правила равных площадей Максвелла на каждой изотерме (концы секущих должны совпадать). Кроме них, возможно использовать изотермы в нетрадиционных координатах $\mu - v$ (тогда обратный наклон этой изотермы определяет K_T) и ко-

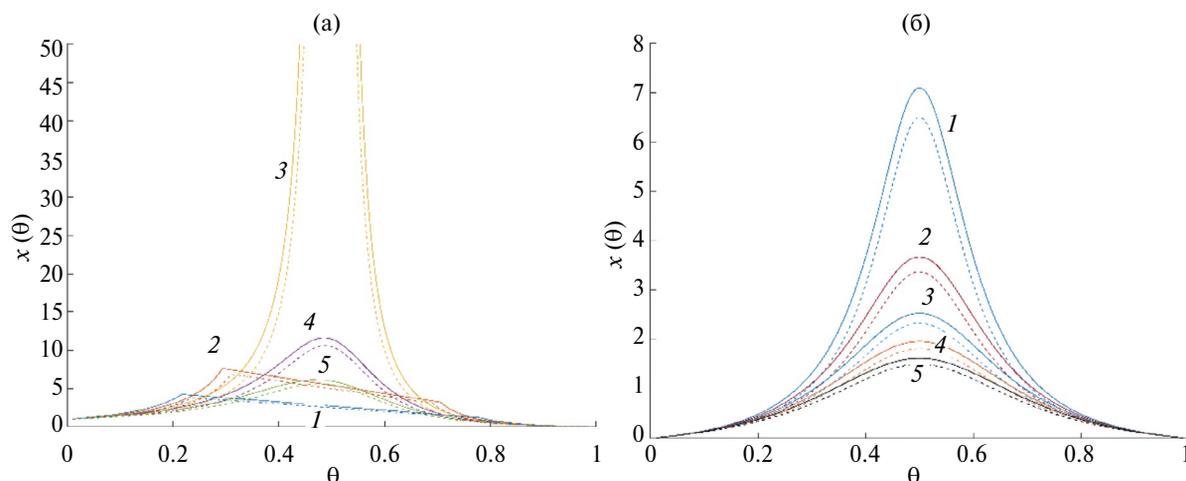


Рис. 3. Среднеквадратичные флуктуации, $z = 12$, в КХП (сплошные линии) и ПСП (пунктирные линии). (а) шкала температур: $\tau = 0.9$ (1), 0.95 (2), 1.00 (3), 1.05 (4) и 1.10 (5). (б) $\tau = 1.04$ (1), 1.08 (2), 1.12 (3), 1.16 (4), 1.20 (5).

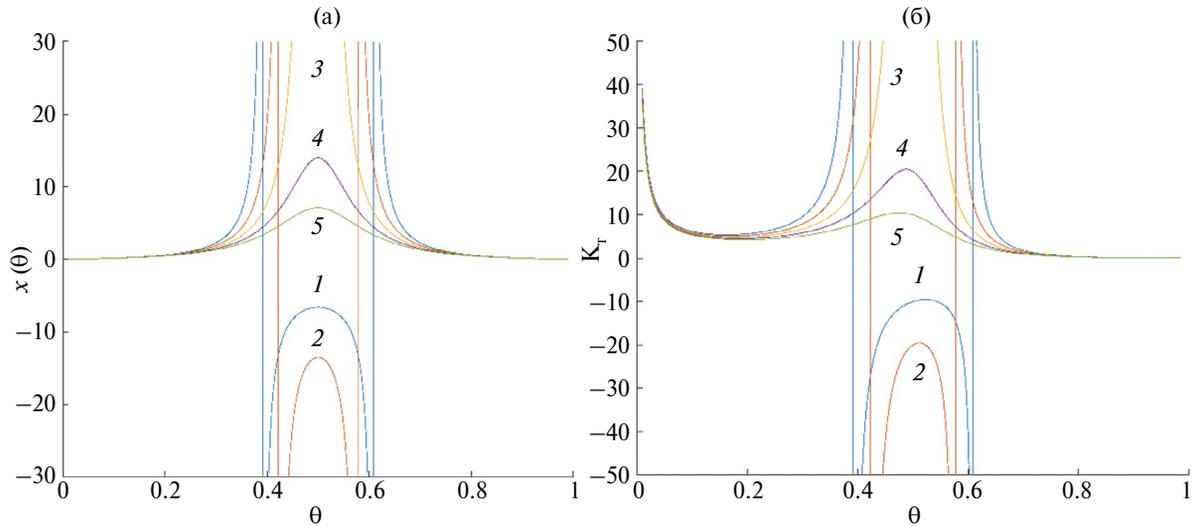


Рис. 4. Концентрационные зависимости среднеквадратичной флуктуации (а) и изотермической сжимаемости (б) в узком суб- (метастабильный режим) и сверхкритическом температурных интервалах для КХП, $z = 12$ при $\tau = 0.96$ (1), 0.98 (2), 1.0 (3), 1.02 (4), 1.04 (5).

ординатах $\beta\mu\upsilon_0 - \theta$ (обратный наклон этой изотермы есть флуктуации $\chi(\theta)$).

Для идеальных систем кривая $\chi_0(\theta) = \theta(1 - \theta)$ не имеет точек перегиба, тогда как для систем с взаимодействующими частицами на рис. 3 и 4 наблюдаются резкие увеличения кривых $\chi(\theta)$ при стремлении слева для пара и справа для жидкости к точкам бинодали при субкритических температурах и в области средних плотностей при сверхкритических температурах. Основываясь на условии отсутствия точек перегиба для кривых $\chi(\theta)$ при плотностях меньше критической плотности, можно ввести понятие высоких температур T^* , для которых кинетическая энергия молекул превосходит их потенциальную энергию. В этом случае можно считать, что величина T^* является критерием на отсутствие влияния критической точки на характеристики флюида при выше $T > T_c$. Хотя сама величина флуктуаций для взаимодействующих частиц остается много больше флуктуаций для идеальной системы.

На рис. 5 показаны флуктуации для высоких температур в КХП (значения флуктуаций в ПСП аналогичны и меньше примерно на 10%). С ростом температуры положение максимума флуктуаций смещается к величине $\chi_0(\theta)$ (максимум для кривой 7 равен 0.289). При температурах $\tau \sim 4.1$ и выше точка перегиба на кривой флуктуаций $\chi(\theta)$, наблюдаемая на кривых 1–3, исчезает. Для $\tau \sim 10$ максимум флуктуаций равен 0.2804 – реализуется очень медленная сходимость к положению максимума на кривой $\chi_0(\theta)$. Т.е. идеальной модели отвечает температура T^* , существенно превосходящая $10T_c$.

Исходный смысл температуры T^* заключается в том, что при таких тепловых энергиях исчезают кооперитивные эффекты в величинах флуктуаций от потенциала притяжения между частицами. Тем не менее флуктуации сохраняются и при более высоких температурах, т.к. они связаны с блокировкой для движущейся частицы доступного объема общей системы из-за присутствия других соседних частиц системы. Эти флуктуации сохраняются даже для идеальной системы, т.к. собственный объем частиц важен при высоких плотностях – такие флуктуации присутствуют всегда. В данном случае можно говорить, что также имеются флуктуации обусловленные меж-

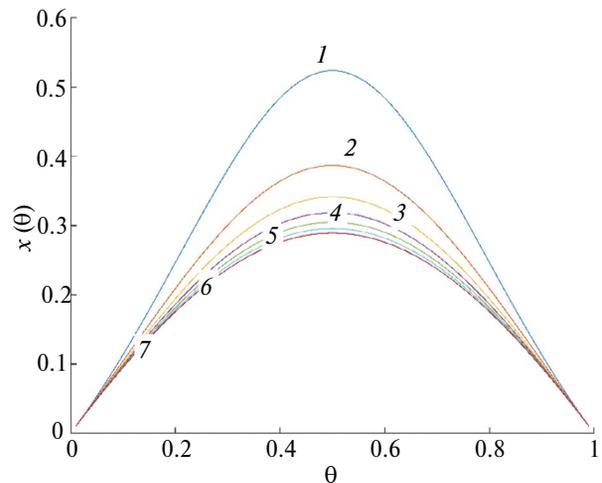


Рис. 5. Температурные зависимости флуктуаций в КХП, $z = 12$, в сверхкритической области: $\tau = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7).

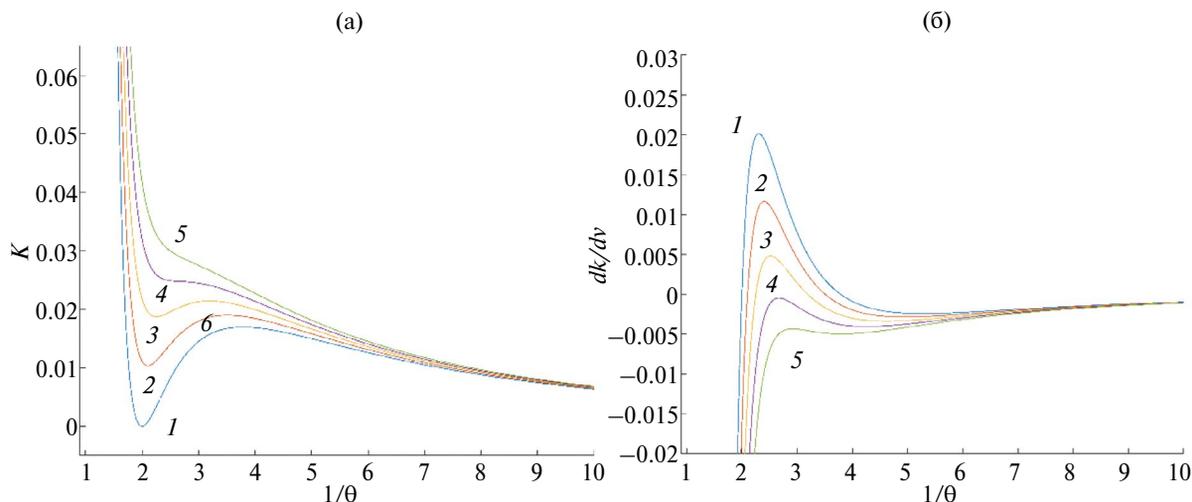


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициента устойчивости K (а) и его производной dK/dv (б) в сверхкритической области температур, КХП, $z = 12$, для $\tau = 1$ (1), 1.025 (2), 1.050 (3), 1.075 (4), 1.100 (5).

частичным взаимодействием, хотя сейчас речь идет о взаимодействиях между твердыми сферами частиц (но которые также отражаются потенциальной функцией).

Таким образом, закон действующих масс должен выполняться для τ больше 10, но в таком большом диапазоне температур могут не сохраняться положения моделей, заложенных для анализа T_c . В частности, может меняться состояние системы за счет протекания химических реакций и ионизации молекул. В этом отношении исключение превалирования кооперативного влияния соседей за счет межмолекулярного притяжения, по сравнению с их индивидуальными вкладами в флуктуации, не означает применимость закона действующих масс.

ЗАКРИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ

Концепция закритических превращений в сверхкритическом флюиде основана на наличии точек перегиба на изотермах в окрестности критической точки [57]. В этих точках минимален так называемый коэффициент устойчивости, который определяется как $K = \partial P / \partial V_{s|T}$. Такой коэффициент устойчивости обратно пропорционален флуктуации плотности, поэтому он минимален в критической точке. Линия минимальной устойчивости, проходящая через точки перегибов изотерм (эти точки на поле (а) рис. 6 относятся к минимумам кривых), была названа В.К. Семенченко квазиспинодалю – она является продолжением обычной спинодалы из метастабильной области в сверхкритическую область.

Кривая квазиспинодалы заканчивается в сверхкритической точке (SC), для которой выполняются условия $\partial K / \partial V_{s|T_{SC}} = 0$ и $\partial^2 K / \partial V_s^2 |_{T_{SC}} = 0$ (на поле (б) это $\tau = 1.075$).

Сверхкритическая точка SC характеризуется температурой T_{SC} , определяющей границу монотонного поведения коэффициента устойчивости, и плотностью θ_{SC} (или удельным объемом v_{SC}). Дополнительно к критической и сверхкритической точкам была предложена точка (MSC) максимума величины флуктуаций $\partial \delta N / \partial V_{s|T_{MSC}} = 0$ при той же температуре $T_{MSC} = T_{SC}$.

В итоге была выделена треугольная область, в которой реализуются большие флуктуации плотности и минимум устойчивости системы [19, 74]. С точки зрения технологии такие условия являются неблагоприятными для проведения технологических процессов в связи со сложностью контроля за качеством исходных и целевых продуктов существующими методами математического моделирования. Именно эта особенность возможностей моделирования была отмечена авторами [17], и они рекомендовали ее обходить при планировании эксперимента.

В табл. 1 представлены координаты точек С, SC и MSC для трех структур в КХП и общие координаты для разных структур в ПСП.

Таким образом, температурный интервал построенных треугольников укладывается в пределах шкалы $\tau < 1.1$, указанной выше, как традиционная единица отклонений для размера околосверхкритической области вблизи критической точки.

Общепринятая трактовка дополнительно охватывает и субкритические температуры. На рис. 7

Таблица 1. Термодинамические параметры точек C, SC, MSC

	z = 4	z = 6	z = 12
Критические значения в точке C ($\beta_c \varepsilon, \theta_c, \beta_c P_c v_0$)			
КХП	1.3863, 0.5, 0.1178	0.8109, 0.5, 0.1462	0.3646, 0.5, 0.1711
ПСП*	1.0000, 0.5, 0.1931	0.6667, 0.5, 0.1931	0.3333, 0.5, 0.1931
Сверхкритическая точка SC ($T/T_c, \theta/\theta_c, P/P_c$)			
КХП	1.0510, 0.7381, 1.1650	1.0620, 0.7498, 1.1744	1.0724, 0.7557, 1.1798
ПСП*		1.0820, 0.7675, 1.1871	
Координаты точки MSC ($T/T_c, \theta/\theta_c, P/P_c$)			
КХП	1.0510, 1, 1.2530	1.0620, 1, 1.2702	1.0724, 1, 1.2823
ПСП*		1.0820, 1, 1.2939	

*В ПСП разные $\beta_c \varepsilon$, но одинаковые величины θ_c и $\beta_c P_c v_0$ для разных z, а также координаты точек SC и MSC не зависят от z.

выделена область термодинамических параметров, неблагоприятных для проведения технологических процессов из-за замедления процессов переноса массы вблизи критической точки [30]: точки A и B относятся к точкам на бинодали в субкритическом диапазоне температур, точки SC и MSC относятся к сверхкритическому диапазону температур. (Следует отметить, что четыре точки A, SC, MSC, B не находятся на одной плоскости, а критическая точка C является “внутренней” точкой внутри выделяемой области запрещенных термодинамических параметров.)

В целом использование концепций закритических переходов и коэффициента устойчивости не противоречит существующим представлениям о роли больших флуктуаций в термодинами-

ческих функциях и об областях параметров, отвечающих этим большим флуктуациям. В то же время представление о замедлении процессов переноса в близкритической области отражает более общую тенденцию существования больших флуктуаций, т.к. одновременно относится как к субкритической, так и к сверхкритической области температур.

ЛОКАЛЬНЫЕ КОРРЕЛЯТОРЫ НЕИДЕАЛЬНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

Большие флуктуации в околоскритической области, оказывающие заметное влияние на кинетику химических процессов в неидеальных реакционных системах, убывают по мере

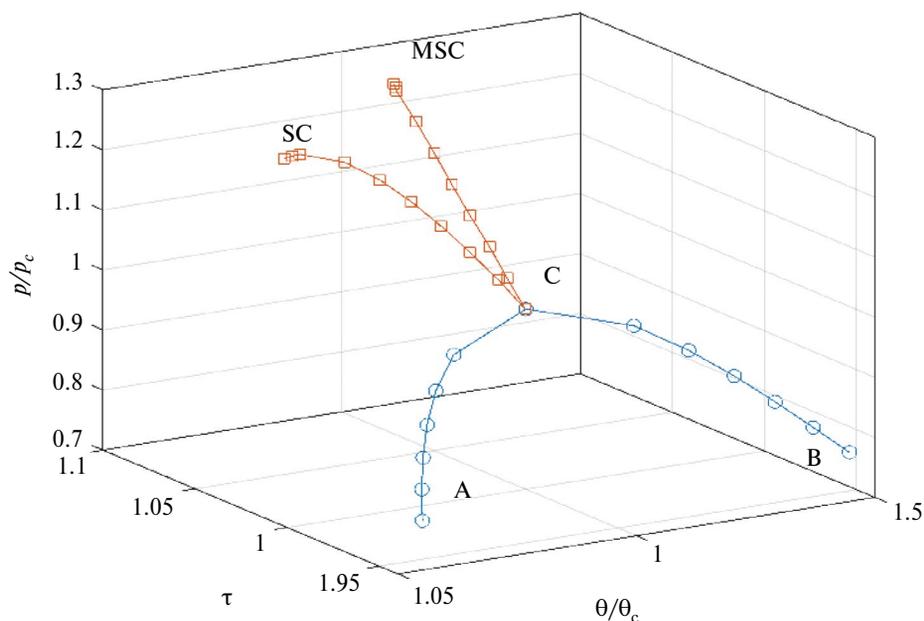


Рис. 7. Четырехугольник А–SC–MSC–B–А, формирующий область термодинамических параметров, неблагоприятных для проведения технологических процессов вблизи критической точки.

увеличения температуры (при температурах T^* и выше). Это убывание происходит медленно, и формально можно поставить вопрос о том, насколько сильно флуктуации влияют на описание кинетических процессов по сравнению с законом действующих масс. С этой целью в работе проанализировано влияние учета неидеальности реакционной системы на простейших примерах кинетики: рассмотрено поведение концентрационной зависимости (а) парной корреляционной функции, которая отражает вероятность сближения двух молекул на ближайшее расстояние, чтобы могла произойти реакция, и (б) кластерной корреляционной функции, отражающей вероятность формирования вокруг некоторой частицы полного окружения такими же частицами. Ситуация (б) отражает процесс мономолекулярной десорбции в системе латерально взаимодействующих хемосорбированных частиц на поверхностях ($z = 4$ [75]), размер кластера $K_1 = 1 + z$.

Указанные вероятности были рассчитаны в КХП $\xi(n|\tau) = \theta(n|\tau)_{\text{КХП}} / \theta(n|\tau)_{\text{ПСП}}$, нормированные на аналогичные вероятности в ПСП, в котором, как и законе действующих масс, не учитываются эффекты корреляции между взаимодействующими частицами. Здесь через $\theta(n|\tau)$ обозначены вероятности образования n – частичных вероятностей сформировать пару $n = 2$ (а) или кластер $n = 1 + z$ (б) при температуре τ .

Для анализа применимости закона действующих масс для указанных систем проведены расчеты отношений: $\theta_{AA} / (\theta_A)^2$ и $\theta(K_1) / (\theta_A)^{1+z}$ как функции τ от 1 до 10 при фиксированных величинах $\theta_A = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ для $z = 4$. (Отметим, что для больших плотностей КХП и ПСП практически совпадают (это строго

следует из формулы для функции t в (6)) и эффекты корреляции уменьшаются.)

Кривые на рис. 8 указывают на резкое отличие локальных корреляционных функций, вводимых по отношению к хаотическому распределению частиц для пары и кластера K_1 . С ростом температуры все кривые убывают, начиная от кривой 1 при малых плотностях. Также кривые постепенно уменьшаются с ростом плотности (и номера кривых). Эти кривые показывают, что эффекты корреляции между взаимодействующими частицами важны при расчете скоростей элементарных стадий. Если даже допустить, что закон действующих масс будет отклоняться на 20% (это грубое предположение) от корректного результата при учете неидеальности системы, то такая точность достигается при расчете встречи регентов на кривой 8 для $\tau = 1$ и $\theta = 0.05$ (рис. 8а) и больше, но для кривых 1 и 3 данная точность достигается только для $\theta = 0.7$ и больше при τ порядка 10.

На рис. 8б при $\tau = 1.0$ и малых плотностях кривым 1, 2 и 3 отвечают отношения $\xi(n|\tau)$ соответственно в 100, 60 и 20 раз. Для кластера K_1 (рис. 8б) обсуждаемая точность 20% будет достигаться при расчетах τ порядка 8–10 только для $\theta = 0.6$ и больше. Для всех остальных кривых данная точность не достигается.

Таким образом, приведенные данные на рис. 8 показывают, что отличия между законом действующих масс и теорией для неидеальных реакционных систем при расчете скоростей элементарных стадий сохраняются для широкого диапазона температур, поэтому традиционное использование закона действующих масс вносит заметное искажение в ход описания моделируемого процесса.

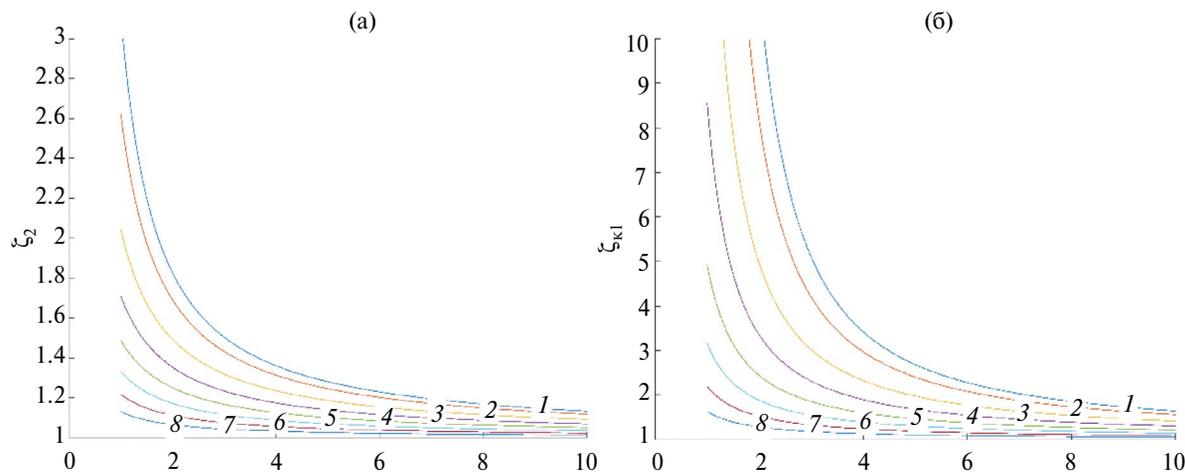


Рис. 8. Отношения локальных корреляторов для $n = 2$ (а) или кластер $n = 5$ (б), $z = 4$, как функции приведенной температуры τ для плотностей $\theta = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный анализ показал, что существующие методы математического моделирования процессов при высоких давлениях (закон действующих масс и теория МРГ) следует строго разделять по областям применения. В широком диапазоне по плотностям и по температуре до $8-10 T_c$ (возможно, и выше) закон действующих масс применяться не должен. Это область применимости теории МРГ. Закон действующих масс может быть применен только при очень малых плотностях, когда можно пренебречь влиянием притягивающего потенциала между молекулами (это области θ меньше 0.01).

Более того, вблизи критической точки существует область термодинамических параметров, внутри которой теория МРГ в современном состоянии может быть использована с большой осторожностью, т.к. большие флуктуации плотности могут вызывать сильные отличия в локальных характеристиках процессов, что указывает на сомнительность и целесообразность проведения в таких условиях реальных технологических процессов. Выше показано, что большие флуктуации плотности тесно связаны с сильным торможением процессов переноса массы и это сказывается на целесообразности проведения таких процессов.

Рассмотренные уровни замедления массопереноса на один и два порядка ясно указывают на нежелательность захода в область параметров вблизи критической точки, в которой происходит сильное замедление массопереноса. Приведенные примеры демонстрируют сам факт сильных термодинамических и кинетических ограничений вблизи критической области. Уточнение молекулярных моделей будет менять численные значения околокритической области. В частности, учет эффективного парного потенциала взаимодействия молекул и внутренних движений в молекулах [11, 30, 66] смещает кривую бинодали симметричного вида, характерную для жесткой решетки в МРГ, к ее несимметричному экспериментально наблюдаемому виду во всех системах. Эти изменения не меняют суть обсуждаемых вопросов об областях ограничений применения существующих подходов к моделированию химических процессов при высоких давлениях.

Этап моделирования торможения процесса массопереноса требует использования кинетической теории, которую стараются заменить моделированием равновесных характеристик. В частности, для этой цели может быть применен аналогичный анализ на основе среднеква-

дратичных флуктуаций, которые, являясь равновесными характеристиками, тем не менее остаются косвенными показателями. Для них также возможно построение соответствующих шкал значений флуктуаций, которые могут быть привязаны к допустимым для реализации процессов размерам околокритической области.

Неприменимость закона действующих масс наглядно демонстрируется температурой T^* , которая исключает флуктуации за счет притяжения между молекулами, но сохраняет флуктуации за счет блокировки общего объема объемом молекул, его заполняющих. Величины этих флуктуаций заметно отличаются от флуктуаций идеальной системы.

Проведенный дополнительный анализ концепции закритических переходов указывает на его альтернативность в сверхкритическом флюиде, но он ограничен, по сравнению с более общей концепцией критического замедления массопереноса, которая распространяется также и на субкритическую область, а также непосредственно связана с кинетическими характеристиками.

Для корректного описания процессов при повышенных давлениях необходимо использовать молекулярные модели для неидеальных реакционных систем, которые в явном виде отражают эффекты взаимодействия между молекулами, как и уравнения состояния для неидеальных газов, используемые для расчета равновесных характеристик. Это позволяет сохранить согласие со вторым началом термодинамики, которое предполагает релаксационный переход из неравновесных состояний в равновесное состояние с помощью единых уравнений, описывающих эволюцию системы.

Работа одного из соавторов (Т.Ю.К.) проводилась в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

E_{fg}^{AV}	энергия активации стадии перескока, Дж/моль
K	коэффициент изотермической сжимаемости, Па ⁻¹
k_b	постоянная Больцмана, Дж/К
K_{fg}^{AV}	константа скорости перескока в безразмерной концентрации, сек ⁻¹
K_{fg}^{AV0}	предэкспоненциальный множитель константы скорости перескока в безразмерной концентрации, сек ⁻¹
N	число частиц

M	число ячеек или узлов
P	давление, Па
P_r	нормированное значение давления в единицах критической величины
s	количество состояний занятости любой ячейки или узла
T	температура, К
$t_{fn}^{ij} = \theta_{fn}^{ij} / \theta_f^i$	нормированная условная вероятность того, что j -частица находится рядом с i -частицами (fn представляет собой узлы, содержащие эти частицы)
U_{ij}	скорость бимолекулярной реакции $i + j \rightarrow$ продукты в безразмерных концентрациях, сек ⁻¹
V_s	объем системы, м ³
V	символ вакансии
v	безразмерный объем системы, приходящийся на частицу
v_0	объем области локализации частицы в плотной системе, м ³
z	число ближайших соседей любого узла или ячейки
$\alpha_{ij} = \varepsilon_{ij}^* / \varepsilon_{ij}$	безразмерный параметр, для простоты используется $\alpha_{ij} = \alpha$
χ	безразмерная среднеквадратичная флуктуация числа частиц
ε_{ij}	параметр этого взаимодействия между ij парами соседних частиц, Дж/моль
ε_{ij}^*	параметр взаимодействия АК для центральной частицы i -типа с соседними частицами j -типа, Дж/моль
Λ_{jk}^{AB}	безразмерная функция неидеальности для двухузельной стадии
μ_i	химический потенциал компонента i , Дж/моль
θ_i	нормированная (числовая) концентрация частиц типа i в системе
θ_{fn}^{ij}	нормированная вероятность нахождения двух частиц i и j в ближайших соседних узлах f и h (для однородной системы θ_{ij} — функция распределения пар частиц сортов i и j)
τ	приведенная температура

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия 1968.
2. Бенедик А., Ласло А. Научные основы химической технологии М.: Химия, 1970.
3. Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Бояринов А.И. Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972.
4. Кроу К. Математическое моделирование химических процессов. М.: Мир, 1973.
5. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976.
6. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. М.: Химия, 1978.
7. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии М.: Химия, 1980.
8. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия, 1982.
9. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. М.: Высшая школа, 1991.
10. Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // Теор. основ хим. техн. 2014. Т. 48. № 3. С. 243.
11. Товбин Ю.К. Методы моделирования химических процессов при повышенных давлениях и теория неидеальных реакционных систем // Теор. основ хим. техн. 2023. Т. 57. № 6. С. 736–755.
12. Гоникбер М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: изд-во АН СССР, 1960. 273 с.
13. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций: справочник. М.: 1989. 384 с.
14. <https://e-him.ru/?page=dynamic§ion=63&article=1105>
15. Clausius R. Mechanical Theory of Heat. John van Voorst: London, UK, 1867.
16. Товбин Ю.К. Второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса и времена релаксации. // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 4. С. 483. [Tovbin, Y.K. Second law of thermodynamics, Gibbs' thermodynamics, and relaxation times of thermodynamic parameters // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 637.]
17. Лазарев А.В., Татаренко П.А., Татаренко К.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017 Т. 12. № 4. С. 3. [Lazarev A.V., Tatarenko P.A., Tatarenko K.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. P. 1152. <https://doi.org/10.1134/S1990793118070060>]
18. Николаев П.Н. Параметризованное уравнение состояния для области между критической и сверхкритической изотермами и потенциал взаимодействия // Вестн. Моск. ун-та. физ. астрон. 2014. № 2. С. 31. [Nikolaev P.N. A parameterized equation of state for the region between the critical and supercritical isotherms and the interaction potential // Moscow University Phys. Bull. 2014. V. 69. P. 134.]
19. Николаев П.Н. Устойчивость и флуктуации числа частиц в сверхкритической области // Вестн. Моск. ун-та. физ. астрон. 2012. № 5. С. 3. [Nikolaev P.N. Stability and particle number fluctuations in a supercritical domain // Moscow University Phys. Bull. 2012. V. 67. P. 413.]
20. Semenchenko V.K. Phase transitions and thermodynam-

- ical stability // Periodica Politechnica. Chemical Engineering. 1966. V. 10. № 4. P. 471–493.
21. *Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A., Morita T.* Density fluctuation of a van der Waals fluid in supercritical state // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 3. 1341–1346.
 22. *Лазарев А.В., Татаренко К.А.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика”, 2016, Т. 11. № 1. С. 59–71 [*Lazarev A.V., Tatarenko K.A.* Gas dynamic model of expansion of the pulse jet of supercritical carbon dioxide. Self-similar solution // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika, 2016. V. 11. № 1. P. 59.)
 23. *Sun L., Kiselev S.B., Ely J.F.* Multiparameter crossover equation of state: Generalized algorithm and application to carbon dioxide // Fluid Phase Equilibrium. 2005. V. 233. P. 204–219.
 24. *Mirels H., Mullen J.F.* Expansion of gas clouds and hypersonic jets bounded by a vacuum // A.I.A.A. 1963. V. 1. P. 596–602.
 25. *Cocero M.J., Martin A., Mattea F., Varona S.* Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids fundamentals and applications. // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 47. P. 546–555.
 26. *Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н.* // СКФ-ТП 2014. Т. 9. № 3. С. 66. [*Tatarenko K.A., Lazarev A.V., Trubnikov D.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 9. P.1048. <https://doi.org/10.1134/S199079311507012X>]
 27. *Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н.* // СКФ-ТП 2015. Т. 10. № 4. С. 1. [*Tatarenko K.A., Lazarev A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. P. 1171. <https://doi.org/10.1134/S1990793116080066>]
 28. *Чекмарев С.Ф.* Импульсные течения газа в сверхзвуковых соплах и струях. Новосибирск: изд-во ИТ СО АН, 1990. [*Chekmarev S.F.* Pulsed Flows of Gases in Supersonic Nozzles and Jets. Inst. Teplofiz. Sib. Otd. Akad. Nauk, Novosibirsk, 1990.]
 29. *Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М.* Влияние плотности растворителя и геометрии канала на морфологию и размер получаемых микрочастиц в процессе быстрого расширения сверхкритического раствора // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 1. С. 43. [*Gil'mutdinov I.M., Sabirzyanov A.N., Gumerov F.M.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. No 1. P. 43.]
 30. *Tovbin Yu. K.* Molecular modeling of supercritical processes and the lattice – gas model // Processes. 2023. V. 11. P. 2541.
 31. *Лифшиц И.М.* К теории твердых растворов. 1. Корреляции в твердых растворах // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. № 4. С. 481.
 32. *Фишер И.З.* Проблемы многих тел и физика плазмы. М.: Наука, 1967. С. 204.
 33. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия при высоких давлениях. М.: Госхимиздат, 1963.
 34. *Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова Ю.Э., Узасте Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах / под ред. К.П. Гурова. М.: Наука, 1973. 360 с.
 35. *Guggenheim E.A.* Mixtures: the theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
 36. *Barker J.A.* Cooperative orientation effects in solutions // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
 37. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. [*Prigogine I.P.* The molecular theory of solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957.]
 38. Уравнения состояния газов и жидкостей / Под ред. И.И. Новикова. М.: Наука, 1975. 260 с.
 39. *Pruasnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G.* Molecular thermodynamics of fluid – phase equilibria. Prentice –Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1986.
 40. *Смирнова Н.А.* Молекулярные модели растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
 41. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с. [*Stanley H.E.* Introduction to phase transitions and critical phenomena. Oxford: Clarendon Press. 1971.]
 42. *Wilson K.G., Kogut J.* The renormalization group and the ϵ -expansion // Phys. Reports. 1974. V. 12C. № 2. P. 75.
 43. *Паташинский А.З., Покровский В.П.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
 44. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. [*Ma Sh.-K.* Modern theory of critical phenomena. W.A. Benjamin, Inc., London, 1976.]
 45. *Kikuchi R.* A theory of cooperative phenomena // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
 46. *Kikuchi R.* A theory of cooperative phenomena. II. Equation of states for classical statistics // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230. <https://doi.org/10.1063/1.1748002>
 47. Theory and applications of the cluster variation and path probability methods / Eds. J.L. Moran-Lopez, J.M. Sanchez. New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
 48. *Вотьяков Е.В., Товбин Ю.К.* Уточнение эффектов корреляции взаимодействующих молекул в модели Изинга // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 3. С. 339. [*Votyakov E.V., Tovbin Yu.K.* Refinement of the correlation effects of interacting particles in the ising model // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022, V. 96. № 3. P. 485.]
 49. *Товбин Ю.К.* Методы описания адсорбции на неоднородной поверхности с учетом латерального взаимодействия молекул // Журнал физической химии, 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
 50. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит. 2012. 624 с. [*Tovbin Yu.K.* Molecular theory of adsorption in porous solids. CRC, Boca Raton, FL, 2017.]

51. *Товбин Ю.К.* Расчет адсорбционных характеристик в “квазитоочечном” приближении на основе модели решеточного газа // Журнал Физической химии, 1998. Т. 72. № 12. С. 2254.
52. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В.* Калибровочные функции в приближенных методах расчета равновесия адсорбционных характеристик // Известия АН. серия химическая. 2002. № 9. С. 1531.
53. *Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B.* Phase diagrams of adsorption systems and calibration functions in the lattice-gas model // Langmuir 2004. V. 20. № 12. P. 6041.
54. *Мартынов Г.А.* Флуктуационная теория критических явлений в жидкостях // ЖФХ. 2016. Т. 90. С. 1338.
55. *Мартынов Г.А.* Флуктуационная теория жидкостей // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. 353. <https://doi.org/10.7868/S0040364418030055>
56. *Михайлов И.Г., Соловьев В. А., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.
57. *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1964. [*Semenchenko V.K.* Selected Chapters in Theoretical Physics. Education: Moscow, Russia, 1966.]
58. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. [*Tovbin Yu.K.* Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, FL.: CRC Press, 1991.]
59. *Tovbin Yu.K.* The lattice – gas model in kinetic theory of gas–solid processes // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–236.
60. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: изд-во иностр. лит., 1948. [*Glasston S., Laidler K.J., Eyring H.* The theory of rate processes. Princeton Univer. NewYork. London, 1941.]
61. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* Влияние не прямых корреляций между взаимодействующими частицами на коэффициенты переноса метки, массы и импульса // ЖФХ. 2024. Т. 98. [Russ. J. Phys. Chem. A, 2024, V. 98. No. 8, P. 1687–1697. DOI: 10.1134/S0036024424700730].
62. *Фаулер Р., Гуггенгейм Э.* Статистическая термодинамика, М.: Изд. иностр. лит., 1949. (Fowler R.H., Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics, London, 1939.)
63. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. [*Hill T.L.* Statistical mechanics. Principles and selected applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp. Inc., 1956.]
64. *Bell G.M.* Statistical mechanics of water: Lattice model with directed bonding // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 5. P. 889–905. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/9/004>
65. *Титов С.В., Товбин Ю.К.* Решеточная модель полярной жидкости // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 1. С. 12–20. [Titov S.V., Tovbin Y.K. Lattice model of a polar liquid // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 11–19. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0002-5>]
66. *Товбин Ю.К.* Модель решеточного газа в молекулярно-статистической теории равновесных систем // Журнал физической химии, 2005. Т. 79. № 12. С. 2140. [*Tovbin Yu.K.* The lattice gas model in the molecular-statistical theory of equilibrium systems // Russ. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. № 12. P. 1903–1920.]
67. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. [*Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular theory of gases and liquids. N.Y.: Wiley, 1954.]
68. *Gibbs J.W.* Elementary principles in statistical mechanics, developed with especial references to the rational foundations. N.Y., 1902. [Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики, 1902.]
69. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд. М.: Наука, 1976. 584 с. [Landau L.D., Livshits E.M. Course of theoretical physics. V. 5: Statistical Physics 2nd ed. Pergamon, Oxford, 1980.]
70. *Feller W.* Introduction to probability theory and its applications. V. 1. Moscow: Mir, 1984.
71. *Oh B.K., Kim S.K.* Fluctuation in adsorbed phases // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 3427.
72. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. [*Tovbin Yu.K.* Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL.: CRC Press, 2019.]
73. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с. [*Kubo R.* Statistical Mechanics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1965.]
74. *Николаев П.Н.* Расчет положения особых точек сверхкритической области для системы с потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонса // Вестник Моск. Универ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2016. № 1. С. 60. [*Nikolaev P.N.* The calculation of singular points in the supercritical region for a system with a Lennard–Jones interaction potential // Moscow University Physics Bulletin. 2016. V. 71. № 1. P. 75–80.]
75. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* Влияние не прямых корреляций между притягивающимися частицами на скорости адсорбции и десорбции при физической адсорбции // ЖФХ. 2024. Т. 98. [Russ. J. Phys. Chem. A, 2024. V. 98. No. 6, P. 1293–1300.]