

ISSN 0040-3571

Том 57, Номер 2

Март - Апрель 2023



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 2, 2023

Оптимальная организация сложных химико-технологических объектов на основе общей теории систем <i>В. А. Налетов, М. Б. Глебов, Л. В. Равичев, А. Ю. Налетов</i>	141
Моделирование процессов очистки низших олефинов пирогаза от ацетиленовых углеводородов на никелевых полиметаллических катализаторах <i>Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, В. Н. Писаренко, Н. А. Мамченков, Л. Н. Хандожко</i>	151
Условие суспендирувания для гладкостенного смесителя <i>И. В. Доманский, А. И. Мильченко, Ю. В. Саргаева, С. А. Кубышкин, Н. В. Воробьев-Десятовский</i>	166
Влияние количества и уровня бокового отбора на расход экстрактивного агента в комплексах экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками <i>Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко</i>	177
Влияние вымываемого наполнителя на параметры пористой структуры и сорбцию воды фильтрами из поливинилформала <i>А. А. Акимова, В. А. Ломовской, И. Д. Симонов-Емельянов</i>	188
Модель экстрагирования из поры в окружающее пространство <i>Л. Ю. Александрова, А. И. Мошинский, В. В. Сорокин, Г. Н. Турманидзе</i>	194
Связь коэффициентов диффузии в неидеальных бинарных леннард-джонсовских смесях с энтропией <i>И. П. Анашкин, С. Г. Дьяконов, А. В. Клинов</i>	202
Суррогатные модели кинетики горения водорода на основе глубокого обучения <i>И. Акевейе, В. В. Вановский, А. М. Вишняков</i>	209
Концентрационное распределение молекул и частиц в модельной системе: Fe–NaCl–Na ₂ S–H ₂ SO ₄ –H ₂ O при различных температурах процесса электрокоагуляции <i>З. К. Маймеков, Д. А. Самбаева, Ж. Б. Изаков, Н. Т. Шайкиева, М. Долаз, М. Кобья</i>	218
Исследование эффективности теплообмена в перемешивающем устройстве с неравномерным движением мешалки <i>А. А. Приходько, Е. О. Герасименко</i>	228
Случаи превращения уравнений движения несжимаемой вязкой жидкости в уравнения Эйлера <i>А. В. Соловьев, С. П. Карлов, Н. Ю. Шкарин</i>	238
С юбилеем доктора технических наук, профессора Лаптева Анатолия Григорьевича	245

УДК 66.01.011

ОПТИМАЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НА ОСНОВЕ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ СИСТЕМ

© 2023 г. В. А. Налетов^а, *, М. Б. Глебов^а, Л. В. Равичев^а, А. Ю. Налетов^а

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

*e-mail: jacen23@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.12.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Для оптимальной организации сложных химико-технологических систем (ХТС) в статье применены положения “организмического” подхода общей теории систем с позиции теории информации. Показано, что реализация организмического подхода позволяет представить задачу оптимальной организации ХТС как многоуровневую оптимизационную процедуру, подразумевающую согласованное функционирование элементов системы на макроуровне в совокупности с повышением их эффективности на микроуровне с целью достижения синергетических эффектов или эмерджентности в системе. В результате повышения организованности ХТС объективно повышаются степень “макроскопичности или целостности” объекта, а также показатели его энергетической автономности. В работе представлены критерии организованности, характеризующие оптимальную дифференциацию функций ХТС между элементами и подсистемами, используемые при проектировании новых схемных решений. На примере разработки новой химико-технологической системы по выделению диоксида углерода из дымовых газов была доказана возможность достижения синергетических показателей энергоэффективности.

Ключевые слова: общая теория систем, организмический подход, теория информации, эмерджентность, иерархическая структура, энтропия, закон, критерии организованности, элементное усложнение системы, эксергетический КПД

DOI: 10.31857/S0040357123020070, **EDN:** EJAUGQ

ВВЕДЕНИЕ

Австрийский биолог Карл Людвиг фон Бергаланфи справедливо считается основоположником общей теории систем. В основу его научной парадигмы был положен “организмический” подход к организации сложных объектов, к которым Бергаланфи относит биологические, социальные и сложные технические системы [1]. Особенностью вышеперечисленных сложных объектов является наличие в них иерархической структуры, подразумевающей, что их организация должна рассматриваться как на микро, так и на макроуровне. При этом, ученый полагал, что все виды сложных систем должны обладать общими законами их организации и эволюционного развития. Поэтому для их описания возможно использовать законы природы.

Один из основных постулатов организмического подхода Бергаланфи заключается в том, что исследование отдельных частей (элементов или органов) сложной системы не дает возможности понять ее свойств как единого целого, которые

позволяют достигать синергетических эффектов или “эмерджентности”.

Среди известных законов, который описывает общие свойства организации и эволюции сложных систем, можно выделить эволюционный закон усложнения или системной организации организмов Карла Францевича Рулье [2]. Суть вышеуказанного закона К.Ф. Рулье сводится к следующему: “Историческое развитие живых организмов (а также всех природных систем) приводит к усложнению их организации путем нарастающей дифференциации (разделения) функций и органов (подсистем), выполняющих эти функции” [3]. Там же отмечается, что этот закон обладает всеобщностью и применим ко всем природным, социальным и применим ко всем техническим системам в силу изоморфизма законов природы.

По мнению известного ученого Норберта Винера такие аналогии вполне обоснованы. В своей монографии “Я – математик” ученый, широко применяя к решению практических задач методы современной математики, в то же время призы-

вал математике учиться у самой природы: “Природа, в широком смысле этого слова, может и должна служить не только источником задач, решаемых в моих исследованиях, но и подсказывать аппарат, пригодный для их решения” [4].

Подобные научные идеи были высказаны последователем В.И. Вернадского академиком Никитой Николаевичем Моисеевым о необходимости согласованного с Биосферой технологического развития или “коэволюции” в целях сохранения цивилизации [5], что также указывает на возможность использования в качестве методологической основы организации сложных, в том числе технических систем законов эволюции живой материи.

Примерами сложных технических систем являются неоднородные химико-технологические системы (ХТС), которые были выбраны в качестве объекта исследования в данной работе и в которых материальные и энергетические превращения находятся в неразрывной связи. При этом в них также наблюдается усложнение в виде увеличения количества элементов, необходимых для достижения целевых показателей технологии.

Целью данной статьи является рассмотрение тенденций в организации ХТС как объекта с иерархической структурой в контексте организмического подхода общей теории систем и разработка критериев ее оптимальной организации в процессе элементного усложнения при создании новых ХТС.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Согласно закону К.Ф. Рулье всем живым организмам свойственна самоорганизация путем “разумной” дифференциации функций между элементами (органами), что приводит к их устойчивости и уникальным показателям эффективности.

В сложных технических системах самоорганизация, имеющая место в живой материи, уступает место оптимальной организации, которую можно описать с позиции теории информации, являющейся одним из направлений в общей теории систем [1]. Это связано с тем, что энтропия информации по своему физическому смыслу является мерой порядка или организации, что принципиально отличает ее от других видов энтропии, а информационный подход от других подходов.

В работе [6] авторы представили термодинамические модели, отображающие существование процесса оптимальной организации на микро и макроуровнях в ХТС как системе с иерархической структурой с позиции информационного подхода.

Было показано, что оптимальная организация на микроуровне связана с решением информационной задачи по уменьшению исходной неупорядоченности, которое отражает функционирование

химико-технологического процесса, а на макроуровне – с максимизацией макроэнтропии, обеспечивающей оптимальное согласование элементов в рамках единой ХТС. При этом доминирующую роль в оптимальной организации ХТС играет макроэнтропия, связанная в технологическом аспекте с выбором режимов работы элементов и топологией системы. В основе двухуровневой задачи по оптимальной организации ХТС лежат три начала термодинамики: первое, второе и нулевое, которые методически объединены в рамках разрабатываемых критериев организованности.

В обоснование цели исследования рассмотрим ХТС как объект с иерархической структурой, энтропия которой должна иметь двухуровневую природу.

В работе [7] приводится значение энтропии системы, содержащей как макро, так и микроскопические составляющие применительно к произвольной системе с иерархической структурой:

$$S_{\text{сист}} = \gamma_m S_m + (1 - \gamma_m) S_{\mu}, \quad (1)$$

где $S_{\text{сист}}$ – энтропия системы; γ_m и S_m – доля и собственно макроэнтропия системы; $(1 - \gamma_m)$ и S_{μ} – доля и собственно микроэнтропия системы.

Организмическому подходу в эволюции сложных систем свойственны следующие объективные тенденции:

- увеличение доли (вклада) и собственно макроэнтропии в общей энтропии системы;
- уменьшение доли (вклада) и собственно микроэнтропии в общей энтропии системы. При этом полностью исключить микроэнтропию невозможно.

Эти тенденции с очевидностью приводят к увеличению степени макроскопичности или целостности объекта.

Рассмотрим пример неоднородной химико-технологической системы, содержащей для простоты процесс химического превращения и элементы энергетического звена (сжатие, теплообмен и т.д.) и представим энтропию информации этой системы, выделив в ней общие и специфические термодинамические характеристики.

При этом роль общей термодинамической характеристики выполняет внутренняя энергия, зависящая от температуры, изменение которой сопровождает все без исключения технологические процессы, а в качестве специфической термодинамической характеристики выступает химический потенциал.

Если допустить такое представление заданной ХТС, то тогда ее энтропию информации можно представить в виде:

$$H_c = \sum_i n_i H_{Mi} + (1 - \sum_i n_i) H_{\mu}. \quad (2)$$

В этом выражении первое слагаемое представляет макроэнтропию, отображающую распределение функций ХТС между элементами энергетического звена, а второе – произведение весового коэффициента или вклада целевого химического превращения на его микроэнтропию.

При этом весовые коэффициенты процессов или макрохарактеристики в информационном подходе учитывают в вероятностном виде удаленность среднего уровня энергии процесса по отношению к уровню ХТС как единого целого в виде выражения:

$$n_i = \exp\left(-\frac{\Delta\bar{U}_i}{RT_3}\right), \quad (3)$$

где $\Delta\bar{U}_i = \bar{U}_i - U_0 = l_{\min,i}$ – средний термодинамический уровень преобразования, равный минимальной работе, необходимой для того, чтобы обратимым образом привести энергетический уровень i -го процесса к уровню отсчета; U_0 – нулевой уровень отсчета, RT_3 – уровень энергии ХТС как единого целого (может быть принят равным уровню окружающей среды).

В работе [6] было показано, что величина среднего термодинамического уровня преобразования отражает значение внутренней или полной энергии для замкнутой термодинамической системы, на котором должна решаться соответствующая информационная задача, поскольку любое преобразование информации должно рассматриваться в условиях изоэнергетичности.

Рассмотрим слагаемые выражения (2) по аналогии с представленными выше тенденциями энтропии системы согласно (1) и дадим им технологическую интерпретацию.

Тенденцию для макроуровня описания ХТС можно представить следующим образом – увеличение доли и собственно макроэнтропии в энтропии информации системы, которое математически записывается так:

$$\sum_i n_i H_{Mi} = -\sum_i n_i \ln n_i \rightarrow \max. \quad (4)$$

Это условие, как было показано в работе [6], соответствует оптимальному согласованию процессов энергетического звена в системе в соответствии с нулевым началом термодинамики, которое приводит к минимизации притоков свободной энергии в систему извне за счет максимальной эффективности использования внутренних энергоресурсов системы. В силу этого условие (4) не требует комментариев.

Одной из тенденций для микроуровня описания ХТС будет уменьшение доли микроэнтропии в энтропии информации системы

$$\left(1 - \sum_i n_i\right) \rightarrow 0. \quad (5)$$

Это условие для процесса химического превращения означает, что в оптимально организованной системе предпочтение имеют те целевые процессы, которые располагаются на высоких термодинамических уровнях, поскольку согласно (3) с повышением среднего уровня энергии весовой коэффициент целевого превращения уменьшается.

Другая тенденция на микроуровне – уменьшение собственно микроэнтропии, в пределе до нуля, ограничена, поскольку это означало бы отсутствие в системе целевого процесса превращения вещества. Кроме того, надо учесть, что весовой коэффициент или доля микроэнтропии согласно (5) в наибольшей степени влияет на микросоставляющую энтропии системы в силу ее экспоненциальной зависимости от среднего уровня целевого превращения. Таким образом, данная объективная тенденция в оптимальной организации ХТС на микроуровне в технологическом аспекте будет сопровождаться максимальным запасом внутренней энергии в системе, а в случае ее рекуперации – максимальной выработкой вторичных энергоресурсов, что в совокупности с тенденцией макроэнтропии приведет не только к повышению степени макроскопичности или целостности ХТС, но также к повышению степеней ее энергетической автономности и как следствие к повышению устойчивости и управляемости, что в целом подтверждает обоснованность применения организмического подхода в соответствии с эволюционным законом усложнения К.Ф. Рулье.

В обоснование этого рассмотрим численный пример и поясним условие (5) путем сравнения трех коммерческих способов газификации твердого топлива, осуществляемых в газогенераторах.

Газификация твердого топлива является высокотемпературным процессом, в котором при использовании различных газифицирующих агентов можно получить синтез-газ и переработать его в синтетические жидкие топлива.

В табл. 1 наряду с температурными режимами процессов представлены их весовые коэффициенты, а также количества вторичного пара, получаемого в парогенераторах, установленных в отделении газификации, и показатели энергоэффективности (эксергетические КПД) способов по данным работы [8].

Как следует из табл. 1, с уменьшением весового коэффициента процесса возрастает количество выработанного пара и увеличивается его эксергетический КПД.

Оптимальная организация ХТС в соответствии с законом усложнения К.Ф. Рулье подразумевает, как отмечено во введении, оптимальную дифференциацию функций системы между ее элементами и подсистемами.

На рис. 1 представлены основные варианты дифференциации функций, имеющие место в ХТС.

Таблица 1. Сравнение весовых коэффициентов с запасами вторичной энергии и энергоэффективностью способов газификации

Параметры (характеристики)	Способ Лурги	Способ Винклера	Способ Копперс–Тотцек
$T_{\text{нач}}, \text{ К}$	298	298	298
$T_{\text{кон}}, \text{ К}$	1198	1233	1773
Выработка вторичного силового пара (9.0 МПа, 535°C), кг/ч	3206.1	2970.0	4856.6
Весовой коэффициент, n	0.00125	0.00148	4.4×10^{-5}
Эксергетический КПД, %	78–80	68–72	86–92

Примечание: мольный расход синтез-газа в весовых коэффициентах приведен к единому масштабу.

В ряде случаев возможно объединение вышеуказанных вариантов дифференциации функций системы между ее элементами и подсистемами.

Методика оптимальной дифференциации функций в процессах разделения сырья на потоки продуктов, а также между потоками в процессах теплообмена представлены в работе [9].

Принимая во внимание, что ХТС, отражающие структуру современных химических производств, имеют достаточно большое количество элементов, рассмотрим вариант оптимальной дифференциации функций системы по мере ее элементного усложнения.

Впервые попытка теоретически обосновать выбор критериев элементного усложнения системы была представлена в работе [10].

В качестве метода был использован эксергоэкономический подход, который также называют термоэкономическим.

При этом было показано, что в задачах оптимизации возможно не использовать общий эксергоэкономический критерий, а применять локальные критерии усложнения системы, которые отражают процесс увеличения количества элементов. Рассмотрим пример вывода критериев усложнения с позиции эксергоэкономического подхода.

На рис. 2 представлена система, состоящая из трех зон диссипации эксергии, отображающих

ХТС, содержащую 3 последовательно соединенных однопоточных элемента.

В качестве критерия оптимизации был принят эксергоэкономический критерий в виде:

$$R = C_0 E_0 + K_1 + K_2 + K_3. \quad (6)$$

Непрерывность потоков эксергии от зоны к зоне учитывалась на основании следующих ограничений:

$$\begin{aligned} E_1 &= \varepsilon_1(E_0; u_1); & E_2 &= \varepsilon_2(E_1; u_2); \\ E_3 &= \varepsilon_3(E_2; u_3); & K_i &= k_i(E_i; u_i), \quad i = 1, 3. \end{aligned} \quad (7)$$

Поиск оптимального решения функции (6) с учетом ограничений типа равенств (7) осуществлялся на основании метода неопределенных множителей Лагранжа.

Собственно множители Лагранжа по физическому смыслу совпадают со стоимостями единиц эксергии промежуточных потоков или потока продукта, поэтому именно они являются критериями оптимизации, отражающими процесс элементного усложнения ХТС.

Система необходимых условий экстремума функции Лагранжа приводит к выражениям для множителей Лагранжа, которые, следуя целям эксергоэкономического подхода, необходимо минимизировать:

$$\lambda_1 = \frac{C_0}{\partial E_1 / \partial E_0}, \quad (8)$$



Рис. 1. Основные варианты дифференциации функций в ХТС.

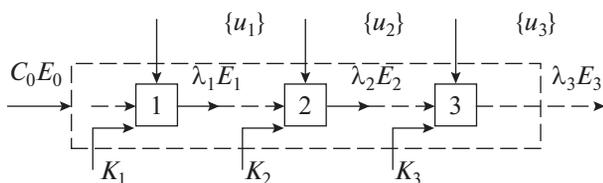


Рис. 2. К выводу эксергоэкономических критериев усложнения ХТС. Обозначения: $\{u_i\}$ – параметры организации процессов или произвольные управляющие параметры (например, расход топлива, коэффициент избытка воздуха и др.); C_0, E_0 – стоимость единицы входной эксергии и входная эксергия; λ_i – множители Лагранжа – стоимости единицы эксергии выходных потоков, подлежащие определению; E_i – эксергии выходных потоков; K_i – неэнергетические затраты или амортизация.

$$\lambda_2 = \frac{C_0}{\frac{\partial E_1}{\partial E_0} \frac{\partial E_2}{\partial E_1}} + \frac{\partial K_1}{\partial E_1} \bigg/ \frac{\partial E_2}{\partial E_1}, \quad (9)$$

$$\lambda_3 = \frac{C_0}{\frac{\partial E_1}{\partial E_0} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \frac{\partial E_3}{\partial E_2}} + \frac{\partial K_2}{\partial E_2} \bigg/ \frac{\partial E_3}{\partial E_2}. \quad (10)$$

Однако подобный теоретический подход не нашел практического применения в силу следующих причин.

Во-первых, уравнения (8)–(10) могут быть представлены только для однопоточных процессов. Для более сложных процессов, в которых имеют место процессы разделения исходного сырья на потоки продуктов, необходимо дополнительно использовать экспертные методы распределения неэнергетических затрат между потоками продуктов, в силу чего полученные выводы не будут обладать общностью и объективностью.

Во-вторых, и это главное, критерии усложнения в виде множителей Лагранжа, начиная со второго, имеют неопределенности в части частных производных капитальных затрат по эксергиям поскольку они относятся к разным областям знания.

Однако надо отметить, что сам теоретический подход к выводу критериев усложнения с позиции эксергоэкономики был оригинальным.

Представим решение аналогичной задачи в терминах информационного подхода, воспользовавшись идеей вывода критериев усложнения ХТС с позиции эксергоэкономики, для системы на рис. 2.

Напомним, что согласно постулатам информационного подхода информация априори связана с технологическими потоками, поскольку каждому технологическому потоку ставится в соответствие поток информационный, поэтому сколько информационных потоков столько и информа-

ционных задач, подлежащих решению, каждая из которых решается независимо.

В качестве исходного критерия организованности запишем энтропию информации системы в виде:

$$H_C = \sum_j n_j H_j^{BX}, \quad (11)$$

где n_j – весовой коэффициент, учитывающий в вероятностном виде долю энтропии информации каждого элемента в системе; H_j^{BX} – энтропия информации j -го элемента, рассчитанная по его входным параметрам.

Поиск оптимума критерия (11) осуществляется с учетом ограничений типа равенств:

$$\begin{aligned} H_j^{BYX} &= h_j^{BYX} (H_j^{BX}; U_j), \quad j = \overline{1,3}, \\ H_1^{BYX} &= f_2^1 H_2^{BX}, \quad H_2^{BYX} = f_3^2 H_3^{BX}, \end{aligned} \quad (12)$$

где f_2^1, f_3^2 – функции связи по каналам 1–2 и 2–3 соответственно (от элемента к элементу); U_j – произвольные управляющие параметры, например, параметры организации процессов.

Для поиска аналитических зависимостей также воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа и представим функцию Лагранжа:

$$\begin{aligned} L &= \sum_j n_j H_j^{BX} + \lambda_1 [f_2^1 H_2^{BX} - h_1^{BYX} (H_1^{BX}; U_1)] + \\ &+ \lambda_2 [f_3^2 H_3^{BX} - h_2^{BYX} (H_2^{BX}; U_2)] + \\ &+ \lambda_3 [H_3^{BYX} - h_3^{BYX} (H_3^{BX}; U_3)]. \end{aligned} \quad (13)$$

Запишем выражения частных производных функции Лагранжа по параметрам $U_1, U_2, U_3, H_1^{BX}, H_2^{BX}, H_3^{BX}$ и приравняем их к нулю.

$$\frac{\partial L}{\partial U_1} = \frac{\partial}{\partial U_1} \left[\sum_j n_j H_j^{BX} - \lambda_1 h_1^{BYX} \right] = 0, \quad (14)$$

$$\frac{\partial L}{\partial U_2} = \frac{\partial}{\partial U_2} \left[\sum_j n_j H_j^{BX} - \lambda_2 h_2^{BYX} \right] = 0, \quad (15)$$

$$\frac{\partial L}{\partial U_3} = \frac{\partial}{\partial U_3} \left[\sum_j n_j H_j^{BX} - \lambda_3 h_3^{BYX} \right] = 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial L}{\partial H_1^{BX}} = \frac{\partial}{\partial H_1^{BX}} \left[\sum_j n_j H_j^{BX} - \lambda_1 h_1^{BYX} \right] = 0, \quad (17)$$

$$\frac{\partial L}{\partial H_2^{BX}} = \frac{\partial}{\partial H_2^{BX}} \left[\sum_j n_j H_j^{BX} + \lambda_1 f_2^1 H_2^{BX} - \lambda_2 h_2^{BYX} \right] = 0, \quad (18)$$

$$\frac{\partial L}{\partial H_3^{BX}} = \frac{\partial}{\partial H_3^{BX}} \left[\sum_j n_j H_j^{BX} + \lambda_2 f_3^2 H_3^{BX} - \lambda_3 h_3^{BYX} \right] = 0. \quad (19)$$

Вычислим множители Лагранжа из уравнений (17)–(19), принимая во внимание, что они содержат меньше неопределенных величин.

Опуская промежуточные выкладки, получим выражения для критериев элементного усложнения рассматриваемой системы в виде:

$$\lambda_1 = \frac{n_1 K_1}{\eta_{T1}}, \quad (20)$$

$$\lambda_2 = n_2 \frac{K_2}{\eta_{T2}} + n_1 \frac{K_1 K_2}{\eta_{T1} \eta_{T2}} \frac{\bar{T}_2 \Delta \Gamma_1^{\text{ВЫХ}}}{\bar{T}_1 \Delta \Gamma_2^{\text{ВХ}}}, \quad (21)$$

$$\lambda_3 = n_3 \frac{K_3}{\eta_{T3}} + n_2 \frac{K_2 K_3}{\eta_{T2} \eta_{T3}} \frac{\bar{T}_3 \Delta \Gamma_2^{\text{ВЫХ}}}{\bar{T}_2 \Delta \Gamma_3^{\text{ВХ}}} + n_1 \frac{K_1 K_3}{\eta_{T1} \eta_{T2} \eta_{T3}} \frac{\bar{T}_3 \Delta \Gamma_1^{\text{ВЫХ}}}{\bar{T}_1 \Delta \Gamma_3^{\text{ВХ}}}. \quad (22)$$

Все величины, входящие в выражения (17)–(19), выражаются через параметры технологических потоков, в силу чего они, в отличие от критериев усложнения в эксергоэкономике, имеют не только объективный характер, но и практическую применимость [11].

При этом, воспользовавшись аналогией содержания, можно считать, что полученные множители Лагранжа имеют смысл “стоимости” (безразмерная величина) единицы информации, где в качестве меры стоимости принимается элементарная упорядочивающая операция. В силу идентичности смысловых трактовок множителей Лагранжа, полученных на основе информационного и эксергоэкономического подходов, можно заключить, что оптимальная организация системы будет характеризоваться минимальными значениями множителей Лагранжа, которые представляют критерии элементного усложнения ХТС и будут определять условия оптимальной дифференциации функций системы между ее элементами.

В обоснование возможности достижения синергетических свойств или эмерджентности в оптимально организованной ХТС рассмотрим пример.

ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Представленный методический аппарат по оптимальной дифференциации функций системы между элементами на основании критериев

усложнения, дополненный вариантами дифференциации функций между потоками в процессах теплообмена, был использован при разработке энергоблока тригенерации по улавливанию и выделению диоксида углерода из очищенных дымовых газов.

Структура энергоблока тригенерации основана на интеграции цикла Ренкина на низкокипящем рабочем теле с холодильным циклом среднего давления, подобным циклу Гейландта.

Назначение энергоблока тригенерации заключается в глубокой утилизации остаточной теплоты дымовых газов, прошедших очистку от оксидов серы и азота, а также в глубоком улавливании из них диоксида углерода и выделении его в виде товарного продукта (твердой углекислоты) с одновременной выработкой электроэнергии и холода.

Параметры энергоблока тригенерации по получению электроэнергии, холода и товарного диоксида углерода были унифицированы для широкого диапазона концентраций диоксида углерода в дымовых газах (от 6 до 11 об. % в расчете на влажный газ), что характерно для объектов энергетики, нефтегазохимии и коксохимии и других, использующих различные виды газообразного, жидкого или твердого топлива.

Рассмотрим один из этапов оптимальной организации энергоблока тригенерации с применением критериев усложнения на примере выбора структуры и рабочего тела подсистемы цикла Ренкина.

Были рассмотрены три варианта структуры цикла Ренкина: без регенератора, с регенератором и с гипотетическим регенератором. Отличие цикла с регенератором в том, что остаточная теплота после турбины используется в регенераторе для подогрева рабочего тела после насоса для повышения энергоэффективности цикла. В цикле с гипотетическим регенератором последний перенесен из цикла Ренкина в интегрируемую с ним подсистему холодильного цикла. В качестве критерия оптимизации был выбран критерий 3-го уровня усложнения согласно (22).

В табл. 2 представлены значения критерия усложнения 3-го уровня согласно (22).

Данные значения получены при одной и той же температуре дымовых газов на выходе из цикла в расчете на реализуемость всех альтернатив-

Таблица 2. Сравнение оптимальных решений

Вариант структуры цикла Ренкина	Оптимальное рабочее тело	Значение критерия 3-го уровня – λ_3
Без регенератора	<i>n</i> -пентан	2.215×10^{11}
С регенератором	Изопентан	6.31×10^7
С гипотетическим регенератором	Метан	4.49×10^7

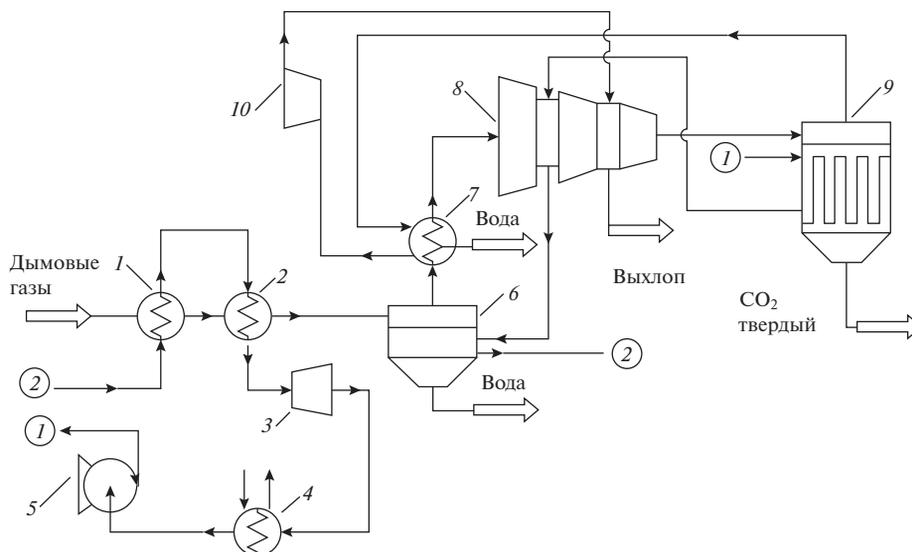


Рис. 3. Технологическая схема энергоблока тригенерации (потоки, обозначенные цифрами в кружочках, объединены). Обозначения: 1 – испаритель; 2 – пароперегреватель; 3 – паровая турбина; 4 – конденсатор; 5 – насос; 6 – частичный конденсатор (удаление воды); 7 – промежуточный теплообменник; 8 – трехступенчатый компрессор с промежуточным охлаждением; 9 – десублиматор; 10 – газовая турбина.

ных вариантов цикла Ренкина с рабочими телами от метана до пентана, включая некоторые их изомеры. Как следует из данных табл. 2, оптимальным решением является структура цикла Ренкина с гипотетическим регенератором и рабочим телом метаном. Однако, если использовать в качестве рабочего тела метан, то температуру дымовых газов на выходе из цикла Ренкина можно существенно понизить, повысив при этом расход метана в цикле Ренкина, что неосуществимо для *n*-пентана или изопентана. В этом случае значение критерия для метана будет существенно ниже, чем приведенное в табл. 2

Разработанное техническое решение оптимально организованного энергоблока тригенерации представлено на рис. 3.

Дадим оценку энергоэффективности полученного технического решения на основе эксергетических показателей – эксергетического КПД.

Для этого проведем анализ значений эксергетического КПД двух вариантов:

Вариант 1 – оценка эксергетического КПД технологической системы, состоящей из последова-

тельно объединенных подсистем: подсистема 1 (цикл Ренкина) и подсистема 2 (холодильный цикл);

Вариант 2 – оценка эксергетического КПД разработанного энергоблока тригенерации (оптимально организованная система).

Результаты расчетов, представленные в работе [12], систематизированы в табл. 3.

Как следует из табл. 3, эксергетический КПД для системы с последовательно объединенными подсистемами меньше наименьшего значения эксергетического КПД подсистемы, тогда как для оптимально организованной ХТС эксергетический КПД больше наибольшего значения эксергетического КПД подсистемы, что указывает на синергетический эффект, достигаемый в энергоблоке тригенерации.

Принимая во внимание, что разработка подобных технических решений относится к общей нише проектов по улавливанию и захоронению диоксида углерода, проведем дополнительную оценку энергоблока тригенерации на основе используемого в мировой практике единого критерия в виде удельного выброса CO₂ на единицу мощности (кг CO₂/МВт) [13, 14].

Таблица 3. Сравнение эксергетических КПД вариантов решений

Эксергетический КПД, %			энергоблок тригенерации
система с последовательно объединенными подсистемами		Система	
Подсистема 1	Подсистема 2		73.56
70.63	50.31	35.53	

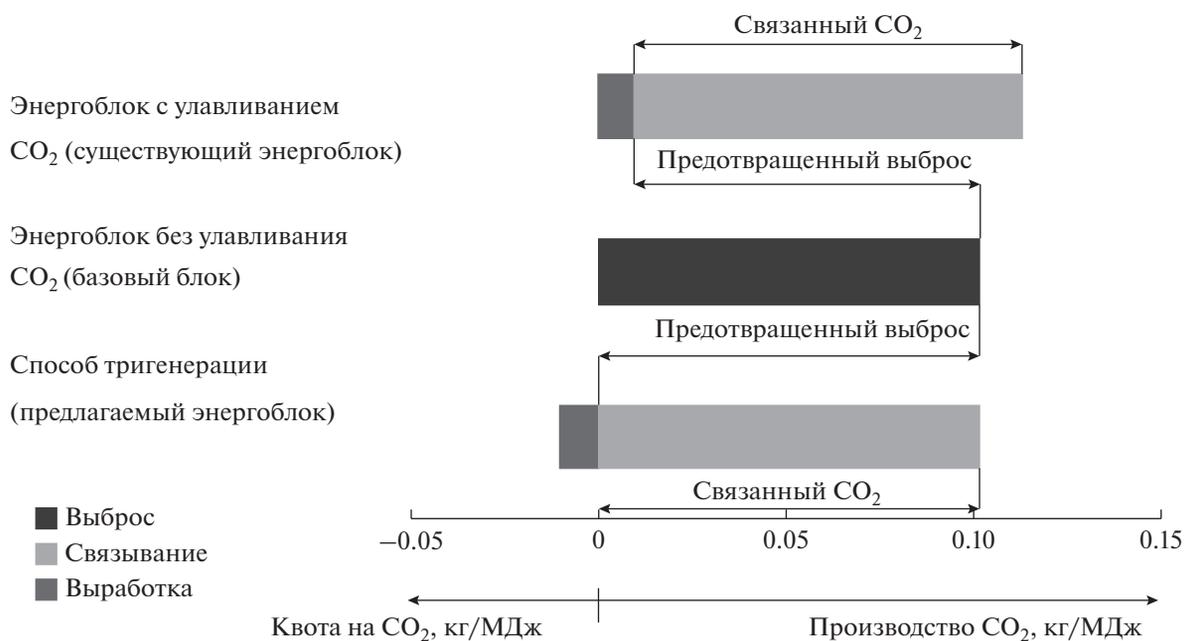


Рис. 4. Сравнение существующих современных энергоблоков с улавливанием диоксида углерода из дымовых газов с разработанным энергоблоком тригенерации.

Для сравнения достигнутых показателей разработанного энергоблока тригенерации с современными установками в качестве прототипа выберем гипотетическую установку идентичной мощности, включив в нее лучшие показатели ведущих мировых компаний: BP Exploration, Statoil Hydro, RWE, Linde, BASF, Mitsubishi Heavy Industries, Chevron, Техасо и ряда других, а именно: максимальную достигаемую степень улавливания диоксида углерода из дымовых газов при минимально возможных энергетических затратах на реализацию этого процесса.

В силу этого в прототипе были приняты: степень улавливания – 92% и энергозатраты на улавливание – 10% от мощности основной промышленной установки, которая является источником диоксида углерода.

На рис. 4 представлены результаты сравнения технических решений (в качестве базового блока для сравнения приведен энергоблок без улавливания диоксида углерода – в центре).

Энергоблоки, приведенные на графиках рис. 4, имели одну и ту же мощность – 40 МВт.

Средний график представляет собой базовый энергоблок или установку без улавливания диоксида углерода.

При этом для зарубежного аналога (верхний график) увеличение энергозатрат на процесс улавливания на 10% означает соответствующий дополнительный выброс CO₂ (график смещается

вправо по отношению к базовому блоку – средний график). Степень улавливания, принятая равной 92%, на верхнем графике соответствует связанному CO₂.

Для разработанного энергоблока тригенерации (нижний график) смещение его влево соответствует приобретенной квоте CO₂, которая может быть получена в результате выработки дополнительной электроэнергии в энергоблоке тригенерации.

По данным сравнительного анализа (рис. 4) можно сделать вывод, что решение комплекса проблем в мультифункциональных установках три- и полигенерации является целесообразным, а разработанный процесс получения товарного диоксида углерода в энергоблоке тригенерации превосходит лучшие зарубежные аналоги.

ВЫВОДЫ

Оптимальная организация сложных технических объектов с иерархической структурой, к которым относятся химико-технологические системы, должна рассматриваться на микро- и макроуровнях.

Обе тенденции, основанные на объединении трех начал термодинамики: первого, второго и нулевого, приводят к повышению показателей макроскопичности (целостности), энергоэффективности, автономности, устойчивости и управляемости, что подтверждает целесообразность использования для оптимальной организации

ХТС организмического подхода общей теории систем, основанного на изоморфизме законов природы.

Среди известных законов природы, который позволяет подойти к описанию общих принципов организации и эволюции сложных систем, можно выделить эволюционный закон усложнения организации организмов К.Ф. Рулье. При этом согласно закону Рулье усложнение и организация ХТС должна быть связана с оптимальной дифференциацией ее функций между элементами и подсистемами, что определяет согласованность их функционирования.

Количественный аппарат оптимальной организация сложных технических системах связан с информационным описанием процессов, поскольку энтропия информации, введенная К. Шенноном, характеризует процесс упорядочивания, то есть по физическому смыслу является мерой порядка.

С позиции информационного подхода возможно представить решение задачи по оптимальной дифференциации функций системы в процессе ее элементного усложнения и получить соответствующие критерии организации ХТС, имеющие смысл стоимости единицы информации, которые по аналогии с подобными критериями в эксергоэкономическом подходе, необходимо минимизировать.

На численном примере в ходе разработки оптимально организованного энергоблока тригенерации по улавливанию диоксида углерода из очищенных дымовых газов было показано, что использование информационных критериев, реализующих организмический подход в соответствии с законом усложнения К.Ф. Рулье, обладает преимуществами, как в методическом, так и в практическом планах для решения задач цифрового проектирования эффективных химических производств.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

S	энтропия
H	энтропия информации
γ	вклад (доля)
n	весовой коэффициент (вклад или доля) в информационном подходе
\bar{U}	средний уровень энергии, кДж/кмоль
R	мольная газовая постоянная, кДж/кмоль К
T	температура, К
E	эксергия, кДж/ч или кДж/год
K	неэнергетические затраты в эксергоэкономике или фактор затрат на организацию процесса в информационном подходе

λ	множитель Лагранжа или критерий оптимизации
$\{U\}$	управляющие воздействия (параметры организации процесса)
f	функция связи
η	КПД
$\Delta\Gamma$	статистический вес

ИНДЕКСЫ

сист	система
м	макроскопический
μ	микроскопический
i	номер состояния, процесса, преобразования
ε	эквивалентный
0	нулевой (на входе)
Δ	изменение
вх	входное значение
вых	выходное значение
т	термодинамический

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bertalanffy L. von. General system theory: Foundation, development, application. N.-Y. 1968. 289 p.
2. Рулье К.Ф. Избранные биологические произведения. М.: Изд-во АН СССР. 1954. 78 с.
3. Реймерс Н.Ф. Природопользование. Словарь-справочник. М.: Мысль. 1990. 637 с.
4. Винер Н. Я — математик. М: Наука. 1964. 356 с.
5. Моисеев Н.Н. Алгоритмы развития. М.: Наука. 1987. 302 с.
6. Налетов В.А., Колесников В.А., Глебов М.Б. Термодинамические основы системного информационного подхода к организации сложных технологических объектов // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 1–10 [Naletov V.A., Kolesnikov V.A., Glebov M.B. Thermodynamic Foundations of an Information-Based Systems Approach to Designing Complex Engineering Objects. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2020. V. 54 (3). P. 456–464. <https://doi.org/10.1134/S0040579520020128>].
7. Кобозев Н.И. Исследование в области термодинамики процессов информации и мышления. М.: МГУ. 1971. 194 с.
8. Дигуров Н.Г., Китайнер А.Г., Налетов А.Ю., Скудин В.В. Проектирование и расчет аппаратов технологии горючих ископаемых. М.: Химия. 1993. 278 с.
9. Налетов В.А., Гордеев Л.С., Глебов М.Б., Налетов А.Ю. Информационно-термодинамический принцип организации химико-технологических систем // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 5. С. 541–549. [Naletov V.A., Gordeev L.S., Glebov M.B., Naletov A.Y. Information-Thermodynamic Principle of the Organization of Chemical Engineering Systems //

- Theor. Found. of Chemical Engineering. 2011. V. 45. № 5. P. 631–639.
<https://doi.org/10.1134/S0040579511050289>].
10. *El-Sayed Y.M., Evans R.B.* Thermoeconomics and the design of heat systems // Trans. ASME, J. Eng. Power. 1969. V. 92. P. 27–34.
 11. *Налетов В.А., Глебов М.Б., Налетов А.Ю.* Цифровое проектирование оптимально организованных химических производств. Теория и практика. Часть 1. Теория. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. 172 с.
 12. *Naletov V.A.* Exergy Analysis of Commercial Carbon Dioxide Production from Flue Gases in a Trigeneration Power Plant // Coke and Chemistry. 2019. V. 62. № 10. P. 481–488.
 13. *Herzog H.* An Introduction to CO₂ separation and capture technologies // Cambridge, Mass.: MIT Energy Laboratory. 1999. 8 p.
 14. *Herzog H., Meldon J., Hatton A.* Advanced Post-Combustion CO₂ Capture // Clean Air Task Force Report. USA. 2009. 37 p.

УДК 547.313:66.097.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ПИРОГАЗА ОТ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НИКЕЛЕВЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. Е. В. Писаренко^а, А. Б. Пономарев^б, В. Н. Писаренко^с,
Н. А. Мамченков^а, Л. Н. Хандожко^а

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

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

^сООО Синтон, Москва, Россия

*e-mail: evpisarenko@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Изучена кинетика реакций селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в этан-этиленовой и пропан-пропиленовой фракциях (ЭЭФ и ППФ) пирогаза на полиметаллическом никелевом катализаторе, промотированном металлами I, III, IV и VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Размеры цилиндрических гранул, используемых в каталитических исследованиях – диаметр 2 мм, длина 10 мм. Содержание никеля в катализаторе менее 32 мас. %. Кинетические опыты проводили в лабораторном проточном реакторе диаметром 2 см с длиной реакционной зоны 20 см и стендовом реакторе с внутренним диаметром трубки 3.2 см и длиной реакционной зоны 600 см. При проведении опытов варьировали объемной скоростью сырьевого потока 2000–42000 ч⁻¹, температурой реакционной зоны 330–410 К, давлением 1–30 атм, мольным отношением водород : ацетиленовые углеводороды 2–10. Предложен стадийный двухмаршрутный механизм протекания реакции гидрирования ацетиленовых углеводородов и выведена соответствующая ему кинетическая модель. Всего поставлено 80 опытов на лабораторной и стендовой установках. Нелинейным методом наименьших квадратов оценены константы кинетической модели и макрокинетические константы модели стендового реактора. Показано соответствие предложенных моделей результатам эксперимента. Доказана возможность совместной очистки ЭЭФ и ППФ пирогаза в одном реакторе при приросте олефинов в продуктовом потоке по сравнению с сырьевым потоком.

Ключевые слова: моделирование, метилацетилен, ацетилен, гидрирование, кинетика, оценка параметров модели, оптимальные режимы эксплуатации реактора

DOI: 10.31857/S0040357123020082, EDN: EJEAFH

ВВЕДЕНИЕ

Высокие темпы развития промышленности в мире требуют разработки и внедрения в промышленности передовых высокоэффективных энерго- и ресурсосберегающих каталитических процессов получения моторных топлив – карбюраторных, дизельных, реактивных, а также ключевых продуктов нефтехимического синтеза – олефинов, изоалканов, алкилароматики, спиртов, органических кислот и кетонов [1–6]. Следует отметить при этом, что габариты реакционных аппаратов для их производства уже столь значительны, что дальнейшее увеличение их объема при масштабировании уже не приводит к заметному возрастанию рентабельности вышеуказанных производств. Поэтому требуется создание новых способов организации каталитических процессов, при кото-

рых не происходит существенного увеличения общего реакционного объема промышленных катализаторов с увеличением производительности производств. Для решения этой проблемы необходима разработка новых бифункциональных и/или полифункциональных катализаторов, обеспечивающих в заданном объеме реактора селективное протекание всех целевых реакций при значительной конверсии исходного сырья за счет увеличения производительности работы катализаторов [7, 8]. Необходимо добиться также в промышленности разработки каталитических систем, которые способствуют сокращению энергетических и эксплуатационных затрат на реализацию каталитического процесса. В частности, сроки эксплуатации каталитических систем должны быть несколько лет, а регенерация катализаторов

должна быть осуществлена без потери их активности. В создаваемых катализаторах необходимо обеспечить отсутствие благородных дорогостоящих металлов [9–13]. Катализаторы должны быть не дороги и способствовать ускорению протекающую химических реакций различных классов. Активность и селективность катализаторов должны регулироваться в основном за счет процессов их активации.

Необходима разработка новых конструкций каталитических реакторов, обеспечивающих высокую производительность комплексной переработки сырья. Иначе, требуется реализовать совмещение реакционных, тепло-массообменных процессов в одном аппарате при совмещении каталитических реакций как в зерне катализатора, так и в объеме каталитического слоя. Последнее приводит к сокращению числа реакционных аппаратов, общего количества используемого катализатора и к упрощению технологической схемы производства.

В настоящее время процессы гидрирования непредельных алканов осуществляются в основном на Pd- или Pt-содержащих катализаторах [14–17], а также бифункциональных Pt-Re и/или Pd-Re катализаторах. Они обеспечивают высокую селективность проведения реакций гидрирования в частности в этан-этиленовой, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях пирогаза. Содержание активных компонентов на поверхности катализаторов не велико и обычно находится в пределах 0.02–0.5 мас. %. Объемная скорость каталитического процесса гидрирования ацетиленовых углеводородов обычно в пределах 2000–10000 ч⁻¹. При длительной эксплуатации катализаторов они работают как правило при объемной скорости 2000–6000 ч⁻¹. В качестве носителей перечисленных выше катализаторов обычно используются оксиды алюминия [18], кремния [19], титана [20], алюмосиликаты [21], карбиды кремния [22]. Теплопроводность подобных гранул как правило невелика и при содержании ацетиленовых углеводородов в сырье свыше 1 об. % возможен значительный разогрев гранул катализатора. При этом перепад температур в гранулах может быть 320–340 К, что нежелательно, так как резко снижается селективность реакций гидрирования ацетиленовых углеводородов в олефиновые углеводороды. Иначе требуемое содержание ацетиленовых углеводородов в продуктовом потоке не может быть менее 1 ppm. При этом и концентрация олефинов в продуктовом потоке никогда не будет превосходить содержание олефинов в сырьевом потоке. Диапазон температур реакционной среды в каталитическом реакторе должен находиться в пределах 328–408 К.

Следовательно, в настоящее время представляется перспективным использовать полиметал-

лические катализаторы, в частности, никелевые, промотированные металлами I, III, IV, VI групп Периодической Таблицы Д.И. Менделеева. Они могут быть изготовлены с любой формой гранул, обеспечивающие как микротурбулентность сырьевого потока, обтекающего гранулу, так и высокую теплопроводность каждой отдельной гранулы и каталитического слоя в целом, а также большую скорость реакционного потока в аппарате от 2000 до 42000 ч⁻¹. Последнее допускает уменьшение реакционного объема реактора и проведение в одном аппарате различных химических реакций на одном и том же катализаторе. При этом безусловно сокращается и общий объем необходимого для промышленной эксплуатации катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении кинетических экспериментов использовали катализатор КСН-47 с основным компонентом никелем, промотированный элементами I, III, VI групп Периодической Таблицы Д.И. Менделеева. Катализатор приготавливался методами порошковой металлургии по стадиям:

- 1) Подготовка шихты,
- 2) Формование шихты,
- 3) Спекание формованных образцов,
- 4) Восстановление образцов катализатора.

Никелевые катализаторы подобного типа высокоактивны, подавляют реакции олигомеризации непредельных соединений на внешней и внутренней поверхности катализатора КСН-47 и позволяют проводить гидрирование ацетиленовых углеводородов вплоть до их остаточного содержания в продуктовом потоке 1 ppm при объемных скоростях потока от 2000 до 42000 ч⁻¹. Потери олефинов при гидрировании ацетиленовых углеводородов на никелевых катализаторах практически отсутствуют. Содержание никеля в гранулах катализатора 2 × 10 мм составляет менее 32 мас. %. При начальной концентрации водорода и ацетиленовых углеводородов в сырье менее 5 и 1.5 об. % соответственно, наблюдается возрастание концентрации целевых олефиновых углеводородов в продуктовом потоке при объемной скорости подачи сырья менее 42000 ч⁻¹.

Изучение кинетики и макрокинетики химических реакций гидрирования в пропан-пропиленовых углеводородных смесях и при совмещенной очистке олефинов этан-этиленовой и пропан-пропиленовой фракций проводили как в изотермическом проточном реакторе с объемом реакционной зоны 60 см³, так и в стендовом реакторе внутренним диаметром 3.2 см и длиной реакционной зоны 600 см. В ходе проведения опытов варьировали объемной скоростью потока от

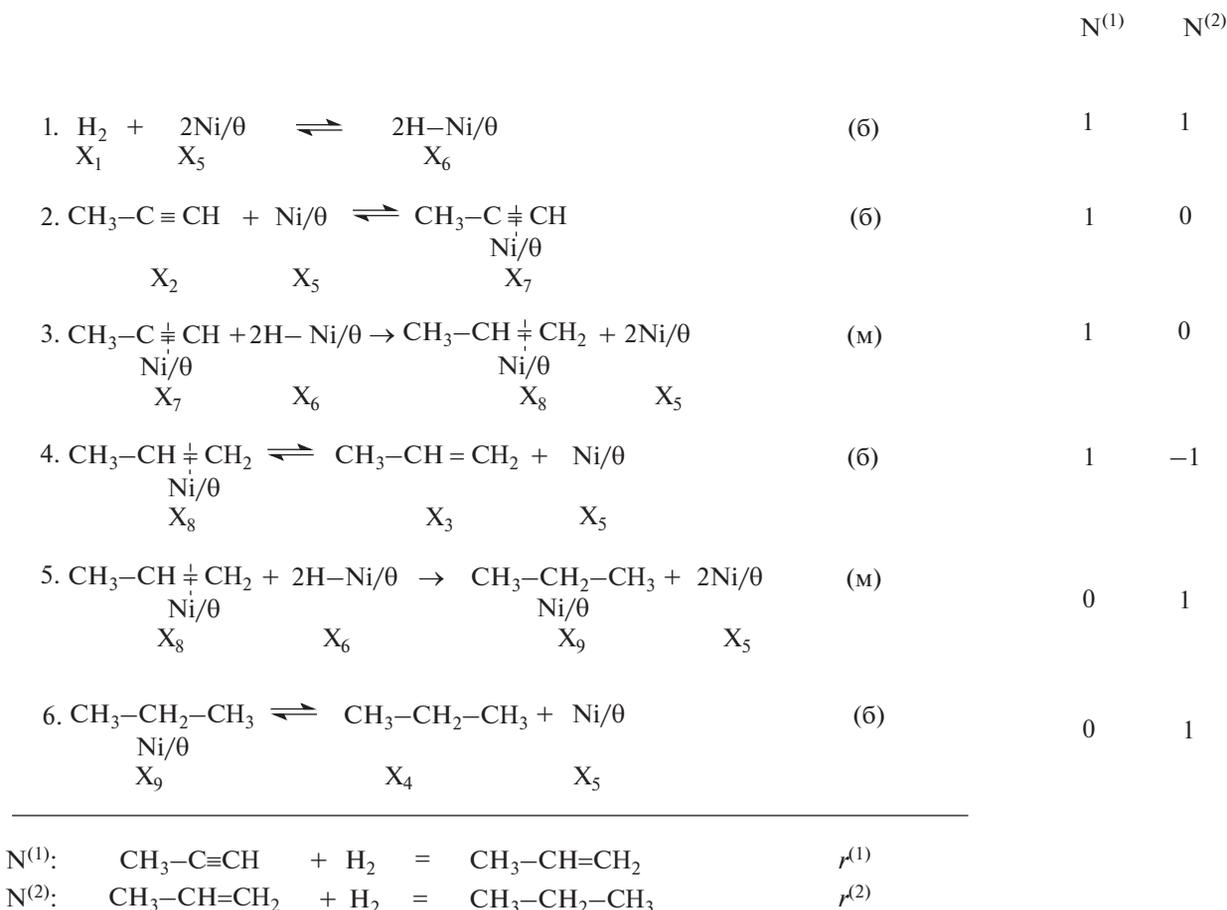


Рис. 1. Стадийный механизм реакции селективного гидрирования метилацетилена на никельсодержащих полиметаллических катализаторах.

2000 до 42000 ч⁻¹, температурой реакции от 330 до 410 К, давлением от 1 до 30 атм, мольным отношением водород : ацетиленовые углеводороды от 2 до 10. По результатам эксперимента предложен стадийный механизм реакции гидрирования ацетиленовых углеводородов, построена кинетическая модель и модель каталитического реактора. Оценены кинетические и макрокинетические константы моделей методом нелинейных наименьших квадратов. Подтверждено соответствие моделей результатам стендового и кинетического эксперимента.

ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Выполнен анализ 6-стадийного, двухмаршрутного механизма реакций гидрирования ацетиленовых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза на многокомпонентных никелевых катализаторах

типа КСН-47. При этом предполагали, что реакции олигомеризации олефиновых и ацетиленовых углеводородов на поверхности катализатора не протекают, стадии адсорбции ацетиленовых, олефиновых и алкановых углеводородов протекают быстро и обратимо, а адсорбция водорода происходит быстро и диссоциативно. Медленными стадиями являются реакции гидрирования ацетиленовых и олефиновых углеводородов. Стадийный механизм реакций гидрирования представлен на рис. 1.

Основная система кинетических уравнений представима в виде:

$$R_{9 \times 1}^B = B_{9 \times 6}^T \cdot W_{6 \times 1}, \quad (1)$$

где *B* – стехиометрическая матрица элементарных химических реакций.

Стехиометрическая матрица *B* стадийного механизма реакций очистки олефинов пирогаза от ацетиленовых углеводородов может быть представлена в виде клеточной матрицы:

$$B = [B_{nb} \mid B_b], \quad (2)$$

где B_{nb} – подматрица стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ, B_b – подматрица стехиометрических коэффициентов боденштейновских веществ стадийного механизма сложной химической реакции.

Ранг подматрицы B_b равен 4, а число боденштейновских веществ равно 5, следовательно, существует один химический инвариант для боденштейновских веществ, т.е.:

$$\sum_{i=1}^{N_b} X_i = 1, \quad (3)$$

где X_i – поверхностная концентрация i -го реагента.

Для небоденштейновских веществ в качестве ключевых веществ выберем метилацетилен (P_2) и пропилен (P_3).

Число маршрутов по правилу Хориути определяется следующим образом:

$$P = Q - r(B_b) = 6 - 4 = 2. \quad (4)$$

Векторы стехиометрических чисел Хориути для соответствующих маршрутов реакций $\mathbf{v}^{(1)}$, $\mathbf{v}^{(2)}$, ..., $\mathbf{v}^{(P)}$ определяются в результате решения уравнений:

$$B_b^T \cdot \mathbf{v}^{(i)} = 0. \quad (5)$$

Вычисляется вектор скоростей реакций по маршрутам \mathbf{r} и матрица итоговых уравнений по маршрутам B_f :

$$\mathbf{W}_{6 \times 1} = \mathbf{v}_{6 \times 2} \cdot \mathbf{r}_{2 \times 1}, \quad (6)$$

$$B_f^T_{4 \times 2} = B_{nb,4 \times 6}^T \cdot \mathbf{v}_{6 \times 2}, \quad (7)$$

что позволяет записать систему кинетических уравнений в виде:

$$\mathbf{R}_{nb}^B = B_f^T \cdot \mathbf{r}. \quad (8)$$

Ранг B_f равен двум, следовательно существуют два уравнения химических инвариантов для небоденштейновских веществ. Таким образом, поскольку имеем два химических инварианта в множестве 4 небоденштейновских веществ, то система 4 дифференциальных уравнений для небоденштейновских веществ может быть преобразована к системе двух дифференциальных уравнений для ключевых небоденштейновских веществ (метилацетилена и пропилена) и двух уравнений химических инвариантов для неключевых небоденштейновских веществ.

Уравнения химических инвариантов:

$$P_1 = (P_1^0 - 2P_2^0 - P_3^0) + 2P_2 + P_3, \quad (9)$$

$$P_4 = (P_2^0 + P_3^0 + P_4^0) - P_2 - P_3, \quad (10)$$

где P_1, P_2, P_3, P_4 – парциальные давления небоденштейновских веществ: водорода, метилацетилена, пропилена и пропана, соответственно (атм).

Кинетическая модель имеет вид:

$$R_2^B = - \frac{k_{+3} K_1 K_2 P_1 P_2}{(1 + K_1^{0.5} P_1^{0.5} + K_2 P_2 + K_4^{-1} P_3 + K_6^{-1} P_4)^3}, \quad (11)$$

$$R_3^B = \frac{k_{+3} K_1 K_2 P_1 P_2 - k_{+5} K_2 K_4^{-1} P_1 P_3}{(1 + K_1^{0.5} P_1^{0.5} + K_2 P_2 + K_4^{-1} P_3 + K_6^{-1} P_4)^3}, \quad (12)$$

где R_2^B, R_3^B – скорости по ключевым веществам, соответственно (атм с^{-1}), k_{+i} – кинетическая константа прямой i -ой стадии механизма химической реакции (атм с^{-1}), K_l – константа адсорбционно-десорбционного равновесия l -ой стадии механизма химической реакции.

Уравнения (9)–(10) могут быть использованы также для дополнительной проверки соответствия кинетической модели эксперименту.

Система дифференциальных уравнений модели политропического стендового реактора имеет вид:

$$\frac{dP_i}{d\tau} = R_i^B, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (13)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \left[\left(\frac{\Delta H_1}{RT} \right) r^{(1)} + \left(\frac{\Delta H_2}{RT} \right) r^{(2)} \right] / C_p C_m + \frac{4\alpha}{d_R C_p C_m} (T - T_x). \quad (14)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0, \quad P_i(0) = P_i^0, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (15)$$

$$T(0) = T^0.$$

Проводится сравнительный анализ новых полиметаллических никелевых катализаторов КСН-47 с испытанными ранее модифицированными палладийсодержащими катализаторами КПНМ-45М селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза [7, 8]. Длительные испытания катализаторов гидрирования ацетиленовых углеводородов КПНМ-45М в ЭЭФ и ППФ пирогаза показывают, что катализаторы обладают высокой селективностью только при проведении каталитических реакций с объемной скоростью, не превышающей 10000 ч^{-1} . При объемных скоростях выше 6000 ч^{-1} не наблюдали превышения содержания этилена в продуктовом потоке по отношению к сырьевому потоку при содержании ацетиленовых углеводородов в продуктовом потоке менее 1 ppm. Аналогичная ситуация имеет место и в процессе гидрирования метилацетилена в пропилен на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М. Такими же свойствами обладают катализаторы МА-15 и ГИПХ-108.

Таблица 1. Оценки кинетических констант модели реакции гидрирования ацетилена на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М

Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 1 стадии $K_1^{0.5} = e^{k_{0,1}+k_{0,2}/T}$, атм ^{-0.5}		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 2 стадии $K_2 = e^{k_{0,3}+k_{0,4}/T}$, атм ⁻¹		Константа скорости медленной 3 стадии $k_{+3}K_1K_2 = e^{k_{0,5}+k_{0,6}/T}$, атм с ⁻¹	
$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	$k_{0,6}$
-10.173	2507.49	3.624	46.27	25.188	-5155.0
Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 4 стадии $K_4^{-1} = e^{k_{0,7}+k_{0,8}/T}$, атм ⁻¹		Константа скорости медленной 5 стадии $k_{+5}K_2K_4^{-1} = e^{k_{0,9}+k_{0,10}/T}$, атм с ⁻¹		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 6 стадии $K_6^{-1} = e^{k_{0,11}+k_{0,12}/T}$, атм ⁻¹	
$k_{0,7}$	$k_{0,8}$	$k_{0,9}$	$k_{0,10}$	$k_{0,11}$	$k_{0,12}$
-2.5375	827.9279	4.04	-695.14	-7.7588	1511.7948

Таблица 2. Оценки кинетических констант модели реакции гидрирования метилацетилена на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М

Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 1 стадии $K_1^{0.5} = e^{k_{0,1}+k_{0,2}/T}$, атм ^{-0.5}		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 2 стадии $K_2 = e^{k_{0,3}+k_{0,4}/T}$, атм ⁻¹		Константа скорости медленной 3 стадии $k_{+3}K_1K_2 = e^{k_{0,5}+k_{0,6}/T}$, атм с ⁻¹	
$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	$k_{0,6}$
-10.173	2507.49	4.224	46.47	24.33	-5134.0
Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 4 стадии $K_4^{-1} = e^{k_{0,7}+k_{0,8}/T}$, атм ⁻¹		Константа скорости медленной 5 стадии $k_{+5}K_2K_4^{-1} = e^{k_{0,9}+k_{0,10}/T}$, атм с ⁻¹		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 6 стадии $K_6^{-1} = e^{k_{0,11}+k_{0,12}/T}$, атм ⁻¹	
$k_{0,7}$	$k_{0,8}$	$k_{0,9}$	$k_{0,10}$	$k_{0,11}$	$k_{0,12}$
-2.5677	887.9079	3.94	-755.14	-7.3889	1812.84

Целью исследований является проверка возможности использования катализатора КСН-47 модифицированного никельсодержащего в реакциях селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов при скоростях подачи сырья в реактор от 2000 до 42000 ч⁻¹, а также возможности организации совместного гидрирования двух фракций ЭЭФ и ППФ в одном реакторе при повышенных скоростях подачи сырья.

Численные значения параметров кинетических моделей селективного гидрирования ацетилена и метилацетилена на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М приводятся в табл. 1 и 2 соответственно.

Численные значения параметров кинетической модели реакций гидрирования ацетиленовых

углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза на никелевых полиметаллических катализаторах КСН-47 представлены в табл. 3.

Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций селективного гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза в лабораторном изотермическом проточном реакторе на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М при различных условиях проведения процесса приведены в табл. 4–7. Из результатов, представленных в табл. 4–7 следует, что при возрастании температуры реакции от 333 до 393 К скорость реакции гидрирования заметно возрастает.

Из результатов, представленных в табл. 4 следует, что при проведении реакции гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержа-

Таблица 3. Оценки кинетических констант модели реакций гидрирования ацетиленовых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза на никелевых полиметаллических катализаторах КСН-47

Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 1 стадии $K_1^{0.5} = e^{k_{0,1}+k_{0,2}/T}$, атм ⁻¹		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 2 стадии $K_2 = e^{k_{0,3}+k_{0,4}/T}$, атм ⁻¹		Константа скорости медленной 3 стадии $k_{+3}K_1K_2 = e^{k_{0,5}+k_{0,6}/T}$, атм с ⁻¹	
$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	$k_{0,6}$
-9.97	2497.49	4.224	46.47	24.98	-5234.09
Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 4 стадии $K_4^{-1} = e^{k_{0,7}+k_{0,8}/T}$, атм ⁻¹		Константа скорости медленной 5 стадии $k_{+5}K_2K_4^{-1} = e^{k_{0,9}+k_{0,10}/T}$, атм с ⁻¹		Константа адсорбционно-десорбционного равновесия 6 стадии $K_6^{-1} = e^{k_{0,11}+k_{0,12}/T}$, атм ⁻¹	
$k_{0,7}$	$k_{0,8}$	$k_{0,9}$	$k_{0,10}$	$k_{0,11}$	$k_{0,12}$
-2.5677	887.9279	4.94	-755.3879	-7.3889	1812.84

Таблица 4. Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта $T = 333$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья $P_{H_2} = 2.34$ атм, $P_{C_2H_2} = 0.94$ атм, $P_{C_2H_4} = 26.8$ атм, $P_{C_2H_6} = 0.037$ атм)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	прирост этилена
1	0.05	2.3356	9.3572×10^{-1}	26.8042	3.7052×10^{-2}	9.3427×10^{-1}	26.8035	3.5×10^{-3}
2	0.75	2.2745	8.7533×10^{-1}	26.8638	3.7819×10^{-2}	8.6923×10^{-1}	26.8462	0.0462
3	1.5	2.2079	8.0869×10^{-1}	26.9286	3.8719×10^{-2}	8.1279×10^{-1}	26.9574	0.1574
4	2.0	2.1629	7.6531×10^{-1}	26.9723	3.9370×10^{-2}	7.5564×10^{-1}	26.9955	0.1955
5	3.0	2.0716	6.7548×10^{-1}	27.0607	4.0816×10^{-2}	6.5098×10^{-1}	27.1128	0.3128
6	5.0	1.8868	4.9429×10^{-1}	27.2382	4.4451×10^{-2}	5.2692×10^{-1}	27.3513	0.5513
7	10.0	1.4960	1.1832×10^{-1}	27.5974	6.1282×10^{-2}	1.3128×10^{-1}	27.4689	0.6689
8	15.0	1.3572	1.0366×10^{-3}	27.6764	9.0151×10^{-2}	1.0689×10^{-3}	27.6096	0.8096
9	20.0	1.3173	8.0807×10^{-4}	27.6557	1.2041×10^{-1}	8.1214×10^{-4}	27.7034	0.9034
10	30.0	1.2624	8.3539×10^{-5}	27.6024	1.7457×10^{-1}	8.2965×10^{-5}	27.5996	0.7996
11	40.0	1.2155	1.5902×10^{-7}	27.5555	2.8140×10^{-1}	1.6256×10^{-7}	27.5089	0.7089
12	50.0	1.1742	4.8057×10^{-9}	27.5142	2.627×10^{-1}	Отсутствует	27.5062	0.7062

шем катализаторе КПНМ-45М при температуре 333 К, давлении 30 атм (состав реакционной смеси: $P_{H_2} = 2.34$ атм, $P_{C_2H_2} = 0.94$ атм, $P_{C_2H_4} = 26.8$ атм, $P_{C_2H_6} = 0.037$ атм) максимальный состав олефинов достигается при времени контакта 20 с и составляет 27.70 атм. Следует отметить, что при времени контакта 40 с достигается селективная очистка ЭЭФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Прирост олефиновых углеводородов в продукто-

вом потоке по сравнению с сырьевым составляет 0.71 атм. Селективность по этилену $S_{C_2H_4}$ (прирост этилена, полученный вследствие конверсии ацетилена) достигает 75.4% при данном времени контакта.

$$S_{C_2H_4} = \frac{C_{C_2H_4} - C_{C_2H_4(in)}}{C_{C_2H_2(in)} - C_{C_2H_2}} \times 100\%. \quad (16)$$

Таблица 5. Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта $T = 343$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья $P_{H_2} = 0.8$ атм, $P_{C_2H_2} = 0.32$ атм, $P_{C_2H_4} = 26.8$ атм, $P_{C_2H_6} = 0.037$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	прирост этилена
1	0.05	7.968×10^{-1}	3.1689×10^{-1}	26.8090	3.7069×10^{-2}	3.1702×10^{-1}	26.8080	8×10^{-3}
2	0.25	7.8432×10^{-1}	3.0463×10^{-1}	26.8150	3.7917×10^{-2}	3.0388×10^{-1}	26.8150	0.0150
3	0.75	7.5428×10^{-1}	2.7526×10^{-1}	26.8437	3.7972×10^{-2}	2.6845×10^{-1}	26.8205	0.0205
4	1.0	7.3995×10^{-1}	2.6126×10^{-1}	26.8574	3.8309×10^{-2}	2.5849×10^{-1}	26.8585	0.0585
5	1.5	7.1267×10^{-1}	2.3468×10^{-1}	26.8833	3.9009×10^{-2}	2.4612×10^{-1}	26.8775	0.0775
6	2.0	6.8728×10^{-1}	2.1000×10^{-1}	26.9072	3.9722×10^{-2}	2.0995×10^{-1}	26.8944	0.0944
7	3.0	6.4209×10^{-1}	1.6632×10^{-1}	26.9494	4.1233×10^{-2}	1.8064×10^{-1}	26.9304	0.1304
8	5.0	5.7315×10^{-1}	1.0065×10^{-1}	27.0118	4.4495×10^{-2}	1.2334×10^{-1}	27.0060	0.2060
9	10.0	4.8910×10^{-1}	2.5530×10^{-2}	27.0780	5.3427×10^{-2}	2.7035×10^{-2}	27.0654	0.2654
10	15.0	4.6073×10^{-1}	6.2905×10^{-3}	27.0881	6.2559×10^{-2}	9.3256×10^{-3}	27.0901	0.2901
11	20.0	4.4707×10^{-1}	1.5929×10^{-3}	27.0839	7.1513×10^{-2}	3.0569×10^{-3}	27.0824	0.2824
12	30.0	4.2867×10^{-1}	1.1853×10^{-4}	27.0684	8.8444×10^{-2}	1.2268×10^{-4}	27.0758	0.2758
13	40.0	4.1290×10^{-1}	1.0700×10^{-5}	27.0588	1.0410×10^{-1}	1.0366×10^{-5}	27.0629	0.2629
14	50.0	3.9834×10^{-1}	1.1443×10^{-6}	27.0383	1.1865×10^{-1}	4.1238×10^{-6}	27.0458	0.2458
15	60.0	3.8476×10^{-1}	1.4202×10^{-7}	27.0247	1.3223×10^{-1}	2.0218×10^{-7}	27.0324	0.2324

Таблица 6. Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта $T = 373$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья $P_{H_2} = 0.8$ атм, $P_{C_2H_2} = 0.32$ атм, $P_{C_2H_4} = 26.8$ атм, $P_{C_2H_6} = 0.037$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	прирост этилена
1	0.05	7.8963×10^{-1}	3.0972×10^{-1}	26.8101	3.7089×10^{-2}	3.1120×10^{-1}	26.8090	0.0290
2	0.25	7.5220×10^{-1}	2.7264×10^{-1}	26.8469	3.7437×10^{-2}	3.0262×10^{-1}	26.8350	0.0350
3	0.75	6.8059×10^{-1}	2.0181×10^{-1}	26.9169	3.8262×10^{-2}	2.0641×10^{-1}	26.8910	0.0910
4	1.0	6.5330×10^{-1}	1.7495×10^{-1}	26.9433	3.8654×10^{-2}	1.8220×10^{-1}	26.9212	0.1212
5	2.0	5.7909×10^{-1}	1.0223×10^{-1}	27.0146	4.0131×10^{-2}	1.2330×10^{-1}	27.0101	0.2101
6	3.0	5.3722×10^{-1}	6.1791×10^{-2}	27.0536	4.1519×10^{-2}	7.0215×10^{-2}	27.0484	0.2484
7	5.0	4.9655×10^{-1}	2.3716×10^{-2}	27.0891	4.4161×10^{-2}	3.2404×10^{-3}	27.0714	0.2714
8	10.0	4.6882×10^{-1}	2.3610×10^{-3}	27.1041	5.0534×10^{-2}	5.0150×10^{-3}	27.0980	0.2980
9	15.0	4.6046×10^{-1}	2.4608×10^{-4}	27.0999	5.6780×10^{-2}	2.0228×10^{-4}	27.0920	0.2920
10	17.5	4.5721×10^{-1}	8.0472×10^{-5}	27.0971	5.9867×10^{-2}	9.6889×10^{-5}	27.0900	0.2900
11	20.0	4.5410×10^{-1}	2.6597×10^{-5}	27.0940	6.2925×10^{-2}	3.0677×10^{-5}	27.0880	0.2880
12	22.5	4.5106×10^{-1}	8.9279×10^{-6}	27.0910	6.5594×10^{-2}	9.6540×10^{-6}	27.0852	0.2852
13	25.0	4.4809×10^{-1}	3.0445×10^{-6}	27.0881	6.8910×10^{-2}	4.3696×10^{-6}	27.0830	0.2830
14	27.5	4.4516×10^{-1}	1.0544×10^{-6}	27.0851	7.1837×10^{-2}	2.6262×10^{-6}	27.0820	0.2820
15	30.0	4.4277×10^{-1}	3.7084×10^{-7}	27.0822	7.4722×10^{-2}	4.2460×10^{-7}	27.0810	0.2810

Таблица 7. Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта $T = 393$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья $P_{H_2} = 0.8$ атм, $P_{C_2H_2} = 0.32$ атм, $P_{C_2H_4} = 26.8$ атм, $P_{C_2H_6} = 0.037$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	прирост этилена
1	0.05	7.8564×10^{-1}	3.0571×10^{-1}	26.8142	3.7068×10^{-2}	3.1608×10^{-1}	26.8084	0.0084
2	0.25	7.3585×10^{-1}	2.5619×10^{-1}	26.8634	3.7330×10^{-2}	2.7866×10^{-1}	26.8554	0.0554
3	0.75	6.4922×10^{-1}	1.7016×10^{-1}	26.9488	3.7941×10^{-2}	2.0156×10^{-1}	26.9015	0.1015
4	1.0	6.1922×10^{-1}	1.4045×10^{-1}	26.9783	3.8228×10^{-2}	1.2011×10^{-2}	26.9513	0.1513
5	1.5	5.7553×10^{-1}	9.7313×10^{-2}	27.0209	3.8778×10^{-2}	1.0016×10^{-2}	27.0012	0.2012
6	2.0	5.4619×10^{-1}	6.8496×10^{-2}	27.0491	3.9304×10^{-2}	7.2082×10^{-2}	27.0312	0.2312
7	3.0	5.1152×10^{-1}	3.4844×10^{-2}	27.0818	4.0319×10^{-2}	5.0124×10^{-2}	27.0693	0.2693
8	5.0	4.8416×10^{-1}	9.4456×10^{-3}	27.1052	4.2281×10^{-2}	1.0652×10^{-2}	27.0899	0.2899
9	10.0	4.7027×10^{-1}	3.8168×10^{-4}	27.1095	4.7105×10^{-2}	0.7012×10^{-3}	27.0990	0.2990
10	15.0	4.6515×10^{-1}	1.6175×10^{-5}	27.1051	5.1858×10^{-2}	0.9062×10^{-5}	27.0960	0.2960
11	20.0	4.6045×10^{-1}	7.1740×10^{-7}	27.1004	5.6542×10^{-2}	0.8956×10^{-7}	27.0920	0.2920

В табл. 5 представлены результаты опытов при температуре 343 К, давлении 30 атм при составе реакционной смеси: парциальном давлении водорода 0.8 атм, ацетилена 0.32 атм, этилена 26.8 атм, этана 0.037 атм, остальное – азот, соответственно. Максимальный состав олефинов в продуктовом потоке достигается при времени контакта 15 с и составляет 27.09 атм. Прирост олефинов при этом времени контакта составляет 0.29 атм. При времени контакта 60 с достигается селективная очистка ЭЭФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Селективность по этилену достигает 72.6%.

В табл. 6 представлены результаты экспериментов при температуре 373 К, давлении 30 атм. Максимальный состав олефинов в продуктовом потоке достигается при времени контакта 10 с и составляет 27.10 атм. Прирост олефинов при этом времени контакта составляет 0.30 атм. При времени контакта 30 с достигается селективная очистка ЭЭФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Селективность по этилену достигает 87.8%.

В табл. 7 представлены результаты экспериментов при температуре 393 К, давлении 30 атм. При времени контакта 20 с достигается селективная очистка ЭЭФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Селективность по этилену 91.25%.

Результаты гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М приведены в табл. 8.

В табл. 8 представлены результаты экспериментов по гидрированию метилацетилена в ППФ

пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М при температуре 393 К, давлении 30 атм. Максимальный состав олефинов в продуктовом потоке достигается при времени контакта 10 с и составляет 27.15 атм. Прирост олефинов при этом времени контакта составляет 0.35 атм. При времени контакта 40 с достигается селективная очистка ППФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Селективность по пропилену (прирост пропилена, полученный вследствие конверсии метилацетилена) достигает 87.06%.

$$S_{C_3H_6} = \frac{C_{C_3H_6} - C_{C_3H_6(in)}}{C_{C_3H_4(in)} - C_{C_3H_4}} \times 100\%.$$

Результаты изучения реакции гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на никельсодержащем катализаторе КСН-47 в лабораторном изотермическом проточном реакторе при разных условиях проведения реакции представлены в табл. 9–10.

Из результатов, представленных в табл. 9 следует, что при проведении реакции гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на модифицированном никельсодержащем катализаторе КСН-47 при температуре 348 К и давлении 30 атм, объемной скорости 2000 ч⁻¹ максимальное содержание пропилена в продуктовом потоке достигается при времени контакта 15 с и составляет 27.19 атм, при этом прирост пропилена достигает 0.39 атм. При времени контакта 70 с достигается селективная очистка ППФ пирогаза от метилацетилена.

Таблица 8. Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на палладийсодержащем катализаторе КПНМ-45М (условия опыта $T = 393$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья $P_{H_2} = 0.8$ атм, $P_{C_3H_4} = 0.32$ атм, $P_{C_3H_6} = 26.8$ атм, $P_{C_3H_8} = 0.037$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H ₂	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	прирост пропилена
1	0.05	7.9707×10^{-1}	3.1710×10^{-1}	26.8028	3.7023×10^{-2}	3.1801×10^{-1}	26.8020	0.0200
2	0.25	7.8545×10^{-1}	3.0557×10^{-1}	26.8143	3.7119×10^{-2}	3.2080×10^{-1}	26.8164	0.0164
3	0.75	7.5691×10^{-1}	2.7728×10^{-1}	26.8423	3.7370×10^{-2}	2.8112×10^{-1}	26.8360	0.0360
4	1.0	7.4296×10^{-1}	2.6346×10^{-1}	26.8560	3.7502×10^{-2}	2.6211×10^{-1}	26.8506	0.0506
5	1.5	7.1578×10^{-1}	2.3656×10^{-1}	26.8836	3.7781×10^{-2}	2.4012×10^{-1}	26.8710	0.0710
6	2.0	6.8972×10^{-1}	2.1080×10^{-1}	26.9081	3.8080×10^{-2}	2.1524×10^{-1}	26.8964	0.0964
7	3.0	6.4155×10^{-1}	1.6330×10^{-1}	26.9545	3.8748×10^{-2}	1.7028×10^{-1}	26.9621	0.1621
8	5.0	5.6511×10^{-1}	8.8449×10^{-2}	27.0287	4.0337×10^{-2}	9.2682×10^{-2}	26.9947	0.1947
9	10.0	4.8342×10^{-1}	1.2024×10^{-2}	27.3994	4.5542×10^{-2}	1.2016×10^{-2}	27.1482	0.3482
10	15.0	4.6698×10^{-1}	1.3125×10^{-3}	27.1043	5.1325×10^{-2}	1.3436×10^{-3}	27.1122	0.3122
11	20.0	4.6000×10^{-1}	1.4180×10^{-4}	27.0997	5.7138×10^{-2}	1.3579×10^{-4}	27.0941	0.1941
12	30.0	4.4853×10^{-1}	1.8450×10^{-6}	27.0885	6.8469×10^{-2}	1.7350×10^{-6}	27.0836	0.2836
13	40.0	4.3761×10^{-1}	2.8124×10^{-8}	27.0776	6.5433×10^{-2}	3.0247×10^{-8}	27.0786	0.2786

Таблица 9. Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на никельсодержащем катализаторе КСН-47 (условия опыта $T = 348$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья $P_{H_2} = 0.8$ атм, $P_{C_3H_4} = 0.32$ атм, $P_{C_3H_6} = 26.8$ атм, $P_{C_3H_8} = 0.037$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H ₂	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	прирост пропилена
1	1.0	7.0057×10^{-1}	2.2761×10^{-1}	26.8853	4.4037×10^{-2}	2.3213×10^{-1}	26.9053	0.1053
2	2.0	6.3178×10^{-1}	1.6543×10^{-1}	26.9409	5.0646×10^{-2}	1.5980×10^{-1}	26.9612	0.1612
3	3.0	5.8211×10^{-1}	1.2206×10^{-1}	26.9779	5.6954×10^{-2}	1.2834×10^{-1}	27.0040	0.2040
4	5.0	5.1668×10^{-1}	6.8611×10^{-2}	27.0194	6.8924×10^{-2}	6.7990×10^{-2}	27.0202	0.2202
5	10.0	4.3823×10^{-1}	1.8000×10^{-2}	27.0422	9.6763×10^{-2}	1.9804×10^{-2}	27.0398	0.2398
6	15.0	3.9932×10^{-1}	5.1443×10^{-3}	27.0590	1.2282×10^{-1}	5.1848×10^{-3}	27.1898	0.3898
7	20.0	3.7106×10^{-1}	1.5699×10^{-3}	27.0790	1.4750×10^{-1}	2.2112×10^{-3}	27.0560	0.2560
8	25.0	3.4692×10^{-1}	5.1668×10^{-4}	26.9856	1.7053×10^{-1}	4.9493×10^{-4}	27.0010	0.2010
9	30.0	3.2512×10^{-1}	1.8371×10^{-4}	26.9647	1.9205×10^{-1}	1.7068×10^{-4}	26.9732	0.1732
10	35.0	3.0509×10^{-1}	7.0325×10^{-5}	26.9449	2.1197×10^{-1}	8.1234×10^{-5}	26.9568	0.1568
11	40.0	2.8657×10^{-1}	8.8837×10^{-5}	26.9265	2.3045×10^{-1}	1.7558×10^{-5}	26.8885	0.0885
12	50.0	2.5346×10^{-1}	5.2335×10^{-6}	26.8934	2.6354×10^{-1}	7.0125×10^{-6}	26.8790	0.0790
13	60.0	2.2480×10^{-1}	1.4603×10^{-6}	26.8443	2.9219×10^{-1}	2.1234×10^{-6}	26.8590	0.0590
14	70.0	1.9988×10^{-1}	4.3713×10^{-7}	26.8398	2.1711×10^{-1}	5.8130×10^{-7}	26.8412	0.0412

Таблица 10. Результаты экспериментальных исследований кинетики реакций гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на никельсодержащем катализаторе КСН-47 (условия опыта $T = 363$ К, $P = 30$ атм, объемная скорость 2000 ч⁻¹, состав сырья $P_{H_2} = 0.8$ атм, $P_{C_3H_4} = 0.32$ атм, $P_{C_3H_6} = 26.8$ атм, $P_{C_3H_8} = 0.037$ атм, остальное – азот)

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Состав продуктового потока (эксп.), атм		
		H ₂	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	прирост пропилена
1	0.05	7.9781×10^{-1}	3.1789×10^{-1}	26.8020	3.7079×10^{-2}	3.1910×10^{-1}	26.8018	0.0018
2	0.25	7.8908×10^{-1}	3.0949×10^{-1}	26.8101	3.7404×10^{-2}	3.1050×10^{-1}	26.8096	0.0096
3	0.75	7.6737×10^{-1}	2.8869×10^{-1}	26.8301	3.8250×10^{-2}	2.9011×10^{-1}	26.8286	0.0286
4	1.0	7.5660×10^{-1}	2.7829×10^{-1}	26.8400	3.8692×10^{-2}	2.8086×10^{-1}	26.8395	0.0395
5	1.5	7.3524×10^{-1}	2.5785×10^{-1}	26.8595	3.9617×10^{-2}	2.5801×10^{-1}	26.8620	0.0620
6	2.0	7.1419×10^{-1}	2.3779×10^{-1}	26.8786	4.0601×10^{-2}	2.3960×10^{-1}	26.9010	0.1010
7	3.0	6.7331×10^{-1}	1.9907×10^{-1}	26.9151	4.2761×10^{-2}	2.3720×10^{-1}	26.9650	0.1650
8	5.0	5.9912×10^{-1}	1.3002×10^{-1}	26.9789	4.7945×10^{-2}	1.2840×10^{-1}	27.0252	0.2252
9	10.0	4.8028×10^{-1}	2.9398×10^{-2}	27.0614	6.6112×10^{-2}	2.8412×10^{-2}	27.0880	0.2880
10	15.0	4.3392×10^{-1}	4.9167×10^{-3}	27.0641	8.7987×10^{-2}	4.9004×10^{-3}	27.0904	0.2904
11	20.0	4.0817×10^{-1}	8.3502×10^{-4}	27.0465	1.0966×10^{-1}	8.2162×10^{-4}	27.0564	0.2564
12	25.0	3.8708×10^{-1}	1.5711×10^{-4}	27.0267	1.3007×10^{-1}	1.6408×10^{-4}	27.0365	0.2365
13	30.0	3.6788×10^{-1}	3.2934×10^{-5}	27.0078	1.4915×10^{-1}	3.4381×10^{-5}	27.0182	0.2182
14	40.0	3.3327×10^{-1}	1.9351×10^{-6}	26.9732	1.8722×10^{-1}	2.0128×10^{-6}	26.9812	0.1812
15	50.0	3.0281×10^{-1}	1.5875×10^{-7}	26.9428	2.1418×10^{-1}	1.6882×10^{-7}	26.9521	0.1521

Прирост метилацетилена составляет 0.041 атм. Селективность по пропилену достигает 12.87%.

При увеличении температуры реакционной смеси до 363 К, давлении 30 атм, объемной скорости 2000 ч⁻¹ максимальное содержание пропилена в продуктивном потоке достигается при времени контакта 15 с и составляет 27.09 атм, при этом прирост пропилена достигает 0.29 атм. При времени контакта 50 с достигается селективная очистка ППФ пирогаза от метилацетилена. Прирост метилацетилена составляет 0.15 атм. Селективность по пропилену достигает 47.53%.

Результаты стендовых экспериментов по проведению реакции селективного гидрирования метилацетилена в ППФ пирогаза на никельсодержащем катализаторе КСН-47 представлены в табл. 11.

В табл 11 приведены результаты расчета по модели (13)–(15) и результаты испытаний катализатора КСН-47, проведенных в политропическом стендовом реакторе очистки пропилена от метилацетилена в ППФ пирогаза. Условия проведения экспериментов: давление 30 атм, объемная скорость потока на входе в реактор 3000 ч⁻¹, начальная температура подачи сырья 333 К, температура теплоносителя 373 К. Состав сырьевого потока:

водород 0.8 атм, метилацетилен 0.32 атм, пропилен 26.8 атм, пропан – 0.037 атм, остальное азот. Максимальный прирост пропилена достигается при времени контакта 5 с и составляет 0.26 атм. Селективная очистка ППФ пирогаза от метилацетилена достигается при времени контакта 20 с. При этом прирост пропилена 0.22 атм. Селективность по пропилену 68.4%.

Результаты каталитических экспериментов по проведению совместной очистки ППФ и ЭЭФ фракций пирогаза от ацетиленовых углеводородов в одном реакторе представлены в табл. 12–13. Результаты экспериментов проведены в широком интервале температур 353–408 К, давлений 10–32 атм, расходе сырья 12000 – 42000 ч⁻¹.

Показано, что в продуктивном потоке содержание метилацетилена и ацетилена при разных условиях проведения процесса меняется от 1 до 3 ppm, т.е. возможно проведение селективного гидрирования ЭЭФ и ППФ пирогаза в одном аппарате с приростом олефинов в продуктивном потоке по сравнению с сырьевым. Найдены режимы работы реакторного оборудования, при которых содержание ацетилена и метилацетилена в продуктивном потоке не превышает 1 ppm (опыты 2, 5, 7, 8). В частности, показано, что при высоких объемных скоростях потока 40000 , 24000 , 16000 , 15000 ч⁻¹

Таблица 11. Результаты стендового эксперимента никельсодержащего катализатора КСН-47 в реакции гидрирования метилацетилена в трубчатом политропическом реакторе, охлаждаемом водным конденсатом. Катализатор загружен в трубку реактора ($d_{тр}=3.2$ см, $l=60$ см). Условия опыта $T=333$ К, $P=30$ атм, объемная скорость 3000 ч⁻¹, состав сырья $P_{H_2}=0.8$ атм, $P_{C_3H_4}=0.32$ атм, $P_{C_3H_8}=26.8$ атм, $P_{C_3H_6}=0.037$ атм, остальное – азот, температура водного конденсата 373 К

№	Время контакта, с	Состав продуктового потока (расч.), атм				Скорость по маршрутам		Состав продуктового потока (эксп.), атм		Температура продуктового потока
		H ₂	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	r ₁	r ₂	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	
1	0.05	7.940×10^{-1}	3.152×10^{-1}	26.809	3.755×10^{-2}	9.721×10^{-2}	1.101×10^{-2}	3.132×10^{-1}	26.807	333.76
2	0.25	7.723×10^{-1}	2.951×10^{-1}	26.822	3.975×10^{-2}	1.029×10^{-1}	1.082×10^{-2}	3.051×10^{-1}	26.825	336.91
3	1.0	6.823×10^{-1}	2.131×10^{-1}	26.896	7.776×10^{-2}	1.114×10^{-1}	1.021×10^{-2}	2.146×10^{-1}	26.901	349.57
4	2.0	5.734×10^{-1}	1.135×10^{-1}	26.986	5.703×10^{-2}	8.183×10^{-2}	8.304×10^{-3}	1.156×10^{-1}	26.975	364.68
5	5.0	4.499×10^{-1}	9.855×10^{-3}	27.070	7.694×10^{-2}	8.297×10^{-3}	5.732×10^{-3}	9.966×10^{-3}	27.065	381.07
6	10.0	4.138×10^{-1}	1.613×10^{-4}	27.053	1.033×10^{-1}	1.294×10^{-4}	4.957×10^{-3}	4.592×10^{-4}	27.049	384.19
7	15.0	3.904×10^{-1}	3.355×10^{-6}	27.030	1.268×10^{-1}	2.523×10^{-6}	4.483×10^{-3}	4.283×10^{-6}	27.040	386.84
8	20.0	3.686×10^{-1}	8.587×10^{-8}	27.009	1.483×10^{-1}	1.817×10^{-9}	3.763×10^{-9}	9.121×10^{-8}	27.019	386.27

Таблица 12. Состав сырья при испытаниях никелевого катализатора КСН-47 совместной очистки этиленовой и пропиленовой фракции пирогаза от ацетиленовых углеводородов

№	T, К	WHSV, ч ⁻¹	P, атм	Состав сырья, об. %								
				H ₂	C ₃ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	Ост.
1	353	16000	32	13.1	0.14	0.28	26.7	9.5	37.5	8.24	1.8	2.74
2	358	15000	30	15.1	0.105	0.15	28.0	9.7	38.1	6.2	1.9	0.74
3	363	12000	30	13.8	0.16	0.20	24.8	10.2	36.6	8.7	2.2	3.34
4	378	42000	12	14.6	0.17	0.21	26.8	9.04	36.7	7.03	1.5	3.95
5	408	40000	10	15.2	0.13	0.26	25.5	12.3	36.3	6.47	0.28	3.56
6	393	40000	10	13.7	0.12	0.20	28.9	11.3	34.3	7.61	1.21	2.66
7	368	24000	20	14.8	0.15	0.22	25.4	10.5	36.4	6.80	1.78	3.95
8	358	16000	30	13.3	0.16	0.30	25.2	9.9	37.9	8.93	1.43	2.88

Таблица 13. Состав продуктового потока при испытаниях никелевого катализатора КСН-47 совместной очистки этиленовой и пропиленовой фракции пирогаза от ацетиленовых углеводородов

№	T, К	WHSV, ч ⁻¹	P, атм	Время работы, ч	Состав продуктового потока								
					об. %		ppm			об. %			
					H ₂	C ₃ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	Ост.
1	353	16000	32	24	12.4	3	2	26.80	9.81	37.46	8.28	1.44	3.81
2	358	15000	30	24	14.4	1	1	27.85	9.80	38.19	6.13	1.76	1.87
3	363	12000	30	24	11.8	2	1	24.90	12.54	36.80	8.85	2.27	2.84
4	378	42000	12	24	13.5	3	3	26.89	9.26	36.87	7.11	1.48	4.89
5	408	40000	10	24	12.6	1	1	25.71	13.85	36.43	6.69	0.21	4.51
6	393	40000	10	24	10.8	2	2	28.95	12.81	34.72	7.80	1.28	3.64
7	368	24000	20	24	13.1	1	1	25.56	10.73	36.60	6.85	1.83	5.33
8	358	16000	30	100	12.05	1	1	25.33	10.15	38.20	9.03	1.50	3.74

имеет место селективная очистка от ацетиленовых углеводородов с остаточным содержанием ацетилена и метилацетилена менее 1 ppm.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В нефтехимической промышленности РФ как и в других странах Западной Европы, Америки, Ближнего Востока, Юго-Восточной Азии спрос на этилен и пропилен, как полимеризационной чистоты, так и химически чистый непрерывно возрастает. С пятидесятих годов предыдущего века производительность их монотонно возрастает. Были испытаны в промышленности каталитические реакторы типа ЭП-45, ЭП-60, ЭП-300, ЭП-640. В них практическую проверку прошли катализаторы отечественные МА-15 ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ГИПХ-108 (Pd/C), Pd/Ag – катализатор Ангарского НКК, КПНМ-45 ($\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, РХТУ им. Д.И. Менделеева), зарубежные ICI-38-1 ($\text{Pd}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), и т.д. Их испытания показали, что обычно длительность эксплуатации промышленных катализаторов приблизительно 3 года при непрерывной их работе 8000 ч в год.

Объемная скорость потока не превышает 10000 ч^{-1} , содержание водорода на входе в реакторный узел гидрирования превышает концентрацию ацетиленовых углеводородов в 1.5–2 раза без учета промежуточного ввода водорода между секциями в двух- или трехсекционных реакторах. В процессе эксплуатации этиленовых производств использовались и реакторные узлы с двумя или тремя реакторами в узле с дополнительным вводом водорода в каждый реактор. Температура реакционного потока на входе в каталитический реактор при эксплуатации палладийсодержащих катализаторов составляла 333–353 К. Для других типов катализаторов она была значительно больше.

Катализаторы на основе Pd ГИПХ-108 и G-55A обеспечивали при годовой эксплуатации потери олефинов в интервале 0.1–0.2 мас. %. Длительно-го заметного прироста олефинов в продуктовом потоке по сравнению с сырьевым для подобных катализаторов обнаружено не было.

Важной проблемой в разработке новых каталитических систем гидрирования тройных углерод-углеродных связей является подбор катализаторов, в частности, палладиевых и никелевых, которые обеспечивали бы прирост концентрации олефинов в выходном потоке и достижение по крайней мере 70% селективности по олефиновым углеводородам при практически 100% конверсии ацетиленовых углеводородов. Такие показатели достигаются в настоящее время в основном на палладиевых катализаторах. При этом необходимо также определить условия гидрирования трой-

ной углерод-углеродной связи при которых получается подобный результат. При этом палладиевые катализаторы должны быть проверены по показателям активности – объемная скорость сырьевого потока должна превосходить 3000 ч^{-1} , желательно даже превышать 10000 ч^{-1} , которая недостижима для большинства промышленных катализаторов.

Предложен модифицированный никельсодержащий катализатор очистки низших олефинов пирогаза от ацетиленовых углеводородов. Изучена кинетика реакций селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза, а также совместной очистки ЭЭФ и ППФ пирогаза от ацетиленовых углеводородов на модифицированном никельсодержащем катализаторе. Проводится сравнение разработанных никельсодержащих катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов с разработанными ранее палладиевыми катализаторами селективного гидрирования [7, 8]. Экспериментальные исследования проводились в лабораторном изотермическом проточном реакторе в широком диапазоне изменения температур, давлений, объемной скорости подачи сырья, мольных отношений водород : ацетиленовые углеводороды. По результатам эксперимента методом наименьших квадратов для заданных стадийных механизмов реакций селективного гидрирования ацетилена в ЭЭФ пирогаза и метилацетилена в ППФ пирогаза оценены кинетические константы модели для различных катализаторов и показано их соответствие эксперименту во всей области экспериментирования.

Проведены эксперименты в политропическом стендовом реакторе. Построена математическая модель реактора и определены методом нелинейных наименьших квадратов макрокинетические параметры модели. Установлены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудования. Получен прирост производительности реактора по пропилену и этилену во всей области экспериментирования при содержании ацетиленовых углеводородов в продуктовом потоке менее 1 ppm. Доказана возможность совместной очистки ЭЭФ и ППФ пирогаза в одном реакторе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предварительно проведенные эксперименты показали, что никелевые полиметаллические катализаторы обладают существенно большей производительностью, чем палладиевые катализаторы, но меньшей селективностью, хотя при этом также наблюдается прирост олефинов в продуктовом потоке, по сравнению с их

концентрацией в сырьевом потоке. Так, например, производительность процесса гидрирования ацетиленовых углеводородов (метилацетилена) может достигать 40000 ч^{-1} при превышении концентрации пропилена в продуктивном потоке, по сравнению с сырьевым. Необходимо отметить при этом, что при подобных скоростях потока требуемый объем катализатора в реакторе будет в 10 раз меньше, следовательно, резко сократится стоимость изготовления промышленной партии катализатора одновременно со стоимостью и промышленного реактора, что позволяет в частности сократить и расход металла на его изготовление.

При этом дополнительно проведен эксперимент по совместному гидрированию ацетиленовых углеводородов, т.е. смешанных ЭЭФ и ППФ пирогаза на никелевых катализаторах или смешанных палладий-никелевых катализаторах в одном реакторе, что также позволяет упростить технологическую схему процесса за счет уменьшения числа используемых реакторов. Тем самым дополнительно повышается рентабельность анализируемых производств при дальнейшем сокращении себестоимости производимой продукции.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакций гидрирования ацетилена в этан-этиленовых смесях и метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных никелевых полиметаллических катализаторах в проточных каталитических реакторах.

2. Предложен шестистадийный двухмаршрутный механизм каталитической реакции селективного гидрирования метилацетилена в пропан-пропиленовой фракции пирогаза на никельсодержащих катализаторах и построена соответствующая ему кинетическая модель, аналогично предложен механизм и разработана кинетическая модель селективного гидрирования ацетилена на никельсодержащих катализаторах.

3. Методом наименьших квадратов по результатам кинетического эксперимента оценены параметры кинетических моделей гидрирования ацетилена и метилацетилена в ЭЭФ и ППФ газах пиролиза на катализаторах, полученных спеканием формованных порошков никеля совместно с металлами I, III, IV, VI групп Периодической Таблицы Д.И. Менделеева и показано соответствие кинетических моделей экспериментальным данным во всей области экспериментирования.

4. Установлено для катализаторов типа КПНМ-45М и КСН-47 высокоселективные ре-

жимы протекания процесса гидрирования ацетилена и метилацетилена в ЭЭФ и ППФ пирогаза в диапазоне температур 333–413 К, при которых достигается 91% селективность по этилену и 70% селективность по пропилену.

5. Найдены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудования, при которых получен прирост производительности по этилену и пропилену при содержании ацетилена и метилацетилена менее 1 ppm в продуктивных потоках ЭЭФ и ППФ пирогаза. Показана возможность совместной очистки ЭЭФ и ППФ пирогаза в одном реакторе при высокоинтенсивных режимах работы реакторного оборудования.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

B	матрица стехиометрических коэффициентов стадийного механизма сложной химической реакции
B_b	подматрица матрицы B стехиометрических коэффициентов боденштейновских веществ
B_{nb}	подматрица матрицы B стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ
B_f	матрица стехиометрических коэффициентов небоденштейновских веществ в итоговых реакциях по маршрутам
C_p	молярная теплоемкость реакционной смеси, кал/моль К
C_m	суммарная молярная концентрация реагентов в реакционном потоке, моль/м ³
d_R	диаметр трубки стендового реактора, м
K_i	константа равновесия i -ой стадии механизма химической реакции, K_1 – атм ⁻¹ ; K_2 – атм ⁻¹ K_4, K_6 атм
k_{+i}	константа скорости прямой реакции i -ой стадии механизма химической реакции, атм с ⁻¹
$N^{(i)}$	номер i -го маршрута химической реакции
N_b	число боденштейновских веществ
P	давление в реакторе, атм
P_i	парциальное давление i -го реагента в реакторе, атм
p	номер маршрута химической реакции, $p = 1, \dots, 2$
$r^{(p)}$	скорость химической реакции по p -му маршруту, атм с ⁻¹

R	универсальная газовая постоянная, атм м ³ /(моль К)
R_i^B	скорость изменения концентрации i -ого вещества, атм с ⁻¹
T	температура в реакторе, К
T_x	температура теплоносителя, К
T^0	температура на входе в каталитический слой, К
W	вектор скоростей стадий механизма химической реакции, атм с ⁻¹
Q	число элементарных стадий механизма химической реакции
x_u	условия проведения u -го опыта
α	коэффициент теплопередачи от реакционной среды к теплоносителю, кал/м ² с К
ΔH_i	тепловой эффект химической реакции по p -му маршруту, кал/моль
$\nu^{(p)}$	вектор стехиометрических чисел p -ого маршрута химической реакции
τ	время контакта реакционной смеси в каталитическом реакторе, с

ИНДЕКСЫ

1	водород
2	метилацетилен
3	пропилен
4	пропан
5—9	боденштейновские (неустойчивые) вещества

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhao Z., Jiang J., Wang F.* An economic analysis of twenty light olefin production pathways // *J. Energy Chemistry*. 2021. V. 56. P. 193.
- Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T.* Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 683.
- Pisarenko E.V., Ponomarev A.B., Smirnov A.V., Pisarenko V.N., Shevchenko A.A.* Prospects for Progress in Developing Production Processes for the Synthesis of Olefins Based on Light Alkanes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 5. P. 687. [*Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Смирнов А.В., Писаренко В.Н., Шевченко А.А.* Перспективы развития процессов и производств получения олефинов на основе легких алканов // *Теорет. осн. хим. технологии*. 2022. Т. 56. № 5. С. 559]
- Boulamanti A., Moya J.A.* Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 68. P. 1205.
- Ball M.R., Rivera-Dones K.R., Gilcher E.B., Ausman S.F. et al.* AgPd and CuPd Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 8567.
- Левин В.О., Потехин В.М., Кудимова М.В.* Производство низших олефинов как базис развития газонефтехимии в России // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2017. Т. 4. С. 28.
- Pisarenko E.V., Ponomaryov A.B., Ilinova A.A., Pisarenko V.N.* Modeling the Process of Purifying Ethylene from Acetylene Hydrocarbons over Palladium Nanocatalysts // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 3. P. 446. [*Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Ильинова А.А., Писаренко В.Н.* Моделирование процесса очистки этилена от ацетиленовых углеводородов на палладиевых нанокатализаторах // *Теорет. осн. хим. технологии*. 2020. Т. 54. № 3. С. 326.]
- Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Писаренко В.Н.* Исследование реакции селективного гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных палладий-оксидных нанокатализаторах // *Теорет. осн. хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 3. С. 309.
- Fu B., McCue A.J., Liu Y., Weng S. et al.* Highly Selective and Stable Isolated Non-Noble Metal Atom Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene // *ACS Catal.* 2022. V. 12. P. 607.
- Liu H. et al.* Effect of IB-metal on Ni/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of acetylene // *Chinese J. Catalysis*. 2020. V. 41. I. 7. P. 1099–1108.
- Chen Y., Chen J.* Selective hydrogenation of acetylene on SiO₂ supported Ni-In bimetallic catalysts: Promotional effect of In // *Applied Surface Science*. 2016. V. 387. P. 16.
- Xu Z., Zhou S., Zhu M.* Ni catalyst supported on nitrogen-doped activated carbon for selective hydrogenation of acetylene with high concentration // *Catalysis Communications*. 2021. V. 149. P. 106241.
- Yuan Z., Kumar A., Zhou D., Feng J., Liu B., Sun X.* Highly Efficient Semi-Hydrogenation of Acetylene over Ni Supported Mesoporous MgAl₂O₄ Spinel Derived from Aluminate-Intercalated Layered Double Hydroxide // *J. Catalysis*. 2022. V. 414. P. 374.
- Glyzdova D.V. et al.* Effect of pretreatment with hydrogen on the structure and properties of carbon-supported Pd-Ag nanoalloys for ethylene production by acetylene hydrogenation // *Molecular catalysis*. 2021. V. 511. P. 1.
- Wang S. et al.* High performance Pd/brass fiber catalyst for selective hydrogenation of acetylene: Effect of calcination-assisted endogenous growth of ZnO–CuO_x on brass fiber // *J. Catalysis*. 2020. V. 382. P. 295.
- Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N. Kustov L.M.* Hydrogenation of acetylene onto ethane-ethene mixtures over modified Pd-alumina catalysts // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 462–464.
- Hu M. et al.* N₈ stabilized single-atom Pd for highly selective hydrogenation of acetylene // *J. Catalysis*. 2021. V. 395. P. 46.

18. *Xu L., Hua S., Zhou J., Xu Y. et al.* Anchoring Pd species over defective alumina to achieve high atomic utilization and tunable electronic structure for semi-hydrogenation of acetylene // *Applied Catalysis A, General*. 2022. V. 642. P. 118690.
19. *Wu Q., Shen C., Liu C.-J.* Amino acid (histidine) modified Pd/SiO₂ catalyst with high activity for selective hydrogenation of acetylene // *Applied Surface Science*. 2023. V. 607. P.154976.
20. *Liu Y. et al.* Palladium phosphide nanoparticles as highly selective catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // *J. Catalysis*. 2018. V. 364. P. 406.
21. *Huang W., Pyrz W., Lobo R.F., Chen J.G.* Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on K⁺-β-zeolite supported Pd and PdAg catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 333. P. 254.
22. *Guo Z., Liu Y., Liu Y., Chu W.* Promising SiC support for Pd catalyst in selective hydrogenation of acetylene to ethylene // *Applied Surface Science*. 2018. V. 442. P. 736.

УДК 66.063.8:532.73-3

УСЛОВИЕ СУСПЕНДИРОВАНИЯ ДЛЯ ГЛАДКОСТЕННОГО СМЕСИТЕЛЯ

© 2023 г. И. В. Доманский^{a, b, *}, А. И. Мильченко^b, Ю. В. Саргаева^b,
С. А. Кубышкин^b, Н. В. Воробьев-Десятовский^b

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

^bАО «ПОЛИМЕТАЛЛ ИНЖИНИРИНГ», Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: domanskij.iv@gmail.com

Поступила в редакцию 01.12.2020 г.

После доработки 17.07.2021 г.

Принята к публикации 22.07.2021 г.

На основе известного допущения о преимущественном влиянии динамической скорости на отрыв частиц твердой фазы с днища, сформулировано условие суспендирования для гладкостенного смесителя. Подчеркнута важность опытного определения значения динамической скорости заданной промышленной суспензии. Показано, что при вычислении динамической скорости необходимо учитывать интенсивное тангенциальное течение перемешиваемой суспензии. Предложено уравнение для расчета минимальной частоты вращения мешалки, исключающей образование осадка на днище смесителя. Справедливость уравнения подтверждена экспериментально для смесителей лабораторного и промышленного масштабов при перемешивании систем Ж : Т.

Ключевые слова: суспензия, гладкостенный смеситель, динамическая скорость, диссипация энергии, касательные напряжения, условие суспендирования, частота вращения мешалки

DOI: 10.31857/S0040357123010037, **EDN:** SJAROU

ВВЕДЕНИЕ

Аппараты (смесители) с механическими перемешивающими устройствами (МПУ) для обработки систем Ж : Т относят к типовому и весьма распространенному виду технологического оборудования множества отраслей промышленности [1–9].

Чаще всего это смесители, которые оснащены соосными с емкостью типовыми МПУ и осевыми мешалками для создания циркуляции жидкости от привода (down-pumping) или к приводу (up-pumping). Корпусами таких аппаратов являются гладкостенные цилиндрические емкости (рис. 1а) или емкости с двумя или четырьмя радиальными отражательными перегородками (рис. 1б).

В работах [10, 11] отмечается перспективность применения гладкостенных аппаратов с эксцентричным расположением вала мешалки и смесителей с планетарным МПУ различных модификаций.

К весьма перспективным гладкостенным аппаратам большого объема [12–14] относятся смесители с универсальным [15] восходящим потоком пульпы и прецессионным МПУ (ПМПУ, рис. 2), в котором крутящий момент от привода к мешалке передается посредством стандартной карданной муфты (шарнира Гука). При низкой частоте вращения шарнирный вал ПМПУ само-

центрируется [12] и смеситель эквивалентен аппарату с типовым МПУ (рис. 1а). С ростом же частоты, помимо вращательного движения вокруг собственной оси, шарнирный вал с мешалкой отклоняется от оси аппарата на угол Φ [13] и совершает дополнительное вращательное движение относительно оси корпуса смесителя (рис. 2) аналогично планетарным МПУ. Прецессионное механическое перемешивающее устройство не требует балансировки, а его вал нагружен лишь крутящим моментом и незначительной осевой силой. Такие ПМПУ отличаются относительно невысокой массой, простотой изготовления и обслуживания, а также надежностью при круглосуточной длительной эксплуатации в тяжелых климатических условиях [12–14].

Одним из основных условий эффективной работы смесителя при перемешивании суспензий является обеспечение практически полного взвешивания осадка твердой фазы с днища смесителя. В некоторых случаях эффективность проводимого в аппарате процесса зависит только от полноты взвешивания частиц твердой фазы [1–9]. Это, например, процесс извлечения целевого компонента из твердых частиц руды, в котором интенсивность массопереноса определяется диффузией в твердых частицах руды [16].

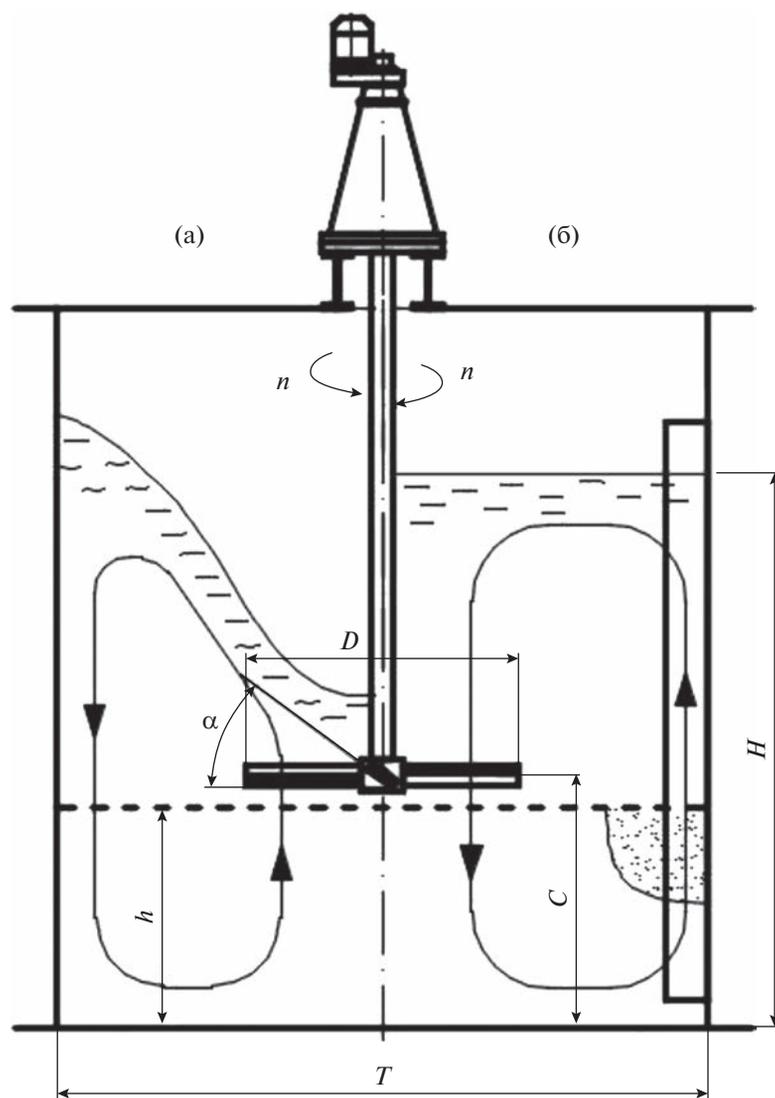


Рис. 1. (а) Смеситель с типовым МПУ гладкостенный и с осевой мешалкой, обеспечивающей восходящий осевой закрученный поток суспензии; (б) Смеситель с типовым МПУ с отражательными перегородками и с осевой мешалкой, обеспечивающей нисходящий осевой закрученный поток суспензии.

Основной задачей гидродинамического расчета таких смесителей является нахождение минимальной частоты вращения n_{js} МПУ (частота суспендирования – impeller speed, when particles are “just suspended”), при которой происходит взвешивание всей загруженной твердой фазы. В настоящее время актуальность такой задачи существенно возросла в связи с необходимостью создания высокоэкономичных крупнотоннажных производств большой единичной мощности. Например, емкость реакторов, применяемых для выщелачивания золота, уже достигла 5000 м^3 [17].

Знание важнейшего параметра процесса суспендирования n_{js} позволяет обоснованно подойти к выбору типа смесителя для заданной конкретной суспензии.

Для нахождения n_{js} при проектировании аппарата большого объема обычно применяется метод моделирования. В модельном аппарате, геометрически подобном проектируемому, проводится перемешивание суспензии, свойства которой близки промышленной, и опытным путем находится частота n_{js} . Искомая же частота для промышленного смесителя n_{js} вычисляется с помощью уравнения

$$n_{js} D^x = \text{const}. \quad (1)$$

Применение уравнения (1) для расчетов промышленных смесителей требует, кроме опытного определения частоты n_{js} модельного аппарата, еще и проверенного практикой значения экспоненты x . К сожалению, эта характеристика сме-

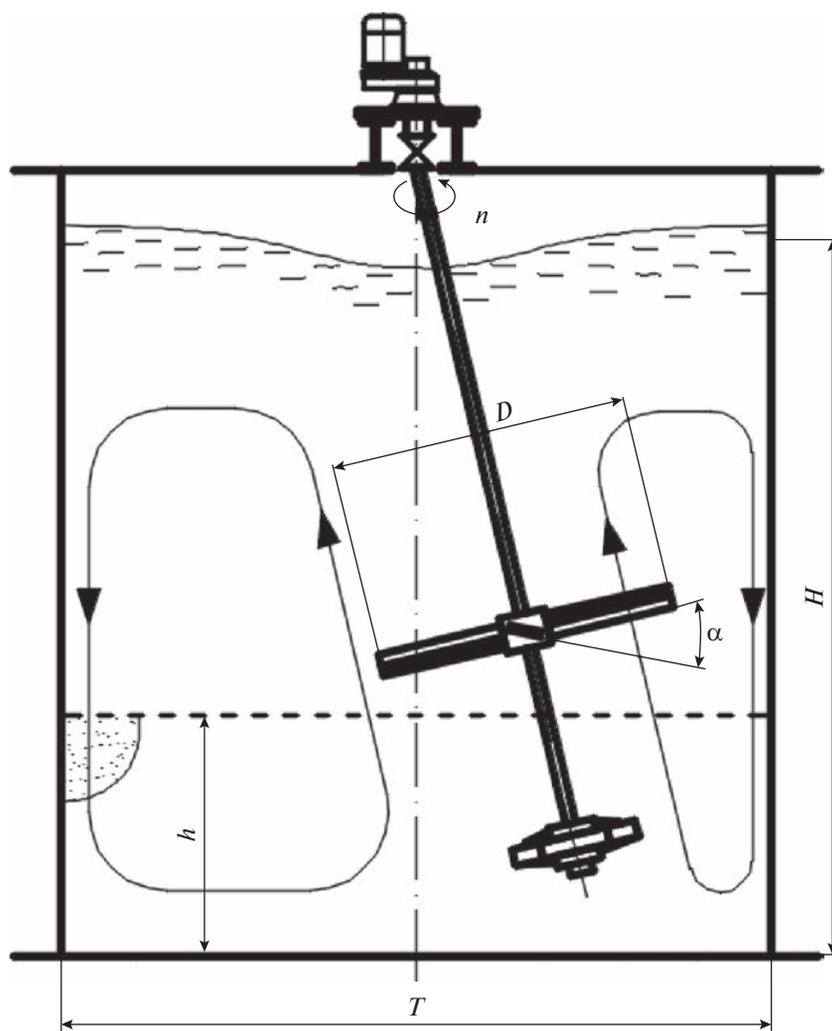


Рис. 2. Гладкостенный смеситель с прецессионным МПУ осевой мешалки, обеспечивающей восходящий осевой закрученный поток пульпы.

сителя, которая зависит от физических свойств компонентов суспензии и от коэффициента масштабирования T/T_M , известна проектировщику в очень редких случаях.

Достаточно полное экспериментальное решение задачи расчета частоты суспендирования n_{js} для аппарата с перегородками приведено в работе [18]. Предложенная в ней формула

$$n_{js} = SD^{-0.85} (g\Delta\rho/\rho_L)^{0.45} d_p^{0.2} X^{0.1} v^{0.1} \quad (2)$$

получена на основе серий опытов с рядом суспензий в шести аппаратах диаметром 0.154–0.60 м. При приведении уравнения (2) к виду (1) можно определить экспоненту $x = 0.85$. Однако формула (2) не предназначена для проектирования промышленных аппаратов. Такой же недостаток характерен и для других аналогичных девяти эмпирических соотношений, которые обсуждаются в известной монографии [19] и в работе [20].

Механизм процесса суспендирования достаточно сложен. Даже для одиночной частицы сферической формы пока нет строгого теоретического решения. Лишь для частиц, диаметр которых меньше толщины ламинарного слоя можно рассчитать подъемную силу – силу Саффмана [21–23], величина которой определяется при наличии относительного движения фаз скоростью сдвига. Скорость сдвига определяет величину касательных напряжений τ_0 и скорость диссипации энергии ϵ_0 в пристенном слое жидкости. Для частиц, размер которых больше толщины ламинарного слоя, теоретическое решение отсутствует, но предлагаются упрощенные математические модели.

В работе [25] принято, что суспендирование частиц твердой фазы определяется величиной турбулентных пульсаций скоростей. Характеристикой величины турбулентных пульсаций является динамическая скорость u_* , величину кото-

рой для гладкостенных аппаратов большого объема предложено вычислять по формуле

$$u_{*2} = \left(\frac{\tau}{\rho} \right)^{0.5}, \quad (3)$$

в которой τ вычисляется при среднем значении окружной составляющей скорости в аппарате. На основе такого допущения предложена вероятностная модель суспендирования в гладкостенном смесителе, которая обеспечивает расчет интенсивности перемешивания, необходимой для предотвращения осаждения частиц на днище аппарата.

В работах [27, 28] для аппаратов с перегородками предложено вычислять динамическую скорость по формуле Колмогорова [2, 28–30]

$$u_{*m} = \left(\frac{v \epsilon_m}{\rho} \right)^{0.25}, \quad (4)$$

а частоту суспендирования определять из условия

$$u_{*m} \geq U_{js,m}, \quad (5)$$

в котором $U_{js,m}$ — динамическая скорость, вычисленная по (4), при $n = n_{js}$.

В уравнении (4) принято

$$\epsilon_m = P/V \quad (6)$$

при известной величине коэффициента мощности N_p

$$P = N_p \rho n^3 D^5. \quad (7)$$

В результате теоретического анализа, представленного в [28], и обширного количества опытных данных, полученных для сосудов диаметром 0.30, 0.61, 1.0 м с отражательными перегородками и мешалками современных типов, предложено уравнение для расчета n_{js}

$$n_{js} = ZD^{-0.667} N_p^{-0.33} (g\Delta\rho/\rho_L)^{0.5} \times d_p^{0.167} X_V^{0.154} (C/D)^{0.1}, \quad (8)$$

которое вошло в новейшую справочную литературу [3, 4] под названием корреляции GMB (Grenville–Mak–Brown).

Уравнение (8) при приведении его к виду (1) позволяет найти $x = 0.67$, а это значит, что независимо от размеров смесителя необходимо обеспечивать $\epsilon_m = \text{const}$.

Если в равенство (5) подставить формулу (4), то с учетом соотношений (6)–(8) нетрудно найти для аппарата с перегородками

$$U_{js,m} = \left(\frac{4}{\pi} v Z^3 (g\Delta\rho/\rho_L)^{1.5} d_p^{0.5} X_V^{0.154} (C/D)^{0.1} (D/H) \right)^{0.25}. \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что динамическая скорость $U_{js,m}$ зависит, в основном, от физических свойств компонентов пульпы и их объемной концентрации.

Необходимо отметить, что для смесителей с отражательными перегородками большого объема правило (5), которое с учетом (4) и (8) принимает вид $\epsilon_m = \text{const}$, на практике не подтверждается.

С ростом объема смесителя обычно наблюдается значительное снижение удельной мощности, что доказывается опытом фирм изготовителей и практикой надежной эксплуатации аппаратов большого объема [6].

Так, согласно исследованиям [6], пилотный аппарат с объемом суспензии 50 л, предназначенный для изучения процесса выщелачивания и сорбции золота, потреблял 27 Вт при полной гомогенизации пульпы, то есть $\epsilon_m = 540 \text{ Вт/м}^3$. Промышленный же аппарат объемом 2056 м³ потребляет всего лишь 37 кВт, то есть $\epsilon_m = P/V = 18 \text{ Вт/м}^3$.

Таким образом, в настоящее время разработка методики расчета n_{js} не завершена. Методика GMB [28] для смесителей с перегородками при $\epsilon_m = \text{const}$ не учитывает рост уровня турбулентности с ростом размера аппаратов. Методика, предложенная для гладкостенных аппаратов в [24–26], наоборот, не учитывает турбулентные пульсации, генерируемые мешалкой.

Отметим, что, если динамическая скорость — это единственный параметр, определяющий условие суспендирования заданной пульпы, то знание U_{js} позволяет проектировать аппараты любого объема при создании в них требуемого уровня турбулентности.

Последующий анализ выполнен только для гладкостенных аппаратов с плоским днищем при условии, что динамическая скорость U_{js} пульпы проектируемого смесителя предварительно найдена, например, экспериментально (см. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНУЮ ЧАСТЬ).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для гладкостенного смесителя условие суспендирования частиц заданной твердой фазы, эквивалентный диаметр которых соизмерим или больше толщины ламинарного пристенного слоя, принимается зависящим от параметра U_{js} . По аналогии с уравнением (5) далее принимается

$$u_* \geq U_{js}. \quad (10)$$

Однако при вычислении динамической скорости u_* следует учесть специфику рассматриваемых в статье гладкостенных смесителей, в которых наблюдается интенсивное вращательное течение пульпы.

Поскольку взвешиваемая частица находится на днище, то для вычисления динамической скорости u_* далее используется аналогия процессов переноса импульса и теплоты в пристенном слое турбулентного потока.

В работе [31] показано, что интенсивность теплообмена между обечайкой лабораторного смесителя и перемешиваемой жидкостью характеризуется динамической скоростью в $\kappa = 1.9\text{--}2.5$ раза выше, чем вычислено по формуле (4)

$$u_{*1} = \kappa(v\varepsilon_m/\rho)^{0.25}, \quad (11)$$

т.е., генерируемые мешалкой пульсации вызывают в пристенном слое диссипацию энергии, равную

$$\varepsilon_1 = \kappa^4 \varepsilon_m. \quad (12)$$

При направленном течении пульпы вдоль стенки в турбулентном потоке также возникают пульсации скоростей, величина которых характеризуется динамической скоростью, вычисляемую по формуле (3). Эти пульсации приводит к дополнительной диссипации энергии в пристенном слое [32]

$$\varepsilon_2 = \frac{\tau_0^2}{\rho\nu}. \quad (13)$$

Аналогичный вариант суммарного воздействия двух источников турбулентности на интенсивность процессов переноса в пристенном слое успешно применен в исследовании теплообмена между стенкой вертикальной трубы и восходящим газожидкостным потоком [32]. В этом случае диссипация энергии в пристенном слое происходит за счет и относительного движения фаз и направленного течения газожидкостной смеси. Учет суммарного воздействия на теплообмен был выполнен путем сложения частных диссипаций. Такой подход позволил с достаточной точностью согласовать результаты экспериментальных и теоретических исследований [32].

Для вычисления диссипации энергии в пристенном слое гладкостенного смесителя пульпы далее применен аналогичный подход, позволивший получить

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \kappa^4 \varepsilon_m + \frac{\tau_0^2}{\rho\nu}, \quad (14)$$

где ε — диссипация энергии в пристенном слое.

С учетом соотношений (11)–(14) условие суспендирувания (10) можно представить в виде

$$u_{*1}^4 + u_{*2}^4 \geq U_{js}^4. \quad (15)$$

Уравнение для расчета искомой частоты суспендирувания n_{js} нетрудно найти из условия (15),

если выразить его слагаемые u_{*1} и u_{*2} через частоту n_{js} и известные исходные данные:

физические свойства заданной промышленной пульпы (ρ , ν , φ) и динамическая скорость ее суспендирувания U_{js} ;

основные размеры смесителя (T , H , D) и тип МПУ (коэффициент мощности N_p).

Если в проектируемом аппарате предполагается применение такого МПУ, для которого неизвестен критерий мощности N_p , то целесообразно провести измерения N_p и U_{js} на лабораторном аппарате, геометрически подобном проектируемому, при перемешивании заданной промышленной суспензии.

Введем в рассмотрение критерий удельной мощности процесса

$$N_E = \frac{\varepsilon_m}{\rho n^3 D^2}, \quad (16)$$

С учетом формул (6), (7) и соотношения $V = 0.25\pi Te^2 H$ можно найти важную для расчетов связь

$$N_E = \frac{4N_p \Gamma_D^3}{\pi \Gamma_H}. \quad (17)$$

Комбинация параметров смесителя в виде правой части (17) часто встречается в дальнейшем и упрощает анализ получаемых результатов. Уравнение (11) [первое слагаемое уравнения (15)] с учетом (16) после подстановки в него $n = n_{js}$ нетрудно преобразовать к виду

$$u_{*1} = \kappa(vN_E D^2 n_{js}^3)^{0.25}. \quad (18)$$

Аналогичную связь можно найти и для расчета составляющей u_{*2} . Для этого, прежде всего, необходимо установить зону наихудшего суспендирувания на днище смесителя.

Как показывают наблюдения, в гладкостенном смесителе с плоским днищем даже небольшое снижение частоты вращения ниже частоты суспендирувания n_{js} , приводит к появлению осадка в периферийной зоне, где плоское днище сопрягается с обечайкой емкости (fillet). При этом первыми здесь выпадают в осадок самые крупные частицы. Можно принять, что касательное напряжение в этой части днища равно касательному напряжению τ_0 на поверхности обечайки.

Далее приводятся соотношения, которые позволяют установить связь динамической скорости u_{*2} с n_{js} и исходными данными.

Крутящий момент M на валу мешалки [7] уравновешивается моментами сил трения на цилиндрической поверхности обечайки M_{cyl} и на поверхности днища M_{bot} . Момент, воспринимае-

мый обечайкой можно вычислить по уравнению [7]

$$M_{\text{cyl}} = \kappa_{\text{cyl}} M, \quad (19)$$

где для типовых аппаратов со свободным уровнем пульпы

$$\kappa_{\text{cyl}} = 4\Gamma_{\text{H}} / (1 + 4\Gamma_{\text{H}}), \quad (20)$$

а для аппарата, закрытого крышкой при полном заполнении емкости пульпой

$$\kappa_{\text{cyl}} = 4\Gamma_{\text{H}} / (2 + 4\Gamma_{\text{H}}). \quad (21)$$

Усредненное по поверхности цилиндра значение касательного напряжения τ_0 с учетом зависимости $M = P / (2\pi n)$ и соотношения

$$M_{\text{cyl}} = 0.5\kappa_{\text{cyl}}\tau_0\pi T^2 H \quad (22)$$

можно рассчитать с учетом (7) по формуле

$$\tau_0 = \frac{\kappa_{\text{cyl}} N_{\text{pp}} n^2 D^5}{\pi^2 T^2 H}. \quad (23)$$

Тогда уравнение (3) для расчета u_{*2} с учетом (17) и при $n = n_{\text{js}}$ можно представить в следующей форме

$$u_{*2} = n_{\text{js}} D \left(\frac{\kappa_{\text{cyl}} N_{\text{E}}}{4\pi} \right)^{0.5}. \quad (24)$$

Условие суспендирования (15) после подстановки в него (18) и (24) и при $n = n_{\text{js}}$ можно представить в виде уравнения

$$\kappa^4 N_{\text{E}} \eta_{\text{D}}^{-1} N_{\text{js}}^3 + \left(\frac{\kappa_{\text{cyl}}}{4\pi} \right)^2 N_{\text{E}}^2 N_{\text{js}}^4 = 1, \quad (25)$$

где обозначены:

безразмерная частота суспендирования

$$N_{\text{js}} = \frac{n_{\text{js}} D}{U_{\text{js}}}, \quad (26)$$

безразмерный диаметр мешалки

$$\eta_{\text{D}} = \frac{U_{\text{js}} D}{v}. \quad (27)$$

Приближенное решение уравнения (25) относительно искомым N_{js} и n_{js} для промышленного смесителя с погрешностью, не превышающей 1%, можно предложить в виде

$$N_{\text{js}} = \left(\left(\kappa^4 N_{\text{E}} \eta_{\text{D}}^{-1} \right)^{8/7} + \left(\frac{\kappa_{\text{cyl}} N_{\text{E}}}{4\pi} \right)^{12/7} \right)^{-7/24}. \quad (28)$$

Уравнение (28) устанавливает в явном виде связь частоты n_{js} и диаметра мешалки D и в полной мере замещает уравнение (1).

В качестве параметра, определяющего энергетическую составляющую эффективности смеси-

теля, можно принять относительную удельную мощность

$$\Psi = \epsilon_{\text{js.m}} / \epsilon_{\text{m}}, \quad (29)$$

то есть отношение $\epsilon_{\text{js.m}}$ реально потребляемой удельной мощности при $n = n_{\text{js}}$ к ее асимптотической величине ϵ_{m} , к которой стремится $\epsilon_{\text{js.m}}$ при $\eta_{\text{D}} \rightarrow 0$. В таком случае $u_{*2} \gg u_{*1}$, и из условия (15) с учетом (11) найдем

$$\epsilon_{\text{m}} = \frac{\rho U_{\text{js}}^4}{\kappa^4 v}. \quad (30)$$

Выражение для расчета Ψ с использованием исходных данных можно получить при решении системы уравнений (6), (7), (28), (29). После несложных преобразований с учетом (25)–(27) найдем искомую зависимость в виде

$$\Psi = \left(1 + \left(\frac{\kappa_{\text{cyl}}}{4\pi} \right)^3 \left(\frac{N_{\text{E}} \eta_{\text{D}}^2}{\kappa^8} \right)^{4/7} \right)^{-7/8}. \quad (31)$$

Итак, условие суспендирования (15) для гладкостенного аппарата позволило получить удобные для практического применения уравнения (28) и (31). Отметим, что N_{js} и Ψ зависят от двух безразмерных параметров: от параметра η_{D} , который согласно (27) определяется только исходными данными; от параметра N_{E} , который согласно (17) зависит от выбора типа и размера мешалки. Уравнение (31) показывает, что с ростом N_{E} уменьшается Ψ , то есть эффективность смесителя растет.

Достоверность уравнений (25), (28) и, соответственно, условия (15), необходимо подтвердить экспериментально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адекватность описания процесса суспендирования уравнениями (15), (28) можно подтвердить следующими тремя независимыми исследованиями.

В первую очередь необходимо заметить, что в диссертационной работе [33] приведены результаты обширного опытного исследования процесса перемешивания суспензий. Опыты, в том числе, проводились с различными типами осевых мешалок диаметром 160 мм в гладкостенном смесителе диаметром 0.39 м. Перемешивалась модельная суспензия: вода–стеклянные шарики при среднем диаметре частиц твердой фазы 120, 159 и 337 мкм и плотности 2500 кг/м³. Объемная доля твердой фазы принималась в диапазоне от 0.05 до 0.4. Клиренс в опытах составлял $C = 0.33 T$; типы мешалок: А310, 45РВТ4.

В работе [33] приведены значения n_{js} и ϵ_{m} , которые позволяют по предложенным выше формулам

(13), (14) с учетом (15) и (24) вычислить рассматриваемый здесь обобщенный параметр процесса суспендирования U_{js} . На рис. 3 представлены частично результаты этих вычислений, которые подтверждают зависимость U_{js} от диаметра частиц и объемной доли твердой фазы в пульпе, т.е. от заданных исходных свойств суспензии. Независимость же параметра U_{js} от конструкции мешалки является здесь в определенной степени доказательством справедливости условия (10) или (15),

Второй этап проверки условия (15) и уравнений (28) и (31) — собственные лабораторные испытания двух типов гладкостенных смесителей.

Экспериментальная установка состояла из трех стенов, отличающихся размером смесителей. Емкости смесителей представляли собою гладкостенные стеклянные сосуды с плоскими днищами. Для перемешивания суспензии применялись МПУ комбинированного типа, аналогичные применяемым в промышленных аппаратах гидрометаллургии благородных металлов, рис. 2. В работе проведены опыты как с типовым, так и с прецессирующим МПУ. Основная мешалка — стандартная трехлопастная с углом наклона лопастей к горизонту $\alpha = 24^\circ$ [7, 8, 26] располагалась выше слоя осадка при клиренсе $C = 0.4T$. Дополнительная мешалка — закрытая турбинная [7, 8] диаметром $D = T/6$ устанавливалась с клиренсом $C = 0.1T$ и располагалась в осадке. Диаметры основных мешалок в опытах составляли: $D = 0.1$ и 0.11 м в смесителе с диаметром $T = 0.29$ м; $D = 0.13$ и 0.15 м при $T = 0.39$ м; $D = 0.18$ и 0.20 м при $T = 0.52$ м.

Перемешиваемая суспензия представляла собой смесь воды и твердой фазы в виде стеклянных шариков, средний диаметр которых составлял 70 мкм, объемная доля частиц больше 110 мкм составляла 3%. Объемная доля твердой фазы в суспензии составляла $\phi = 0.093$. Объемная доля частиц диаметром более 110 мкм составляла 2%. Плотность твердой фазы $\rho_s = 2500$ кг/м³. Плотность суспензии в опытах составляла $\rho = 1140$ кг/м³. Температура суспензии составляла 20 или 50°C, а кинематическая вязкость соответственно $\nu = 1 \times 10^{-6}$ м²/с и $\nu = 0.551 \times 10^{-6}$ м²/с. Кинематическая вязкость суспензии вычислялась по формуле Эйнштейна

$$\nu = \frac{\nu_L}{(1 - \phi)^{2.5}}. \quad (32)$$

Значения ν составляли $\nu = 1.3 \times 10^{-6}$ м²/с и $\nu = 0.71 \times 10^{-6}$ м²/с, соответственно температуре пульпы.

Высота слоя суспензии в опытах $H = T$.

Измерение и методика обработки опытных данных. Для измерения крутящего момента на приводном валу применялась система “мотор—весы”. Привод устанавливался на подвижной платфор-

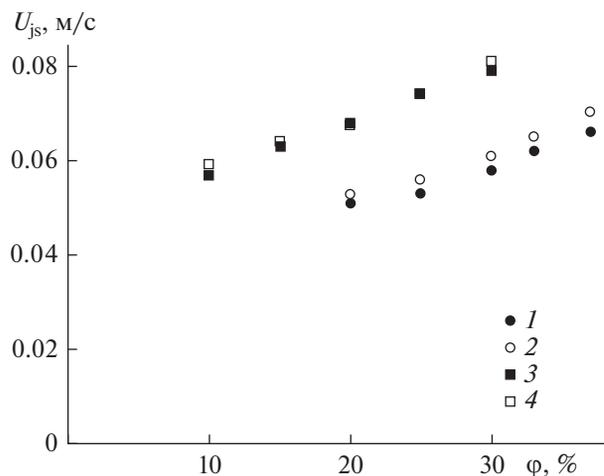


Рис. 3. Зависимость U_{js} от ϕ для гладкостенного смесителя с типовым МПУ при: 1 — $d_p = 159$ мкм, мешалка 45РВТ4; 2 — $d_p = 159$ мкм, мешалка А310; 3 — $d_p = 337$ мкм, мешалка 45РВТ4; 4 — $d_p = 337$ мкм, мешалка А310.

ме, ось вращения которой совмещена с осью смесителя. Натяжение нити, удерживающей платформу от вращения, измерялось с помощью электронных весов.

Частота вращения мешалки измерялась лазерным тахометром.

Измерение частоты вращения мешалки n_{js} в момент взвешивания твердой фазы проводилось следующим образом.

Предварительно устанавливалась частота вращения мешалки $n > n_{js}$, при которой происходило полное взвешивание твердой фазы. Далее с шагом 15 об/мин частота ступенчато уменьшалась и выдерживалась 5 мин с целью стабилизации поверхности образующегося осадка. По окончании выдержки фиксировались частота вращения, крутящий момент привода мешалки и высота слоя осадка около обечайки (fillet), рис. 1.

Опыт продолжался до момента, когда измеряемая высота осадка достигала отметки $0.1h_0$ (h_0 — высота слоя осадка при $n = 0$). Поскольку сечение осадка в радиальном направлении имеет вид прямоугольного треугольника с основанием около $4h$, то уровень $0.1h_0$ примерно соответствует взвешиванию 98% твердой фазы. При этом взвешиваются лишь те частицы, размер которых меньше 110 мкм.

Отметим, что уровень осадка вблизи обечайки по ее периметру носит волнообразный характер, но фиксировалось лишь среднее значение высоты.

Пример обработки опытных данных приведен на рис. 4. Сначала методом интерполяции при $h = 0.1h_0$ находится n_{js} . Далее, на основе опытной

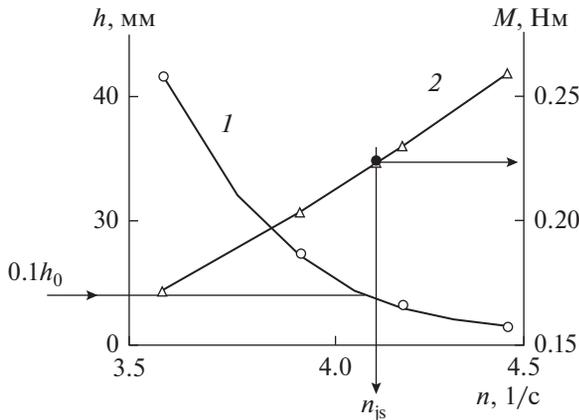


Рис. 4. Экспериментальные зависимости: 1 – $h = f(n)$; 2 – $M = f(n)$.

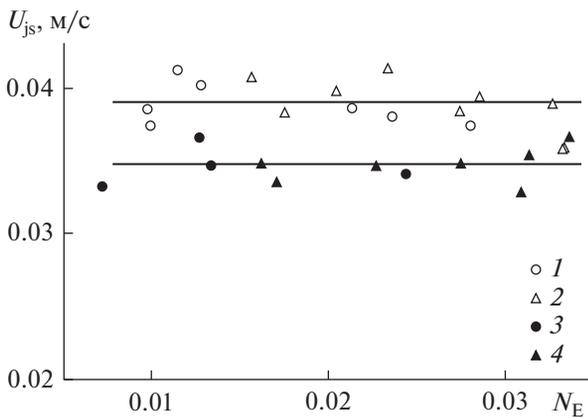


Рис. 5. Экспериментальная зависимость U_{js} от N_E при: 1 – температура суспензии 18°C, смеситель с типовым МПУ; 2 – температура суспензии 18°C, смеситель с прецессионным МПУ; 3 – температура суспензии 50°C, смеситель с типовым МПУ; 4 – температура суспензии 50°C, смеситель с прецессионным МПУ.

зависимости $M(n)$ снова интерполяцией находилась M_{js} .

Минимальное значение мощности, достаточной для взвешивания частиц твердой фазы $d_p < 110$ мкм, определяли по формуле $P_{js} = 2\pi M_{js} n_{js}$, что позволяло вычислить N_E по (17) и основные искомые величины u_{*1} – по (18), u_{*2} – по (24), U_{js} – по (15). Поскольку величина u_{*1} вычислена при $n = n_{js}$, то для нахождения Ψ справедливо выражение

$$\Psi = \left(\frac{u_{*1}}{U_{js}} \right)^4. \quad (33)$$

Результаты обработки опытных данных приведены на рис. 5.

Данные, представленные на рис. 5, показывают, что все переменные параметры гладкостенных смесителей (T , D , N_p) и характер движения мешалки (типовое МПУ или ПМПУ) не влияют на величину U_{js} . Расслоение опытных точек связано лишь с изменением вязкости суспензии. Это подтверждает допустимость применения для описания процесса суспендирования условия (15).

В результате обработки опытных данных получено подтверждение, что величина Ψ зависит от N_E и от η_D . Рост каждого из них приводит к снижению удельных затрат мощности. Отметим, что при одинаковых конструкциях мешалок смесителя с ПМПУ энергоэкономнее, чем типовые, так как при более высоком N_p обладают пониженной N_{js} . Однако это влияние в условиях проведенных лабораторных исследований укладывается в диапазон $\Psi = 0.69-0.92$. Более существенное снижение Ψ возможно лишь за счет роста η_D , то есть, соответственно, за счет увеличения размера смесителя.

Поэтому дополнительно к первым двум проверкам предлагаемого условия суспендирования (15) далее рассматриваются еще и третья – результаты масштабных промышленных испытаний гладкостенных смесителей.

Гладкостенный смеситель с ПМПУ. Собственный опыт проектирования и надежной эксплуатации таких нестандартных смесителей предлагается рассмотреть на примере анализа результатов проектирования и эксплуатации смесителя известнякового молока. Этот аппарат с объемом $V = 238$ м³ применяется для нейтрализации известняком серной кислоты, образующейся при автоклавном окислении пиритно-арсенопиритных золотосодержащих концентратов [12–14].

Поскольку в смесителе применяется комбинированное ПМПУ (рис. 2), для которого неизвестен критерий мощности, то для нахождения динамической скорости U_{js} и критерия N_p применялся смеситель, геометрически подобный проектируемому аппарату.

Свойства производственной суспензии и ее компонентов: $\rho_L = 1000$ кг/м³, $\rho_S = 2710$ кг/м³, $\varphi = 0.165$, $\rho = 1283$ кг/м³, $\nu = 1.57 \times 10^{-6}$ м²/с, $d_{p,m} = 110$ мкм, $d_{p,max} = 250$ мкм.

Модельный аппарат. Размеры модельного смесителя: $T = 0.3$ м, $D = 0.10$ м, $H = 0.3$ м, ($V = 0.021$ м³). В отличие от выше описанной методики в данном опыте при нахождении n_{js} не допускалось образование осадка. Результаты измерений: $n_{js} = 8.37$ с⁻¹, $P_{js,M} = 1.96$ Вт.

Результаты расчетов по (7), (6), (32), (18), (24), (15) главных параметров: $N_p = 0.26$, $\epsilon_{m,M} = 141$ Вт/м³, $\nu = 1.57 \times 10^{-6}$ м²/с, $u_{*1} = 0.046$ м/с, $u_{*2} = 0.023$ м/с,

$U_{js} = 0.047$ м/с. Дополнительно вычислено по (33) $\Psi_M = 0.92$.

Промышленный аппарат. Размеры смесителя: $T = 7.0$ м, $D = 2.24$ м, $H = 6.2$ м, ($V = 238$ м³). Принято, с учетом результатов модельных испытаний, $N_p = 0.26$, $U_{js} = 0.047$ м/с. По (26) с учетом (28) найдены $n_{js} = 41.2$ мин⁻¹, по (33) — $\Psi = 0.22$. В проекте было принято $n = 49$ мин⁻¹ = 0.817 с⁻¹, то есть $n > n_{js}$, что на практике с запасом обеспечивало суспендирование известняка. Вычисления по (7), (18), (24), (15) позволяют найти: $P = 10 \times 260$ Вт, $u_{*1} = 0.038$ м/с, $u_{*2} = 0.05$ м/с, $u_* = 0.053$ м/с. Рост доли u_{*2} в формировании U_{js} по сравнению с модельным аппаратом и привел к снижению удельных затрат мощности Ψ .

Следует добавить, что смеситель укомплектован стандартной карданной муфтой ВК60 [34], цилиндрическим мотор-редуктором (частота вращения 49 мин⁻¹, мощность 15 кВт [35]) и находится в круглогодичной надежной эксплуатации более 10 лет.

Аналогичные результаты достигнуты и при проектировании многих других прецессионных смесителей диаметром 5–12 м емкостью до 1250 м³ для решения иных производственных задач гидрометаллургии золота [12–14, 16].

Гладкостенный смеситель с типовым МПУ. Особенности расчета такого стандартного смесителя рассмотрены далее с использованием результатов промышленных испытаний, которые приведены в работе [36].

В аппарате изучался процесс гомогенизации водной суспензии магнетита и диоксида кремния, которая применяется в производстве железорудных окатышей. Поскольку обязательным условием гомогенизации является выполнение условия полного суспендирования, то далее приводится численная проверка применимости предложенного уравнения (28) для решения указанной в [36] задачи.

Модельный аппарат. Расчет динамической скорости суспендирования U_{js} выполнен на основе испытаний модельного гладкостенного смесителя [36].

Размеры модельного смесителя: $T = 1$ м, $D = 0.27$ м, $H = 0.78$ м, ($V = 0.61$ м³).

Свойства модельной суспензии и ее компонентов: $\rho_L = 1000$ кг/м³, $\rho_{S,mag} = 5000$ кг/м³, $\rho_{S,sil} = 2600$ кг/м³, $\phi = 0.32$ (содержание диоксида $\phi_{sil} = 0.016$), $\rho = 2280$ кг/м³, $\nu = 2.62 \times 10^{-6}$ м²/с.

Результаты измерений при перемешивании гомогенной пульпы: $n_{js,M} = 4.25$ с⁻¹, $P_{js,M} = 61$ Вт.

Результаты расчетов по (7), (6), (11) и (24) главных параметров модели: $N_{p,M} = 0.243$, $\epsilon_{m,M} = 100$ Вт/м³,

$u_{*1} = 0.046$ м/с, $u_{*2} = 0.025$ м/с, $u_* = 0.047$ м/с, $Re_M = 1.18 \times 10^5$. Дополнительно вычислено по (33) $\Psi_M = 0.91$.

Промышленный аппарат. Свойства промышленной суспензии и ее компонентов незначительно отличаются от свойств модельной: $\rho_L = 1000$ кг/м³, $\rho_{S,mag} = 5100$ кг/м³, $\rho_{S,sil} = 2600$ кг/м³, $\phi = 0.32$, $\rho = 2312$ кг/м³, $\nu = 2.62 \times 10^{-6}$ м²/с.

Размеры промышленного гладкостенного смесителя: $T = 18.3$ м, $D = 5.9$ м, $H = 14.2$ м, $V = 3730$ м³. При проведении испытаний на производстве [36] заданное высокое качество пульпы было получено при частоте $n_{js} = 0.313$ с⁻¹, при этом критерий Рейнольдса составил $Re = 4.18 \times 10^6$.

Зависимость коэффициента мощности от числа Re и Γ_D для гладкостенных аппаратов с типовым МПУ при турбулентном режиме имеет вид [7]

$$N_p Re^a \Gamma^b = \text{const}, \quad (34)$$

где при высоких числах Re $a = 0.08$, $b \sim 1$.

Согласно равенству (34) и с учетом $N_{p,M} = 0.243$ нетрудно найти критерий мощности промышленного смесителя: $N_{p,p} = 0.153$. Далее с учетом результатов модельных испытаний принято $U_{js} = 0.047$ м/с. По формуле (28) с учетом (26) найдено $n_{js} = 0.326$ с⁻¹, по (33) — $\Psi = 0.22$. По итогам испытаний рекомендовано принять $n = 0.313$ с⁻¹, т.е. $n \sim n_{js}$.

С учетом неполной идентичности модели и промышленного аппарата можно признать итоговый результат вполне удовлетворительным для предлагаемого метода расчета гладкостенных смесителей и с типовым МПУ.

Вычисления по (7) (18), (24), (15) позволяют найти: $P_{js,p} = 91.2$ кВт, что значительно меньше установленной мощности имеющегося привода $P_p = 146$ кВт; $u_{*1} = 0.0324$ м/с, $u_{*2} = 0.0394$ м/с, $u_* = 0.043$ м/с. При этом $\epsilon_m = 24.4$ Вт/м³, что в 4 раза меньше, чем для пилотной установки. Это связано с ростом доли u_{*2} в формировании U_{js} .

Таким образом, рассмотренные выше три проверки адекватности полученных уравнений (15), (25), (28), (31) реальным условиям процессов суспендирования в лабораторных и промышленных гладкостенных смесителях можно признать удовлетворительными.

Вместе с этим, приведенные два численных примера помогают оправдать повышенный интерес современных исследователей к углубленному изучению и применению в ряде отраслей промышленности перспективных гладкостенных смесителей с закрученным осевым потоком [7, 10, 11, 20, 36–39, 41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулировано новое условие суспендирования (15), в котором динамическая скорость U_{js} для гладкостенных смесителей учитывает влияние окружного течения перемешиваемой пульпы. На этой основе получено уравнение (28) для расчета частоты вращения мешалки (n_{js}), достаточной для полного взвешивания заданной твердой фазы, а также уравнение (31) для оценки эффективности проектируемого смесителя. Анализ лабораторных опытных данных и условий суспендирования для двух действующих промышленных смесителей с рабочим объемом 238 и 3730 м³ различного исполнения и назначения подтвердил справедливость предложенных расчетных уравнений при эмпирическом коэффициенте пропорциональности $k = 2.5$ в уравнении (11).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a, b	показатели степени в уравнении (34)
C	клиренс, м
D	диаметр мешалки, м
d_p	диаметр частицы, м
g	ускорение свободного падения, м/с ²
H	высота уровня пульпы, м
h	высота слоя осадка, м
M	крутящий момент, Н м
N	частота вращения привода, 1/с
P	мощность перемешивания, Вт
S	безразмерный параметр в уравнении (2)
T	диаметр емкости смесителя, м
U	динамическая скорость, м/с
u_*	динамическая скорость, м/с
V	рабочий объем емкости смесителя, м ³
X	концентрация твердых частиц, кг ТЧ/кг ЖФ
X	показатель степени в уравнении (1)
Z	безразмерный параметр в уравнении (8)
α	угол наклона лопасти, °
$\Delta\rho$	разность плотности твердой и жидкой фазы, кг/м ³
ε	диссипация энергии, Вт/м ³
η_D	безразмерный диаметр мешалки
k	коэффициент
ν	коэффициент кинематической вязкости, м ² /с
ρ	плотность, кг/м ³
τ	касательное напряжение, Па
φ	объемная доля твердой фазы, об. %
Ψ	относительная удельная мощность

N_E	критерий удельной мощности процесса
N_{js}	безразмерная частота суспендирования
N_p	критерий мощности
Re	критерий Рейнольдса
Γ_D, Γ_H	геометрический симплекс

ИНДЕКСЫ

0	значение при остановленном МПУ
1	генерируемая МПУ
2	в пристенном слое
bot	днище
cyl	обечайка
js	полное взвешивание твердой фазы
L	жидкая фаза
M	модельный
M	среднее значение
Max	максимальное значение
P	промышленный
S	твердая фаза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kraume M.* Die Entwicklung der Ruhrtechnik von einer empirischen Kunst zur Wissenschaft // Chem. Ing. Techn. 2014. V. 86. № 12. P. 2051.
2. *Nienow A.W.* Stirring and stirred-tank reactors // Chem. Ing. Techn. 2014. V. 86. №12. P. 2063.
3. *Atiemo-Obeng V.A., Penney V.R., Armenante P.* Solid-Liquid Mixing // Handbook of industrial mixing: Science and Practice. Hoboken: Wiley–Interscience, 2004. P. 543.
4. *Brown D.A.R., Eitchells III A.W., Grenville R.K., Myers K.J., Gul N., Ozcan-Taskin, Atiemo-Obeng V.A., Armenante P.H., Penney W.R.* Solid–Liquid Mixing // Advances in Industrial Mixing: A companion to the Handbook of Industrial Mixing. New Jersey: Wiley, 2016. P. 357.
5. *Kraume M.* *Mischen und Ruhren.* Grundlagen und modern Verfahren. Weinheim: Willey, VCH, 2003.
6. *Beck H., Himmelsbach W.* Handbuch der Rührtechnik: Grundlagen, Auswahlkriterien, Anwendung. Schopfheim: Ekato, 1990.
7. *Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М.* Перемешивание в жидких средах. Физические основы и инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1984.
8. *Strek F.* Michani a michaci zarizeni. Praha: SNTL, 1977.
9. *Mishra P., Ein-Mozaffari F.* Critical review of different aspects of liquid–solid mixing operations // Reviews in Chemical Engineering. 2020. V. 36. № 5. P. 555.
10. *Cudak M., Domanski M., Szoplik J., Karcz J.* An effect of the impeller eccentricity on the process characteristics in an agitated vessel – experimental and numerical modeling // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 6. P. 922.

11. *Delaplace G., Bouvier L., Moreau A., Andre Ch.* An arrangement of ideal reactors as a way to model homogenizing processes with a planetary mixer // *AIChE J.* 2011. V. 57. № 7. P. 1678.
12. *Domanskii I.V., Mil'chenko A.I., Vorob'ev-Desyatovskii N.V.* Large size agitators with precession impeller for ore slurries – Study, design, tests // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 2277.
13. *Mil'chenko A.I., Domanskii I.V., Vorob'ev-Desyatovskii N.V., Kubyshkin S.A.* Design of Precession Impellers for Ore Pulp Agitation in Large-volume Agitators // *Proc. 15th European Conferences on Mixing.* Sankt-Petersburg, 2015. P. 234.
14. *Domanskii I.V., Mil'chenko A.I., Sargaeva Y.V., Kubyshkin S.A., Vorob'ev-Desyatovskii N.V.* Experience in design and robust operation of precession agitators of ore pulp for large-volume vessels // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 6. P. 1030.
15. *Nienow A.W., Bujalski W.* The versatility of up-pumping hydrofoil agitators // *Chem. Eng. Res. Des.* 2004. V. 82. № A9. P. 1073.
16. *Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
17. *Latva-Kokko M., Hirsi T., Ritasalo T., Tiitonen J.* Improving the process performance of gold cyanide leaching reactors // *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. World Gold Conference* 2015.
18. *Zwietering T.N.* Suspension of solids in liquid by agitators // *Chem. Eng. Sci.* 1958. V. 8. P. 244.
19. *Oldshue J.Y.* Fluid mixing technology. N.Y.: Mc Graw-Hill, 1983.
20. *Tamburini A., Cipollina A., Micale G., Scargiali F., Brucato A.* Particle suspension in vortexing unbaffled stirred tanks // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 7535.
21. *Cleaver J.W., Yates B.* Mechanism of detachment of colloidal particles from a flat substrate in turbulent flow // *J. Colloid Interface Sci.* 1973. V. 44. P. 464.
22. *Boothroyd R.G.* Flowing Gas–Solids Suspensions // *Lecturer in Mechanical Engineering University of Birmingham.* England, London, 1971. [Бусройд Р. Течение газа со взвешенными частицами. М.: Мир, 1975.]
23. *Saffman P.G.* The lift on a small sphere in a slow shear flow // *J. Fluid. Mech.* 1965. V. 22. P. 385.
24. *Барабаш В.М., Брагинский Л.Н., Козлова Е.Г.* Применение аппаратов с перемешивающими устройствами для перемешивания высококонцентрированных суспензий // *Теорет. основы хим. технологии.* 1990. Т. 24. №. 1. С. 63.
25. *Барабаш В.М., Зеленский В.Е.* Перемешивание суспензий // *Теорет. основы хим. технологии.* 1997. Т. 31. № 5. С. 465.
26. РД 26–01–90–85. Механические перемешивающие устройства. Метод расчета. Л.: ЛенНИИХИМ-МАШ, 1987.
27. *Baldi G., Conti R., Alaria E.* Complete suspension of particles in mechanically agitated vessels // *Chem. Eng. Sci.* 1978. V. 33. P. 21.
28. *Grenville R.K., Mak A.T.C., Brown D.A.R.* Suspension of solid particles in vessels agitated by axial flow impellers // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 100. P. 282.
29. *Колмогоров А.Н.* Локальная структура турбулентности в несжимаемой вязкой жидкости при очень больших числах Рейнольдса // *Докл. АН СССР.* Т. XXX. № 4. 1941. С. 299.
30. *Calabrese R.V., Kresta S.M., Liu M.* Recognizing the 21 Most influential contributions to mixing research // *Chem. Eng. Prog.* 2014. V. 110. № 1. P. 20.
31. *Доманский И.В., Соколов В.Н.* Обобщение различных случаев конвективного теплообмена с помощью полуэмпирической теории турбулентного теплообмена // *Теорет. основы хим. технологии.* 1968. Т. 2. С. 761.
32. *Доманский И.В., Тишин В.Б., Соколов В.Н.* Теплообмен при движении газо-жидкостных смесей в вертикальных трубах // *Журн. прикл. химии.* 1969. Т. 17. С. 851.
33. *Wang S.* Suspension of High Concentration Slurry in Agitated Vessels. A Thesis Submitted for the Degree of Master of Engineering. Melbourne: RMIT University, 2010.
34. ГОСТ 28300–2010. Валы карданные тягового привода тепловозов и дизель поездов. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2011.
35. *Getriebebau Nord 2004/G1000-4/2004.* Hamburg, 2004
36. *Wu J., Wang S., Nguen B., Daniel M., Ola E.* Improved mixing in a magnetite iron ore tank via swirl flow: lab-scale and full-scale studies // *Chem. Eng. Technol.* 2016. V. 39. № 3. P. 505.
37. *Wu B.J., Wang S., Nguen B., Connor T., Daniel M., Ola E.* Gain improved tank slurry agitation via swirl flow technology // *Eng. and Mining J.* Apr.2016.
38. *Assirelli M., Bujalski W., Eaglesham A., Nienow A.W.* Macro- and micromixing studies in an unbaffled vessel agitated by a Rushton turbine // *Chem. Eng. Sci.* 2008. V. 63. P. 35.
39. *Yoshida M., Shimada N., Kanno R., Matsuura S., Otake Y.* Liquid flow and mixing in bottom regions of baffled and unbaffled vessels agitated by turbine-tipe impeller // *Intern. J. Chem. Reactor Eng.* 2014. V. 12. № 1. P. 629.
40. *Лантева Е.А., Фарахов Т.М.* Математические модели и расчет тепломассообменных характеристик аппаратов. Казань: Отечество, 2013.
41. *Stoian D.* Enhancing energy efficiency and mass transfer in solid–liquid systems using mechanical mixing and cavitation. A Thesis Submitted in Fulfilment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. RMIT University, 2017.

УДК 660:51.001.57+66

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И УРОВНЯ БОКОВОГО ОТБОРА НА РАСХОД ЭКСТРАКТИВНОГО АГЕНТА В КОМПЛЕКСАХ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ С ЧАСТИЧНО СВЯЗАННЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И МАТЕРИАЛЬНЫМИ ПОТОКАМИ

© 2023 г. Е. А. Анохина^а, *, А. В. Тимошенко^а

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

*e-mail: anokhina.ea@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Рассмотрена экстрактивная ректификация трех бинарных смесей (ацетон–хлороформ, ацетон–метанол, аллиловый спирт–аллилацетат) в традиционных двухколонных схемах и в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Определены оптимальные по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн параметры схем. Показано, что применение комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками обеспечивает экономию энергозатрат по сравнению с традиционной схемой на 4.4–29.2%. Выявлено, что при экстрактивной ректификации смеси аллиловый спирт–аллилацетат оптимальное значение расхода экстрактивного агента для двухколонной схемы и комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками совпадает; оптимальный расход экстрактивного агента в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками при разделении смеси ацетон–хлороформ в 1.28 раза ниже, а при разделении смеси ацетон–метанол – в 1.27 раза выше, чем в двухколонной схеме. Установлены причины этого различия.

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

DOI: 10.31857/S0040357123010013, **EDN:** QEEFYE

ВВЕДЕНИЕ

Экстрактивная ректификация (ЭР) – один из методов разделения азеотропных смесей и смесей компонентов с относительной летучестью $\alpha \rightarrow 1$. ЭР используется в промышленности для выделения 1,3-бутадиена и изопрена из продуктов пиролиза и дегидрирования C_4 – C_5 фракций [1–3]; разделения алкан-алкен-диеновых фракций, образующихся при дегидрировании алканов и пиролизе углеводородного сырья [1, 4]; выделения ароматических углеводородов из фракций пиролиза и риформинга и жидких продуктов коксования каменного угля [5–7]; выделения стирола из фракции C_8 пиролиза [8]; очистки ароматических углеводородов от тиофена и его гомологов [9–12].

Снижение ресурсо- и энергопотребления в технологиях ЭР является актуальной задачей ввиду многотоннажности технологий и достигается за счет выбора наиболее эффективного экстрактивного агента (ЭА) для разделения конкретной смеси [13–15]; параметрической и структурной

оптимизации схем [16–18]; проведения процесса в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП) [18–20]; применения методов внешней теплоинтеграции колонн, в частности, тепловых насосов [21, 22] и неадиабатической ректификации [23].

Традиционная схема ЭР для разделения бинарных смесей (рис. 1а) включает две колонны: экстрактивную колонну (ЕС) и колонну регенерации экстрактивного агента (РС). Комплекс ЭР с ЧСТМП при разделении бинарных смесей с тяжелокипящим экстрактивным агентом представляет собой одну сложную колонну, которая состоит из основной колонны (МС) и боковой укрепляющей секции (SS) (рис. 1б).

Как отмечалось выше, параметрическая оптимизация схем ЭР – один из эффективных способов снижения энергопотребления и полных годовых затрат на проведение данного процесса. После выбора эффективного экстрактивного агента оптимизируемыми параметрами для традиционной двухколонной схемы ЭР, как правило, явля-

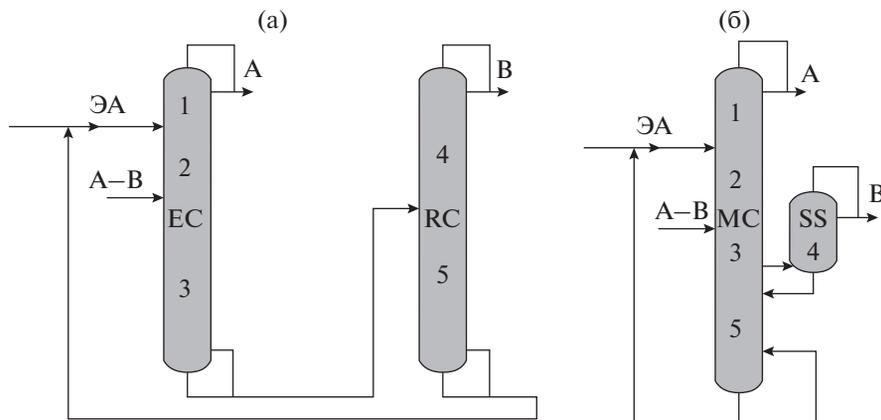


Рис. 1. Схемы ЭР бинарной смеси с тяжелокопящим экстрактивным агентом: (а) – традиционная двухколонная, (б) – комплекс с ЧСТМП. ЭА – экстрактивный агент, А и В – компоненты разделяемой смеси, ЕС – экстрактивная колонна, RC – колонна регенерации, MC – основная колонна, SS – боковая секция, 1–5 – секции колонн.

ются: число тарелок в экстрактивной колонне ($N_{total, EC}$) и колонне регенерации ЭА ($N_{total, RC}$), положение тарелок подачи питания ($N_{F, EC}$ и $N_{F, RC}$) и экстрактивного агента ($N_{E, EC}$), температура (t_E) и расход ЭА, флегмовые числа в колоннах. При проведении ЭР в комплексах с ЧСТМП параметрами оптимизации являются: число тарелок в основной колонне ($N_{total, MC}$) и в боковой секции ($N_{total, SS}$), положение тарелок подачи экстрактивного агента и питания в основную колонну (N_E , N_F), положение тарелки отбора потока в боковую секцию (N_S), количество потока, отбираемого в SS, температура и расход ЭА, флегмовые числа в MC и SS.

Как показали результаты наших исследований [19], оптимальное положение тарелок питания в экстрактивной колонне традиционной схемы и в основной колонне комплекса с ЧСТМП практически совпадает, флегмовые числа в экстрактивной колонне и в основной колонне имеют близкие значения. При этом флегмовые числа в боковой секции комплекса с ЧСТМП, существенно ниже, чем в колонне регенерации экстрактивного агента традиционной схемы. Очевидно, это связано с тем, что в боковую секцию поступает поток с высокой концентрацией целевого компонента (~80–90 мас. %), а в колонну регенерации – его сильно разбавленная смесь с экстрактивным агентом (концентрация ЭА > 70 мас. %). Оптимальный расход ЭА в комплексах экстрактивной ректификации (двухколонном и с ЧСТМП) для большинства исследованных смесей отличается не более чем на 10%. Однако имеются и некоторые исключения. Например, при ЭР ацетон–хлороформ (разделяющий агент – диметилформамид) азеотропного состава оптимальный расход диметилформамида (DMF) в традиционной двухколонной схеме и в комплексе с ЧСТМП совпа-

дает [19], а при разделении этой смеси других составов оптимальное значение расхода DMF в комплексе с ЧСТМП на 20–30% ниже, чем в двухколонной схеме [24]. В случае ЭР смеси ацетон–метанол (разделяющий агент – вода) ситуация обратная: оптимальный расход воды в комплексе с ЧСТМП ~ на 20–27% выше, чем в двухколонной схеме [25]. Возникает вопрос: с чем это может быть связано? Оптимальный расход экстрактивного агента в колонне ЭР традиционной схемы при фиксированных числе тарелок в колонне и температуре ЭА зависит, главным образом, от положения тарелок подачи экстрактивного агента и питания. Можно предположить, что в комплексе с ЧСТМП оптимальный расход ЭА зависит не только от указанных параметров, но и от положения тарелки отбора потока в боковую секцию (N_S) и количества потока, отбираемого в боковую секцию (FS), причем характер этой зависимости для смесей разной природы неодинаковый.

Цель работы – исследовать влияние положения тарелки отбора потока в боковую секцию и количества потока, отбираемого в боковую секцию, на величину оптимального расхода экстрактивного агента в комплексе с ЧСТМП в зависимости от свойств разделяемой смеси и экстрактивного агента.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной цели рассмотрена ЭР трех смесей (табл. 1) в традиционной двухколонной схеме и в комплексе с ЧСТМП, определены оптимальные по критерию энергетических затрат параметры указанных схем. Расчеты проводили в программном комплексе PRO-II.

Расчеты всех схем проводились на 1000 кг/ч исходной смеси эквимассового состава, поступа-

Таблица 1. Некоторые характеристики объектов исследования при давлении 101.3 кПа

№ смеси	Смесь	Параметры азеотропов			ЭА	Компонент, выделяемый в дистилляте	
		$t_{AZ}, ^\circ\text{C}$	x_1^{AZ} , мас. %	тип		ЕС или МС	РС или SS
I	Ацетон (1)–хлороформ (2)	64.5	22.0	Гомогенный с максимумом $t_{кип}$	DMF	Ацетон	Хлороформ
II	Ацетон (1)–метанол (2)	55.6	86.3	Гомогенный с минимумом $t_{кип}$	Вода	Ацетон	Метанол
III	Аллиловый спирт (1)–аллилацетат (2)	95.1	62.9	Гомогенный с минимумом $t_{кип}$	Этиленгликоль (EG)	Аллилацетат	Аллиловый спирт

Таблица 2. Исходные данные для моделирования схем

Параметр	Смесь I	Смесь II	Смесь III
Число теоретических тарелок в ЕС	22	35	24
Число теоретических тарелок в РС	22	14	9
Число теоретических тарелок в МС	34	40	28
Число теоретических тарелок в SS	10	9	5
Температура ЭА, $^\circ\text{C}$	60	70	80
Концентрация основного компонента в потоке ЭА, мас. %	99.90	99.90	99.90
Концентрация основного компонента в потоке дистиллята ЕС или МС, мас. %	99.50	99.50	99.50
Концентрация основного компонента в потоке дистиллята РС или SS, мас. %	99.90	99.50	99.50
Концентрация основного компонента в кубовом потоке РС или МС, мас. %	99.90	99.90	99.90

ющей в колонну при температуре кипения. Число теоретических тарелок в колоннах и температуру подачи экстрактивного агента в колонну ЭР задавали в соответствии с данными работ [19, 26]. Они приведены в табл. 2. Для моделирования ректификационных колонн использовали имеющийся в программном комплексе PRO-II алгоритм Inside-Out, в основе которого лежит строгая модель теоретической тарелки, учитывающая тепловой баланс на каждой тарелке. Данный алгоритм предполагает совместное решение уравнений материального и теплового балансов и уравнений, описывающих равновесие жидкость-пар. Все колонны в схемах работают при давлении 101.3 кПа. Для моделирования парожидкостного равновесия применяли уравнение локальных составов NRTL с параметрами, опубликованными в работе [19]. Расчет колонн проводили в проектно-поворотном варианте, задавая концентрации основного компонента в продуктовых потоках в соответствии с данными, представленными в табл. 2.

Определение оптимальных рабочих параметров двухколонных схем ЭР. Оптимизацию двухколонных схем проводили по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн ($Q_{\Sigma\text{реб}}$). Параметрами оптимизации являлись: расход экстрактивного агента (FE), а также положение тарелок подачи потоков ЭА и питания в ко-

лонны ($N_E, N_{F, \text{ЕС}}, N_{F, \text{РС}}$). Ограничения на оптимизацию – качество продуктов разделения. Оптимизацию проводили в соответствии с алгоритмом, описанным автором [27]. Результаты представлены в табл. 3.

Определение оптимальных рабочих параметров комплексов ЭР с ЧСТМП. Оптимизацию комплексов ЭР с ЧСТМП проводили по критерию минимума энергетических затрат в кипятильнике основной колонны ($Q_{\text{чстмп}}$). Параметры оптимизации: расход экстрактивного агента (FE), величина потока пара, отбираемого из основной колонны в боковую секцию (FS), положение тарелок подачи ЭА (N_E) и исходной смеси (N_F), а также тарелки отбора в боковую секцию (N_S). Ограничения на оптимизацию – качество продуктов разделения. Давление в колоннах, температуру, количество и состав питания, качество продуктовых потоков задавали такими же, как и для традиционных двухколонных схем. Оптимизацию проводили в соответствии с алгоритмом, описанным автором [27]. Результаты представлены в табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из табл. 4 видно, что проведение ЭР смесями I и II в комплексах с ЧСТМП обеспечивает суще-

Таблица 3. Результаты оптимизации двухколонных схем ЭР

Параметр	Смесь I	Смесь II	Смесь III
Экстрактивная колонна			
$N_{total,EC}$	22	35	24
$N_E/N_{F,EC}$	4/10	15/25	5/15
FE, кг/ч	3200	1100	3800
RR_{EC}	1.4	4.5	1.2
$Q_{cond,EC}$, кВт	-167.5	-390.2	-108.3
$Q_{reb,EC}$, кВт	339.3	414.2	320.9
Колонна регенерации			
$N_{total,RC}$	22	14	9
$N_{F,RC}$	6	9	5
RR_{RC}	5.3	2.6	0.5
$Q_{cond,RC}$, кВт	-215.8	-545.6	-141.1
$Q_{reb,RC}$, кВт	228.0	562.1	286.9
$Q_{\Sigma reb}$, кВт	567.3	976.3	607.8

Таблица 4. Результаты оптимизации комплексов ЭР с ЧСТМП

Параметр	Смесь I	Смесь II	Смесь III
$N_{total,MC}$	34	40	28
$N_{total,SS}$	10	9	5
$N_E/N_F/N_S$	4/11/25	15/24/34	5/15/25
RR_{MC}	1.1	4.5	1.2
RR_{SS}	2.1	1.7	0.2
FE, кг/ч	2500	1400	3800
FS, кг/ч	1250	1100	560
Q_{condMC} , кВт	-148.2	-392.6	-107.3
Q_{condSS} , кВт	-107.5	-415.8	-115.5
$Q_{ЧСТМП}$, кВт	401.9	859.4	581.3
Снижение энергозатрат относительно $Q_{\Sigma reb}$ (ΔQ , %)	29.2	12.0	4.4

ственное снижение энергозатрат в кипятильни-ках колонн по сравнению с традиционной схемой, а в случае ЭР смеси III применение комплекса с ЧСТМП малоэффективно. Полученные результаты подтверждают критерий оценки энергоэффективности применения комплексов с ЧСТМП в ЭР бинарной смеси, сформулированный нами ранее [19]: если флегмовое число в колонне регенерации ЭА двухколонной схемы-прообраза существенно меньше 1, то экономия энергии за счет использования комплексов ЭР с ЧСТМП будет относительно невелика (менее 10%). Как видно из табл. 3, при ЭР смесей I и II флегмовые числа в RC равны 5.3 и 2.6, соответственно, и снижение энергозатрат за счет применения комплексов с ЧСТМП составляет 29.2 и

12.0%, соответственно. В случае ЭР смеси аллиловый спирт-аллилацетат $RR_{RC} = 0.5$ и ΔQ составляет всего 4.4%.

Из табл. 3 и 4 видно, что оптимальное положение тарелок подачи питания и ЭА в колонну ЭР традиционной схемы и в основную колонну комплекса с ЧСТМП практически совпадает. Флегмовые числа в указанных аппаратах также имеют близкие значения, при этом флегмовые числа в боковой секции существенно ниже, чем в колонне регенерации ЭА традиционной схемы.

При ЭР смеси аллиловый спирт-аллилацетат оптимальное значение расхода EG для двухколонной схемы и комплекса с ЧСТМП совпадает. В случае ЭР смеси ацетон-хлороформ оптималь-

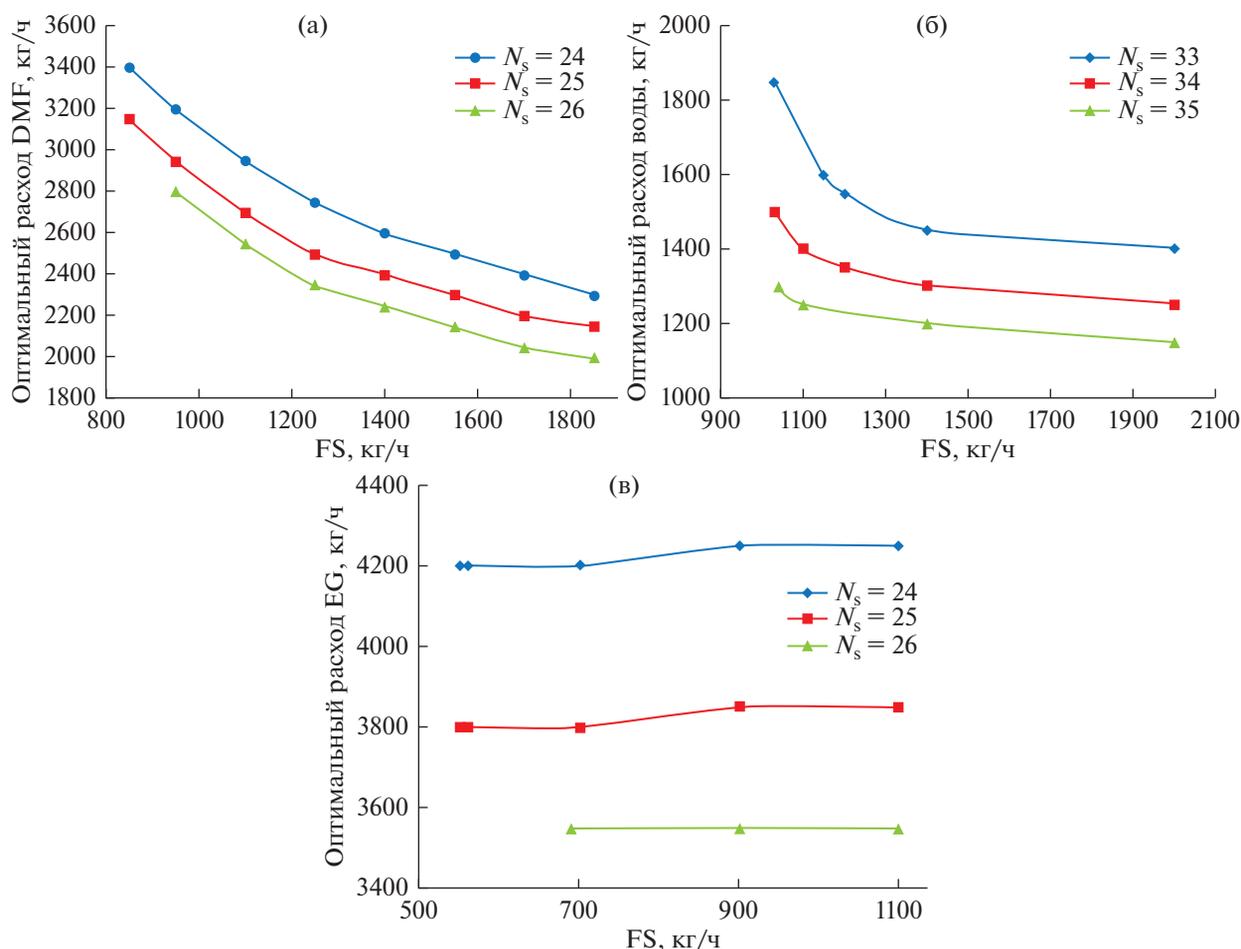


Рис. 2. Зависимость оптимального расхода ЭА от количества бокового отбора при различном положении тарелок отбора в боковую секцию: (а) – при ЭР смеси I, (б) – при ЭР смеси II, (в) – при ЭР смеси III.

ный расход DMF в комплексе с ЧСТМП в 1.28 раза ниже, чем в традиционной схеме, а в случае ЭР смеси ацетон–метанол, наоборот, оптимальный расход воды в комплексе с ЧСТМП в 1.27 раза выше, чем в двухколонной схеме. Поскольку число тарелок в экстрактивной секции колонны ЭР традиционной схемы и основной колонны комплекса с ЧСТМП практически совпадает, то для объяснения этих фактов мы исследовали влияние положения тарелки отбора в боковую секцию и количества потока, отбираемого в SS, на величину оптимального расхода ЭА в комплексах с ЧСТМП.

На рис. 2 представлены зависимости величины оптимального расхода ЭА от количества бокового отбора при различном положении тарелок отбора в боковую секцию.

Видно, что при снижении уровня отбора потока в боковую секцию величина оптимального расхода ЭА незначительно снижается (в 1.15–1.2 раза) в исследованном интервале изменения N_s . Это связано с тем, что при понижении уровня отбора пото-

ка в SS в экстрактивной секции колонны уменьшается концентрация компонента, выделяемого в дистилляте боковой секции, поэтому получение продуктов заданного качества становится возможным при меньшем расходе ЭА.

Как видно из рис. 2а при ЭР смеси ацетон–хлороформ величина оптимального расхода DMF снижается с увеличением количества бокового отбора. По-видимому, это связано с тем, что при увеличении FS в боковом потоке снижается концентрация DMF и увеличивается концентрация хлороформа (рис. 3). При этом концентрация хлороформа на тарелках укрепляющей и экстрактивной секций основной колонны снижается, а концентрация DMF в жидкой фазе в экстрактивной секции возрастает. Следовательно, чем больше FS, тем при более низком расходе DMF возможно получение продуктивных потоков заданного качества. Например, при осуществлении отбора в боковую секцию с 25 т.т. минимальный расход DMF, при котором еще возможно получение продуктов заданного качества, при FS = 850,

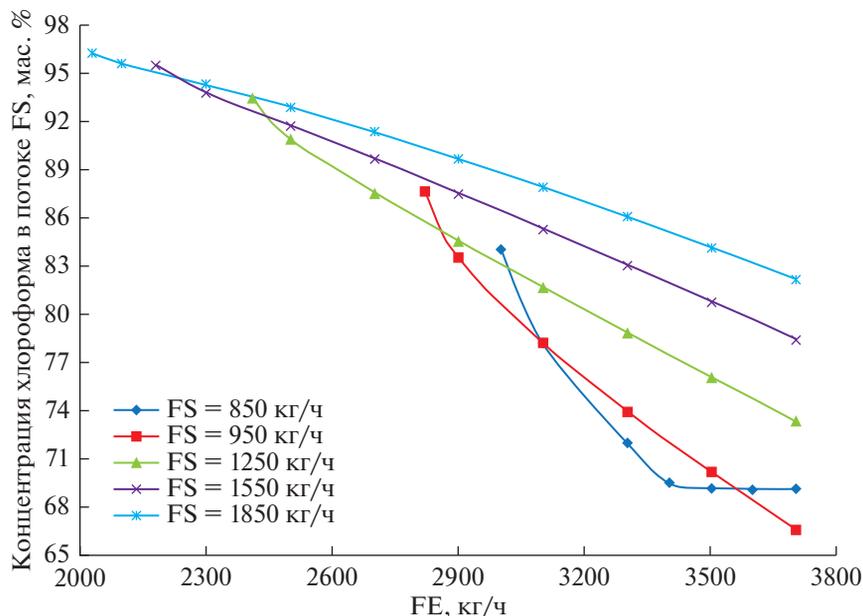


Рис. 3. Зависимость концентрации хлороформа в потоке,бираемом в боковую секцию, от количества бокового отбора при $N_s = 25$ т. т.

1250 и 1850 кг/ч равен 3000, 2410 и 2030 кг/ч, соответственно. Также с ростом FS концентрация хлороформа в паровой фазе на верхних тарелках секции 3 существенно снижается, а концентрация хлороформа в зоне отбора парового потока из основной колонны в боковую секцию возрастает.

При фиксированном FS при снижении расхода DMF концентрация хлороформа в боковом потоке увеличивается (рис. 3). Однако при этом снижается концентрация DMF на тарелках экстрактивной секции основной колонны. Таким образом, как увеличение FS, так и снижение расхода DMF способствует увеличению концентрации хлороформа в зоне отбора парового потока в боковую секцию.

Вместе с тем, изменение количества FS и расхода ЭА оказывает неоднозначное влияние на величину энергозатрат в кипятильнике комплекса с ЧСТМП. При закрепленном расходе ЭА с увеличением FS возрастают флегмовое число и тепловая нагрузка на конденсатор боковой секции (Q_{condSS}). При этом флегмовое число и тепловая нагрузка на конденсатор основной колонны (Q_{condMC}) снижаются из-за того, что в укрепляющей и экстрактивной секциях основной колонны снижается концентрация хлороформа. Увеличение Q_{condSS} способствует росту $Q_{\text{чСТМП}}$, а снижение Q_{condMC} способствует снижению $Q_{\text{чСТМП}}$. С одной стороны, при фиксированном количестве FS с уменьшением расхода ЭА, уменьшается количество тепла (Q_E), которое ЭА приносит в колонну, и это способствует росту $Q_{\text{чСТМП}}$. С другой стороны, уменьшается количество тепла, ко-

торое ЭА уносит с собой из колонны (Q_W), а также снижается Q_{condSS} , поскольку в боковом отборе снижается концентрация DMF; эти два фактора способствуют снижению $Q_{\text{чСТМП}}$. С уменьшением расхода DMF при фиксированном значении количества бокового отбора Q_{condMC} увеличивается вследствие роста флегмового числа в основной колонне. Очевидно, что увеличение Q_{condMC} способствует росту $Q_{\text{чСТМП}}$. Необходимо отметить, что изменение значений Q_E и Q_W , приходящееся на каждые 10 кг/ч изменения расхода ЭА, не зависит от величины FS. Обозначим суммарное изменение факторов, приводящих к росту $Q_{\text{чСТМП}}$, как ΔQ_+ , а суммарное изменение факторов, приводящих к снижению $Q_{\text{чСТМП}}$, как ΔQ_- . При увеличении FS от минимального до оптимального значения и одновременном снижении расхода DMF до оптимальных для каждого FS значений $\Delta Q_- > \Delta Q_+$, а при дальнейшем увеличении FS сверх оптимального значения ситуация меняется на противоположную.

Таким образом, при ЭР смеси ацетон-хлороформ исследованного состава с увеличением потока FS от минимального до оптимального значения одновременно происходит как снижение оптимального расхода DMF, так и уменьшение энергозатрат в кипятильнике комплекса с ЧСТМП. При дальнейшем увеличении потока FS величина оптимального расхода DMF будет также снижаться, но $Q_{\text{чСТМП}}$ начнут возрастать. Как показано автором [27], при ЭР смеси ацетон-хлороформ азеотропного состава увеличение отбора

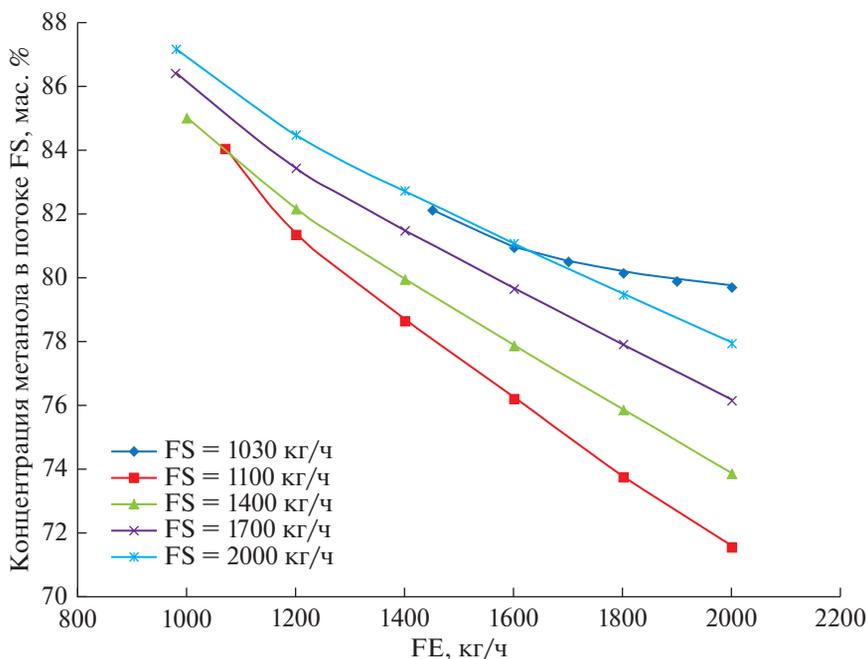


Рис. 4. Зависимость концентрации метанола в потоке,бираемом в боковую секцию, от количества бокового отбора при $N_s = 34$ т. т.

в боковую секцию также способствует снижению оптимального расхода DMF, однако, это сопровождается ростом $Q_{\text{ЧСТМП}}$, поскольку при увеличении количества FS и снижении расхода ЭА во всей исследованной области варьирования данных параметров $\Delta Q_+ > \Delta Q_-$. Вероятно, это связано с тем, что в данном случае Q_{condSS} больше Q_{condMC} даже при минимальном значении бокового отбора, и при увеличении FS дальнейший рост Q_{condSS} превалирует над снижением Q_{condMC} . Таким образом, при ЭР смеси ацетон–хлороформ азеотропного состава глобальный минимум $Q_{\text{ЧСТМП}}$ достигается при минимальной величине FS и расходе DMF, равном его оптимальному значению для двухколонного комплекса ЭР [27].

Анализ профилей концентраций компонентов по высоте колонны в жидкой фазе для экстрактивной колонны традиционной схемы и основной колонны комплекса с ЧСТМП показал, что при одинаковом расходе DMF концентрация хлороформа в экстрактивной секции комплекса с ЧСТМП даже при минимальном значении FS = 850 кг/ч ниже, чем концентрация хлороформа в экстрактивной секции колонны ЭР. Как отмечалось выше, с увеличением FS концентрация хлороформа в экстрактивной секции комплекса с ЧСТМП снижается, поэтому в комплексе с ЧСТМП получение продуктовых потоков заданного качества возможно при более низком расходе DMF, чем в традиционной схеме.

При ЭР смеси ацетон–метанол при увеличении FS от минимального значения до 1200 кг/ч оптимальный расход воды снижается на 3.8–16.2% (в зависимости от положения тарелки отбора в боковую секцию), а затем оптимальная величина FE практически не меняется в исследованном диапазоне варьирования количества бокового отбора (рис. 26).

Как видно из рис. 4, концентрация метанола в боковом отборе при высоких расходах воды имеет максимальные значения при минимальной величине FS. При увеличении FS на 7% от минимального значения (с 1030 до 1100 кг/ч) концентрация метанола в боковом отборе снижается, причем наиболее заметно в области высоких расходов ЭА (~ на 6–8 мас. %), а концентрация воды в боковом отборе при этом возрастает. Вероятно, это связано с тем, что вода имеет низкую температуру кипения и высокие значения коэффициента распределения (~0.5) в зоне отбора парового потока в боковую секцию. Также необходимо отметить, что тарелка отбора в SS расположена достаточно близко к кубу колонны. При дальнейшем увеличении FS концентрация метанола в боковом потоке начинает постепенно возрастать (рис. 4).

Анализ концентрационных профилей показал, что при увеличении FS концентрация метанола в экстрактивной секции снижается, а концентрация воды в жидкой фазе в экстрактивной секции возрастает. Увеличение концентрации воды в экстрактивной секции связано с тем, что с ростом FS, с одной стороны, возрастает количе-

ство воды, которое поступает в боковую секцию с паровым потоком из основной колонны, а с другой стороны, возрастает количество воды, которое возвращается в основную колонну из боковой секции с потоком жидкости. Концентрации метанола и воды наиболее заметно изменяются при увеличении FS от минимального значения до 1100 кг/ч. Именно в этом интервале изменения FS наблюдается наиболее заметное снижение величины оптимального расхода воды (рис. 2б).

При фиксированном FS при снижении расхода воды концентрация метанола в боковом потоке увеличивается (рис. 4). Однако при этом снижается концентрация воды на тарелках экстрактивной секции основной колонны. При фиксированном FS уменьшение расхода воды приводит к незначительному снижению RR_{SS} и Q_{condSS} . При минимальном и близких к нему значениях FS расход воды оказывает существенное влияние на флегмовое число в основной колонне (RR_{MC}) и Q_{condMC} , при этом на зависимостях RR_{MC} и Q_{condMC} от расхода ЭА наблюдается минимум при оптимальном для заданного FS расходе воды. С уменьшением расхода воды концентрация метанола в укрепляющей и экстрактивной секциях незначительно снижается, а концентрация ацетона возрастает. При этом с уменьшением расхода воды концентрация метанола в зоне отбора в боковую секцию увеличивается, а концентрация воды в экстрактивной секции практически не меняется и только при минимальном ее расходе снижается ~ на 5 мас. %. При значениях $FS \geq 1100$ кг/ч снижение расхода воды приводит к росту RR_{MC} и Q_{condMC} во всем исследованном интервале изменения расхода ЭА вследствие увеличения концентрации метанола в укрепляющей и экстрактивной секциях основной колонны и снижения концентрации воды в экстрактивной секции.

При закреплённом значении расхода воды увеличение FS, с одной стороны, приводит к росту RR_{SS} и Q_{condSS} , а, с другой, — к уменьшению RR_{MC} и Q_{condMC} вследствие существенного снижения концентрации метанола на тарелках укрепляющей и экстрактивной секций основной колонны и увеличения концентрации воды в экстрактивной секции. Необходимо отметить, что наиболее заметное изменение концентраций указанных компонентов наблюдается в интервале изменения $FS = 1030–1100$ кг/ч, а затем при увеличении FS они остаются практически постоянными. При этом количество бокового отбора оказывает более сильное влияние на RR_{MC} и Q_{condMC} , чем на RR_{SS} и Q_{condSS} . Например, при расходе воды 2000 кг/ч увеличение FS на 7% от минимального (с 1030 до 1100 кг/ч) приводит к росту RR_{SS} и Q_{condSS} на 27% и снижению RR_{MC} и Q_{condMC} на 60%. Однако при значениях $FS > 1100$ кг/ч увеличение бокового потока мало влияет на RR_{MC} и Q_{condMC} .

При минимальном значении FS боковой поток содержит минимальное количество ЭА, и при высоких расходах воды флегмовое число в основной колонне имеет достаточно высокие значения (10–11). При снижении расхода ЭА до значений, близких к минимальному, RR_{MC} уменьшается до 8.7, поэтому при минимальном FS минимум $Q_{чстмп}$ достигается при расходе воды, близком к минимальному. При значениях FS, отличных от минимального, флегмовое число в основной колонне имеет более низкие значения (4.0–4.3) даже в области высоких расходов воды, при этом наиболее заметное снижение RR_{MC} и Q_{condMC} происходит при увеличении FS с 1030 до 1100 кг/ч. Как отмечалось выше, именно в этом диапазоне изменения FS существенно снижается концентрация метанола в укрепляющей и экстрактивной секциях колонны и увеличивается концентрация воды в боковом потоке. При значениях $FS \geq 1100$ кг/ч снижение расхода воды приводит к росту RR_{MC} и Q_{condMC} во всем исследованном интервале изменения расхода ЭА. При этом за счет роста FS также увеличивается и Q_{condSS} , что приводит к росту $Q_{чстмп}$. Таким образом, глобальный минимум $Q_{чстмп}$ достигается при $FS = 1100$ кг/ч.

Анализ профилей концентраций компонентов в жидкой фазе в экстрактивной колонне традиционной схемы и в основной колонне комплекса с ЧСТМП показал, что при расходе воды 1100 кг/ч (оптимальное значение FE для традиционной схемы) концентрация воды в жидкой фазе на тарелках экстрактивной секции колонны ЭР традиционной схемы составляет 45–57 мас. %, при этом концентрация воды в экстрактивной секции комплекса с ЧСТМП существенно ниже (40–48 мас. %) из-за того, что значительное количество воды попадает в боковую секцию с боковым потоком. Поэтому оптимальный расход воды в комплексе с ЧСТМП выше, чем в традиционной схеме и составляет 1400 кг/ч. При расходе воды 1400 кг/ч концентрация воды в экстрактивной секции комплекса с ЧСТМП становится примерно равной концентрации воды в экстрактивной секции колонны ЭР традиционной схемы при расходе воды 1100 кг/ч.

При ЭР смеси аллиловый спирт-аллилацетат величина оптимального расхода EG практически не зависит от количества потока, отбираемого в боковую секцию (рис. 2в). В данном случае поток бокового отбора содержит в основном аллиловый спирт, выделяемый в дистилляте боковой секции, и состав этого потока мало меняется при изменении количества FS и расхода EG (рис. 5). Высокая концентрация аллилового спирта в боковом отборе обусловлена тем, что EG имеет достаточно высокую температуру кипения (197.3°C) и коэффициент распределения EG в зоне отбора

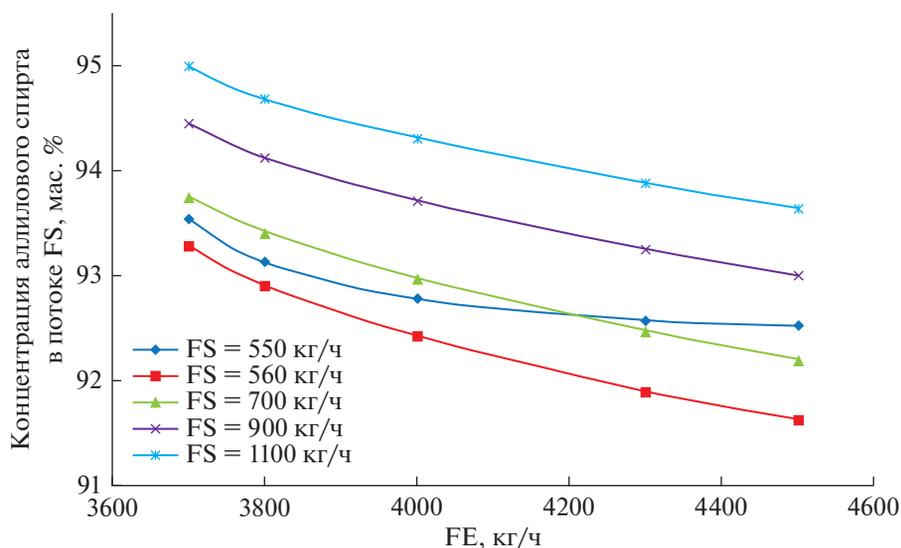


Рис. 5. Зависимость концентрации аллилового спирта в потоке,бираемом в боковую секцию, от количества бокового отбора при $N_s = 25$ т.

в боковую секцию имеет низкие значения и равен 0.04–0.06.

При увеличении FS от 550 кг/ч (минимальное значение) до 560 кг/ч наблюдается незначительное (на 0.1–0.9 мас. %) снижение концентрации аллилового спирта, а при дальнейшем увеличении FS концентрация аллилового спирта немного возрастает. Однако необходимо отметить, что в отличие от ЭР смеси I этот рост существенно ниже: при увеличении FS в 2 раза от минимального значения концентрация аллилового спирта в боковом потоке возрастает всего на 1.2–1.5 мас. %. При фиксированном FS при уменьшении расхода EG концентрация аллилового спирта в боковом отборе также возрастает незначительно (на 1–1.5 мас. %).

При фиксированном FS при уменьшении расхода EG флегмовое число в основной колонне и Q_{condMC} увеличиваются, а флегмовое число в боковой секции и Q_{condSS} снижаются незначительно. Вместе с тем, увеличение FS приводит к росту Q_{condSS} и, соответственно, к росту $Q_{\text{чстмп}}$, поэтому глобальный минимум энергозатрат в кубе основной колонны комплекса с ЧСТМП достигается при величине бокового отбора, близкой к минимальному значению FS, и расходе EG, совпадающему с оптимальным расходом этиленгликоля в традиционной схеме ЭР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере ЭР трех бинарных азеотропных смесей выполнено исследование влияния положения тарелки отбора потока в боковую секцию и количества потока, отбираемого в боковую сек-

цию, на величину оптимального расхода экстрактивного агента в комплексе с ЧСТМП. Установлено, что при снижении уровня отбора потока в боковую секцию величина оптимального расхода ЭА незначительно снижается (в 1.15–1.2 раза) в исследованном интервале изменения положения тарелки отбора. Выявлено, что при ЭР смеси ацетон-хлороформ исследованного состава питания с ростом количества потока, отбираемого в боковую секцию, величина оптимального расхода ЭА снижается. Вследствие этого оптимальный расход ЭА в комплексе с ЧСТМП в 1.28 раза ниже, чем в традиционной двухколонной схеме. Аналогичные результаты получены автором [27] при ЭР данной смеси других составов и при ЭР смеси метилацетат–хлороформ. При ЭР смеси ацетон–метанол на начальном участке увеличения количества бокового отбора от минимального значения оптимальный расход воды снижается, а затем практически не меняется в исследованном диапазоне варьирования количества бокового отбора. В данном случае ЭА имеет достаточно низкую температуру кипения и высокие значения коэффициента распределения в зоне отбора парового потока в боковую секцию, вследствие этого значительное количество ЭА попадает в боковую секцию с боковым потоком, поэтому оптимальный расход воды в комплексе с ЧСТМП выше, чем в традиционной схеме. При ЭР смеси аллиловый спирт–аллилацетат количество бокового отбора практически не влияет на величину оптимального расхода этиленгликоля, и оптимальные значения расхода ЭА в традиционной схеме и в комплексе с ЧСТМП совпадают. Аналогичные результаты получены автором [27] для ряда других смесей с положительным азеотропом, для

разделения которых используются высококипящие экстрактивные агенты.

Таким образом, установлены причины различия значений оптимального расхода экстрактивного агента в традиционной схеме ЭР и комплексе с ЧСТМП. Показано, что при ЭР смесей с отрицательным азеотропом возможно, увеличивая отбор в боковую секцию, целенаправленно снижать расход экстрактивного агента, что особенно важно в случае высокой стоимости последнего.

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ

DMF	диметилформамид
EG	этиленгликоль
FE	расход экстрактивного агента
FS	количества потока, отбираемого в боковую секцию
N	номер тарелки
N_{total}	число тарелок в колонне
Q	тепловая нагрузка
RR	флегмовое число
t	температура

ИНДЕКСЫ

cond	конденсатор
E	экстрактивный агент
F	питание
geb	кипятильник
S	боковой отбор
W	кубовый поток

АББРЕВИАТУРЫ

EC	экстрактивная колонна
MC	основная колонна
RC	колонна регенерации
SS	боковая секция
ЧСТМП	частично связанные тепловые и материальные потоки
ЭА	экстрактивный агент
ЭР	экстрактивная ректификация

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987.
2. Lei Z.G., Zhou R.Q., Duan Z.T. Process improvement on separating C_4 by extractive distillation // Chem. Eng. J. 2002. V.85. P. 379.
3. Мазурин О.А., Волков А.Н., Курбатов В.А., Зиятдинов Н.Н. Способ разделения смесей углеводородов изопентан–изоамилен–изопренсодержащей фракции или бутан–бутилен–дивинильной фракции: пат. 2406717 Российская Федерация. № 2008144948/04; заявл. 12.11.2008; опубл. 20.12.2010, Бюл. №35. 5 с.
4. Павлов О.С., Павлов С.Ю. Способ разделения алкан-алкеновых фракций: пат. 2379277 Российская Федерация. № 2008126571/04; заявл. 30.06.2008; опубл. 20.01.2012, Бюл. №2. 14 с.
5. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. СПб.: Химиздат, 2012.
6. Гайле А.А., Сомов В.Е. Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2014.
7. Li W., Xu B., Lei Zh., Dai Ch. Separation of benzene and cyclohexane by extractive distillation intensified with ionic liquid // Chem. Eng. Proc.: Process Intensification. 2018. V. 126. P. 81.
8. Дин Ч., Джин В., Чимпяну А., Сили Э. Способы и системы выделения стирола из стиролсодержащего сырья: пат. 2546124 Российская Федерация. № 2012105431/04; заявл. 22.05.2012; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. 17 с.
9. Зарецкий М.И. Очистка коксохимического бензола от тиофена. Получение чистого тиофена из тиофеновой фракции методом экстрактивной ректификации. Расчет промышленной установки // Кокс и химия. 2004. №6. С. 20.
10. Han J., Lei Zh., Dong Y., Dai Ch., Chen B. Process intensification on the separation of benzene and thiophene by extractive distillation // AIChE J. 2015. V. 61. № 12. P. 4470.
11. Anokhina E.A., Timoshenko A.V., Akishin A.Yu., Remizova A.V. Benzene purification from thiophene using dimethylformamide as an entrainer in thermally coupled extractive distillation columns // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 146. P. 391.
12. Анохина Е.А., Якутин Р.И., Тимошенко А.В. Очистка бензола от тиофена экстрактивной ректификацией с применением колонн с боковым отбором в паровой фазе // Теорет. основы хим. технол. 2021. Т. 55. № 5. С. 578.
13. Shen W., Dong L., Wei S., Li J., Benyounes H., You X., Gerbaud V. Systematic Design of an Extractive Distillation for Maximum-Boiling Azeotropes with Heavy Entrainers // AIChE J. 2015. V. 61. № 11. P. 3898.
14. Sprakel L.M.J., Kamphuis P., Nikolova A.L., Keijspe'r D.J., Schuur B. Solvent selection for extractive distillation processes to separate close-boiling polar systems // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 144, P. 123.
15. Жучков В.И., Раева В.М., Фролкова А.К. Выбор селективных агентов для экстрактивной ректификации методом газожидкостной хроматографии // Теорет. основы хим. технол. 2017. Т. 51. № 6. С. 704.
16. You X.Q., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V. Improved design and efficiency of the extractive distillation process

- for acetone-methanol with water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 491.
17. *De Figueirêdo M.F., Brito K.D., Wagner B.R., Vasconcelos L.G.S., Brito R.P.* Optimization of the design and operation of extractive distillation process // *Sep. Sci. Technol.* 2015. V. 50. P. 2238.
 18. *Timoshenko A. V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., Rudakov D.G.* Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 104. P. 139.
 19. *Anokhina Elena, Timoshenko Andrey.* Criterion of the energy effectiveness of extractive distillation in the partially thermally coupled columns // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 99. P. 165.
 20. *Xiaojing Shi, Xiaoxiao Zhao, Zhishan Zhang, Min Li, Jun Gao.* Energy-saving quaternary extractive distillation processes with single- or double-dividing-wall column for separation of acetone/methanol/butanone/tert-butyl alcohol // *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2020. V. 153. P. 1.
 21. *Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.* Optimal modes of side-section flow in heat-pump-assisted extractive distillation systems for separating allyl alcohol – allyl acetate mixtures with butyl propionate // *Fine Chemical Technologies.* 2021. V. 16. № 3. P. 213.
 22. *Yinggui Xu, Jinlong Li, Qing Ye, Yudong Li.* Energy efficient extractive distillation process assisted with heat pump and heat integration to separate acetonitrile/1,4-dioxane/water // *Process Safety and Environmental Protection.* 2021. V. 156. P. 144.
 23. *Nova-Rincón A., Ramos M.A., Gómez J.M.* Simultaneous optimal design and operation of a diabatic extractive distillation column based on exergy analysis // *International J. Energy.* 2015. V. 17. № 3. P. 287.
 24. *Анохина Е.А., Долматов Б.Б., Тимошенко А.В.* Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ацетон-хлороформ в сложной колонне с боковой секцией // *Хим. технол.* 2008. № 8. С. 402.
 25. *Анохина Е.А., Сидорова Ю.И., Тимошенко А.В.* Экстрактивная ректификация смеси ацетон – метанол с водой в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками // *Вестник МИТХТ.* 2011. Т.6. № 5. С. 118.
 26. *Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Новикова Е.Н.* Влияние состава исходной смеси на энергетическую эффективность комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси аллиловый спирт-аллилацетат // *Материалы конференции РХТУ им. Д.И. Менделеева “Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности”.* Москва, 2006. С. 41.
 27. *Анохина Е.А.* Экстрактивная ректификация в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Дис. ... докт. техн. наук. М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2020.

УДК 678.541.6

ВЛИЯНИЕ ВЫМЫВАЕМОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И СОРБЦИЮ ВОДЫ ФИЛЬТРАМИ ИЗ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

© 2023 г. А. А. Акимова^а, *, В. А. Ломовской^б, И. Д. Симонов-Емельянов^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

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

*e-mail: akimova@mirea.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 01.02.2023 г.

В работе представлены данные по формированию в процессе химической реакции ацеталирования ПВС пористой структуры из поливинилформалья (ПВФ) с вымываемым наполнителем (крахмалом). Установлено, что при оптимальных условиях синтеза ПВФ введение крахмала в заданном количестве приводит к росту общей пористости с 58 до 84% и открытой пористости с 37 до 78%. Установлено, что минимальная кажущая плотность составляет 0.2 г/см³ для образцов ПВФ с крахмалом и достигается при температуре синтеза 60°C и концентрации катализатора 40 об. %. Приведены зависимости водопоглощения ПВФ от времени, температуры синтеза и концентрации катализатора. Установлено, что сорбция воды достигает максимальных значений ~900% только при введении вымываемого наполнителя (крахмала). Введение вымываемого наполнителя (крахмал) приводит к росту сорбции воды в ~2 раза по сравнению с ПВФ без крахмала, что позволяет получать фильтры с высокой эффективностью по отделению воды от углеводородных топлив.

Ключевые слова: поливинилформаль, крахмал, пористость, кажущаяся вязкость, водопоглощение

DOI: 10.31857/S0040357123020021, **EDN:** EINHGZ

ВВЕДЕНИЕ

Пористый поливинилформаль (ПВФ) является одним из перспективных материалов, позволяющих осуществлять отделение воды от углеводородных топлив из их смеси [1]. Благодаря наличию в структуре развитой поверхности из сообщающихся пор и большого количества гидрофильных полярных групп на поверхности, ПВФ способен избирательно поглощать воду из углеводородных топлив в достаточно большом количестве.

Сорбционная емкость фильтров из ПВФ в основном определяется количеством и суммарной поверхностью открытых пор в структуре материала. Для повышения сорбционной емкости фильтров на основе ПВФ необходимо увеличивать пористость и содержание открытых пор.

Целью настоящей работы является исследование влияния вымываемого наполнителя на формирование в процессе химической реакции ацеталирования поливинилового спирта (ПВС) структуры пористого полимерного материала из поливинилформалья и повышение сорбционной емкости фильтров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания пористого фильтра из ПВФ используется исходная пена, полученная из водных растворов ПВС. Ранее в работе [2, 3] было установлено, что для синтеза ПВФ и получения устойчивых пен рекомендуется использовать ~10-ый об. % водный раствор ПВС марки *Mowiol 26-88* (“Kuragay”, Япония) с оптимальной молекулярной массой ~68 000.

Для формирования пористой структуры ПВФ в водный раствор ПВС вводят 10 об. % водный раствор крахмала (ГОСТ Р 53876-2010) [1].

Раствор крахмала в воде готовят при нагревании до 90°C и постоянном перемешивании до полного растворения частиц крахмала.

Смесь водных растворов поливинилового спирта и крахмала охлаждают до 40°C. Далее проводят химическую реакцию ацеталирования ПВС [4–6] при добавлении водо-метанольного раствора формальдегида (формалин технический ГОСТ 1625-2016), ~1.0 об. % ПАВ марки ОП-10, 25 об. % раствора серной кислоты (ГОСТ 4204-77) и реакцию проводят при интенсивном перемешивании реакционной смеси со вспениванием до потери

текучести. При этом смесь компонентов превращается из прозрачной в микроскопически-гомогенную молочно-белую эластичную массу, что связано с выделением крахмала в виде дисперсных наночастиц [7–9].

Форму заполняют полученной массой, закрывают герметичной крышкой и выдерживают при заданной температуре в течение 24 ч для завершения реакции ацеталирования.

Полученное пористое изделие извлекают из формы (различная геометрия: пластина, цилиндр, куб и т. д.), а затем промывают в проточной и дистиллированной воде до нейтральной реакции промывных вод ($pH \approx 8$).

О вымывании наночастиц крахмала и об его отсутствии в ПВФ после растворения и удаления промывочной водой судили по качественной реакции на йод.

Вымывание частиц крахмала из структуры образцов ПВФ должно способствовать увеличению содержания открытых и закрытых пор, а также сорбционной емкости фильтров по воде.

Пористые изделия из ПВФ после удаления крахмала сушили при температуре не выше 70°C в течение 24 ч.

Кажущую плотность, общую, открытую и закрытую пористость, а также водопоглощение высушенных образцов ПВФ определяли методом насыщения водой и гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69) в воде.

Для исследования был выбран образец ПВФ в форме параллелепипеда размером $5 \times 5 \times 50$ мм с массой – $m_{\text{сух}}$. Пористый образец из ПВФ помещали в емкость с дистиллированной водой при температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), выдерживали в течение 30 мин до полного насыщения его водой и определяли массу пропитанного образца ($m_{\text{гидр}}$). При взвешивании уровень жидкости в емкости поддерживали на постоянном уровне. Далее пропитанный водой образец ПВФ извлекали из емкости, удаляли воду с его поверхности фильтровальной бумагой и взвешивали с точностью до первого десятичного знака ($m_{\text{нас.ж}}$).

Кажущую плотность ($\rho_{\text{каж}}$) образцов ПВФ определяли по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}} - \rho_{\text{ж}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца, г; $m_{\text{нас.ж}}$ – масса пропитанного образца водой на воздухе (заполнены открытые поры), г; $m_{\text{гидр}}$ – масса пропитанного образца, погруженного в жидкость, г; где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, применяемой для насыщения и гидростатического взвешивания, $\rho_{\text{ж}} = 0.99 \text{ г/см}^3$.

Общую пористость ($P_{\text{общ}}$) образцов ПВФ рассчитывали по известной формуле:

$$P_{\text{общ}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность ПВФ – 1.24 г/см^3 .

Общая пористость ($P_{\text{общ}}$) образцов ПВФ включает открытую ($P_{\text{откр}}$) и закрытую ($P_{\text{закр}}$) пористости. Количество поглощаемой воды образцами ПВФ исследовали сорбционным методом.

Водопоглощение ($W_{\text{м}}$) и содержание открытых пор ($P_{\text{откр}}$) в образцах из ПВФ рассчитывали, как:

$$W_{\text{м}} = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$P_{\text{откр}} = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}} \times 100\%. \quad (4)$$

Содержание закрытых пор в структуре ППВФ определяли разностным методом:

$$P_{\text{закр}} = P_{\text{общ}} - P_{\text{откр}}. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве вымываемого наполнителя для получения пористой структуры ПВФ использовали 10 об. % водный раствор картофельного крахмала, который в процессе получения пористого материала вымывается из пористой структуры полимера.

Фракционный состав порошка крахмала определяли ситовым анализом. Диаметр (d) частиц крахмала составляет от ~ 0.037 до 0.063 мм.

Определение гомогенности водного раствора крахмала проводили с помощью метода динамического рассеяния света на анализаторе частиц Zetasizer Nano (Malvern Instruments, США).

На рис. 1 приведена зависимость распределения ассоциатов по размерам в 10 об. % водном растворе картофельного крахмала.

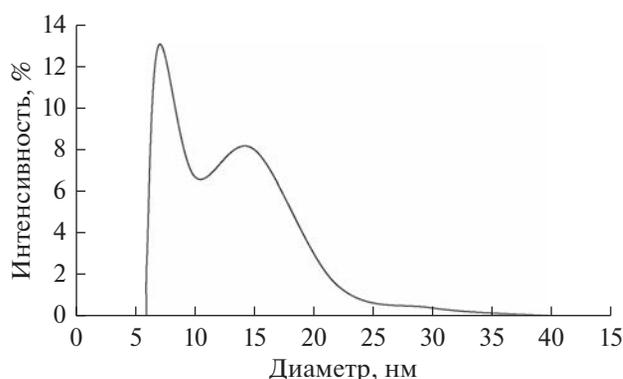


Рис. 1. Зависимость распределения ассоциатов по размерам в 10 об. % водном растворе картофельного крахмала.

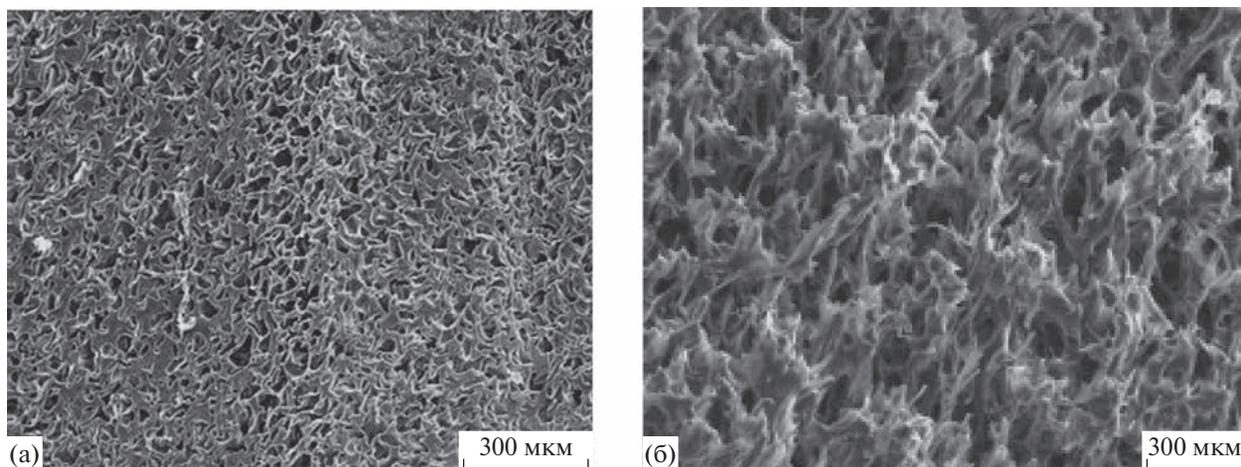


Рис. 2. Структура образцов: а – ПВФ, б – ПВФ с крахмалом.

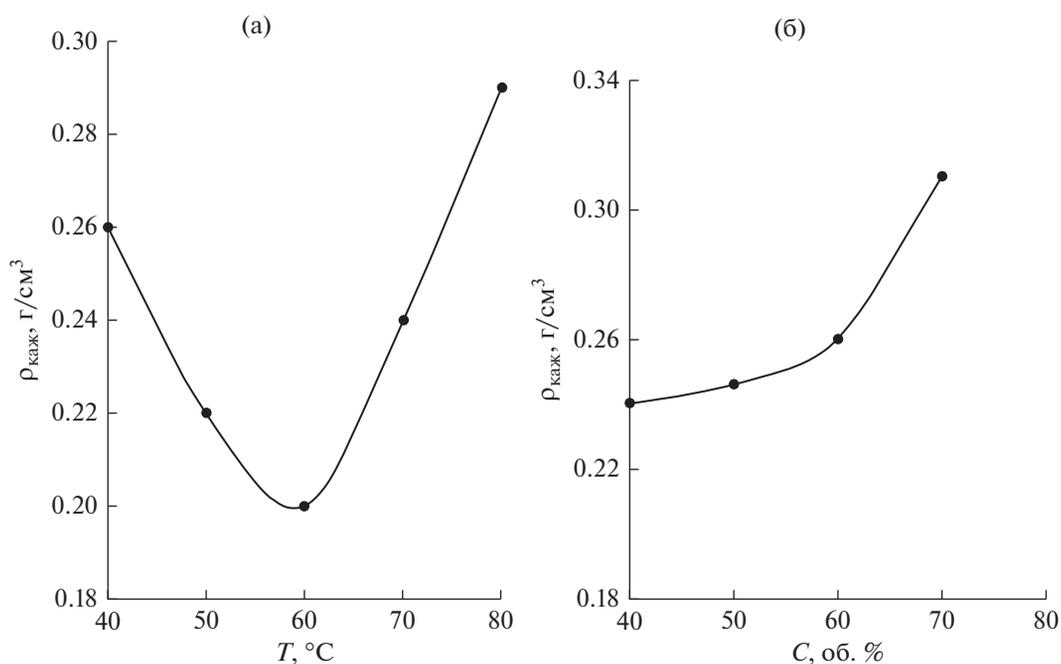


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности образцов ПВФ с крахмалом: а – от температуры синтеза, б – от концентрации катализатора (серная кислота) (б).

Установлено, что водные растворы крахмала в воде представляют собой коллоидную дисперсию, состоящую из ассоциатов крахмала в воде, с бимодальным распределением наночастиц по размерам, причем диаметр ассоциатов варьируется от 4.5 до 39.8 нм (рис. 1).

Структуру полученного пористого материала из ПВФ исследовали методом электронной микроскопии на автоматизированном цифровом микроскопе Carl Zeiss Smartzoom 5 (Германия).

На рис. 2 приведены структуры исходных образцов из ПВФ и ПВФ с крахмалом, после промывания и сушки.

Из рис. 2 видно, что структура ПВФ с крахмалом характеризуется большей пористостью и размер пор достигает ~250–300 мкм.

Для регулирования пористости ПВФ с крахмалом изучали влияние температуры синтеза и концентрации катализатора на формирование кажущейся плотности образцов (рис. 3).

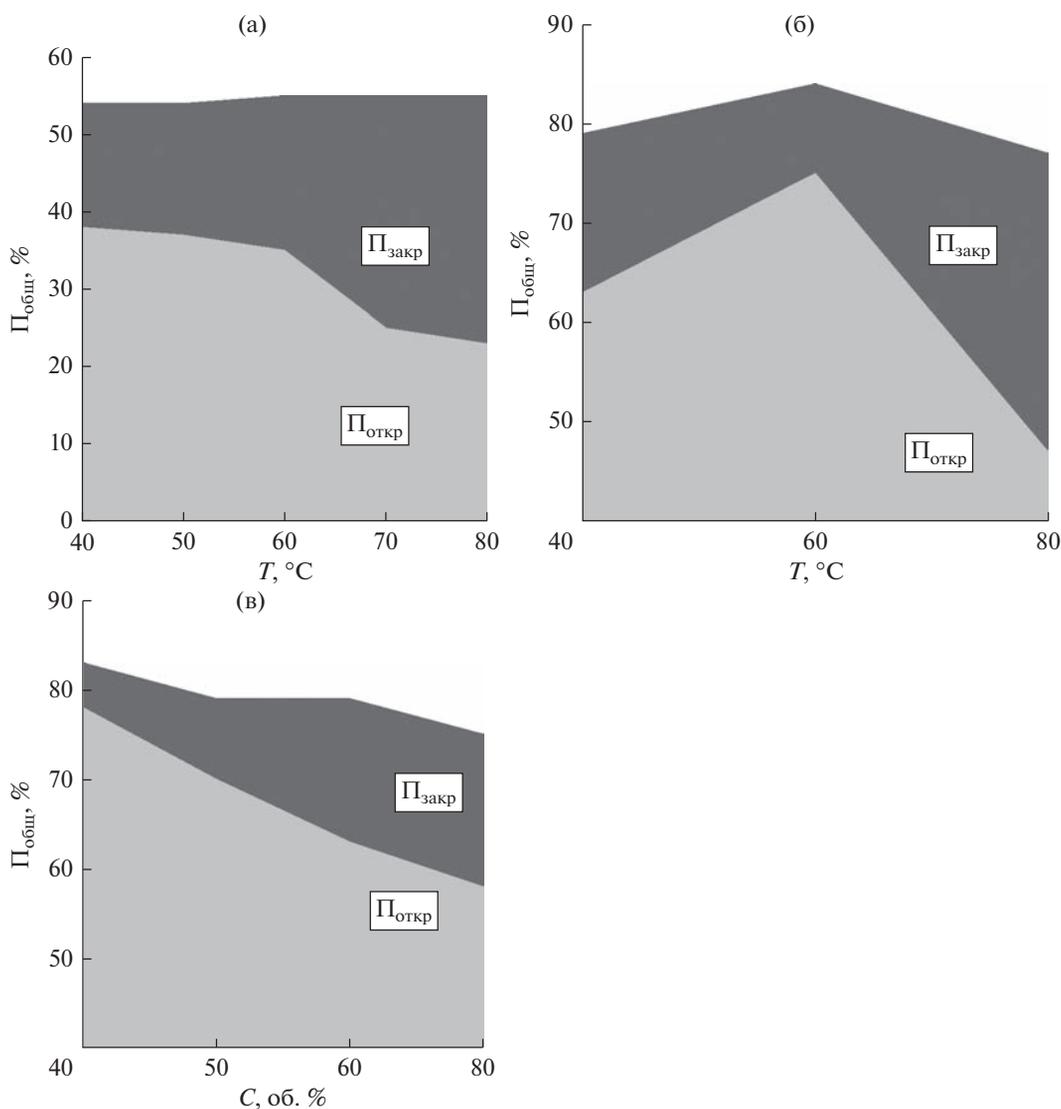


Рис. 4. Зависимость общей, открытой ($\Pi_{\text{откр}}$) и закрытой ($\Pi_{\text{закр}}$) пористости от температуры синтеза: а – образцов ПВФ, б – ПВФ с крахмалом; от скорости перемешивания реакционной системы в процессе синтеза: в – ПВФ с крахмалом.

Изменение структуры пористого материала на основе ПВФ с крахмалом приводит к снижению плотности образцов. Так вымывание частиц крахмала приводит к уменьшению кажущейся плотности образцов, по сравнению с образцами без вымываемого наполнителя, с 0.58 до 0.26 г/см³, (более ~ 2 раза).

Анализируя зависимости кажущейся плотности от параметров синтеза пористого материала, можно сделать вывод о том, что для снижения плотности образцов необходимо проводить процесс синтеза при температуре 60°C и в качестве катализатора использовать кислоту с концентрацией ~40 об. %.

На рис. 4. приведены данные по формированию общей, открытой и закрытой пористости образцов ПВФ и ПВФ с крахмалом от температуры синтеза и скорости перемешивания.

Общая пористость образцов, полученных из пористого поливинилформала с добавлением крахмала, увеличилась с 55 до 84%, что на 25% больше, чем у образцов ПВФ.

Изменение температуры синтеза практически не влияет на общую пористость материала на основе ПВФ с крахмалом (79–82%), однако доля открытых пор в материале возрастает с 45 до 78% и уменьшается доля закрытых пор с 43 до 10%. При температуре синтеза 60°C обеспечивается наибольшая пористость образцов ПВФ с крахмалом, и доля открытых пор составляет ~78%, что

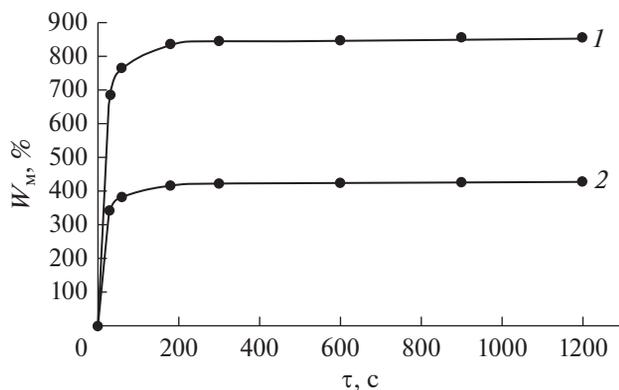


Рис. 5. Зависимость водопоглощения ПВФ и пористых образцов ПВФ от времени: 1 – ПВФ с крахмалом с $P_{откр} = 78\%$, 2 – ПВФ с $P_{откр} = 58\%$.

способствует увеличению водопоглощения пористого материала.

Повышение концентрации серной кислоты не оказывает большого влияния на общую пористость образцов (77–83%) ПВФ с крахмалом, однако приводит к снижению доли открытых пор в материале с 78 до 58% (на ~20%). Оптимальной концентрацией кислоты-катализатора можно считать значение 40 об. %, при которой достигается максимальная общая пористость 83% и доля открытых пор – 78%.

Основной характеристикой для избирательной сорбции воды фильтром ПВФ является водопоглощение (W_m , %), которое включает заполнение водой открытых пор и проникание воды в молекулярную структуру ПВФ. В работе [3] было показано, что в основном водопоглощение определяется открытой пористой структурой ПВФ (до 830%), а поглощение полимером составляет ~80%.

На рис. 5 показана зависимость водопоглощения пористых образцов из ПВФ и ПВФ с крахмалом от времени.

Кривая водопоглощения ПВФ выходит на полное насыщение в течение 30–180 с, причем максимальная сорбция воды достигается у образцов ПВФ с крахмалом – 835%, для ПВФ – 410%.

При температуре синтеза ПВФ с крахмалом 60°C достигается наибольшая сорбция воды до ~900%, а повышение концентрации серной кислоты с 40 до 70 об. % приводит к ее снижению с 700 до 422%.

Введение 10%-ного раствора крахмала при синтезе ПВФ приводит к увеличению открытой пористости и сорбции воды в ~2 раза по сравнению с ПВФ, что способствует повышению эффективности работы фильтров из ПВФ при отделении воды от углеводородных топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены данные о влиянии вымываемых наполнителей (крахмал) на формирование пористой структуры в процессе синтеза ПВФ из ПВС по реакции ацеталирования.

Установлено, что при оптимальных условиях синтеза ПВФ введение крахмала в заданном количестве приводит к росту общей пористости с 58 до 84% и открытой пористости с 37 до 78%, при этом сорбционная емкость по воде возрастает с 410 до 900%

Введение вымываемого наполнителя (крахмал) увеличивает сорбционную способность ПВФ в ~2.25 раза по сравнению с ПВФ, что позволяет получать фильтры с высокой сорбционной емкостью.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\rho_{каж}$	кажущуюся плотность, г/см ³
$\rho_{ж}$	плотность жидкости, г/см ³
$m_{сух}$	масса сухого образца, г
$m_{нас.ж}$	масса пропитанного образца водой на воздухе (заполнены открытые поры), г
$m_{гидр}$	масса пропитанного образца, погруженного в жидкость, г
$P_{общ}$	общая пористость, %
$P_{закр}$	закрытая пористость, %
$P_{откр}$	открытая пористость, %
W_m	водопоглощение, %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.А., Саков Д.М., Галушко Т.Б., Бартенева А.Г. Влияние пористости структуры поливинилформала на его сорбционные характеристики. 5-ая Научная конференция “Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции”. 1–6 июля 2013 г. Плес: Труды конференции / ФБГОУ ВПО Иван.гос.хим.-технол. ун-т. Иваново, 2014. С. 52
2. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Пенообразование растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой в воде. Тонкие химические технологии. 2021; 16(4): 337–344. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-337-344>
3. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика устойчивости пен из водных растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой // Материаловедение. 2022. Т. 1. № 1. С. 18–23.
4. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.Л.: Изд. АН СССР. 1960. Т. 1. 552 с.

5. *Rigved Nagarkar, Jatin Patel*. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study // *Acta Scientific Pharmaceutical Sciences*. 2019. V. 3. Is. 4. P. 34–44.
6. *Muppalaneni S., Omidian H.* Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective // *J. Develop. Drugs*. 2013. V. 2. Is. 3.
<https://doi.org/10.4172/2329-6631.1000112>
7. *Манжай В.Н., Фуфаева М.С.* Дисперсность и устойчивость пены, полученной из раствора поливинилового спирта и свойства сформированных пенокриогелей // *Коллоидный журн.* 2014. Т. 76. № 4. С. 495–499.
<https://doi.org/10.7868/S0023291214040090>
8. *Вилкова Н.Г., Мишина С.И., Дорчина О.В.* Устойчивость пен, содержащих дизельное топливо // *Изв. высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61. № 6. С. 48–53.
9. *Панов Ю.Т.* Научные основы создания пенопластов второго поколения: монография / Ю.Т. Панов. Владимир: Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2003. 176 с. ISBN 5-89368-379-Х.

УДК 539.217;2:66.084

МОДЕЛЬ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ИЗ ПОРЫ В ОКРУЖАЮЩЕЕ ПРОСТРАНСТВО

© 2023 г. Л. Ю. Александрова^а, *, А. И. Мошинский^а, В. В. Сорокин^а, Г. Н. Турманидзе^а

^аСанкт-Петербургский химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 09.01.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Исследуется задача извлечения целевого компонента из цилиндрической поры. Решение этой задачи положено в основу математической модели массопереноса в пористой среде. Предложенная модель применима для описания ряда процессов, в частности, экстрагирования и промывки осадков. Приведены графические иллюстрации, поясняющие протекание процесса промывки в рамках предложенной модели.

Ключевые слова: диффузионная модель, конвективный перенос, пора, характеристика, промывка, экстрагирование, целевой компонент, аппроксимационная формула

DOI: 10.31857/S0040357123020033, EDN: EITWJC

ВВЕДЕНИЕ

При описании извлечения целевого компонента (ЦК) из пористых тел широкое распространение получила диффузионная модель. При этом предполагается, что сплошная среда как бы однородна и перенос ЦК в ней описывается обычным уравнением диффузии. Таким образом внутренняя структура пористого материала практически игнорируется. Иногда она учитывается косвенным образом путем введения некоего эффективного коэффициента диффузии, отличного от молекулярного. Фактически основным уравнением процесса является уравнение диффузии, а специфика конкретного процесса извлечения ЦК учитывается граничными и начальными условиями. Решение ряда задач экстрагирования на основе отмеченной модели изложено, например, в работах [1, 2]. В работе [3] предложено учесть влияние структуры пористой среды изменением коэффициента диффузии по координате. Уточнение расчетов по этой модели проведено в работе [4]. Один из подходов моделирования процессов в двухкомпонентных (двухфазных) средах – построение конкретной модели пористой среды, как бы элемента осредненной структуры и далее вывод уравнения процесса традиционными методами на основе выбранной модели пористого материала.

Сочетание конвективного переноса вещества с диффузионным и другими обменными процессами в пористой среде лежит в основе описания ряда природных и технологических процессов [5–7].

В простейшем случае распространение вещества в пористой среде моделируется уравнением конвективной диффузии [7]. Однако эксперименты нередко дают отклонения от решений соответствующих задач, опирающихся на диффузионный закон Фика. Это обычно объясняют наличием определенной структуры пористой среды, отличной от однородного континуума. Для описания массопереноса в подобных средах вводят различные варианты каверн, застойных зон, пор различных масштабов и т.п. (см. например [5–11]). Распространены также двухкомпонентные модели экстрагирования, промывки осадков и т.п. Понимается, что пространство, в котором протекает процесс, состоит из двух взаимопроникающих континуумов. Между этими континуумами происходит обмен веществом и другими характеристиками процесса [11]. Наличие дополнительной структуры проявляется как своеобразный релаксационный процесс переноса в дисперсной среде [11]. Отметим, что при описании сорбционных явлений математическая модель выглядит также (аналогично), а в роли застойных зон (и т.п., которых нет) выступает поверхность частиц среды [12]. В то же время отклонение от закона Фика в пористой системе может описываться и в рамках однородного континуума введением более сложного уравнения для потока вещества, например максвелловского типа и т.п. [13–18].

В последнее время проявляется определенный интерес к различного рода нестационарным воздействиям на дисперсные, в частности, пористые

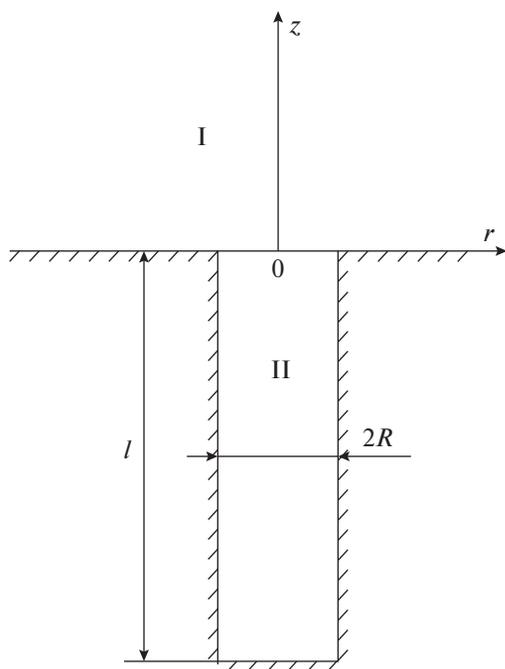


Рис. 1. Форма поры в осадке.

среды как импульсного типа [19, 20], так и периодического [21–24, 25 стр. 385].

Нахождение аналитических выражений, которые несложно довести до графических иллюстраций искомых функций – основная цель предложенной работы.

Здесь мы будем полагать, что пористую среду можно смоделировать набором пор (каналов), находящихся на достаточном удалении друг от друга, чтобы можно было бы пренебречь их взаимным влиянием. В простейшем случае (на начальном этапе исследования) будем также пренебрегать движением жидкости вне поры, как и в самой поре. Поры выходят на поверхность образца, откуда целевое вещество переходит во внешнее пространство по диффузионному закону (подчиняется уравнению диффузии).

Рассматриваемая задача состоит из традиционных уравнений диффузии в поре и снаружи ее, граничных условий согласования концентрации ЦК и потоков вещества. Постановка задачи предполагает, что при $t < 0$ все вещество сосредоточено в поре. При $t = 0$ пора “открывается” и начинается диффузионный процесс выхода ЦК из поры в окружающее пространство. Будем считать коэффициент диффузии в поре и внешней области совпадающими. Известно, что при наличии циркуляционного течения в поре можно ввести эффективный коэффициент диффузии [26], значения которого выше молекулярного, т.е. отмеченное равенство коэффициентов диффузии может

быть нарушено. Схематически структура среды (пора) представлена на рис. 1.

Обычно для описания процесса массопереноса в поре и вне ее предполагаются свои, но взаимосвязанные уравнения. Здесь же анализируется решение без подобного представления, однако в месте контакта поры и внешнего пространства граничные условия четвертого рода были несколько упрощены.

ЗАДАЧА ДЛЯ ЕДИНИЧНОЙ ПОРЫ [27]

Уравнения и дополнительные условия задачи могут быть записаны в следующей форме. В области I ($0 \leq r < \infty$), ($0 < z < \infty$) концентрация $C_1(r, z, t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C_1}{\partial t},$$

начальному условию $C_1(r, z, 0) = 0$, граничным условиям

$$\left. \frac{\partial C_1}{\partial z} \right|_{z=0} = \begin{cases} f(t), & 0 \leq r < R \\ 0, & R < z < \infty, \end{cases}$$

где $f(t)$ – функция, вид которой определяется в ходе решения. Условия на бесконечности: $C_1 \rightarrow 0$, при $r \rightarrow \infty$, $C_1 \rightarrow 0$, при $z \rightarrow \infty$.

В области II мы имеем одномерное уравнение диффузии

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C_2}{\partial t}$$

и условия

$$\left. \frac{\partial C_2}{\partial z} \right|_{z=0} = f(t), \quad \left. \frac{\partial C_2}{\partial z} \right|_{z=l} = 0, \quad C_2|_{z=0} = C_0. \quad (1)$$

Основной интерес для нас представляет величина полной массы ЦК в поре,

$$M(t) = \int_{-l}^0 C_2(z, t) dz.$$

Для функции $M(t)$ приближенное решение сформулированной задачи получено в работе [27] и имеет вид

$$\frac{M(\tau, \xi)}{M_0} = \frac{2}{\pi_0} \int_0^\infty \frac{(1 - \cos \xi x) \exp(-\tau x^2)}{1 + \sin^2 x - 2 \sin x \sin[(1 + \xi) x]} \times \frac{\sin^2 x}{x^2} dx, \quad (2)$$

где введены безразмерное время и безразмерная характеристика поры.

$$\tau = \frac{Dt}{l^2}, \quad \xi = \frac{R}{l},$$

ξ – относительная ширина поры, D – коэффициент диффузии, t – размерное время, l – глубина поры, R – радиус поры. Отметим, что в рамках принятого приближенного анализа из работы [27] целесообразно рассматривать поры с малым значением относительной толщины поры $\xi \ll 1$.

Решение в форме (2) непосредственно неудобно (сложно) для практического использования. Поэтому была поставлена задача численного интегрирования выражения (2) и аппроксимации результата формулой достаточно простого вида. Это является одной из главных целей работы. Второй целью было проверить пригодность асимптотических формул (3) при больших и малых значениях времени, сопоставив их с результатом численного интегрирования выражения (2). И, наконец, построение математической модели массопереноса при внешнем обтекании поры.

Заметим, что при $\tau \rightarrow \infty$ при подсчете интеграла (2) численным методом, в частности в системе MathCAD возникает неточность, связанная с тем, что область, влияющая на значение интеграла, фактически сосредоточена в окрестности точки $x = 0$. Поэтому для уточнения поведения функции (2) целесообразно установить ее поведение при больших и малых значениях времени. Этого можно достичь аналитическими методами, которые приводят к асимптотическим формулам для выражения (2)

$$\frac{M(\tau, \xi)}{M_0} = \frac{\xi^2}{4\tau\sqrt{\pi\tau}} \quad \text{для } \tau \rightarrow \infty \text{ и } \xi \neq 0, \quad (3)$$

$$\frac{M(\tau, \xi)}{M_0} = 1 - \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \quad \text{для } \tau \rightarrow 0.$$

Заметим, что в типичных задачах данного класса расчет кинетических кривых извлечения ЦК при промежуточных значениях времени довольно затруднителен. Поэтому исследователи часто ограничиваются только получением асимптотических зависимостей для количества извлеченного вещества при малых и больших значениях времени, подобных представленных формулами (3).

На рис. 2 представлены отдельные кривые, описывающие извлечение ЦК из поры. На этом рисунке показаны три кривые (2 – $\xi = 0.15$, 3 – $\xi = 0.25$ и проходящая между ними линия $\xi = 0.2$), демонстрирующие тенденцию процесса при уменьшении параметра ξ . Там же показана предельная кривая $\xi \rightarrow 0$ (линия 1), которая определяется выражением (5).

Результаты расчетов по формуле (2) с достаточной для практики точностью были аппроксимированы зависимостью:

$$M(\tau, \xi) = \frac{1 + b\sqrt{\tau}}{1 + \left(b + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)\sqrt{\tau} + 4b\sqrt{\pi}\frac{\tau}{\xi^2}}, \quad (4)$$

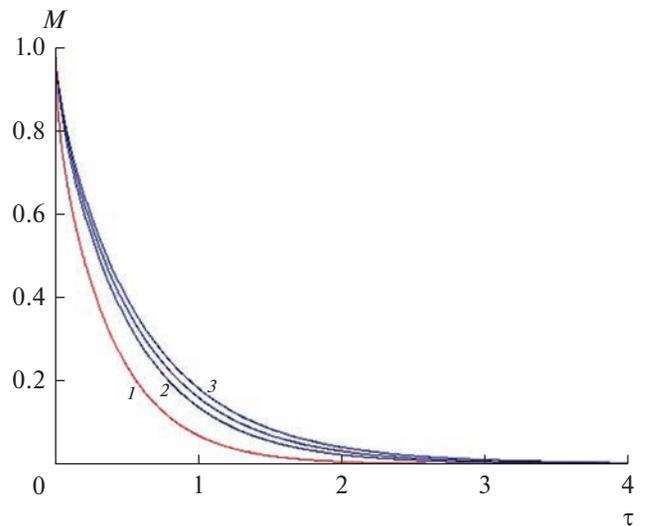


Рис. 2. Зависимость массы ЦК в поре как функция времени.

при выборе которой, в стиле аппроксимации Падэ [28] использованы асимптотические формулы (3). Получена аппроксимационная зависимость параметра b от ξ в виде $b = 0.1766\xi - 0.001$. О точности аппроксимации можно судить из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 3. Кривая 1 отвечает численному расчету интеграла (2), а кривая 2 представляет формулу (4) при том же значении $\xi = 0.25$ ($b = 0.048$). Максимальное по абсолютной величине отклонение этих кривых составляет 0.043.

В принципе при достаточно тонкой поре $\xi = R/l \ll 1$ можно рассматривать и искривленную пору. При этом уравнение диффузии в поре сохраняет свой вид, а координату z можно считать криволинейной.

При малых значениях параметра относительной толщины $\xi = R/l$ расчет интеграла по формуле (2) осложняется, поскольку знаменатель подынтегрального выражения стремится к нулю в точках $x_k = \pi(2k + 1)/2$, $k = 0, 1, 2 \dots$ В этом случае расчеты можно вести по формуле, полученной стандартными методами математической физики

$$\frac{M(\tau)}{M_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(1+2k)^2} \exp\left[-\frac{\pi^2\tau(1+2k)^2}{4}\right]. \quad (5)$$

При больших значениях времени в зависимости (5) превалирует первое слагаемое, так что асимптотическое поведение M/M_0 при $\tau \rightarrow \infty$ определяется выражением

$$\frac{M(\tau)}{M_0} \cong \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2\tau}{4}\right), \quad \tau \rightarrow \infty. \quad (6)$$

При малых значениях времени для соотношения (5) имеет место то же асимптотическое выражение, что и в случае $\xi \neq 0$, т.е. вторая формула (3).

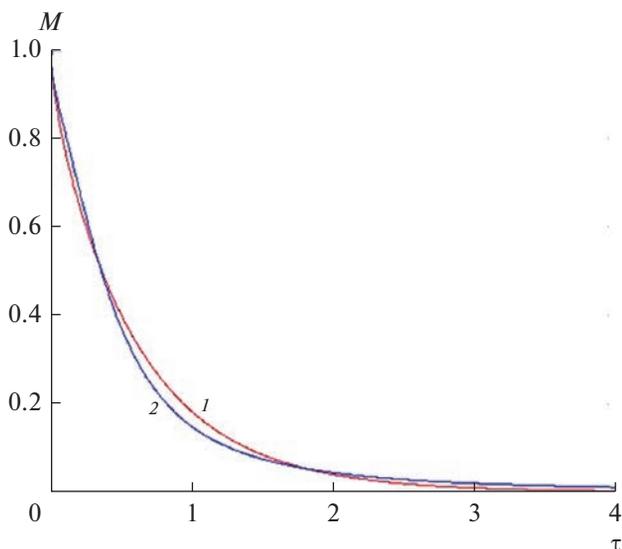


Рис. 3. Функция M . 1 – зависимость (2), 2 – формула (4).

На рис. 2 формулу (5) представляет кривая 1. Приближенную формулу (4) также можно подкорректировать, учитывая (6).

Формулу (5) можно вывести, если использовать промежуточные результаты работы [27 стр. 368], в которые можно подставить $\xi = 0$ и далее следовать [27]. Заметим, что указанная процедура сводится к решению следующей задачи для уравнения диффузии:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t}, \quad C(z, 0) = C_0,$$

$$C(0, t) = 0, \quad \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=-l} = 0.$$

После решения этой задачи, т.е. определения функции $C(z, t)$, нужно проинтегрировать результат по z в пределах $(-l, 0)$, чтобы получить полное количество вещества в поре. Данная процедура и приводит к зависимости (5).

Обратим внимание на качественное изменение формулы для массы ЦК. Если ранее при больших значениях времени мы имели степенной характер изменения количества извлеченного ЦК (первая формула (3)), то теперь, согласно (6) более быстрое (экспоненциальное) убывание массы ЦК.

ЗАДАЧА ПРИ НАЛИЧИИ КОНВЕКТИВНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ

Рассмотренная выше модель (1)–(6) предполагает отсутствие движения жидкости в области вне поры. В крайнем случае ее можно использовать при малых (в соответствующем масштабе) скоростях движения сплошной среды. При этом можно считать, что суммарная масса ЦК в за-

стойной зоне сохраняется. Это может быть достаточно точным только не начальной стадии процесса, когда допустимо пренебречь веществом, покинувшим пористое тело. Ведь какой бы малой не была скорость переноса вещества, через достаточно большое время остальную часть пористого тела покидает значительная часть ЦК. Однако, данную модель можно положить в основу более общей модели, связанной с учетом конвективного переноса массы в зоне вне поры. В известном смысле предлагаемая модель будет аналогична в рассмотренной работе [8].

Структура пористой среды такова: имеется проточный канал, застойные зоны, между ними происходит массообмен, опирающийся на уравнение диффузии. Обозначим G_1 и G_2 концентрации целевого компонента соответственно в проточной части и застойной зоне. Уравнение переноса вещества в проточной части запишем в традиционной форме, пренебрегая продольным перемешиванием.

$$\frac{\partial G_1}{\partial t} + u \frac{\partial G_1}{\partial z} + K(G_1 - G_2) = 0, \quad (7)$$

где t – размерное время; z – размерная координата вдоль капилляра; u – скорость переноса в канале (проточной части), которая является постоянной; K – коэффициент массообмена, который, в частности, учитывает доли проточных и застойный объемов в пористом теле.

Величина G_2 в предполагаемой модели будет связана с G_1 алгебраическим образом, опираясь на решение для единичной поры (2), а именно:

$$G_2 = (MG_0 - G_1)M, \quad (8)$$

где G_0 – концентрация ЦК в начальный момент времени. Здесь учтено, что движущей силой процесса массопереноса в поре является выражение в скобках в зависимости (8). Во всяком случае так будет при $t = 0$, когда $G_1 = 0$, $M = 1$ для рассмотренной выше проблемы (2). В качестве рабочей гипотезы мы распространяем эти положения на любые значения времени. В таком случае, подставляя выражение (8) в уравнение (7), получаем единственное уравнение для определения концентрации ЦК в проточной части:

$$\frac{\partial G_1}{\partial t} + u \frac{\partial G_1}{\partial z} + K(1 + M)G_1 = KG_0M^2. \quad (9)$$

В отличие от работы [8] принимаем, что в начальный момент времени ЦК (извлекаемое вещество) находится не только в застойной части, но и в проточной, т.е. рассматриваем задачу промывки, когда выполняется начальное условие:

$$G_1(z, 0) = G_0. \quad (10)$$

Замыкает задачу определения G_1 из уравнения (9) граничное условие:

$$G_1(0, t) = 0, \quad (11)$$

которое соответствует подаче на вход пористого слоя $z = 0$ промывной жидкости, не содержащей извлекаемого вещества.

Целесообразно задачу (9)–(11) привести к безразмерному виду. Удобно ввести следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\zeta = Kt; \quad C = G_1/G_0; \quad x = Kz/u; \quad T = D/Kl^2. \quad (12)$$

Теперь эту задачу можно представить так:

$$\frac{\partial C}{\partial \zeta} + \frac{\partial C}{\partial x} + (1 + M(\zeta))C = M^2(\zeta), \quad (13)$$

$$C(x, 0) = 1; \quad C(0, \zeta) = 0; \quad (x \geq 0; z \geq 0). \quad (14)$$

Мы для краткости записали функцию M , как зависящую только от безразмерного времени ζ , опустив в этой записи два параметра $\xi = a/l$ и T , т.е. следовало бы писать используемое соотношение (2) в виде: $M(T\xi, \xi)$. Фактически функция M зависит от двух безразмерных переменных.

Сформулированную задачу можно решить методом характеристик [29]. Удобно при введении уравнений характеристик рассмотреть два случая.

1) Пусть $x \geq \zeta$. Будем искать решение уравнения (13) на линиях (характеристиках), определяемых уравнением

$$\frac{dx}{d\zeta} = 1 \Rightarrow x = \zeta + x_0, \quad (x_0 \geq 0). \quad (15)$$

Тогда производная функции $C[x(\zeta), \zeta]$ вдоль характеристик равна

$$\frac{dC}{d\zeta} = \frac{\partial C}{\partial \zeta} + \frac{\partial C}{\partial x} \frac{dx}{d\zeta} = M^2(\zeta) - [1 + M(\zeta)]C. \quad (16)$$

Согласно уравнениям (13) и (15), в данном варианте функция C будет зависеть только от безразмерного времени ζ . Поле характеристик для уравнения (13) представлено на рис. 4. При $\zeta = 0$, т.е. в точке x_0 (рис. 4) значение функции C , согласно первому условию (14) равно единице. Линейное уравнение (16) при отмеченном начальном условии имеет решение

$$C_i(x, \zeta) = \exp \left\{ - \int_0^\zeta [1 + M(y)] dy \right\} \times \left[\int_0^\zeta M^2(\lambda) d\lambda \exp \left\{ \int_0^\zeta [1 + M(y)] dy \right\} + 1 \right]. \quad (17)$$

2) Пусть $x < \zeta$. В таком случае уравнение характеристик удобно определить уравнением [фактически соответствующим (15)]

$$\frac{d\zeta}{dx} = 1 \Rightarrow \zeta = x + \zeta_0, \quad \zeta_0 \geq 0. \quad (18)$$

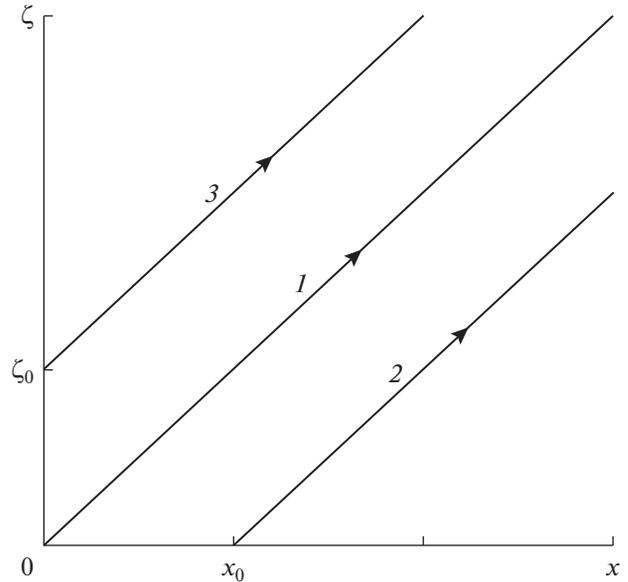


Рис. 4. Поле характеристик уравнения (13).

Хотя все характеристики образуют поле прямых линий с единичными наклоном, мы считаемся с тем, что в данном случае характеристика будет стартовать с границы $x = 0$ (см. рис. 4). Уравнение (16) заменяется следующим:

$$\frac{dC}{dx} + [1 + M(x + \zeta_0)]C = M^2(x + \zeta_0), \quad x > \zeta. \quad (19)$$

При интегрировании этого уравнения фиксируем характеристику условием $\zeta_0 = \text{const}$. После интегрирования решения величину ζ_0 следует заменить на $\zeta_0 = \zeta - x$, согласно соотношению (18). При этом будет осуществлен переход к полю характеристик, лежащих выше (рис. 4) разграничительной характеристики $\zeta = x$. Граничным условием к уравнению (19) будет служить граничное условие (14), т.е. C в точке ζ_0 равна нулю. Имеем, после интегрирования уравнения (19), выражение

$$C_x(x, \zeta) = \exp \left\{ - \int_0^x [1 + M(y + \zeta - x)] dy \right\} \times \left[\int_0^x M^2(\lambda + \zeta - x) d\lambda \times \exp \left\{ \int_0^\lambda [1 + M(y + \zeta - x)] dy \right\} \right], \quad x < \zeta. \quad (20)$$

Используя функцию Хевисайда: $H(z) = 1$ ($z > 0$) и $H(z) = 0$ ($z \leq 0$), решение уравнения (13) в области $x > 0$, $\zeta > 0$ можно представить следующим образом

$$C(x, \zeta) = C_i(\zeta) H(x - \zeta) + C_x(x, \zeta) H(x - \zeta). \quad (21)$$

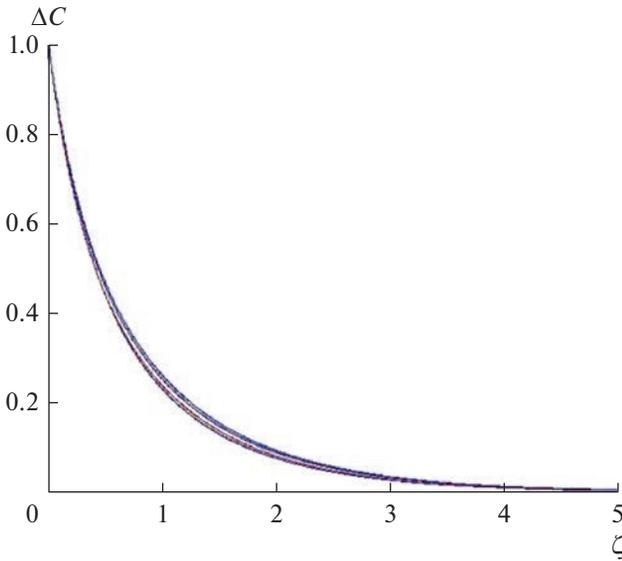


Рис. 5. Графики скачка концентрации ЦК.

В силу несогласованности начального и граничного условий (14), т.е. $C(x \rightarrow 0, 0) \neq C(0, \zeta \rightarrow 0)$ на разделяющей две области характеристике $\zeta = x$ будет реализовываться скачок концентраций ЦК, который определяется предельной разностью решений (17) и (20) при $x = \zeta$ и будет равен

$$\Delta C = (C_t - C_x)|_{x=\zeta} = \exp \left\{ -\int_0^{\zeta} [1 + M(y)] dy \right\}. \quad (22)$$

Графики этой функции при нескольких значениях параметра ξ представлены на рис. 5. Графики рис. 5 построены при $T = 1$, что не ограничивает общность, поскольку функция M зависит от времени как от переменной ζK , т.е. при других значениях критерия T кривые рис. 5 простым пересчетом.

Расчеты проводились при $\xi = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$, поскольку согласно результатам работы [27] параметр ξ должен быть малым, поэтому мы и взяли приведенные значения для параметра ξ . Из графиков рис. 5 видно, что кривые при перечисленных значениях ξ настолько близки, что не имеет смысла их нумеровать.

На рис. 6 приведена характерная кривая для решения задачи при $\xi = 0,25, T = 1$ и значении безразмерной координаты $x = 0,4$. Пусть L – толщина пористого слоя, значения которого в безразмерных координатах $l_* = LK/u$. Если $\zeta < l$ или $t < L/u$ (L/u – время переноса через слой), то волна концентраций еще не доходит до края слоя $z = L$ и на выходе из слоя скачок не наблюдается.

Скачок концентраций возникает поскольку наша модель не учитывает продольного перемешивания, которое можно представить в уравне-

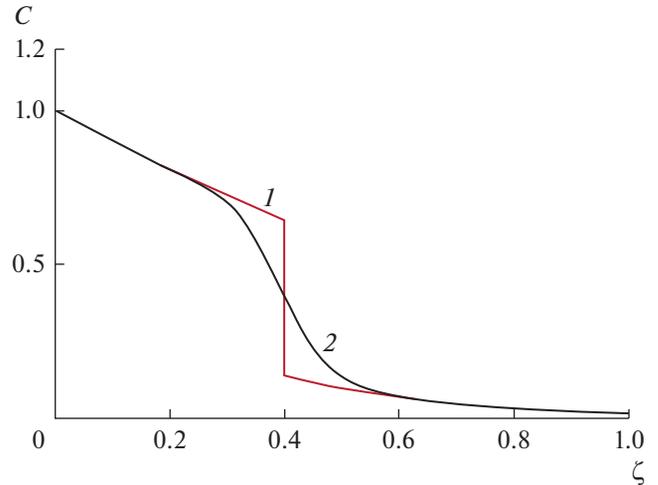


Рис. 6. Кривые промывки. 1 – зависимость (21), 2 – формула (24).

нии диффузионного переноса (7) слагаемым $D_* \partial^2 G_1 / \partial z^2$, где D_* – коэффициент продольного перемешивания. В этом случае безразмерное уравнение (13) переписывается так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \zeta} + \frac{\partial C}{\partial x} + [1 + M(\zeta T, \xi)] C &= \\ = M^2(\zeta T, \xi) + \varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \varepsilon = \frac{D_* K}{u^2}. \end{aligned} \quad (23)$$

При малых значениях параметра ε влияние продольного перемешивания сказывается в областях с резким изменением концентраций ЦК. В данном случае это в окрестности скачка, то есть линии $x = \zeta$. В работе [30 стр. 297] показано, что в главном приближении учесть роль слагаемого $\varepsilon \partial^2 C / \partial x^2$ можно заменив функцию Хевисайда в выражении (21) на дополнительную функцию вероятности

$$\text{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} \exp(-t^2) dt$$

определенных аргументов. И следуя [30] нужно представить функцию C (21) в определенном виде.

$$C(x, \zeta) = \frac{1}{2} \left[C_t(\zeta) \text{erfc} \left(\frac{x - \zeta}{2\sqrt{\varepsilon \zeta}} \right) + C_x(x, \zeta) \text{erfc} \left(\frac{x - \zeta}{2\sqrt{\varepsilon \zeta}} \right) \right]. \quad (24)$$

График зависимости (24) при тех же остальных параметрах приведен на рис. 6. Линия 2 рис. 6 показывает, что данная модель приводит к типичной форме кривых промывки осадков. При этом в модели присутствует два критерия подобия ξ и T . Причем роль критерия T сводится к растяжению или сжатию кривых вдоль временной переменной.

Функция erfc описывает локальное поведение решения в окрестности линии $\zeta = x$, т.е. в движущейся со скоростью u системе координат, когда источники массы вносят в решение пренебрежимый вклад. Зависимость (24) удовлетворяет дополнительным условиям при $x \rightarrow 0$ и $\zeta \rightarrow 0$, когда $\varepsilon \ll 1$. В окрестности точки $x = 0$, $\zeta = 0$ локальный анализ решения приводит к соотношению

$$C(x, \zeta) = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\varepsilon\zeta}}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_*\tau}}\right), \quad (25)$$

т.е. к известному выражению [31 стр. 250, 32 стр. 54] для автомодельной задачи теплопроводности. Здесь

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \operatorname{erfc}(z)$$

— интеграл вероятности. Мы специально записали правую часть формулы (25) в размерных переменных, чтобы показать, что коэффициент массообмена K не влияет на решение в принятом приближении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены графики кинетических кривых извлечения ЦК из поры при различных значениях относительной ширины поры ξ . Предложена и проверена аппроксимационная формула для описания извлечения ЦК из поры. Приведены также графики асимптотических зависимостей при малых и больших значениях времени и визуальным способом убедились в их пригодности в определенном интервале времени, зависящем от относительной толщины поры. На основе решения задачи массообмена для единичной поры предложена математическая модель для описания процесса при наличии проточного и застойного объемов в пористой среде. Возможно строить и другие модели данного типа. Показано, как учет продольного перемешивания позволяет сглаживать разрывы концентрации. Наличие трех (при учете продольного перемешивания) критериев подобия придает математической модели достаточную гибкость, что позволяет добиваться хорошего соответствия модели экспериментальным данным.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

B	параметр в формуле (4)
C_1, C_2	концентрация целевого компонента вне поры и внутри ее соответственно
D	коэффициент диффузии
D_*	коэффициент продольного перемешивания

G_1, G_2	концентрация целевого компонента в проточной части и застойных зонах соответственно
G_0	значение G_1 в начальный момент времени
K	коэффициент массообмена
M	полная масса ЦК в поре
M_0	значение M в начальный момент времени
l	глубина поры
R	радиус поры
$T = D/Kl^2$	
t	размерное время
u	скорость переноса в проточной части системы
$x = Kz/u$	
z	размерная координата вдоль капилляра
ξ	относительная ширина поры
τ, ζ	безразмерное время

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело-жидкость). М.: Химия, 1974.
2. Романков П.Г., Курочкина М.И. Экстрагирование из твердых материалов. Л.: Химия, 1983.
3. Бабенко Ю.И., Иванов Е.В. Экстрагирование из капилляра с переменным коэффициентом диффузии // Теор. осн. хим. технол. 2008. Т. 42. № 4. С. 355.
4. Ганин П.Г., Маркова А.В., Мошинский А.И., Рубцова Л.Н., Сорокин В.В. Расчет выхода вещества из пористой системы при переменном коэффициенте диффузии // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 5. С. 565.
5. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Е. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986.
6. Ромм Е.С. Структурные модели порового пространства горных пород. Л.: Недра, 1985.
7. Развитие исследований по теории фильтрации в СССР 1917–1967 / Под ред. П.Я. Полубариновой-Кочиной и др. М.: Наука, 1969.
8. Han C.D., Bixler H.J. Washing of the liquid Retained by Granular Solids // Am. Inst. Chem. Eng. J. 1967. V. 13. № 6. P. 1058.
9. Turner G.A. The frequency response of some illustrative models of porous media // Chem. Eng. Sci. 1959. V. 10. № 1. P. 14.
10. Aris R. Diffusion and reaction in flow system of Turners' structure // Chem. Eng. Sci. 1959. V. 10. № 1/2. P. 80.
11. Буевич Ю.А. Проблемы переноса в дисперсных средах // Тепломассообмен ММФ. Проблемные доклады. Секция 4, 5. Минск, 1988. С. 100.
12. Бондаренко А.Г., Колобашкин В.М., Кудряшов Н.А. Диффузия и адсорбция радиоактивного газа в пористой среде // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1976. № 5. С. 85.

13. *Бабенко Ю.И., Иванов Е.В.* Экстрагирование из тела с бидисперсной пористой структурой // Теор. осн. хим. технол. 2009. Т. 43. № 4. С. 408.
14. *Мошинский А.И.* Математическая модель тепло-массопереноса в бидисперсном пористом материале // Прик. мех. техн. физ. 2009. Т. 50. № 5. С. 121.
15. *Мошинский А.И.* Описание начальной стадии процессов пропитки и экстрагирования на основе бидисперсной модели // Теор. осн. хим. технол. 2012. Т. 46. № 1. С. 94.
16. *Мошинский А.И.* Извлечение вещества из пористого тела в движущуюся жидкость // Прик. мех. техн. физ. 2019. Т. 60. № 4. С. 100.
17. *Мошинский А.И.* Тепло-массоперенос в пористом материале при учете релаксации потока массы // Мат. модел. 2015. Т. 27. №4. С. 97.
18. *Мошинский А.И.* Математическая модель пропитки и экстрагирования в случае бидисперсного пористого материала // Теор. осн. хим. технол. 2009. Т. 43. № 4. С. 401.
19. *Долинский А.А.* Использование принципа дискретно-импульсного ввода энергии для создания эффективных энергосберегающих технологий // Инж.-физ. ж. 1996. Т. 69. № 6. С. 885.
20. *Мошинский А.И., Иванов Е.В.* Фильтрация жидкости в пористой частице под воздействием импульсов давления на локальных участках ее поверхности // Теор. осн. хим. технол. 2008. Т. 42. № 2. С. 160.
21. *Абиев Р.Ш., Островский Г.М.* Моделирование процесса экстрагирования из капиллярно-пористой частицы с бидисперсной структурой // Теор. осн. хим. технол. 2001. Т. 35. № 3. С. 270.
22. *Абиев Р.Ш.* Исследование процесса экстрагирования из капиллярно-пористой частицы с бидисперсной структурой // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 5. С. 754.
23. *Малышев Р.М., Кутепов А.М., Золотников А.Н. и др.* Влияние наложения поля низкочастотных колебаний на эффективность экстрагирования и математическая модель процесса // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 6. С. 800.
24. *Мошинский А.И.* Влияние пульсационного движения жидкости в бидисперсной пористой среде на распространение в ней вещества // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2010. № 6. С. 109.
25. *Абиев Р.Ш.* Вычислительная гидродинамика и теплообмен. Введение в метод конечных разностей. Учебное пособие. СПб. Изд-во НИИ Химия СПб-ГУ. 2002.
26. *Мошинский А.И.* Эффективная диффузия динамически пассивной примеси в узких траншеях // Журн. прикл. мех. и техн. физ. 1987. № 3. С. 62.
27. *Лебедев Н.Н., Скальская И.П., Уфлянд Я.С.* Сборник задач по математической физике. М.: ГИТТЛ, 1955.
28. *Малинецкий Г.Г.* Математические основы синергетики: Хаос, структуры вычислительный эксперимент. 5-е изд. М.: Изд-во ЛКИ. 2007.
29. *Годунов С.К.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1971.
30. *Мошинский А.И.* Математическое моделирование химико-технологических и биотехнологических процессов. М.: Изд-во КНОРУС, 2021.
31. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977.
32. *Мошинский А.И.* Теория размерности в проблемах химической технологии. Saarbrücken: Lambert Academic. 2017.

УДК 544.034.1:544.272

СВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКИХ СМЕСЯХ С ЭНТРОПИЕЙ

© 2023 г. И. П. Анашкин^а, *, С. Г. Дьяконов^а, А. В. Клинов^а

^аФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Татарстан, Россия

*e-mail: anashkin.ivan@kstu.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методом молекулярной динамики проведено моделирование неидеальных леннард-джонсовских смесей. Определены значения давления, внутренней энергии, химического потенциала и коэффициентов диффузии в зависимости от состава и плотности. Неидеальное поведение смесей задавалось параметрами в правилах смешения для потенциала межмолекулярного взаимодействия. Рассмотрено четыре варианта значений таких параметров. Термодинамическая согласованность рассчитанных термодинамических свойств была проверена с использованием выражения Гиббса–Дюгема. Вычислена величина избыточной энтропии, и показана ее связь с эйнштейновскими коэффициентами диффузии. Определен параметр в уравнении регрессии, которое связывает избыточную энтропию с эйнштейновскими коэффициентами диффузии. Его значение получилось 0.8, что близким к значениям в аналогичных выражениях для других веществ.

Ключевые слова: энтропия, коэффициент диффузии, потенциал Леннард–Джонса

DOI: 10.31857/S0040357123020045, EDN: EIVFWO

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства веществ составляют значительную часть исходной информации, необходимой для моделирования и проектирования процессов химической технологии. Однако экспериментальные данные ограничены и не всегда доступны. Особенно это касается коэффициентов молекулярного переноса массы в жидких растворах. Для многокомпонентных смесей эта ситуация заметно усложняется. Во-первых, увеличение количества компонентов рассматриваемой системы, приводит к росту числа степеней свободы и увеличению трудоемкости экспериментальных исследований. Во-вторых, измеряемые экспериментально коэффициенты диффузии зависят от системы отсчета и имеют вид матрицы, что связано с влиянием на поток одного компонента градиентов концентраций всех компонентов смеси. Так же перекрестные эффекты в межмолекулярном взаимодействии в неидеальных смесях могут существенно влиять на диффузию компонентов смеси.

Рассчитать коэффициенты молекулярной диффузии в многокомпонентных жидких смесях возможно методами молекулярной динамики. В этом случае на основе молекулярного моделирования обычно рассчитываются так называемые

эйнштейновские коэффициенты диффузии компонентов смеси, которые по смыслу характеризуют подвижность молекул в равновесных условиях. Далее используя различные теории, например независимых диффузионных потоков можно получить связь между матрицей коэффициентов диффузии и эйнштейновскими коэффициентами [1]. Применение методов молекулярного моделирования оказывается эффективным, но достаточно трудоемким. Поэтому для практических инженерных расчетов желательно иметь полуэмпирические выражения, связывающие диффузионные свойства компонентов смеси со свойствами чистых веществ и их смесей которые несложно измеряются в физическом эксперименте. Известны, например корреляции коэффициентов диффузии с вязкостными свойствами [2, 3]. Одним из таких подходов является установление связи между транспортными свойствами веществ с избыточной энтропией [4]. Использование избыточной энтропии широко рассматривается как фактор масштабирования термодинамических свойств [5] в гипотезе глобального изоморфизма. Связь избыточной энтропии с коэффициентами молекулярного переноса массы была продемонстрирована на множестве чистых веществ [6]: углеводородах [7–11], хладагентах и их смесях [12], модельном леннард-джонсовском флюиде [13–15], металлах

Таблица 1. Параметры перекрестного взаимодействия

Вариант	$\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA}$	σ_{AB}/σ_{AA}
1	1.2	1
2	0.8	1
3	1	0.933
4	1	1.066

[16], веществах имеющих дипольный момент [17]. В статье [18] показана связь коэффициентов диффузии с энтропией для переохлажденных бинарных смесей. Используемые в указанных работах выражения имеют различный вид, однако стоит отметить, что добиться высокой точности описания коэффициентов диффузии широкой области термодинамических состояний (пар, жидкость, сверхкритическая) оказывается возможно с использованием небольшого количества параметров. Для некоторых классов веществ данные параметры получаются универсальными, т.е. имеют близкие значения, что очень важно для практического применения.

В данной работе методом молекулярной динамики определены термодинамические свойства и коэффициенты молекулярной диффузии в неидеальных леннард-джонсовских смесях при различной плотности и составе. Рассмотрено несколько вариантов возникновения неидеального поведения смесей, за счет перекрестных параметров межмолекулярного взаимодействия. Для исследуемых систем была показана корреляционная связь коэффициентов диффузии компонентов с избыточной энтропией.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Межмолекулярное взаимодействие в рассматриваемых бинарных смесях, состоящих из компонента А и В описывалось потенциалом Леннарда–Джонса:

$$\Phi_{AB}(r) = 4\epsilon_{AB} \left(\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right), \quad (1)$$

где ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние между атомами, где потенциал равен нулю. Для потенциала (1) термодинамические величины удобно представлять в безразмерном виде: энергия $U^* = \frac{U}{\epsilon}$, температура $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$, давление

$p^* = \frac{p\sigma^3}{\epsilon}$, числовая плотность $n^* = n\sigma^3 = \frac{N}{V}\sigma^3$, химический потенциал $\mu^* = \frac{\mu}{\epsilon}$, коэффициент диф-

фузии $D^* = \frac{D}{\sigma} \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$, время $t^* = t \sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}}$, где k_B – константа Больцмана, N – количество частиц.

Компоненты смеси имели одинаковую массу $m_A = m_B$, размер $\sigma_A = \sigma_B$ и энергию взаимодействия $\epsilon_A = \epsilon_B$. Неидеальное поведение данной смеси задавалось параметрами перекрестного взаимодействия в виде $\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA}$ и σ_{AB}/σ_{AA} . Для идеальной смеси значения этих параметров равны единице. Таким образом, можно представить четыре варианта неидеальных леннард-джонсовских смесей, отличающихся отклонением перекрестных параметров от единицы в большую или меньшую сторону. Значения перекрестных параметров используемых в работе представлены в табл. 1.

Одинаковые значения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия чистых компонентов позволили сократить количество численных экспериментов, т.к. свойства компонентов будут симметричны относительно 50% состава. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета gromacs 2020.1 [19–21]. Исследуемые системы содержали 8000 молекул. Использовался NVT ансамбль, ячейка представляла из себя куб, размеры которого определялись плотностью системы $l^* = \sqrt[3]{\frac{N}{n^*}}$. Использовались периодические граничные условия, радиус обрезания потенциала межмолекулярного взаимодействия (1) составлял 8.3σ .

Всего было проведено 9 млн. итераций интегрирования уравнений движения (шаг интегрирования по времени $\Delta t^* = 0.0003$) из них 1 млн отводился на установление термодинамического равновесия. Температура в системе поддерживалась с использованием термостата Носе–Гувера. Внутренняя энергия системы определялась по следующему выражению:

$$U = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \Phi_{ij} \right\rangle, \quad (2)$$

где $\langle \dots \rangle$ – усреднение по времени моделирования, нижние индексы соответствуют номеру молекулы.

Давление определялось путем усреднения вириала сил:

$$p = nk_B T + \frac{\sum_i \sum_{j>i} f_{ij} r_{ij}}{3V}, \quad (3)$$

где $f_{ij} = -\frac{d\Phi_{ij}}{dr_{ij}}$ – сила взаимодействия между частицами i и j , r – расстояние между этими частицами.

Коэффициент диффузии для компонента k определялся по уравнению Эйнштейна [22]:

$$D_i = \frac{1}{6N_i} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle, \quad (4)$$

где \mathbf{r} – вектор положения частицы в пространстве.

Траектории молекул записывались после каждых 2000 шагов интегрирования уравнения движения. Далее с использованием полученных траекторий определялся химический потенциал каждого из компонентов смеси методом добавления тестовой частицы по выражению [23]:

$$\mu = k_B T \ln \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где ΔU – изменение энергии системы после добавления тестовой частицы. Для каждой записываемой конфигурации частиц в моделируемой ячейке проводилось 100000 попыток добавления тестовой молекулы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех 4 рассмотренных вариантов неидеальных смесей моделирование проводилось при температуре $T^* = 1$. Таблица с рассчитанными значениями коэффициентов диффузии, энергии, давления, химического потенциала от плотности и состава выложены в открытый доступ по ссылке [24]. На рис. 1 представлены зависимости химического потенциала компонента от мольной доли. Видно, что для 1 и 2 вариантов параметров смещения, когда изменяется параметр ϵ_{AB} , химический потенциал имеет линейную зависимость от состава. При этом наклон линии не зависит от плотности смеси. В случае, 3 и 4 вариантов, когда изменяется параметр смещения σ_{AB} , химический потенциал имеет более сложную зависимость от концентрации. Для удобства обработки результатов моделирования и получения выражения для энтропии химический потенциал для неидеальных смесей вариантов 1 и 2 описывался линейной зависимостью:

$$\mu^*(n, x) = \mu_0^*(n) + a(1 - x) \quad (6)$$

для вариантов 3 и 4 полиномом 3 степени:

$$\mu^*(n, x) = \mu_0^*(n) + a(1 - x) + b(1 - x)^2 + c(1 - x)^3, \quad (7)$$

где μ_0 – химический потенциал чистого компонента, значение которого было определено по уравнению состояния [25], a , b и c – параметры. Используемые аппроксимации представлены на рис. 1 в виде линий.

Корректность результатов моделирования была проверена с использованием уравнения Гиббса–Дюгема:

$$sdT - vdp + \sum_i x_i d\mu_i = 0, \quad (8)$$

где s – удельная энтропия, v – удельный объем. Так как в данной работе температура системы была постоянной $sdT = 0$. Поставляя производные химических потенциалов из выражений (6) и (7), и интегрируя по dx можно получить выражения давления для вариантов 1 и 2:

$$p^*(x, n) = p_0^*(n) + n^* a(x - x^2) \quad (9)$$

и вариантов 3 и 4:

$$p^*(x, n) = p_0^*(n) - \frac{n^* x}{2} \times (ax + 3cx^3 - 6cx^2 + 3cx + ax - 2a), \quad (10)$$

где p_0^* – давление чистого леннард-джонсовского флюида при заданной плотности, определяемое по уравнению состояния [25]. На рис. 2 представлено сравнение результатов численного эксперимента где давление определялось по (3) с расчетами, полученными по выражениям (8) и (9). Из рисунка 2 видно хорошее совпадение значений давления, что свидетельствует о термодинамической согласованности полученных результатов.

Энтропия системы определялась из известного термодинамического выражения:

$$du = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dx_i, \quad (11)$$

где u – удельная внутренняя энергия. Подставляя в (11) выражения для химических потенциалов (6), (7) и проинтегрировав можно получить зависимость энтропии от состава. В случае описания химического потенциала линейной зависимостью от состава (варианты 1 и 2) полученное выражение выглядит следующим образом:

$$s^*(x, n) = s_0^*(n) + \frac{\Delta u^*}{T} + \frac{a}{T}(x^2 - x) \quad (12)$$

для вариантов 3 и 4:

$$s^*(x, n) = s_0^*(n) + \frac{\Delta u^*}{T} + \frac{a+b}{T}(x^2 - x) + \frac{c}{T}\left(\frac{x^4}{2} - x^3 + \frac{3x^2}{2} - x\right), \quad (13)$$

где Δu – разница удельной энергии компонента в смеси и его удельной энергии как чистого вещества.

На рис. 3 представлена зависимость логарифма отношения коэффициента диффузии компонента в смеси к диффузии чистого компонента, рассчитанных по (3) от избыточной энтропии. По-

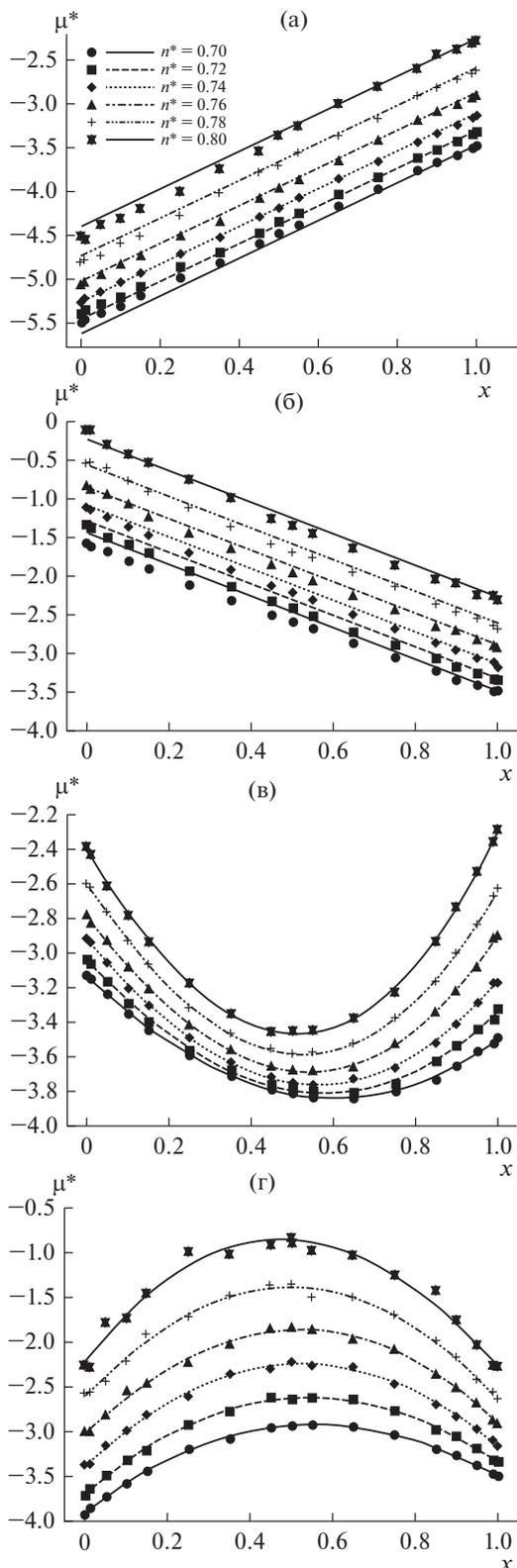


Рис. 1. Зависимость химического потенциала от концентрации при различной плотности, геометрические фигуры – численные эксперимент, линии – аппроксимации по выражениям (6) и (7); а – вариант смешения 1, б – вариант смешения 2, в – вариант смешения 3, г – вариант смешения 4.

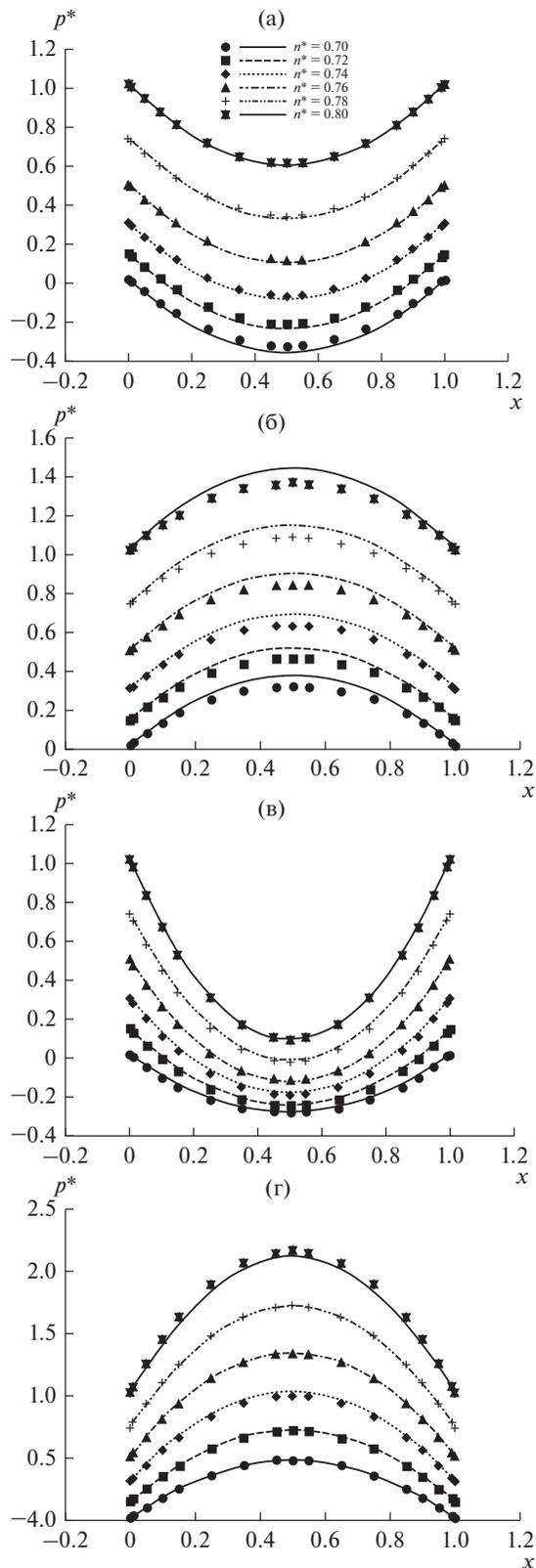


Рис. 2. Зависимость давления от концентрации при различной плотности; геометрические фигуры – результаты численного моделирования, линии – результаты по выражениям (8) и (9); а – вариант смешения 1, б – вариант смешения 2, в – вариант смешения 3, г – вариант смешения 4.

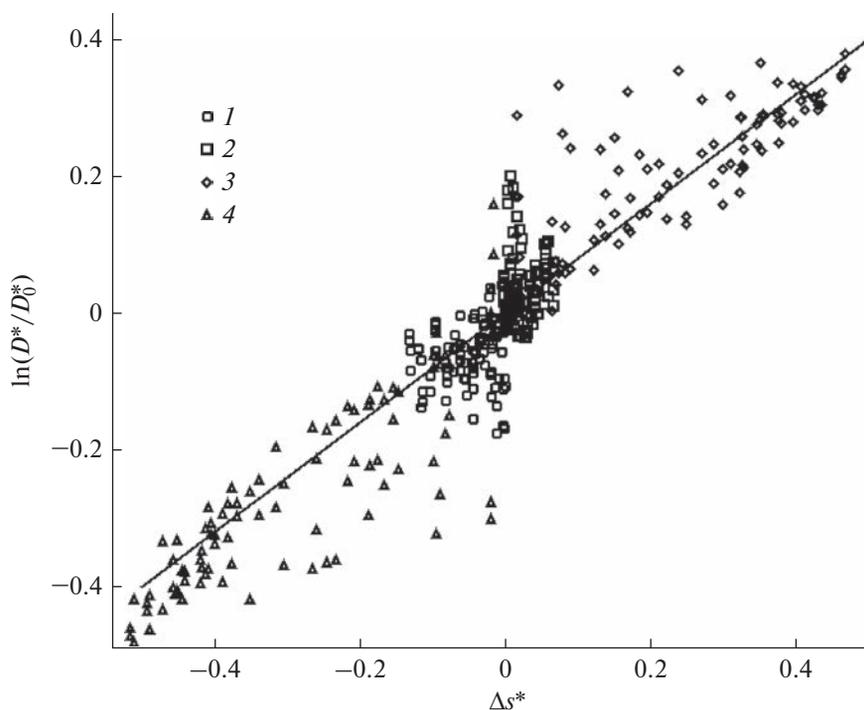


Рис. 3. Зависимость отношения логарифмов коэффициентов диффузии от избыточной энтропии; геометрическими фигурами показаны различные варианты правила смешения, линия – аппроксимирующая кривая.

следняя определялась по ((12), (13)) как: $\Delta s = s - s_{id}$, где $s_{id} = s_A x_A + s_B x_B$ – удельная идеальная энтропия, в рассмотренном здесь случае она равняется энтропии чистого компонента $s_{id} = s_0(n)$. Видно, что для всех исследуемых вариантов правил смешения можно выделить общую закономерность близкую к линейной. Наибольшие отклонения от этой зависимости наблюдаются в основном, когда значение избыточной энтропии близко к нулю, что соответствует области малых концентраций одного из компонентов смеси. В этой области, коэффициент диффузии, рассчитываются с наибольшей статистической неопределенностью. Это также видно из рис. 4.

В данной работе для описания зависимости коэффициента диффузии от энтропии применялось выражение:

$$D^*(x, n) = D_0^*(n) \exp(A \Delta s), \quad (14)$$

где D_0 – коэффициент диффузии чистого компонента, Решая задачу линейного регрессионного анализа, было определено значение параметра A в (14), равное 0.8 (показано на рис. 3 сплошной линией). В работе [14] для описания чистого леннард–джонсовского флюида значение аналогичное параметра в корреляции равнялось 0.7. Также близкие к 0.8 значения параметров были найдены для описания жидкой фазы в работе [17]: для воды –

0.7621, аммиака – 0.6264, метанола – 0.8633, этанола – 0.8387. Это может свидетельствовать о некотором универсальном значении параметра, связывающего коэффициенты диффузии и энтропию как для чистых веществ, так и для смесей.

Сравнение результатов расчетов коэффициентов диффузии полученных по выражению (4) со значениями, полученными по выражению (10) представлено на рис. 4. Видно хорошее качественное и количественное согласование расчетов по полученной здесь корреляционной зависимости с результатами численного моделирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На модельной бинарной леннард–джонсовской неидеальной смеси показана возможность расчета коэффициентов диффузии компонентов по данным о свойствах чистых компонентов и избыточной энтропии смеси. На практике предложенный подход может быть использован совместно с моделями для описания коэффициентов активности [26]. Соотношение, связывающее эйнштейновские коэффициенты диффузии с избыточной энтропией имеет всего один параметр, значение которого может иметь некоторое универсальное значение для широкого круга чистых веществ и смесей. В этом смысле представляется перспективным дальнейшие исследования рас-

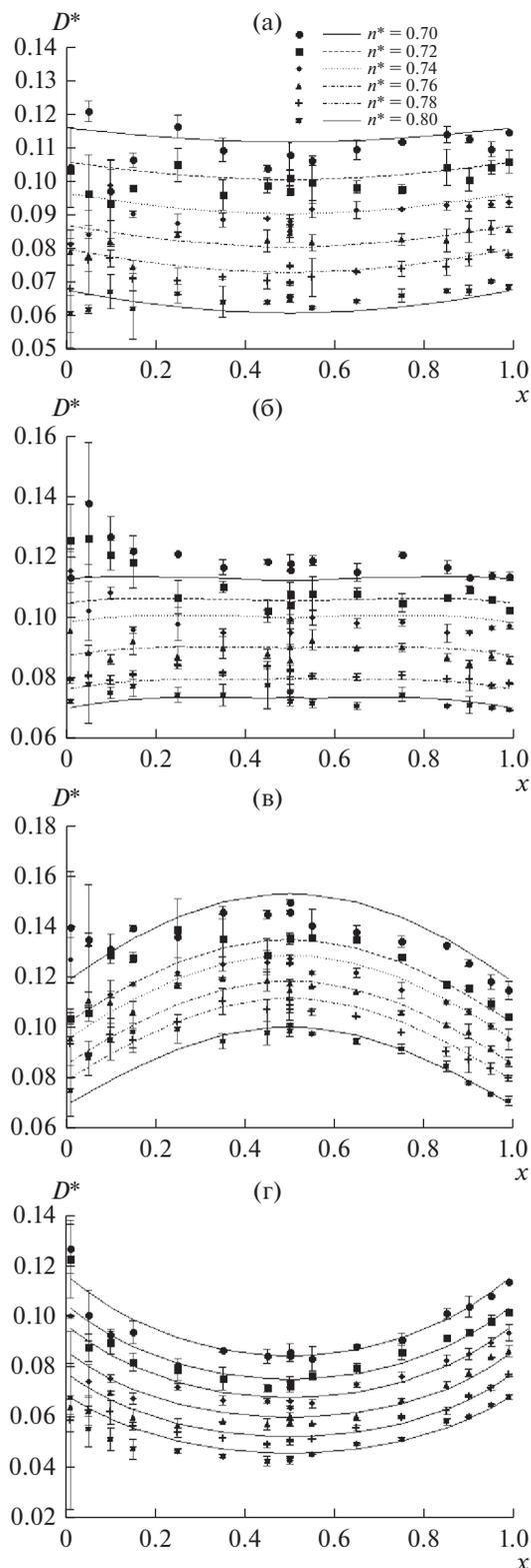


Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии от концентрации при различной плотности; геометрические фигуры – численный эксперимент, линии – результаты по выражению (14); а – вариант смешения 1, б – вариант смешения 2, в – вариант смешения 3, г – вариант смешения 4.

смотренного здесь подхода для описания диффузии в смесях реальных веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01261-22-00 “Энергоресурсосберегающие процессы разделения жидких смесей для выделения промышленных растворителей”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ε	глубина потенциальной ямы, Дж
μ	химический потенциал, Дж/моль
σ	расстояние на котором энергия потенциала равна нулю, м
φ	потенциал, Дж
f	сила взаимодействия, Н
k_B	константа Больцмана, Дж/К
l	длина моделируемой ячейки, м
m	масса молекулы, кг
n	числовая плотность 1/м ³
p	давление, Па
\mathbf{r}	вектор положения частицы в пространстве
s	удельная энтропия, Дж/моль
t	время, с
v	удельный объем, м ⁻³
T	температура, К
u	удельная внутренняя энергия, Дж/моль
x	мольная доля

ИНДЕКСЫ

*	безразмерная величина
0	чистое вещество
A, B	компоненты

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taylor R., Krishna R.* Multicomponent mass transfer. New York: Wiley, 1993. 579 p.
2. The Stokes-Einstein law for diffusion in solution // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character.* 1924. V. 106. № 740. P. 724–749.
3. *Shabarova L.V. et al.* Modeling Thermal Gas Dynamic Processes of the Production of Silicon from Its Halides // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 4. P. 631–640.
4. *Rosenfeld Y.* Relation between the transport coefficients and the internal entropy of simple systems // *Phys. Rev. A.* 1977. V. 15. № 6. P. 2545–2549.
5. *Dyre J.C.* Perspective: Excess-entropy scaling // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 149. № 21. P. 210901.

6. *Dehlouz A. et al.* Entropy Scaling-Based Correlation for Estimating the Self-Diffusion Coefficients of Pure Fluids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. № 37. P. 14033–14050.
7. *Novak L.* Self-Diffusion Coefficient and Viscosity in Fluids // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2011. V. 9. № 1.
8. *Novak L.T.* Fluid Viscosity-Residual Entropy Correlation // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2011. V. 9. № 1.
9. *Bell I.H.* Entropy Scaling of Viscosity— I: A Case Study of Propane // *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65. № 6. P. 3203–3215.
10. *Bell I.H.* Entropy Scaling of Viscosity— II: Predictive Scheme for Normal Alkanes // *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65. № 11. P. 5606–5616.
11. *Nikitiuk B.I. et al.* Pair entropy and universal viscosity scaling for molecular systems via molecular dynamics simulations // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 368. P. 120714.
12. *Yang X. et al.* Entropy Scaling of Viscosity— III: Application to Refrigerants and Their Mixtures // *J. Chem. Eng. Data.* 2021. V. 66. № 3. P. 1385–1398.
13. *Bell I.H. et al.* Modified Entropy Scaling of the Transport Properties of the Lennard–Jones Fluid // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. № 29. P. 6345–6363.
14. *Bell I.H. et al.* Modified Entropy Scaling of the Transport Properties of the Lennard–Jones Fluid // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. № 29. P. 6345–6363.
15. *Viet T.Q.Q. et al.* Mass effect on viscosity of mixtures in entropy scaling framework: Application to Lennard–Jones mixtures // *Fluid Phase Equilibria.* 2022. V. 558. P. 113459.
16. *Yokoyama I.* A relationship between excess entropy and diffusion coefficient for liquid metals near the melting point // *Phys. B Condens. Matter.* 1998. V. 254. № 3–4. P. 172–177.
17. *Anashkin I., Dyakonov S., Dyakonov G.* Relationship between the Transport Coefficients of Polar Substances and Entropy // *Entropy.* 2019. V. 22. № 1. P. 13.
18. *Bell I.H., Dyre J.C., Ingebrigtsen T.S.* Excess-entropy scaling in supercooled binary mixtures // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. № 1. P. 4300.
19. *Abraham M.J. et al.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // *SoftwareX.* 2015. V. 1–2. P. 19–25.
20. *Van Der Spoel D. et al.* GROMACS: Fast, flexible, and free // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. № 16. P. 1701–1718.
21. *Pronk S. et al.* GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit // *Bioinformatics.* 2013. V. 29. № 7. P. 845–854.
22. *McQuarrie D.A.* Statistical mechanics. Sausalito, Calif: University Science Books, 2000. 641 p.
23. *Widom B.* Some Topics in the Theory of Fluids // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39. № 11. P. 2808–2812.
24. articles [Online]. URL: <https://github.com/KSTU/articles/tree/master/entropy-diffusion-mixture>.
25. *Johnson J.K., Zollweg J.A., Gubbins K.E.* The Lennard-Jones equation of state revisited // *Mol. Phys.* 1993. V. 78. № 3. P. 591–618.
26. *Demirel Y.* Calculation of Excess Entropy for Binary Liquid Mixtures by the NRTL and UNIQUAC Models // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994. V. 33. № 11. P. 2875–2878.

УДК 541.126

СУРРОГАТНЫЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ

© 2023 г. И. Акевейс^а, В. В. Вановский^а, А. М. Вишняков^{а, *}

^аСколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия

*e-mail: easygear3428@gmail.com

Поступила в редакцию 06.11.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Мы представляем основанную на данных суррогатную модель химической кинетики окисления водорода воздухом с использованием рекуррентных нейронных сетей и нейронных сетей с прямой связью. Потенциальным применением работы является использование машинного обучения в решении уравнений аэрогидродинамики, что необходимо в разработке и оптимизации современных химических технологий. Анализируется чувствительность результатов к размеру набора данных и параметрам сети. Показано что нейронные сети значительно превосходят по скорости расчета прямое численное решение кинетических уравнений, в зависимости от постановки задачи и числа начальных условий, для которых одновременно предсказываются результаты. Для семикомпонентного реакционного механизма в адиабатической системе, обученная на выборке из одного миллиона начальных условий модель позволила предсказать зависимости концентраций и температуры от времени на интервале в 20 микросекунд со среднеквадратичным отклонением, не превышающим 2%. Однако были выявлены и точки с большими отклонениями, достигающими 10%, прежде всего для компонентов, концентрации которых малы. Результаты работы продемонстрировали значительный потенциал методов машинного обучения для моделирования химических превращений в решателях вычислительной аэрогидродинамики. Ресурсами увеличения точности являются: (а) раздельное моделирование краткосрочной и долгосрочной динамики; (б) повторная оптимизация параметров сети даже при незначительных модификациях реакционного механизма; (в) разработка более универсальных подходов для соблюдения законов сохранения; (г) применение физически информированного машинного обучения.

Ключевые слова: численное моделирование химических процессов, горение, детонация, детонация, нейронные сети, глубокое обучение

DOI: 10.31857/S004035712302001X, EDN: ENTFFPC

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование систем с химическими реакциями и фазовыми переходами на сегодняшний день является одной из самых сложных проблем в вычислительной аэрогидродинамике (ВАГД) при разработке и оптимизации химико-технологических процессов и оборудования. Реакционная способность вызывает быстрое изменение свойств фаз: химического состава, удельного веса, температуры, давления и вязкости. Близкое к адиабатическому изменению ключевых величин, влияющих на теплоперенос, может происходить значительно быстрее, чем кондуктивный или конвективный перенос вещества по системе. Если уравнения переноса решаются на пространственно-временной сетке, то обыкновенные дифференциальные уравнения (ОДУ) химической кинетики решаются для каждого узла сетки с временной дискретизацией на порядки более

тонкой по сравнению с дискретизацией, достаточной для решения уравнений теплопереноса между узлами. Помимо высоких вычислительных затрат, уравнения химической кинетики отличаются большим разнообразием и спецификой: реализация различных уравнений кинетики, характерных для газов, жидкостей и межфазных границ в универсальном решателе ВАГД сильно утяжеляет и без того избыточный программный продукт.

Очевидным решением проблем является суррогатное моделирование (СМ) на основе машинного обучения (МО): если указаны компоненты и диапазон условий, представляющих интерес, статистическая СМ обучается на большом наборе данных, сгенерированном путем решения ОДУ химической кинетики с различными начальными условиями. Численное решение ОДУ на временной сетке в данном подходе считается верным.

Обученная модель, реализованная в решателе ВАГД, используется для “прогнозирования” результатов решения ОДУ на каждом узле на каждом временном шаге решателя уравнений переноса. Статистическая модель может повысить вычислительную эффективность и универсальность решателя, хотя и с определенными потерями в точности [1–10].

Методы машинного обучения быстро набирают популярность в химической кинетике. Усилия направлены на достижение больших целей, таких как оптимизация констант скорости (например, обзор [1]) и энергий активации химических реакций [2], упрощение механизмов [3], прогнозирование энергий сольватации [4] и диссоциации [5]. Однако, начиная с конца 90-х годов, значительные усилия вкладываются в повышение эффективности решателей с помощью статистических подходов, основанных на данных. В литературе описан ряд попыток внедрения моделей на основе машинного обучения для предсказания изменения свойств фаз в решателях ВАГД [6–10], в т.ч. модели МО встраивались в весьма старые (но вычислительно эффективные коды), написанные еще на Фортране. Однако большинство этих попыток (что и естественно) пока носят либо скорее демонстрационный характер, либо решают очень конкретные задачи. В целом идея СМ для ускорения расчетов кинетики хорошо понятна. Бласко и др. [11] представили СМ на основе искусственной нейронной сети (ИНС) для горения метана. Точность предсказания в этой первой попытке вряд ли можно признать удовлетворительной. Тот же коллектив [12] представил одноступенчатый интегратор на основе ИНС для моделирования горения природного газа. Чен и др. [13] совместили линейные вычисления адаптивной табличной обработки *in situ* с достаточно простыми по структуре ИНС и достигли значительного сокращения объема памяти, необходимой для хранения данных, при сопоставимых затратах процессорного времени. Такая работа важна с т.з. параллелизации вычислений, ибо именно объем оперативной памяти и передача данных ограничивают производительность многих программных продуктов ВАГД [14]. Недавно Ан с соавторами [15] представили модель окисления в смеси водород–монооксид углерода–керосин, которая включала самоорганизующуюся карту для кластеризации набора данных и рекуррентную нейронную сеть для регрессии на каждой части набора данных с последующим объединением результатов. Авторы сообщили об ускорении в 8–20 раз по сравнению с решениями ОДУ на временной сетке. Наконец, Шарма и др. [16] представили СМ кинетики окисления водорода на основе простой по архитектуре сети, обученной на очень

большом наборе данных из 10^7 различных начальных условий на очень коротком (50 нс) временном масштабе, и получили очень хорошее согласие с прямым численным решением ОДУ. Авторы не представили детальных данных об ускорении вычислений и не опубликовали исходный код.

В целом, СМ химической кинетики разрабатываются давно, и все же, несмотря на определенные успехи, эти усилия не привели к разработке общих подходов. Желательным было бы применение МО неспециалистами в науке о данных, примерно так же, как инженер-строитель, рассчитывающий конструкции мостов, не является экспертом в методе конечных элементов. Для успеха необходимо четкое понимание возможностей и недостатков методов МО и обучающих наборов данных, стандартизация методологии выработки СМ, хотя бы для газовой фазы. В данной статье мы представляем СМ окисления водорода кислородом воздуха, т.е. очень хорошо известную [17] систему, в широком (20 мкс.) диапазоне времени, обсуждаем ограничения различных методов, скорость расчетов, перспективы обобщения подхода.

МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Рассмотрена кинетика окисления водорода воздухом в присутствии дополнительных инертных компонентов. Упрощенный [18] химический механизм включает 21 различную реакцию, в которой участвуют 8 химических соединений, включая несколько промежуточных продуктов и свободные радикалы (O_2 , H_2 , H_2O , H_2O_2 , HO_2 , H^* , O^* , OH^*). Два инертных соединения (N_2 и Ar) не участвуют в реакциях, но влияют на временную эволюцию состава за счет вклада в теплоемкость смеси. Модель теплоемкости линейна относительно концентраций газов, уравнения параметризованы по экспериментальным данным для зависимости теплоемкости от температуры T [19]. Начальная температура T варьируется в пределах от 1000 до 3000 К, а давление p может принимать значение от 1 до 10 бар. Смесь считается идеальной, $pV = \nu RT$. Входными данными являются T , p , x_i ; выходными данными являются T и $c_{i \neq O_2, H_2}$, где x_i – мольная доля, а c_i – концентрация каждого компонента (моль/м³). Концентрации кислорода и водорода не прогнозируются в машинном обучении, а рассчитываются на основе материального баланса, поскольку общее количество атомов H и O сохраняется в процессе окисления, рассматриваемого в изохорных условиях ($V = \text{const}$).

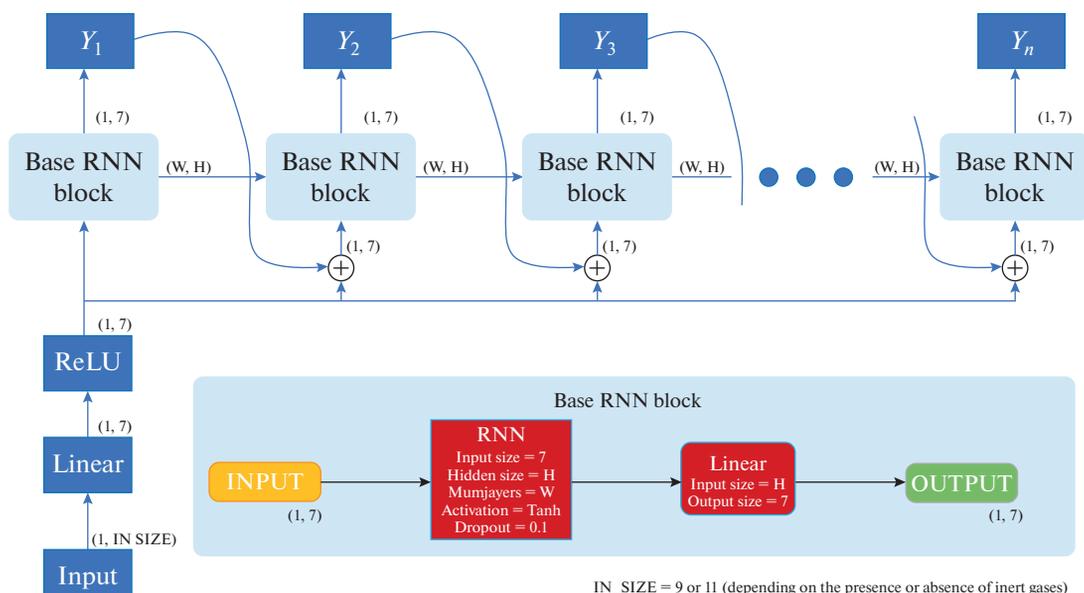


Рис. 1. Архитектура рекуррентной нейронной сети RNN, применявшейся в машинном обучении.

В машинном обучении мы использовали начальные концентрации в качестве характеристик, а не давление и молярные доли, для улучшения работы алгоритма обучения.

ОБУЧАЮЩИЕ НАБОРЫ ДАННЫХ

Обучающая выборка включала $n = 10^5$ или $n_s = 10^6$ наборов начальных условий (T, p, x_i при нулевом времени $t = 0$). Начальные условия стохастически выбирались следующим образом:

$T(t = 0)$: равномерное распределение $a = 10^3$, $b = 3 \times 10^3$;

$p(t = 0)$: логарифмически равномерное распределение (от 1 до 10 бар);

$c_{H_2}(t = 0)$: распределение по Гауссу, $\mu = 0.4$, $\sigma = 0.15$, $c_{\min} = 0.2$;

$c_{O_2}(t = 0)$: распределение по Гауссу, $\mu = 0.2$, $\sigma = 0.22$, $c_{\min} = 0.1$;

$c_{H_2O}(t = 0)$: распределение по Гауссу, $\mu = 0.15$, $\sigma = 0.3$;

$c_{H^*}(t = 0)$: распределение по Гауссу, $\mu = 0.1$, $\sigma = 0.04$, $c_{\max} = 0.2$;

$c_{O^*}(t = 0)$: распределение по Гауссу, $\mu = 0.1$, $\sigma = 0.04$, $c_{\max} = 0.2$;

$c_{HO^*}(t = 0)$: распределение по Гауссу, $\mu = 0.05$, $\sigma = 0.04$, $c_{\max} = 0.1$;

$c_{H_2O_2}(t = 0)$: равномерное распределение, $a = 9.99 \times 10^{-5}$, $b = 10^{-4}$;

$c_{HO_2}(t = 0)$: равномерное распределение, $a = 0$, $b = 2 \times 10^{-4}$;

$c_{Ar}(t = 0)$: равномерное распределение, $a = 0$, $b = 0.015$;

$c_{N_2}(t = 0)$: равномерное распределение, $a = 0$, $b = 0.01$.

Здесь μ и σ – параметры функции Гаусса, c_{\max} – верхний предел (точки с более высоким c_i подвергаются повторной выборке), c_{\min} – нижний предел, a и b – параметры равномерного распределения. Затем концентрации масштабируются, чтобы получить правильное давление p . Точки с суммарными молярными долями инертных компонентов, превышающими 0.9, подвергаются перебору. Параметры были выбраны таким образом, чтобы сформировать набор данных практически выполнимых начальных условий (хотя и не полного их множества). Зависимости вычисляются путем решения ОДУ с двойным шагом, внутренний шаг адаптивный, а внешний шаг равен 10^{-7} с, общее время 10^{-5} с (200 внешних шагов). Таким образом, каждый элемент из набора начальных условий размером 10^5 или 10^6 образует вектор независимых величин размером 11 (температура и 10 молярных концентраций, давление вычисляется), а вычисляемые ответы образуют матрицу $[9 \times 200]$ (температура и 8 концентраций, концентрации аргона и азота неизменны, можно размерность сократить до 7, если учесть сохранение кол-ва вещества). В дополнение к полным наборам данных мы экспериментировали с уменьшенным набором данных с $x_{Ar} = x_{N_2} = 0$ (размерность независимых входных данных – 9, $[7 \times 200]$ – размер мат-

рицы независимых ответов). Построение набора данных показано в дополнительной информации, рис. Д1. В численных экспериментах набор данных был разделен на обучающее, валидационное и тестовое подмножества в отношении 70 : 20 : 10.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Величины температуры, давления и концентрации сильно различаются; давление в диапазоне 10^5 – 10^6 Па, температура 1000–3000 К, а некоторые концентрации находятся в области значений 10^{-5} моль/м³. Существует необходимость в начальной нормализации данных и тщательном выборе целевой метрики обучения, иначе модель будет склонна обучаться на параметрах с наибольшим модулем, игнорируя другие. Мы экспериментировали с логарифмическим преобразованием, а также со стандартной нормализацией (на нулевое среднее и единичную дисперсию). Было обнаружено, что стандартная нормализация дает лучший эффект, поэтому она далее использовалась на протяжении всей работы. Таким образом, каждая рассмотренная модель была обучена на масштабированных данных.

МЕТОДЫ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

В качестве базового приближения применялись классические методы МО: линейные и ансамбли деревьев решений. Результаты показаны в дополнительной информации (рис. Д2–Д5). Линейные модели оказались неудовлетворительными, а регрессионные модели на основе ансамблей деревьев решений показали разумный результат, особенно градиентный бустинг [20]. В идеале расчетная модель должна обеспечивать регулируемый временной шаг в решателе ВАГД, таким образом, СМ должна прогнозировать результаты численных решений ОДУ во всем диапазоне времени (от 0 до 20 мкс). Одна из проблем градиентного бустинга заключается в случайной ошибке при больших t , тогда как, например, рекуррентная сеть показывает асимптотическую сходимость к равновесным значениям. Рекуррентная нейронная сеть RNN [21] и применялась в сочетании с авторегрессионным подходом, часто применяемым ко временным рядам. Мы разработали архитектуру RNN “один ко многим”, так что модель принимает начальные концентрации и учится предсказывать результаты на первом ($t = 0$ мкс) — последнем ($t = 20$ мкс) временных шагах. Для обучения модели мы использовали стандартную среднеквадратичную ошибку в качестве функции потерь и применили метод оптимизации Adam [22] для обучения модели.

Использовались три показателя для оценки точности: средняя нормализованная квадратичная ошибка (MNSE), средняя абсолютная про-

центная ошибка (MAPE) и среднеквадратичная ошибка (RMSE).

$$\text{MNSE}(Y, \hat{Y}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\|Y_i - \hat{Y}_i\|_2}{\|Y_i\|_2} \times 100\%,$$

$$\text{MAPE}(Y, \hat{Y}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Y_i - \hat{Y}_i|}{|Y_i|} \times 100\%.$$

Чтобы добиться большего ускорения, мы также провели эксперименты с использованием полносвязной нейронной сети (FNN) [23] для прогнозирования температуры и концентраций в определенном, заранее выбранный момент времени. Для оптимизации также применялся метод Adam.

ПРЕДСКАЗАНИЯ ЭВОЛЮЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИЙ НА ВСЕМ ВРЕМЕННОМ ИНТЕРВАЛЕ С ПОМОЩЬЮ РЕКУРРЕНТНЫХ СЕТЕЙ

Сначала рассмотрим применение RNN для предсказания всего временного ряда температур и концентраций. Оптимизация производительности приводит к следующим параметрам: отсев (dropout) 0.15, размер скрытого представления = 80, 2 слоя, $\beta = (0.95, 0.9)$, скорость обучения 0.001. На рис. 2 приведен пример $T(t)$ и $c_i(t)$, предсказанных моделью. Практически во всех системах реакция приближается к равновесию при $t = 5$ мкс, и при нашем подходе на результат в основном влияет область с высоким t . Совершенно очевидно, что модель не в состоянии предсказать начальную часть траектории (короткие времена), и на самом деле попытка воспроизвести начальную часть просто ухудшает производительность на интервалах более поздних (где значения T и c приближаются к равновесным значениям). Точность, достигнутая моделью, приведена в табл. 1. Даже несмотря на проблемы на коротких временах, она достаточно высокая.

Возникает очевидное предположение, что RNN необходимо обучать и оптимизировать отдельно для “ранней” (начальной) и “поздней” частей траектории. Ранняя часть химических превращений должна быть смоделирована с более коротким временным шагом, и сеть должна быть приспособлена специально для этой задачи. При применении RNN ко всему временному ряду (рис. 2) что именно ранняя часть воспроизводится плохо. Шарма и соавт. [16] на весьма коротких временах получали (как следует из приведенных в статье рисунков) монотонные зависимости, но скорее всего время расчетов нейросетью было сравнимо или больше с такового при использовании точного решателя. Мы также пробовали использовать время как параметр модели RNN (то есть работать не с временным рядом, а считать

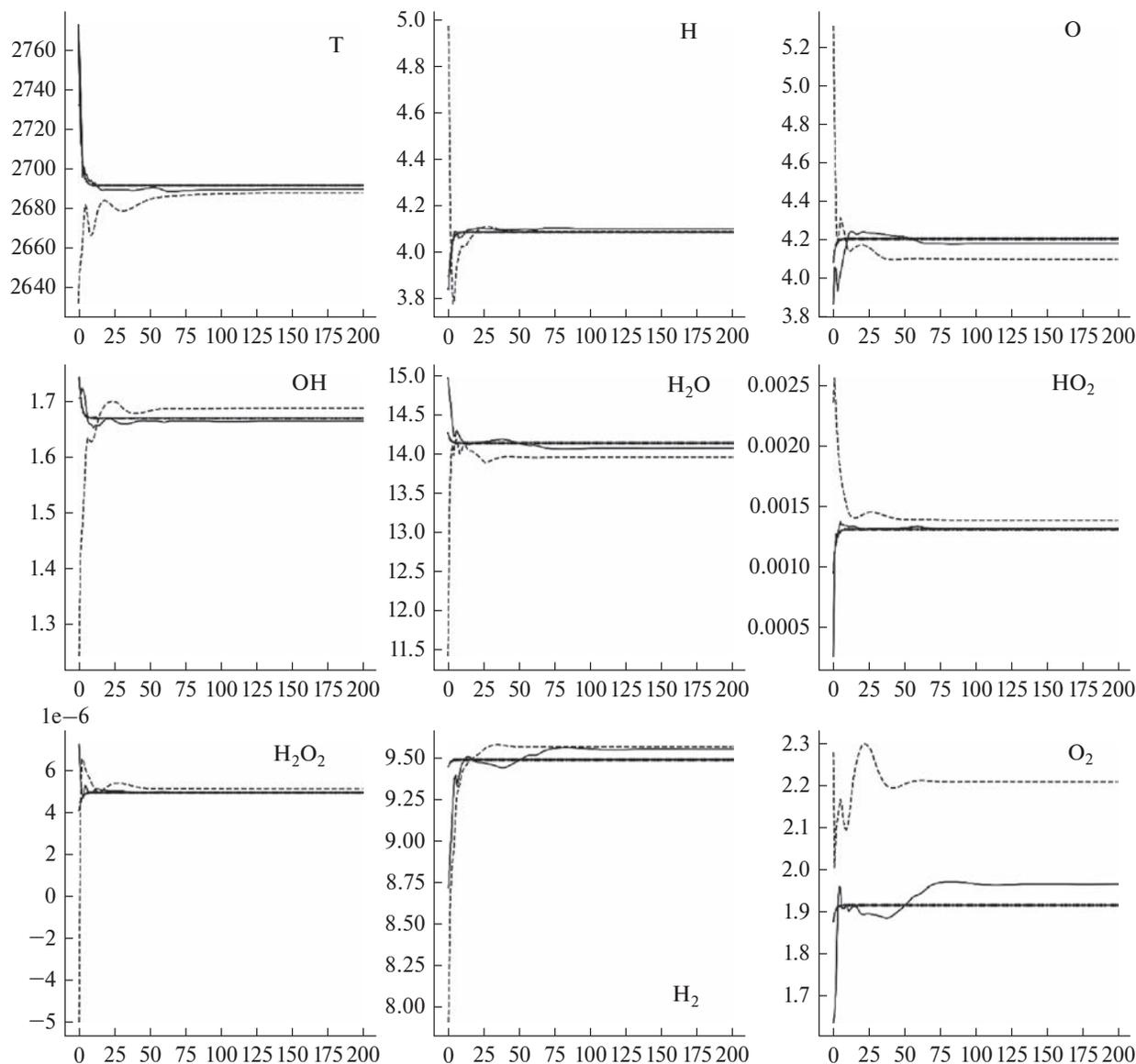


Рис. 2. Пример результата предсказания кинетики окисления водорода с помощью RNN: на всех вставках по оси x время, по оси y T (К) или c_i : сплошная жирная линия – численное решение ОДУ, сплошная тонкая: RNN с учетом материального баланса, пунктирная – RNN с предсказанием всех концентраций как независимых. Обучение велось по набору из 10^5 н. н. у.

значения в разные моменты независимыми), но этот подход имеет и недостатки в виде случайной ошибки (подобно деревьям решений).

Мы также оптимизируем RNN для прогнозирования пяти конкретных временных шагов (шаги # 1, 5, 15, 100, 200) используя ту же нормализованную функцию потерь MNSE. Ошибки приведены в табл. 1. Сами относительные ошибки, конечно, выше, чем при предсказании всего ряда. Но надо учитывать, что три из пяти целевых моментов лежат в трудно предсказываемом начальном участке (понятно, что с практической точки зрения смысла в предсказании результатов на

первом и пятом шагах нет, но методически это интересный вопрос).

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАБОРА ДАННЫХ

Влияние размера обучающей выборки на точность также оценивалось для предсказания всего временного ряда с помощью сети RNN. Проверялся уменьшенный набор концентраций ($x_{Ar} = x_{N_2} = 0$). Модель была обучена на расширенном наборе данных размером 10^6 н. н. у. с теми же параметрами, что были оптимизированы на наборе в 10^5 н. н. у. Результаты приведены в табл. 1. Модель, без-

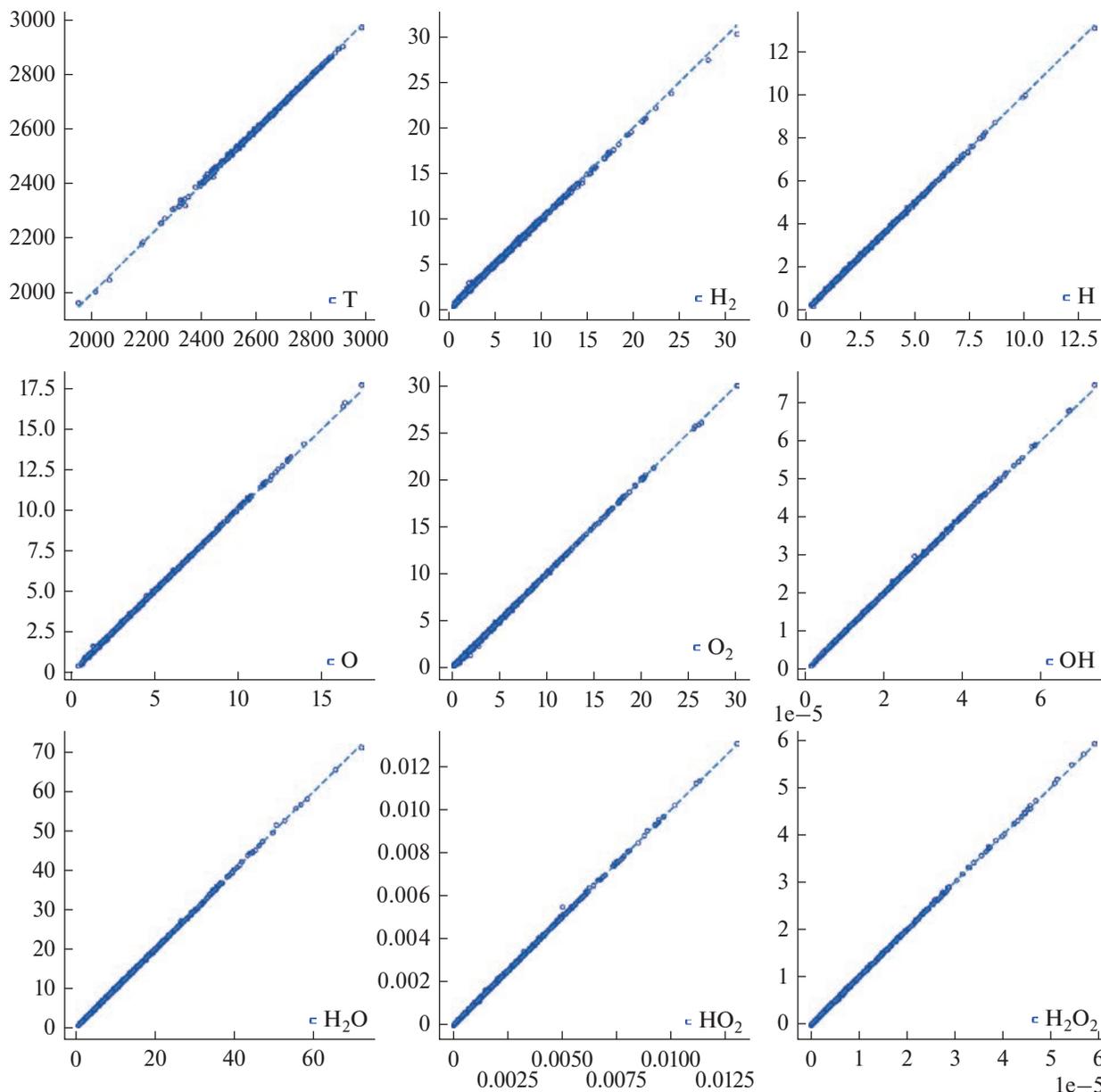


Рис. 3. Результаты предсказания температуры и концентраций с помощью модели FNN для $t = 2$ мкс. Обучение велось по набору из 10^5 н. н. у., представлены результаты для поднабора случайно сгенерированных (не представленных в наборе данных) 800 н. н. у. По оси x – значения, полученные численным решением ОДУ на временной сетке, по оси y – предсказанные моделью.

условно, чувствительна к размеру набора данных, ошибка существенно понизилась и практически не отличается для обучающего, тестового и валидационного наборов. Следует отметить, что Шарма и др. [16] использовали набор данных из 7×10^6 точек.

ПРЕДСКАЗАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИЙ В ЕДИНИЧНЫЙ МОМЕНТ ВРЕМЕНИ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ FNN

Чтобы добиться лучшего ускорения, мы применили полносвязную нейронную сеть FNN для прогнозирования температуры и концентрации в определенные моменты времени (20–200 шагов, $t = 2$ –20 мкс). Оптимальными сочтены следующие гиперпараметры: отсев = 0, бета = (0.95, 0.99), скорость обучения = 0.005. Оценки точности

приведены в табл. 1. Стоит отметить, что FNN превосходит в точности модели, основанные на ансамблях деревьев решений (см сопроводительную информацию, разд. А) и RNN при одинаковом размере обучающего набора. Результат показан на рис. 3. Наихудшая точность достигается по отношению к c_{H_2} , который рассчитывается на основе всех других концентраций, что означает накопление ошибок. Причины этого еще предстоит выяснить.

ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Производительность прогнозирования RNN и FNN сравнивается с прямыми численными решениями ОДУ. Современная архитектура популярных пакетов для работы с нейронными сетями, таких как Pytorch, оптимизирована для матричных вычислений, и производительность расчета зависит от размера набора одновременно рассчитываемых результатов. Большую выгоду от распараллеливания можно получить при использовании видеоускорителей, однако в текущем проекте мы рассматривали возможность конечных расчетов на ядрах процессора (при этом используя видеоускорители для более эффективного обучения моделей). Следует отметить, что численное решение ОДУ дает результаты сразу для всех значений t . Только RNN в наших экспериментах предсказывает весь временной ряд, в то время как сравнение производительности FNN с решением ОДУ для конкретных временных шагов зависит от выбранного момента времени, который модель пытается предсказать. Допустим, при сравнении производительности CM с ОДУ в предсказании T , c_i исключительно в момент времени $t = 2$ мкс, решения ОДУ должны покрывать лишь интервал 0–2 мкс, тогда как для CM все равно, какой момент времени предсказывать.

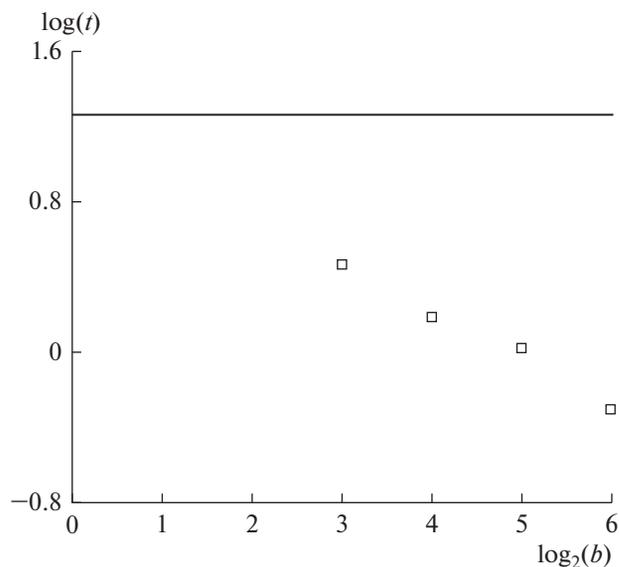


Рис. 4. Время, затраченное на предсказание температуры и концентраций для одного набора начальных условий моделью RNN на одном ядре процессора Intel i7-1165G7. Размер кэша L1: 320 Кб, L2: 5.0 Мб, L3: 12 МВ. Символы: RNN, время на весь временной ряд в зависимости от размера пакета одновременно обрабатываемых н. н. у., прямая: численное решение ОДУ. Размер тестового поднабора для оценки производительности 500 н. н. у.

Сравнение дается для одноядерных вычислений, ибо при решении уравнений кинетики внутри решателя уравнений переноса одно ядро обслуживает много точек. Оценки проводились на системе Windows, двух разных процессорах. Время не включает запись результата на диск. Процессор и размер кэша оказали значительное влияние на производительность нейросетевых моделей, но во всех экспериментах CM оказалась суще-

Таблица 1. Точность предсказания (MNSE, %, на тестовом наборе) зависимости температуры и концентраций от времени моделями RNN и FNN в различные моменты времени

Модель и задача	RNN, временной ряд	RNN, временной ряд	RNN, 5 н. н. у.**	RNN, 1 н. н. у. $t = 2$ мкс	FNN, 1 н. н. у., $t = 2$ мкс	FNN, 1 н. н. у., $t = 20$ мкс
n	10^6	10^5	10^5	10^5	10^5	10^5
T	0.130	0.196	0.219	0.182	0.09	0.06
c_{H_2}	1.52	3.38	3.66	3.21	5.45	3.14
c_{O_2}	1.57	3.67	3.05	2.67	4.33	1.41
c_{H_2O}	1.576	1.41	1.38	1.26	2.56	1.85
c_H	1.5275	2.074	2.122	2.01	1.77	0.70
c_O	1.286	1.80	1.319	1.13	1.10	1.39
c_{OH}	0.866	1.53	1.066	0.89	0.73	1.23

*1, 5, 15, 100, 200 $\times 10^{-7}$ с.

**н. н. у. — набор начальных условий.

Таблица 2. Время, затраченное на предсказание T и c_i для 800 различных н.н.у. (Intel Core i9-11980HK 24 MB Intel® Smart Cache, использовалось одно ядро CPU, данные приведены в расчете на один набор начальных условий)

Размер пакета	Время, с. на 1 н. н. у.				
	RNN (одно знач. t)	RNN (5 знач. t)	RNN (временной ряд)	FNN (одно знач. t)	Числ. решение на сетке
128	0.0128	—	—	—	N/A
64	0.0131	0.0125	0.0124	0.0131	
32	0.0134	—	—	—	N/A
16	0.0143	—	—	—	N/A
4	0.0196	—	—	—	N/A
1	0.0406	—	—	—	0.0415

*1, 5, 15, 100, 200 $\times 10^{-7}$.

**н. н. у. — набор начальных условий.

ственно быстрее прямых решений. Результаты представлены в табл. 2 и рис. 4.

Можно ли было решить ОДУ много быстрее? Вряд ли, ибо даже существующая схема в общем случае должна требовать более короткого шага. При низких начальных температурах (до 1500 К в системах, где исходный страв сильно отличается от равновесного) получена большая разница при решении ОДУ кинетики с шагом 0.01 мкс. по сравнению с шагом 0.1 мкс. В настоящей статье мы закрываем на это глаза и полагаем, что шага 0.1 мкс. в целом достаточно, что почти всегда так. Если шаг уменьшить, то СМ будет еще выгоднее вычислительно по сравнению с решением ОДУ на временной сетке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суррогатное моделирование на основе МО является быстрой альтернативой традиционным методам решения ОДУ химической кинетики и подходит для внедрения в решатели ВАГД для моделирования химико-технологических процессов, а также потенциально может быть применено в гибком многосеточном моделировании с переменным временным шагом. Дальнейшего повышения точности можно добиться при использовании больших наборов данных, модификации функции потерь (например, путем исключения ошибок в следовых количествах из потерь), изменения архитектуры сетей (особенно RNN) и лучших способов включения материального баланса в оптимизацию. Другие возможные подходы включают применение быстрых и относительно простых ИНС с временем в качестве дополнительно входа. Однако, по-видимому, для газофазных реакций следует применять разные модели для краткосрочной и долгосрочной динамики, так как основные изменения концентрации и температуры (и, как следствие, ошибки в решении) происходят на начальных временных шагах. Это необхо-

димо учитывать при разработке вычислительных решений нового поколения в вычислительной динамике, основанных на машинном обучении, способных поддерживать широкий спектр химических реакций различной природы, особенно когда реагенты не смешиваются с продуктами.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект “Математическое моделирование на суперЭВМ экса- и зеттафлопсной производительности”).

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЕ

ВАГД	вычислительная аэро- и гидродинамика
ИНС	искусственная нейронная сеть
МО	машинное обучения
ОДУ	обыкновенные дифференциальные уравнения
н. н. у.	набор начальных условий (то есть уникальная комбинация T, c_i при $t = 0$)
СМ	суррогатная модель
RNN	рекуррентная нейронная сеть
FNN	нейронная сеть с прямой связью
T	температура, К
t	время, с
P	давление, 10^5 Па
x	мольная доля
c	концентрация, мол/м ³
V	объем, м ³
N	число испытаний

ИНДЕКСЫ

i	индекс компонента (принимает значения H ₂ , O ₂ , H, O, H ₂ O, H ₂ O ₂ , HO ₂ , OH, Ar, N ₂)
-----	--

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Komp E., Janulaitis N., Valleau S.* Progress towards machine learning reaction rate constants // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. № 5. P. 2692.
2. *Grambow C.A., Pattanaik L., Green W.H.* Deep Learning of Activation Energies // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11 № 8. P. 2992.
3. *Wan K., Barnaud C., Vervisch L., Domingo P.* Chemistry reduction using machine learning trained from non-premixed micro-mixing modeling: Application to DNS of a syngas turbulent oxy-flame with side-wall effects // *Combustion and Flame.* 2020. V. 220. № . P. 119.
4. *Lim H., Jung Y.J.* MLSolvA: solvation free energy prediction from pairwise atomistic interactions by machine learning // *J. Cheminformatics.* 2021. V. 13. № 1. P. 56.
5. *Nakajima M., Nemoto T.* Machine learning enabling prediction of the bond dissociation enthalpy of hypervalent iodine from SMILES // *Sci. Rep.* 2021. V. 11 № 1. P. 20207.
6. *Buchheita K., Owoyele O., Jordana T., van Essendelft D.T., STEV: A Stabilized Explicit Variable-Load Solver with Machine Learning Acceleration for the Rapid Solution of Stiff Chemical Kinetics.* 2019: arxiv. 1905/1905.09395
7. *Cerri G., Michelassi V., Monacchia S., Pica S.* Kinetic combustion neural modelling integrated into computational fluid dynamics // *Proc. Inst. Mech. Eng., Part A: J. Power & Energy.* 2003. V. 217 № 2. P. 185.
8. *Keller A.C., Evans J.M.* Application of random forest regression to the calculation of gas-phase chemistry within the GEOS-Chem chemistry model v10. Geoscientific Model Development // *Geoscientific Model Development.* 2019. V. 12 № 3. P. 1209-1225.
9. *Owoyele O., Pal P.* ChemNODE: A neural ordinary differential equations framework for efficient chemical kinetic solvers // *Energy and AI.* 2022. V. 7 P. 100118
10. *Sen B.A., Menon S.* Linear eddy mixing based tabulation and artificial neural networks for large eddy simulations of turbulent flames // *Combustion and Flame.* 2010. V. 157. № 1. P. 62.
11. *Blasco J.A., Fueyo N., Dopazo C., Ballester J.* Modelling the temporal evolution of a reduced combustion chemical system with an artificial neural network // *Combustion and Flame.* 1998. V. 113. № 1–2. P. 38.
12. *Blasco J.A., Fueyo N., Larroya J.C., Dopazo C., Chen Y.J.* A single-step time-integrator of a methane-air chemical system using artificial neural networks // *Comput and Chem. Eng.* 1999. V. 23. № 9. P. 1127.
13. *Chen J.Y., Blasco J.A., Fueyo N., Dopazo C.* An economical strategy for storage of chemical kinetics: Fitting in situ adaptive tabulation with artificial neural networks // *Proceed Combust. Inst.* 2000. V. 28 № 1. P. 115.
14. *Culpo M.* Current Bottlenecks in the Scalability of OpenFOAM on Massively Parallel Clusters. 2021 10.31.2022]; Available from: https://prace-ri.eu/wp-content/uploads/Current_Bottlenecks_in_the_Scalability_of_OpenFOAM_on_Massively_Parallel_Clusters.pdf.
15. *An J., He G., Luo K., Qin F., Liu B.* Artificial neural network based chemical mechanisms for computationally efficient modeling of hydrogen/carbon monoxide/kerosene combustion // *International J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45 № 53. P. 29594.
16. *Sharma A.J., Johnson R.F., Moses A.D., Kessler D.A.* Deep learning for scalable chemical kinetics. in *AIAA Scitech 2020 Forum.* 2020. Orlando.
17. *Li J., Zhao Z., Kazakov A., Dryer F.L.* An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion // *Int. J. Chem. Kinetics.* 2004. V. 36. № 10. P. 566.
18. *Matveev V.G.* A Simplified hydrogen combustion mechanism // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*// 2001 V. 37 P. 3 [*Матвеев В.Г.* Упрощение механизма горения водорода // *Физика горения и взрыва.* 2001. V. 37 №. P. 3.]
19. *Гурвич Л.И.* // Термодинамические свойства индивидуальных веществ Т. 4. 1978–1982, Москва: Наука.
20. *Hastie T., Tibshirani R., Friedman J.H.* Boosting and Additive Trees, in *The Elements of Statistical Learning.* 2009. Springer: New York. p. 337–384.
21. *Williams R.J., Hinton G.E., Rumelhart D.E.* Learning representations by back-propagating errors // *Nature.* 1986. V. 323 №. P. 533.
22. *Kingma D.P., Ba L.J.* Adam: A Method for Stochastic Optimization Event International Conference on Learning Representations, in *International Conference on Learning Representations.* 2015. ICLR San Diego.
23. *Zell A.* // *Simulation Neuronaler Netze.* 1994. Addison-Wesley.

УДК 546.72(575.2)(04)

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ЧАСТИЦ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ

© 2023 г. З. К. Маймеков^{а, *}, Д. А. Самбаева^б, Ж. Б. Изаков^а, Н. Т. Шайкиева^а,
М. Долаз^а, М. Кобья^а

^аКыргызско-Турецкий Университет “Манас”, Бишкек, Кыргызская Республика

^бКыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика

*e-mail: zarlyk.maymekov@manas.edu.kg

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 01.02.2023 г.

В практических условиях одним из возможных решений проблемы очистки сероводородсодержащих промышленных сточных вод является электрохимическое окисление сульфидов. С учетом этих обстоятельств, в работе рассмотрена модельная система Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O, собрана экспериментальная установка и изучен процесс электрокоагуляции в широких пределах изменения температуры (288–308 К) водного раствора сероводорода. Выявлены оптимальные соотношения исходных компонентов в системе. Определены экспериментальные и расчетные водородные показатели раствора (рН). Осуществлено термодинамическое моделирование системы при минимизации энергии Гиббса и установлено концентрационное распределение отдельных молекул и частиц (катионы, анионы) в растворе. Составлены возможные химические реакции, протекающие в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при электрокоагуляции сероводородсодержащей сточной воды. Построены диаграммы *Eh*–рН для сравнения величины окислительного-восстановительного потенциала системы: Fe–H₂O, Fe–H₂O–S и Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O на основе установленных концентраций железа и серосодержащих частиц в растворе. Получена расчетная формула для определения величины окислительного-восстановительного потенциала (*Eh*) системы.

Ключевые слова: вода, сероводород, железо, хлорид натрия, сульфид натрия, электрокоагуляция, частица, распределение

DOI: 10.31857/S0040357123020069, **EDN:** EIYWAT

ВВЕДЕНИЕ

Сероводород (H₂S) токсичный, плохо растворимый газ в воде (4.47 г H₂S на 1 л H₂O или 0.13 моль/л), вопреки этому он обнаруживается в сточных водах многих промышленных производств [1–4]. Например, H₂S в сточных водах составляет (мг/л) [5, 6]: в заводах по переработке нефти – до 60000; в предприятиях цветной металлургии от 10 до 1500; в черной металлургии при грануляции доменного шлака – 30; в производстве синтетических жирных кислот – 40; в производстве искусственного волокна – 20; в дренажных и пластовых вод при разработке серных руд, при выплавке серы от 50 до 200. Соответственно, требуется удаление из воды сероводорода на основе различных физико-химических методов путем осуществления химической диагностики и анализа концепций наилучших доступных технологий и зеленой химии [7]. Исходя из этих положений выявлено, что выделение из воды молекулярного сероводорода обу-

словлено за счет пленочной и вакуумной дегазации, а также термической деаэрации. При этом одним из возможных решений проблемы очистки серосодержащих вод в практических условиях является электрохимическое окисление сульфидов [4], научные основы которых приведены в работе Гаррелса и Криста [8], где рассмотрены растворы, минералы и их равновесные характеристики. В работе Биерната и Робинса [9] рассмотрены двух- и трехкомпонентные системы: железо–вода, железо–вода–сера в пределах изменения температуры от 298 до 673 К и построены их диаграммы в виде *Eh*–рН. Равновесное состояние многокомпонентных солевых систем, а также межфазное распределение ионов в массообменных процессах изучены в работах [10–18]. Отмечено, что концентрационное распределение молекул, простых и сложных ионов в пятикомпонентной системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O обусловленная с протеканием процесса электрокоагуляции остаются открытыми.

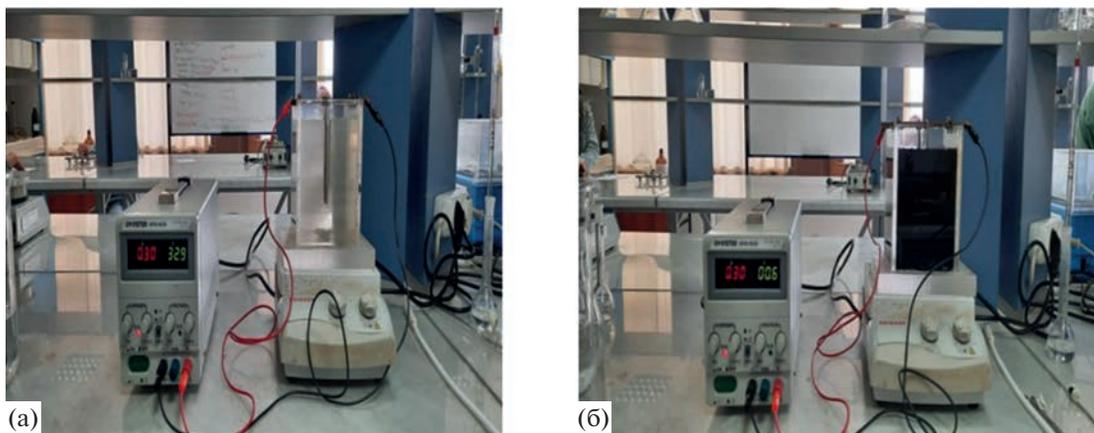


Рис. 1. Экспериментальная установка для изучения модельной системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O и осуществления электрокоагуляции сероводород-содержащей сточной воды: (а) – начальный период опыта; (б) – в момент электрокоагуляции раствора.

С учетом изложенных выше обстоятельств, в настоящей работе определены основные цели и задачи исследования: изучение процесса электрокоагуляции в модельной системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O; экспериментальное определение оптимальных соотношений исходных компонентов и водородного показателя раствора; осуществление термодинамического моделирования системы при минимуме энергии Гиббса и расчет физико-химических и термодинамических параметров системы; установление концентрационного распределения молекул, катионов и анионов в сероводородсодержащем водном растворе; сравнение величины pH, Eh системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O; Fe–H₂O и Fe–H₂O–S [9] по диаграмме Eh–pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью изучения процесса электрокоагуляции в модельной системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O собрана экспериментальная установка, которая состоит из электролитической ячейки (рис. 1). В качестве анода служила железная пластина, а катод – нержавеющей стальной пластина. Электролитическая ячейка (реактор) изготовлена из цилиндрического оргстекла высотой 0.11 м и диаметром 0.095 м. Расстояние между электродами для всех тестов составляло 0.015 м. Electrodes connected to a constant current power source (GW Instek, model SPS-606, 0–6 A, 0–60 V). The cell is filled with an aqueous solution of sodium sulfide with a concentration of 500 mg·l⁻¹ prepared by dissolving Na₂S in ultra-distilled water. The stirring of the solution is carried out by a magnetic stirrer.

Отмечено, что источником сероводорода в растворе служил сульфид натрия. Следует отметить, что в водах, где водородный показатель больше 8.5, сероводород встречается в виде суль-

фида и гидросульфида, поэтому с целью перевода его в H₂S с последующей его дегазации необходимо подкисление воды с технической кислотой, в частности соляной или серной. Поэтому, в модельную систему включена серная кислота. В процессе электрокоагуляции модельных сульфидных сточных вод водородный показатель (pH 7.5) регулярно контролировался на основе 0.1 н. раствора H₂SO₄ и 0.1 н. NaOH. Оптимальная концентрация фонового электролита достигнута при добавлении 3 г NaCl к 500 мл сероводородсодержащей сточной воды. Опыты проводились при комнатной температуре (298 К). Перед каждым экспериментом электроды тщательно очищались. Пробы отбирались из ячейки с интервалами 5 и 10 мин. В ходе эксперимента пробы, отобранные через определенные промежутки времени из реактора электрокоагуляции, фильтровали с помощью мембранного фильтра. Аналитическое определение сульфида в пробах проведено по стандартной йодометрической методике [19]. Эффективность удаления (R_e , %) сульфид-иона из сточной воды рассчитана по (1) формуле и составила 99%:

$$R_e = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

где C_0 и C – начальная (500 мг/л) и конечная (0.01 мг/л) концентрации сульфид-иона в растворе.

На основании экспериментальных данных определено оптимальное соотношение компонентов в 1 кг водном растворе, т.е. в химической матрице расчета системы содержались (г): Fe – 2.15; NaCl – 3.0; Na₂S – 2.62; H₂SO₄ – 3.99.

С использованием экспериментально определенной химической матрицы осуществлено термодинамическое моделирование системы. В расчетных экспериментах температура раствора изменялась в широких пределах от 288 до 308 К, а

Таблица 1. Физико-химические и термодинамические параметры системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции. Водный раствор: $V = 0.001 \text{ м}^3$, $M = 1.0091 \text{ кг}$, $\rho = 1.01 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$, $TDS = 8413.1 \text{ мг/кг}$ растворе; вес: 99.73% H₂O + 0.27% FeS при $P = 0.1 \text{ МПа}$

T	Eh	pH	I	G	H	S	U	C_p
(К)	(В)	(–)	(–)	(мДж)	(мДж)	(мДж/К)	(мДж)	(гДж)
288	–0.238	8.10	0.1372	–13.20	–15.99	3.77	–15.78	997.04
293	–0.234	7.94	0.1371	–13.22	–15.97	3.84	–15.76	997.38
298	–0.229	7.77	0.1370	–13.24	–15.95	3.91	–15.74	998.82
303	–0.225	7.62	0.1369	–13.26	–15.93	3.98	–15.72	998.15
308	–0.221	7.47	0.1367	–13.26	–15.91	4.05	–15.70	998.34

давление составило 0.1 МПа. Равновесные концентрации молекул и частиц в системе рассчитаны при минимизации энергии Гиббса [20, 21], где сначала составлен банк термодинамических данных (H , S , U , G) для каждого вещества: Fe, NaCl, Na₂S, H₂SO₄, H₂O, катионов и анионов [22, 23] и для их возможных соединений в отдельных фазах исходя из: водного раствора (a_sprons98.DB); газа (g_sprons98.DB); жидкости (l_reid.DB); твердых частиц (s_sprons98.DB и s_Yokokawa.DB [15]). В расчетах использован программный комплекс “Селектор” [20, 21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментальных исследованиях хлористый натрий использовался в качестве электролита, Na₂S для получения сероводорода, а серная кислота для регулирования pH раствора. Оптимальное соотношение компонентов в водном растворе (1 кг) при котором pH 7.5, как отмечено выше найдено экспериментальным путем и составило (г): Fe (2.15)–NaCl (3.0)–Na₂S (2.62)–H₂SO₄ (3.99)–H₂O (1000). В процессе электрокоагуляции отмечено образование сульфида железа в виде осадка черного цвета (рис. 16). Концентрационное распределение элементов в отдельных фазах и ионов (катионов, анионов) в растворе, а также величины физико-химических (V , M , ρ , Eh , I , TDS , C_p) и термодинамических параметров (G , H , S , U) рассчитаны при минимизации энергии Гиббса [20, 21, 24] в широких пределах изменения температуры (288–308 К) и давления 0.1 МПа (табл. 1).

Получена формула для расчета величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh , В) системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O в зависимости от водородного показателя раствора (pH) (табл. 1, рис. 2):

$$Eh = -0.0176 - 0.0272 \text{pH}. \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что окислительно-восстановительный потенциал (Eh) системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O имеет отрицательное

значение ($Eh < 0$) и с возрастанием температуры раствора от 288 до 308 К увеличивается от –0.238 В до –0.221 В. Среда реакции восстановительная ($Eh < 0$), и возможно образование сульфидов железа типа FeS и FeS₂ на основе восстановленной серы в растворе. Водородный показатель (pH) системы с увеличением температуры раствора от 288 до 308 К изменяется в пределах от 8.1 до 7.5. Среднее расчетное значение pH составляет 7.77 при оптимальных соотношениях исходных компонентов в растворе (г): Fe(2.15)–NaCl (3.0)–Na₂S (2.62)–H₂SO₄ (3.99)–H₂O (1000) и практически соответствует экспериментальным значениям pH 7.5. Разница pH_{exp} и pH_{calc} составляет 3.3%. Из характеристик фаз также следует эквивалентность (100%), где водный раствор составляет 99.73 вес. %, а количество сульфида железа равно 0.27%. Протекание и направление процесса электрокоагуляции в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O под-

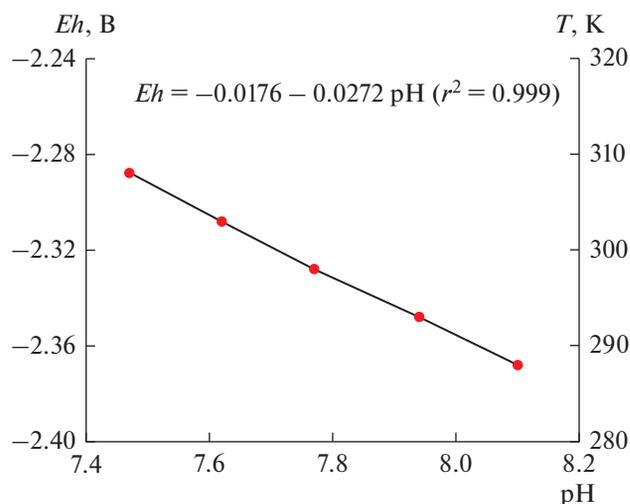


Рис. 2. Зависимости окислительно-восстановительного потенциала (Eh , В) от водородного показателя (pH) для системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции.

Таблица 2. Концентрационное распределение элементов в системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции. *P* = 0.1 МПа

Элементы	Fe	Cl	Na	S	H	O
Состав	0.038	0.051	0.118	0.074	111.09	55.67
кол. молей	1.61×10^{-2}	5.13×10^{-2}	1.18×10^{-1}	2.95×10^{-2}	8.06×10^{-3}	1.26×10^{-1}
мг/кг раствор	9×10^2	1.82×10^3	2.72×10^3	9.47×10^2	8.12	2.02×10^3

Таблица 3. Концентрационное распределение анионов и катионов в водном растворе системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции. *P* = 0.1 МПа

Анионы	Cl ⁻	HFe ₂ O ⁻	HS ⁻		HSO ₃ ⁻	HSO ₄ ⁻
кол.молей	5.07×10^{-2}	8.06×10^{-3}	8.09×10^{-8}		3.42×10^{-15}	7.27×10^{-9}
мг/кг раствора	1.8×10^3	1.04×10^3	2.67×10^{-3}		2.77×10^{-10}	7.05×10^{-4}
Анионы	NaSO ₄ ⁻	S ₂ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	HSO ₃ ⁻	OH ⁻
кол.молей	5.07×10^{-3}	1.04×10^{-16}	1.0×10^{-12}	5.67×10^{-14}	2.45×10^{-2}	6.4×10^{-7}
мг/кг раствора	6.03×10^2	6.65×10^{-12}	1.13×10^{-7}	4.54×10^{-9}	2.35×10^3	1.09×10^{-2}
Катионы	Fe ²⁺		FeOH ⁺	Na ⁺		H ⁺
кол.молей	9.0×10^{-12}		1.1×10^{-13}	1.1×10^{-1}		1.0×10^{-8}
мг/кг раствор	5.0×10^{-7}		8.5×10^{-9}	2.5×10^3		1.1×10^{-5}

тверждено знаками термодинамических величин, таких как энергия Гиббса (*G*), энтальпии (*H*) и внутренней энергии (*U*), где они отрицательные, и с увеличением температуры раствора от 288 до 308 К величина *H*, *U* растет, а *G* уменьшается; ионная сила раствора (*I*) незначительно уменьшается (табл. 1). Энтропия (*S*) и теплоемкость (*C_p*) с увеличением температуры растет (от 3.77 до 4.05 мДж/К и 997.04 до 998.34 гДж, соответственно). Концентрационное распределение элементов в системе (при *P* = 0.1 МПа): Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции представлено в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что содержание элементов в 1 кг раствора составляет (мг): Fe – 900; Cl – 1820; Na – 2720; S – 947; H – 8.12; O – 2020. Количество железа и серы достаточно для образования осадка в виде сульфидов в растворе (FeS, FeS₂) за счет окислительно-восстановительных сред, обусловленный присутствием Cl, O и H. Концентрационное распределение: Fe, Na, S, H, O, Cl содержащих катионов и анионов представлено в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что в растворе содержание серосодержащих анионов (HS⁻, HSO₃⁻, HSO₄⁻, NaSO₄⁻, S₂²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻) значительное. Из них SO₄²⁻ содержится 2.35×10^3 мг в кг растворе. Возможность протекания реакции типа: H₂S + O₂ + H₂O = SO₄²⁻ + H⁺ наиболее вероятное. Результаты показали, что с ростом температуры от 288 до

308 К концентрация катионов и анионов остаются постоянными, т.е. влияние температуры не наблюдается. Напротив, концентрации отдельных молекул, в том числе газов: FeO, H₂, H₂S, HCl, HFeO₂, NaCl, NaOH с ростом температуры в водном растворе изменяются значительно (табл. 4).

С ростом температуры (288–308 К) количество FeO, HFeO₂ значительно увеличивается, а H₂S меняется от 2.56×10^{-4} мг/кг (288 К) до 6.32×10^{-4} мг/кг (308 К). Результаты, приведенные в табл. 4 подтверждают образование сульфида железа в процессе электрокоагуляции сероводородсодержащей сточной воды. В процессе электрокоагуляции в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O выделяется газовая фаза, состоящая из H₂, H₂S, O₂, паров воды и диоксида серы (табл. 4). Парциальное давление газов с ростом температуры повышается, например, для диоксида серы от 6.07×10^{-22} до 1.19×10^{-19} МПа, что и обуславливает связывание Na₂S в FeS, FeS₂. Таким образом, концентрационное распределение молекул и частиц в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O в процессе электрокоагуляции показали разложение Na₂S в водном растворе с образованием сероводорода (H₂S), и связывание Na₂S в виде FeS и FeS₂, затем в Fe(OH)₃ с выделением элементарной серы в среде кислорода и серной кислоты по реакции: H₂S + NaOCl → S⁰ + NaCl + H₂O, H₂S + 4NaOCl → H₂SO₄ + NaCl, где в дальнейшем серу можно направить на утилизацию.

Таблица 4. Концентрационное распределение отдельных молекул и газов в водном растворе системы: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции. *P* = 0.1 МПа

FeO					
Температура, К	288	293	298	303	308
кол.молей	3.84×10^{-17}	8.18×10^{-17}	1.72×10^{-16}	3.49×10^{-16}	6.82×10^{-16}
мг/кг раствора	2.76×10^{-12}	5.88×10^{-12}	1.24×10^{-11}	2.51×10^{-11}	4.90×10^{-11}
H ₂					
кол.молей	7.12×10^{-12}	9.92×10^{-12}	1.36×10^{-11}	1.85×10^{-11}	2.51×10^{-11}
мг/кг раствора	1.44×10^{-8}	2.00×10^{-8}	2.74×10^{-8}	3.72×10^{-8}	5.07×10^{-6}
H ₂ S					
кол.молей	7.51×10^{-9}	9.52×10^{-9}	1.19×10^{-8}	1.48×10^{-8}	1.86×10^{-8}
мг/кг раствора	2.56×10^{-4}	3.24×10^{-4}	4.04×10^{-4}	5.04×10^{-4}	6.32×10^{-4}
HCl					
кол.молей	8.46×10^{-11}	1.14×10^{-10}	1.54×10^{-10}	2.05×10^{-10}	2.68×10^{-10}
мг/кг раствора	3.08×10^{-6}	4.15×10^{-6}	5.01×10^{-6}	7.46×10^{-6}	9.77×10^{-6}
HFeO ₂					
кол.молей	3.91×10^{-18}	1.13×10^{-17}	3.15×10^{-17}	8.28×10^{-17}	2.05×10^{-16}
мг/кг раствора	3.47×10^{-13}	1.0×10^{-12}	2.80×10^{-12}	7.35×10^{-12}	1.82×10^{-11}
NaCl					
кол.молей	5.84×10^{-4}	5.96×10^{-4}	6.09×10^{-4}	6.23×10^{-4}	6.39×10^{-4}
мг/кг раствора	3.41×10^1	3.48×10^1	3.56×10^1	3.64×10^1	3.73×10^1
NaOH					
кол.молей	2.99×10^{-8}	3.06×10^{-8}	3.09×10^{-8}	3.13×10^{-8}	3.20×10^{-8}
мг/кг раствора	1.20×10^{-3}	1.22×10^{-3}	1.24×10^{-3}	1.25×10^{-3}	1.28×10^{-3}
FeS ₂ (s)					
кол.молей	–	2.24×10^{-2}	–	–	–
мг/кг раствора	–	100	–	–	–
H ₂					
Температура, К	288	293	298	303	308
Парциальное давление, МПа	8.52×10^{-9}	1.23×10^{-8}	–	–	–
H ₂ S					
Парциальное давление, МПа	5.70×10^{-8}	8.30×10^{-8}	1.18×10^{-7}	1.66×10^{-7}	2.30×10^{-7}
O ₂					
Парциальное давление, МПа	1.00×10^{-70}	1.04×10^{-69}	2.66×10^{-68}	6.10×10^{-67}	1.20×10^{-65}
H ₂ O					
Парциальное давление, МПа	1.42×10^{-2}	1.94×10^{-2}	2.63×10^{-2}	3.52×10^{-2}	4.67×10^{-2}
SO ₂					
Парциальное давление, МПа	6.07×10^{-22}	2.41×10^{-21}	9.31×10^{-21}	3.41×10^{-20}	1.10×10^{-19}

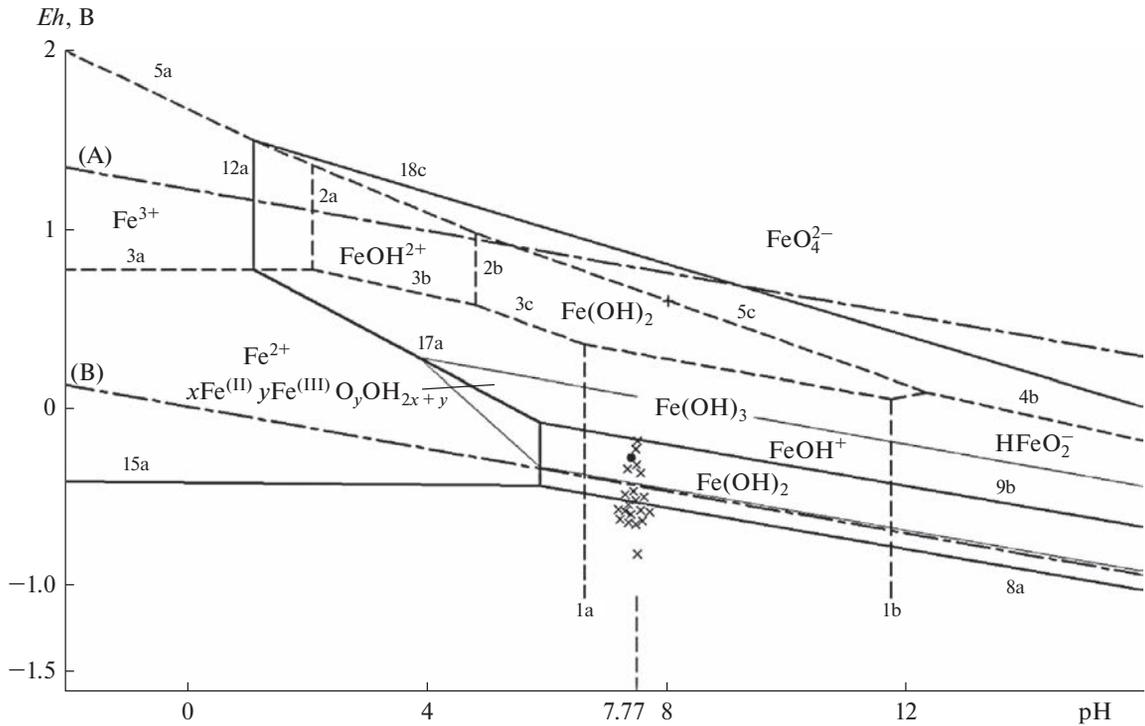


Рис. 3. Диаграмма системы Fe–H₂O при T = 298 К [9] (линии: сплошные – с участием твердых частиц Fe; пунктирные – растворенные формы Fe; пунктирные с точкой – вода А и В); крестик – результаты настоящей работы при T = 298 К, рН 7.77, кружок – по формуле $Eh = -0.0176 - 0.0272$ рН.

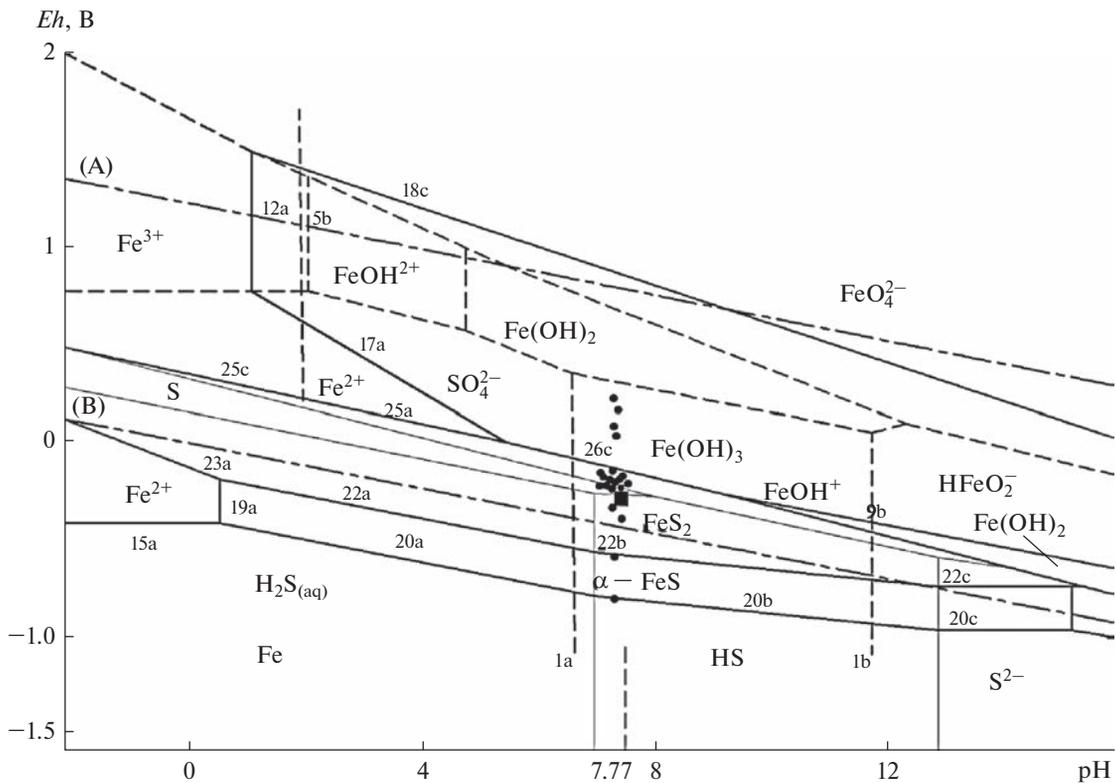


Рис. 4. Диаграмма системы Fe–H₂O–S при T = 298 К [9] (линии: сплошные – с участием твердых частиц Fe; тонкие сплошные – система S–H₂O; пунктирные – растворенные формы Fe; пунктирные с точкой – вода А и В); кружок – результаты настоящей работы при T = 298 К, рН 7.77, квадрат – по формуле $Eh = -0.0176 - 0.0272$ рН.

Таблица 5. Система Fe–H₂O [9]. Расчет *Eh* при *T* = 298 К, pH 7.77, концентрации (мг/кг): Fe²⁺ = 5.0 × 10⁻⁷; FeOH⁺ = 8.5 × 10⁻⁹; H⁺ = 1.1 × 10⁻⁵; FeO = 1.24 × 10⁻¹¹; HFeO₂ = 2.8 × 10⁻¹²

№	Химическая реакция	Формула	<i>Eh</i> , В
6a	FeO + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.045 - 0.0591pH	-0.504
6b	Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → 3Fe + 4H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.086 - 0.0591pH	-0.545
6c	Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → 2Fe + 3H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.053 - 0.0591pH	-0.512
7a	Fe ₃ O ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 3FeO + H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.212 - 0.0591pH	-0.671
7b	Fe ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2FeO + H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.069 - 0.0591pH	-0.528
7c	3Fe ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2Fe ₃ O ₄ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.214 - 0.0591pH	-0.245
8a	Fe(OH) ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.063 - 0.0591pH	-0.522
8б	FeOOH + 3H ⁺ + 3e ⁻ → Fe + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.052 - 0.0591pH	-0.511
8c	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + 3e ⁻ → Fe + 3H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.051 - 0.0591pH	-0.408
9a	FeOOH + H ⁺ + e ⁻ → Fe(OH) ₂	<i>Eh</i> = -0.030 - 0.0591pH	-0.489
9b	Fe(OH) ₃ + H ⁺ + e ⁻ → Fe(OH) ₂ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.281 - 0.0591pH	-0.178
10a	3FeOOH + H ⁺ + e ⁻ → Fe ₃ O ₄ + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.220 - 0.0591pH	-0.239
10b	3Fe(OH) ₃ + H ⁺ + e ⁻ → Fe ₃ O ₄ + 5H ₂ O	<i>Eh</i> = 1.155 - 0.0591pH	0.695
15b	FeOH ⁺ + H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.213 - 0.0296pH + 0.0296lg[FeOH ⁺]	-0.546
16a	Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 2e ⁻ → 3Fe ²⁺ + 4H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.880 - 0.2365pH - 0.0296lg[Fe ²⁺] ³	-0.715
16b	Fe ₃ O ₄ + 5H ⁺ + 2e ⁻ → 3FeOH ⁺ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.292 - 0.148pH - 0.0292lg[FeOH ⁺] ³	-0.551
16d	Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 2e ⁻ → 2Fe ²⁺ + 3H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.658 - 0.177pH - 0.0296lg([Fe ²⁺] ²)	-0.555
16e	Fe ₂ O ₃ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → 2FeOH ⁺ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.266 - 0.118pH - 0.0296lg[FeOH ⁺] ²	-0.444
17a	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ + 3H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.972 - 0.177pH - 0.0591lg [Fe ²⁺]	-0.242
17b	Fe(OH) ₃ + 2H ⁺ + e ⁻ → FeOH ⁺ + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.580 - 0.118pH - 0.0591lg[FeOH ⁺]	-0.130
17d	FeOOH + 3H ⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ + 2H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.660 - 0.177pH - 0.0591lg[Fe ²⁺]	-0.554
17e	FeOOH + 2H ⁺ + e ⁻ → FeOH ⁺ + H ₂ O	<i>Eh</i> = 0.268 - 0.118pH - 0.0591lg[FeOH ⁺]	-0.442
*	Fe–NaCl–Na ₂ S–H ₂ SO ₄ –H ₂ O	<i>Eh</i> = -0.0176 - 0.0272pH	-0.222

Таблица 6. Система Fe–H₂O–S [9]. Расчет *Eh* при *T* = 298 К, pH = 7.77, концентрации (мг/кг): H₂S_(aq) = 4.04 × 10⁻⁴; HS⁻ = 2.67 × 10⁻³; HSO₄⁻ = 7.05 × 10⁻⁴; SO₄²⁻ = 2.35 × 10³; Fe²⁺ = 5.0 × 10⁻⁷

№	Химическая реакция	Формула	<i>Eh</i> , В
20a	FeS + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + H ₂ S	$Eh = -0.376 - 0.059pH - 0.0296 \lg [H_2S_{(aq)}]$	-0.791
20b	FeS + H ⁺ + 2e ⁻ → Fe + HS ⁻	$Eh = -0.583 - 0.0296pH - 0.0296 \lg [HS^-]$	0.386
21a	Fe ₃ O ₄ + 3H ₂ S + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 3FeS + 4H ₂ O	$Eh = 0.782 - 0.059pH + 0.0296 \lg [H_2S_{(aq)}]^3$	0.197
21b	Fe ₃ O ₄ + 3HS + 5H ⁺ + 2e ⁻ → 3FeS + 4H ₂ O	$Eh = 1.402 - 0.148pH + 0.0296 \lg [HS^-]^3$	0.164
22a	FeS ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → FeS + H ₂ S	$Eh = 0.165 - 0.059pH - 0.0296 \lg [H_2S_{(aq)}]$	-0.333
22b	FeS ₂ + H ⁺ + 2e ⁻ → FeS + HS ⁻	$Eh = -0.372 - 0.029pH - 0.0296 \lg [HS^-]$	-0.562
23a	FeS ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Fe ²⁺ + 2H ₂ S	$Eh = -0.133 - 0.118pH - 0.0296 \lg ([Fe^{2+}][H_2S_{(aq)}]^2)$	-0.349
24a	Fe ²⁺ + 2S + 2e ⁻ → FeS ₂	$Eh = 0.421 + 0.0296 \lg [Fe^{2+}]$	0.340
25a	Fe ²⁺ + 2SO ₄ ²⁻ + 16H ⁺ + 14e ⁻ → FeS ₂ + 8 H ₂ O	$Eh = 0.362 - 0.068 pH + 0.0042 \lg ([Fe^{2+}][SO_4^{2-}]^2)$	-0.161
25c	Fe ²⁺ + 2HSO ₄ ⁻ + 14H ⁺ + 14e ⁻ → FeS ₂ + 8 H ₂ O	$Eh = 0.345 - 0.059pH + 0.0042 \lg ([Fe^{2+}][HSO_4^-]^2)$	-0.136
25e	Fe(OH) ₂ + 2SO ₄ ²⁻ + 18H ⁺ + 14e ⁻ → FeS ₂ + 10H ₂ O	$Eh = 0.412 - 0.076pH + 0.0042 \lg [SO_4^{2-}]^2$	-0.190
25f	Fe(OH) ₂ + 2HSO ₄ ⁻ + 16H ⁺ + 14e ⁻ → FeS ₂ + 10H ₂ O	$Eh = 0.395 - 0.068pH + 0.0042 \lg [HSO_4^-]^2$	-0.145
26a	Fe ₃ O ₄ + 6HSO ₄ ⁻ + 50H ⁺ + 44e ⁻ → 3FeS ₂ + 28H ₂ O	$Eh = 0.386 - 0.075pH + 0.0013 \lg [SO_4^{2-}]^6$	-0.185
26b	Fe ₃ O ₄ + 6SO ₄ ²⁻ + 56H ⁺ + 44e ⁻ → 3FeS ₂ + 28H ₂ O	$Eh = 0.370 - 0.067 pH + 0.0013 \lg [HSO_4^-]^6$	-0.161
26c	Fe(OH) ₃ + 2SO ₄ ²⁻ + 19H ⁺ + 15e ⁻ → FeS ₂ + 11H ₂ O	$Eh = 0.403 - 0.075 pH + 0.0039 \lg [SO_4^{2-}]^2$	-0.168
26d	Fe(OH) ₃ + HSO ₄ ⁻ + 17H ⁺ + 15e ⁻ → FeS ₂ + 11H ₂ O	$Eh = 0.387 - 0.067 pH + 0.0039 \lg ([HSO_4^-]^2)$	-0.144
26e	Fe ₂ O ₃ + 4SO ₄ ²⁻ + 38H ⁺ + 30e ⁻ → FeS ₂ + 19H ₂ O	$Eh = 0.383 - 0.075 pH + 0.0020 \lg [SO_4^{2-}]^4$	-0.188
26f	Fe ₃ O ₄ + 4HSO ₄ ⁻ + 34H ⁺ + 30e ⁻ → 2FeS ₂ + 19H ₂ O	$Eh = 0.367 - 0.067 pH + 0.0020 \lg [HSO_4^-]^4$	-0.164
26g	FeOOH + 2SO ₄ ²⁻ + 19H ⁺ + 15e ⁻ → FeS ₂ + 10H ₂ O	$Eh = 0.382 - 0.075 pH + 0.0039 \lg [SO_4^{2-}]^2$	-0.189
26h	FeOOH + 2HSO ₄ ⁻ + 17H ⁺ + 15e ⁻ → FeS ₂ + 10H ₂ O	$Eh = 0.367 - 0.067pH + 0.0039 \lg [HSO_4^-]^2$	-0.164
*	Fe–NaCl–Na ₂ S–H ₂ SO ₄ –H ₂ O	$Eh = -0.0176 - 0.0272pH$	-0.222

(*) Расчетная формула, полученная в настоящей работе.

Результаты проведенных исследований позволяют прогнозировать концентрационное распределение катионов и анионов, отдельных молекул и твердых частиц образующиеся в процессе электрокоагуляции сложной системы, включающие серусодержащих веществ типа: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O. Установлено, что оптимальной концентрацией серной кислоты, которая поддерживает водородный показатель раствора в пределах pH 7.77, является 0.081 н, т.е. 3.99 г в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O.

Концентрации частиц и молекул (мг/кг): Fe²⁺ = 5.0 × 10⁻⁷; FeOH⁺ = 8.5 × 10⁻⁹; H⁺ = 1.1 × 10⁻⁵;

FeO = 1.24 × 10⁻¹¹; HFeO₂ = 2.8 × 10⁻¹²; H₂S_(aq) = 4.04 × 10⁻⁴; HS⁻ = 2.67 × 10⁻³; HSO₄⁻ = 7.05 × 10⁻⁴; SO₄²⁻ = 2.35 × 10³ полученные в системе Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при T = 298 К, pH 7.77 в дальнейшем использованы для расчета и сравнения окислительного-восстановительного потенциала (*Eh*, В) системы Fe–H₂O (табл. 5) и Fe–H₂O–S (табл. 6) по диаграмме *Eh*–pH [9]. Здесь следует отметить, что в табл. 5 и 6 приведены номера расчетов (6а–26h), уравнение химических реакций и формулы в соответствии с данными работы Биерната и Робинса [9]. В процессах сравнения: в формулы 6а–26h [9] поставлены значения:

Fe^{2+} ; FeOH^+ ; H^+ ; FeO ; HFeO_2 ; $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$; HS^- ; HSO_4^- ; SO_4^{2-} ; Fe^{2+} полученные в настоящей работе и вычислены значение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) при $T = 298$ К, рН 7.77 с последующим нанесением их на диаграмму Eh –рН (рис. 3 и 4).

Результаты представленные в табл. 5 и 6 свидетельствуют о протекании сложных окислительно-восстановительных реакций в системе $\text{Fe}–\text{NaCl}–\text{Na}_2\text{S}–\text{H}_2\text{SO}_4–\text{H}_2\text{O}$ с образованием сульфидов железа.

Таким образом, результаты исследований системы: $\text{Fe}–\text{NaCl}–\text{Na}_2\text{S}–\text{H}_2\text{SO}_4–\text{H}_2\text{O}$ методом минимизации свободной энергии Гиббса и полученные концентрационные распределения молекул и частиц (мг/кг): $\text{Fe}^{2+} = 5.0 \times 10^{-7}$; $\text{FeOH}^+ = 8.5 \times 10^{-9}$; $\text{H}^+ = 1.1 \times 10^{-5}$; $\text{FeO} = 1.24 \times 10^{-11}$; $\text{HFeO}_2 = 2.8 \times 10^{-12}$; $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = 4.04 \times 10^{-4}$; $\text{HS}^- = 2.67 \times 10^{-3}$; $\text{HSO}_4^- = 7.05 \times 10^{-4}$; $\text{SO}_4^{2-} = 2.35 \times 10^3$ и рассчитанные на их основе Eh и рН (табл. 5 и 6) согласуются с литературными данными, в частности работы [8, 9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс электрокоагуляции в многокомпонентной модельной системе: $\text{Fe}–\text{NaCl}–\text{Na}_2\text{S}–\text{H}_2\text{SO}_4–\text{H}_2\text{O}$ протекает сложным концентрационным распределением железа и серосодержащих молекул и частиц в растворе: Fe^{2+} , FeOH^+ , H^+ , FeO , HFeO_2 , H_2S , HS^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , соответственно с увеличением температуры раствора величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh) растет от -0.238 до -0.221 В. При этом среда реакции восстановительная ($Eh < 0$), и возможно образование сульфидов железа типа FeS и FeS_2 , которые могут перейти в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с образованием элементарной серы в среде кислорода и серной кислоты, что и позволило утилизировать серы из сточной воды. Подчеркнуто, что термодинамическое моделирование при минимизации энергии Гиббса, позволило определить распределение молекул и ионов в растворе, и тем самым исключено использование в аналитических целях метода ионной хроматографии в процессе электрокоагуляции.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_p	теплоемкость, Дж/К
Eh	окислительно-восстановительный потенциал, В
G	энергия Гиббса, Дж
H	энтальпия, Дж/кг
I	ионная сила раствора

M	масса, кг
P	давление, Па
рН	водородный показатель раствора
R_e	эффективность удаления сульфид иона, %
r^2	величина достоверности аппроксимации
S	энтропия, Дж/К
T	температура, К
TDS	общее количество растворенных веществ в растворе, мг/кг
U	внутренняя энергия, Дж
V	объем, м ³
ρ	плотность, кг/м ³

ИНДЕКСЫ

o	начальное время
aq	водный раствор
calc	расчет
exp	эксперимент

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin H.W., Kustermans C., Vaiopoulou E., PrevotEAU A., Rabaey Yuan K., Pikaar I. Electrochemical oxidation of iron and alkalinity generation for efficient sulfide control in sewers // Water Res. 2017. V. 118. P. 114.
2. Murugananthan M., Raju G.B., Prabhakar S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electrocoagulation // J. Hazard. Mater. 2004. V. 109. № 1–3. P. 37.
3. Pikaar I., Rozendal R.A., Yuan Z., Keller J., Rabaey K. Electrochemical sulfide removal from synthetic and real domestic wastewater at high current densities // Water Res. 2011. V. 45. № 6. P. 2281.
4. Omwene P.I., Celen M., Oncel M.S., Kobya M. Arsenic removal from naturally arsenic contaminated ground water by packed-bed electrocoagulator using Al and Fe scrap anodes // Process Saf. Environ. Prot. 2019. V. 121. P. 20.
5. Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И. Методы удаления сероводорода из производственных сточных вод и пути их развития // Вода Magazine. 2016. Т. 102. № 2. С. 22.
6. Фесенко Л.Н. Очистка воды от сероводорода с использованием электрохимических процессов. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2001.
7. Meshalkin V.P. Current Theoretical and Applied Research on Energy- and Resource-Saving Highly Reliable Chemical Process Systems Engineering // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 4. P. 563. [Meshalkin V.P. Актуальные теоретические и прикладные исследования по инжинирингу энергоресурсосберегающих высоконадежных химико-технологических систем // Теор. осн. хим. технол. 2021. Т. 55. № 4. С. 399]
8. Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals, and equilibria. New York: Harper & Row, 1965.

9. *Biernat R.J., Robins R.G.* High-temperature potential/pH diagrams for the iron-water and iron-water-sulphur systems // *Electrochim. Acta.* 1972. V. 17. № 7. P. 1261.
10. *Wilhelm E., Battino R.* Enthalpy and Internal Energy: Liquids, Solutions and Vapours / Eds. Wilhelm E., Letcher T.M. Royal Society of Chemistry, 2017.
11. *Чудненко К.В.* Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. – Иркутск: Инст. геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, 2007.
12. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / Под ред. Шарапова В.Н. Новосибирск: Академ. Изд. Гео, 2010
13. *Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А.* Физико-химическое моделирование минеральных систем: монография. Москва: Юрайт, 2018.
14. *Musov O., Savchenko M., Levchuk I., Frolova L.* Thermodynamic modeling of oxygen dissolution in water // *Proc. of ONPU.* 2022. V. 65. № 1. P. 90.
15. *Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *J. Natl. Chem. Lab. Ind.* 1988. V. 305. P. 27.
16. *Thermodderm.* Thermochemical and Mineralogical Tables for Geochemical Modeling. Available online: <https://thermodderm.brgm.fr> (accessed on 1 July 2020).
17. *Palyanova G.A., Chudnenko K.V., Zhuravkova T.V.* Thermodynamic properties of solid solutions in the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ system // *Thermochim. Acta.* 2014. V. 575. P 90.
18. *Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zakhodyaev Yu.A., Voshkin A.A.* Liquid–Liquid Equilibrium And Extraction Capacity of the $\text{PPG 425}-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ System // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 4. P.417. [*Зиновьева И.В., Кожевникова А.В., Милевский Н.А., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.* Равновесие жидкость–жидкость и экстракционная способность системы ППГ425– NaNO_3 – H_2O // *Теор. осн. хим. технол.* 2022. Т. 56. № 4. С. 410]
19. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 21st Edition / Eds. Eaton A.D., Clesceri L.S., Rice E.W., Greenberg A.E., Franson M.A.H. Washington DC: Amer. Public. Health Assn. 2005.
20. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinski V.A.* The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling // *Am. J. Sci.* 2002. V. 302. № 4. P. 281.
21. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A.* Modeling chemical mass transfer in geochemical processes; thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // *Am. J. Sci.* 1997. V. 297. № 8. P. 767.
22. *Kulov N.N., Ochkin A.V.* Method for Calculating the Density of Mixed Solutions of Strong Electrolytes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 6. P. 1223. [*Кулов Н.Н., Очкин А.В.* Метод расчета плотности смешанных растворов сильных электролитов // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. № 6. С. 714]
23. *Ochkin A.V., Kulov N.N.* Comparison of the Molar Volumes of Some Electrolytes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 5. P. 644. [*Очкин А.В., Кулов Н.Н.* Сравнение мольных объемов некоторых электролитов // *Теор. осн. хим. технол.* 2022. Т. 56. № 5. С. 512].
24. *Sambaeva D., Izakov J., Maymekov T., Kemelov K., Shaykieva N., Ukeleeva A., Maymekov Z.* The Impact of road salts on groundwater and estimation of the chlorine ions by hydrogen index // *Pol. J. Environ. Stud.* 2022. V. 31. № 2. P. 1327.

УДК 66.063.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕНА В ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕМ УСТРОЙСТВЕ С НЕРАВНОМЕРНЫМ ДВИЖЕНИЕМ МЕШАЛКИ

© 2023 г. А. А. Приходько^а, *, Е. О. Герасименко^а

^аКубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

*e-mail: sannic92@gmail.com

Поступила в редакцию 20.01.2023 г.

После доработки 27.01.2023 г.

Принята к публикации 30.01.2023 г.

Перемешивание является одним из наиболее распространенных процессов в различных отраслях химической промышленности: пищевой, строительной, нефтеперерабатывающей, фармакологической и других. Повышение интенсивности перемешивания может быть достигнуто путем изменения скорости или направления движения рабочего органа, что подтверждается исследованиями отечественных и зарубежных авторов. В настоящей работе рассматривается планетарный привод перемешивающего устройства, позволяющий реализовать различные виды неравномерного движения рабочего органа. Преимуществами предлагаемого механизма перед существующими аналогами являются компактность, надежность, а также простота настройки коэффициента неравномерности вращения мешалки. На базе лабораторного реактора ИКА сконструирована экспериментальная установка, с помощью которой проведены сравнительные испытания интенсивности теплообмена в традиционном перемешивающем устройстве с постоянной частотой вращения и с использованием предложенного планетарного механизма. В результате эксперимента установлено, что сообщение рабочему органу неравномерного движения позволяет сократить время перемешивания, а также повысить энергоэффективность аппарата.

Ключевые слова: перемешивающее устройство, неравномерное движение, коэффициент неравномерности вращения, интенсивность перемешивания, теплообмен

DOI: 10.31857/S0040357123020094, EDN: EJLQYF

ВВЕДЕНИЕ

Перемешивание является одним из наиболее эффективных способов интенсификации тепло-массообменных процессов [1] и неотъемлемым этапом при производстве широкого спектра продукции различных отраслей промышленности: химической, пищевой, нефтеперерабатывающей, строительной, фармакологической и многих других [2]. Реакторы с мешалками применяются, в основном, для перемешивания жидких сред при приготовлении растворов, эмульсий и суспензий [3]. Традиционно такие аппараты представляют собой емкость с вертикальным расположением рабочего органа, движение которого осуществляется с помощью электродвигателя или мотор-редуктора.

Широкое распространение традиционных аппаратов объясняется их надежностью и простой конструкции, невысокой стоимостью изготовления и эксплуатации. В течение XX в. и по настоящее время разработаны и уточнены методы проектирования и расчета перемешивающих

устройств [4, 5], накоплена значительная экспериментальная база [6, 7], проведена оптимизация с учетом технологических особенностей конкретных производств [8]. Значительное внимание уделяется разработке и исследованиям нетиповых конструкций рабочих органов [9–11], так как геометрия мешалки влияет на скорость и направление потоков в реакторе.

В установленном режиме рабочий орган вертикального аппарата с мешалкой совершает вращательное движение с постоянной угловой скоростью. Недостатком такого способа перемешивания является то, что скорости движения перемешиваемой среды и рабочего органа выравниваются, это приводит к снижению интенсивности перемешивания. Появление центральной воронки при увеличении частоты вращения двигателя также является негативным фактором, поэтому ее глубину стараются снизить путем добавления отражательных перегородок [12], смещением или наклоном оси вращения рабочего органа [13, 14] и другими способами [15].

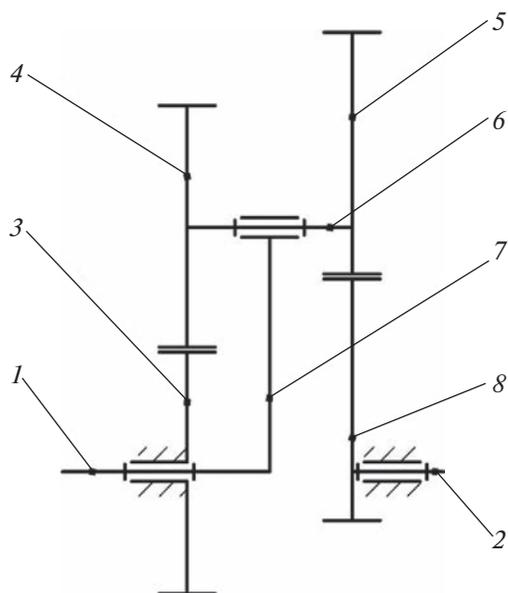


Рис. 1. Схема планетарного механизма перемешивающего устройства: 1 – входной вал; 2 – выходной вал; 3 – центральное неподвижное зубчатое колесо; 4 – цилиндрическое зубчатое колесо сателлита; 5 – эллиптическое зубчатое колесо сателлита; 6 – вал сателлита; 7 – водило; 8 – эллиптическое зубчатое колесо на выходном валу.

Проведенные различными авторами исследования [16, 17] показали, что изменение скорости и/или направления вращения рабочего органа позволяет повысить эффективность процессов тепло и массообмена в реакторе. Планетарные [18] и пространственные [19] перемешивающие устройства хорошо зарекомендовали себя при приготовлении вязких продуктов, однако такие исполнительные механизмы находятся в непосредственном контакте с перемешиваемой средой, что может приводить к попаданию продукта на элементы привода, их повышенному износу и выходу из строя.

Высокий перепад скоростей можно получить с помощью вибрационных перемешивающих устройств, в большинстве которых применяется кривошипно-ползунный механизм [20, 21]. Однако более предпочтительной представляется схема механизма, в которой вал мешалки соединен с крышкой через вращательную кинематическую пару. Такая конструкция предполагает использование стандартных уплотнений и подшипников качения, и может быть использована в реакторах под давлением и вакуумом, а также при работе с агрессивными средами. Например, известны перемешивающие устройства с периодическим внутрицикловым изменением угловой скорости мешалки [22, 23], которые позволяют ликвидировать застойные и малоэффективные зоны [24]. Значительными недостатками суще-

ствующих зубчато-рычажных приводов таких устройств являются высокая стоимость проектирования и изготовления, сложность в настройке коэффициента неравномерности вращения рабочего органа, а также большие габариты.

В работе представлена конструкция планетарного привода перемешивающего устройства, позволяющего получить несколько видов неравномерного движения (одностороннее вращательное, движение с остановками, возвратно-вращательное движение) и предназначенного для повышения эффективности перемешивания жидких сред в реакторе. Цель настоящего исследования состоит в сравнительном анализе интенсивности теплообмена в традиционном аппарате с постоянной скоростью вращения мешалки и в реакторе с применением предлагаемого привода при различных режимах перемешивания.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Предлагаемый в составе привода перемешивающего устройства исполнительный механизм представляет собой двухрядную планетарную передачу с двумя внешними зацеплениями, имеющую одну пару цилиндрических и одну пару эллиптических зубчатых колес (рис. 1).

Исполнительный механизм перемешивающего устройства состоит из соосно установленных входного 1 и выходного 2 валов, центрального неподвижного зубчатого колеса 3, жестко закрепленного на корпусе соосно входному валу 1, сателлита, состоящего из цилиндрического зубчатого колеса 4 и эллиптического зубчатого колеса 5, расположенных на валу сателлита 6, водила 7, установленного на входном валу 1 и соединенного через вращательную кинематическую пару с валом сателлита 6, эллиптического зубчатого колеса 8, закрепленного на выходном валу 2. Эллиптические зубчатые колеса 8 и 5 имеют одинаковые размеры и установлены на валах таким образом, что ось вращения каждого вала проходит через фокус делительного эллипса эллиптического зубчатого колеса. Входной вал 1 соединен с электродвигателем, а на выходном валу 2 расположен рабочий орган.

Представленный механизм включается в состав привода соединением входного вала с электродвигателем и расположением на выходном валу рабочего органа. Принцип работы перемешивающего устройства следующий. Электродвигатель сообщает входному валу 1 вращательное движение, которое передается водилу 7, благодаря чему цилиндрическое зубчатое колесо 4 обкатывается по неподвижному зубчатому колесу 3. Вращательное движение цилиндрического колеса 4 передается валу сателлита 6 и эллиптическому зубчатому колесу 5, которое приводит в движение

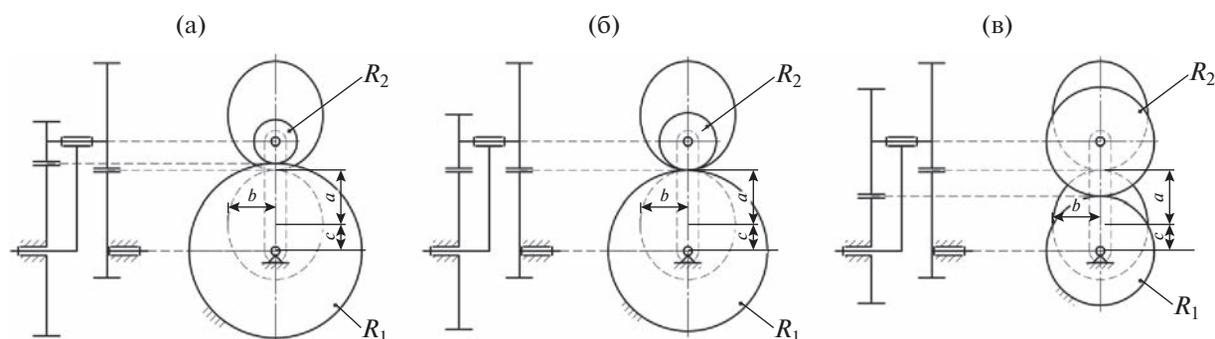


Рис. 2. Варианты планетарного механизма с эллиптическими зубчатыми колесами для различных видов движения: (а) – неравномерное движение; (б) – движение с остановками; (в) – возвратно-вращательное движение; a , b , c – большая полуось, малая полуось и фокальное расстояние эллипса; R_1 и R_2 – радиусы цилиндрических зубчатых колес.

эллиптическое зубчатое колесо 8 и соответственно выходной вал 2, который благодаря переменному передаточному отношению пары эллиптических зубчатых колес совершает неравномерное вращательное движение. Так как выходной вал 2 совершает неравномерное вращательное движение, то рабочий орган также будет вращаться неравномерно, перемешивая продукт в реакторе.

Кинематический анализ механизма проведен с помощью построения плана скоростей его звеньев [25]. Аналог угловой скорости выходного вала механизма определяется величиной радиусов цилиндрических и эллиптических зубчатых колес механизма, при этом радиус зацепления эллиптического зубчатого колеса является функцией угла поворота входного вала и описывается уравнением эллипса в полярных координатах [26]:

$$\rho = \frac{a(1 - e^2)}{1 - e \cos\left(\frac{R_1}{R_2} \varphi_{in}\right)}, \quad (1)$$

где a и e – большая полуось и эксцентриситет пары эллиптических зубчатых колес, соответственно; R_1 – радиус центрального неподвижного цилиндрического зубчатого колеса 3, R_2 – радиус цилиндрического зубчатого колеса сателлита 4.

В итоге, получено следующее выражение для определения аналога угловой скорости выходного вала или передаточной функции механизма:

$$\dot{\varphi}_{out} = u = 1 - \frac{R_1 \rho}{R_2(R_1 + R_2 - \rho)}. \quad (2)$$

В зависимости от выбора радиусов цилиндрических зубчатых колес можно получить различные виды движения выходного вала: неравномерное движение при $R_1 = 0.038$ м, $R_2 = 0.012$ м, $e = 0.475$ (рис. 2а); движение с остановками при $R_1 = 0.037$ м, $R_2 = 0.013$ м, $e = 0.475$ (рис. 2б); возвратно-вращательное движение $R_1 = 0.025$ м, $R_2 = 0.025$ м, $e = 0.475$ (рис. 2в).

Условия, при которых механизм реализует различные виды движения, можно представить следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{R_2}{R_1} < \frac{1 - e}{1 + e}, \\ \frac{R_2}{R_1} > \frac{1 + e}{1 - e}; \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} \frac{R_2}{R_1} = \frac{1 - e}{1 + e}, \\ \frac{R_2}{R_1} = \frac{1 + e}{1 - e}; \end{cases} \quad (4)$$

$$\frac{1 - e}{1 + e} < \frac{R_2}{R_1} < \frac{1 + e}{1 - e}. \quad (5)$$

Таким образом, первый механизм (рис. 2а) удовлетворяет условию (3), второй механизм (рис. 2б) – условию (4) и третий механизм (рис. 2в) – условию (5). Подставляя геометрические параметры механизмов в уравнение аналога угловой скорости (2) с учетом (1), получим график функции аналога угловой скорости $\dot{\varphi}_{out}(\varphi_{in})$. Интегрирование (2) по обобщенной координате позволяет построить график угла поворота выходного вала механизма $\varphi_{out}(\varphi_{in})$. Графики функций $\varphi_{out}(\varphi_{in})$ и $\dot{\varphi}_{out}(\varphi_{in})$ для трех вариантов механизмов показаны на рис. 3.

Представленные на рис. 2 механизмы обеспечивают требуемые виды движения выходного вала (рабочего органа), о чем свидетельствует анализ графиков $\varphi_{out}(\varphi_{in})$ (рис. 3а). Как видно из зависимостей $\dot{\varphi}_{out}(\varphi_{in})$ (рис. 3б), аналог угловой скорости не является постоянной величиной и колеблется вокруг среднего значения. Критерием, характеризующим данную неравномерность движения, является коэффициент неравномерности вращения:

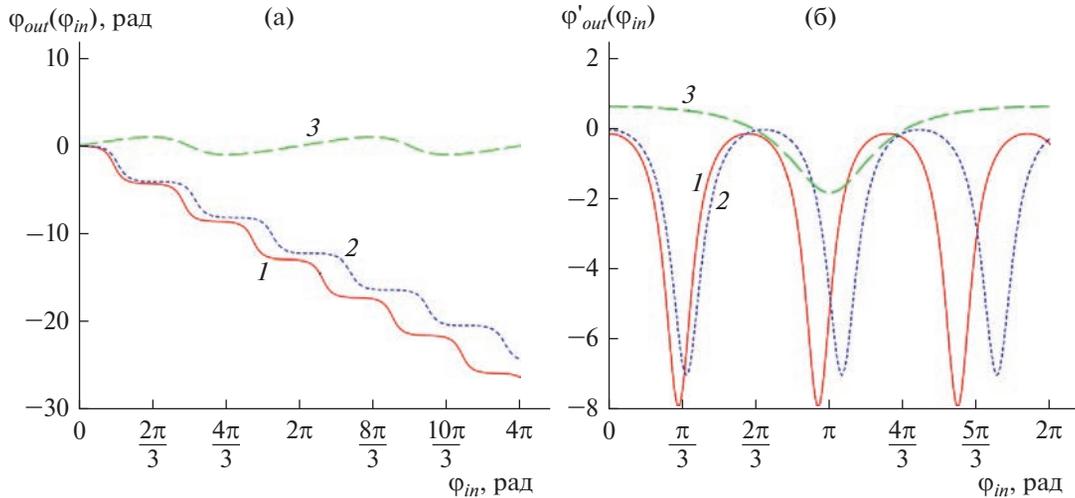


Рис. 3. Графики функций угла поворота (а) и аналога скорости (б) выходного вала для представленных вариантов механизмов: 1 – первый механизм; 2 – второй механизм; 3 – третий механизм.

$$\delta = \frac{\omega_{\text{out.max}} - \omega_{\text{out.min}}}{\omega_{\text{out.av}}} = \frac{u_{\text{max}}\omega_{\text{in}} - u_{\text{min}}\omega_{\text{in}}}{u_{\text{av}}\omega_{\text{in}}} = \frac{u_{\text{max}} - u_{\text{min}}}{u_{\text{av}}}, \quad (6)$$

где $\omega_{\text{out.max}}$, $\omega_{\text{out.min}}$ и $\omega_{\text{out.av}}$ – максимальная, минимальная и средняя угловая скорость выходного вала; u_{max} , u_{min} и u_{av} – максимальное, минимальное и среднее значения передаточной функции механизма, соответственно.

Анализ уравнения (6) показывает, что при уменьшении среднециклового передаточного отношения коэффициент неравномерности увеличивается. В случае возвратно-вращательного движения (механизм 3) $u_{\text{av}} = 0$, поэтому в таком случае величину неравномерности целесообразно характеризовать углом качания (амплитудой угловых колебаний) α :

$$\alpha = \phi_{\text{out.max}} - \phi_{\text{out.min}}, \quad (7)$$

где $\phi_{\text{out.max}}$ и $\phi_{\text{out.min}}$ – максимальное и минимальное значение угла поворота выходного вала.

Как следует из полученных результатов кинематического анализа, механизм обладает значительными возможностями для проведения лабораторных исследований. Получение различных видов движения и регулировка неравномерности вращения мешалки реализуется в одном корпусе с помощью сменных комплектов цилиндрических и эллиптических зубчатых колес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На базе лабораторного реактора Ika Magic Plant разработан экспериментальный стенд пере-

мешивающего устройства с неравномерным вращением рабочего органа (рис. 4).

Движение входного вала 5 осуществляется с помощью электродвигателя 1 верхнеприводной мешалки мощностью 72 Вт, с возможностью механической регулировки частоты вращения $n = 50\text{--}500$ об/мин. Вращательное движение входного вала 5 с помощью исполнительного механизма 4 преобразуется в возвратно-вращательное движение выходного вала 6, которое посредством соединительной муфты 7 передается на рабочий орган 13, что приводит к перемешиванию жидкой среды в реакторе 8.

Общий вид планетарного исполнительного механизма неравномерного движения, построенного на базе предложенной схемы, показан на рис. 5.

Разъемная конструкция установки и исполнительного механизма позволяет провести переналадку экспериментального стенда: изменить неравномерность вращения или вид движения рабочего органа, проводить эксперименты в классическом вращательном перемешивающем устройстве.

Оценка эффективности перемешивания на примере процессов теплообмена является наиболее простым способом, так как не требует специальной вспомогательной и измерительной аппаратуры или постоянного отбора проб для отслеживания концентрации [27]. Измерение температуры производилось с помощью электронного термометра, с точностью 0.1°C .

Эксперимент проведен следующим образом. В рубашку реактора подавался теплоноситель (дистиллированная вода) температурой $70 \pm 0.1^\circ\text{C}$, которая с помощью циркуляционного термостата поддерживалась постоянной в течение эксперимен-

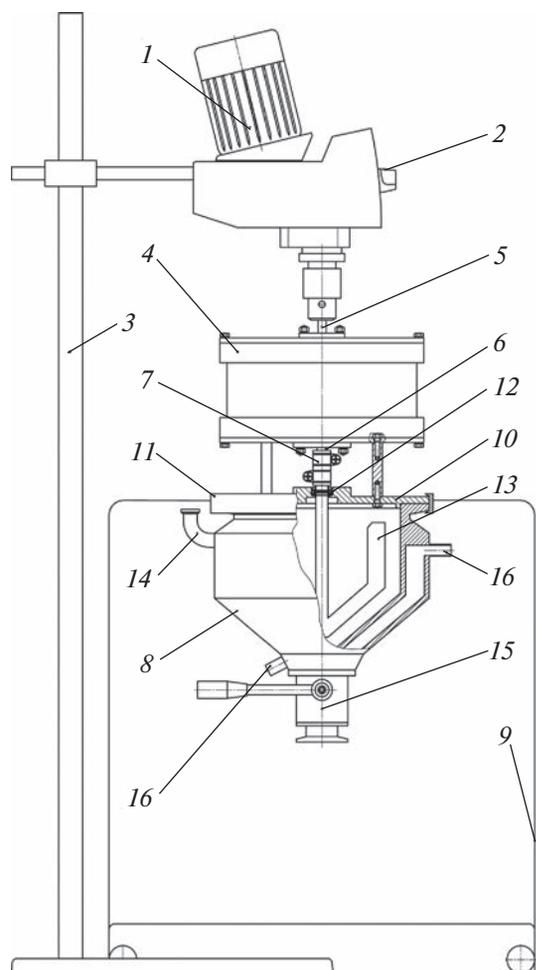


Рис. 4. Общий вид экспериментального стенда: 1 – электродвигатель; 2 – блок управления двигателем; 3 – штатив, на котором закреплен двигатель, 4 – исполнительный механизм перемешивающего устройства; 5 – входной вал исполнительного механизма; 6 – выходной вал исполнительного механизма; 7 – соединительная муфта; 8 – реактор; 9 – рама; 10 – крышка реактора; 11 – уплотнительный зажим; 12 – уплотнение рабочего органа; 13 – рабочий орган; 14 – штуцер для загрузки продукта; 15 – выпускной клапан; 16 – штуцеры для подвода теплоносителя.

та. Затем через входной штуцер загружали 500 мл дистиллированной воды с температурой $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$, и производили перемешивание, что увеличивало интенсивность теплообмена между жидкостью и стенками реактора. Измерение температуры производилось с помощью электронного термометра в течение 20 мин с целью получения графиков зависимости температуры от времени в диапазоне от 40 до 60°C . В течение эксперимента также измерялась мощность, потребляемая приводом мешалки. С целью проведения сравнительных испытаний проведено перемешивание в классическом реакторе с постоянной частотой вращения рабочего органа, при 50, 100 и 200 об/мин (рис. 6).

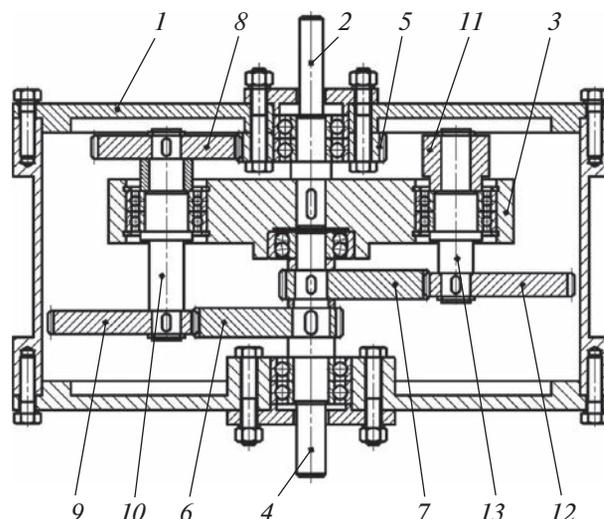


Рис. 5. Планетарный механизм неравномерного движения: 1 – корпус; 2 – входной вал; 3 – водило; 4 – выходной вал; 5 – солнечное колесо; 6, 7 – эллиптические зубчатые колеса на выходном валу; 8 – цилиндрическое зубчатое колесо; 9 – эллиптическое колесо; 10 – вал первого сателлита; 11 – противовес; 12 – эллиптическое колесо; 13 – вал второго сателлита.

Анализ графиков показывает, что коэффициент теплопередачи между стенками реактора и перемешиваемой жидкостью высокий и позволяет проводить сравнительные эксперименты, так как увеличение подводимой мощности приводит к интенсификации процесса и сокращению времени перемешивания.

При частоте вращения вала двигателя (входного вала исполнительного механизма) 50 об/мин сравнительные испытания проводились на примере возвратно-вращательного движения рабочего органа. Угол качания α рассчитывался по формуле (7). Геометрические параметры зубчатых колес исполнительного механизма и характеристики режимов перемешивания указаны в табл. 1.

В результате эксперимента построены графики изменения температуры воды от времени (рис. 7а), а также представлены следующие характеристики для различных режимов: потребляемая мощность N , затраченное время t и работа A , затраченная экспериментальной установкой на перемешивание от 40 до 60°C (рис. 7б).

Анализ графиков на рис. 7 показывает, что применение перемешивающего устройства с возвратно-вращательным движением рабочего органа позволяет сократить время перемешивания. Сокращение времени составляет 2.75 мин для режима 2, 3.25 мин для режима 3 и 4 мин для режима 4, что составляет 13, 15 и 19% от времени перемешивания, затраченного при вращательном движении рабочего органа.

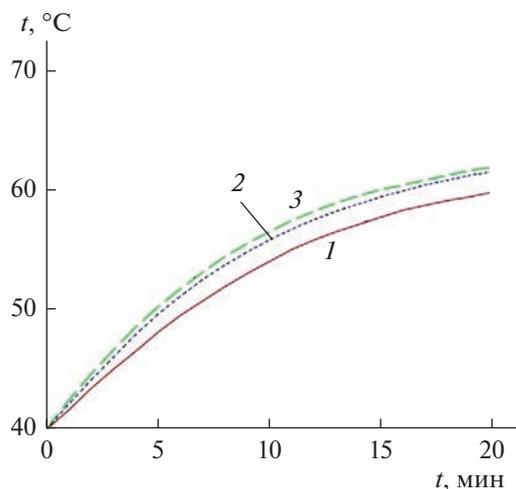


Рис. 6. Графики изменения температуры воды от времени при постоянной частоте вращения рабочего органа: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200 об/мин.

При средней частоте вращения рабочего органа на 100 об/мин сравнительные испытания проводились на примере неравномерного вращательного движения и движения с остановками рабочего органа. Коэффициент неравномерности δ рассчитывался по формуле (6) Геометрические параметры зубчатых колес исполнительного механизма и характеристики режимов перемешивания указаны в табл. 2.

В результате эксперимента также построены графики зависимостей изменения температуры воды от времени (рис. 8а) и получены энергетические характеристики (рис. 8б).

Анализ полученных экспериментальных данных (рис. 8) показывает, что неравномерное движение и движение с остановками рабочего органа также позволяет повысить интенсивность перемешивания. Сокращение времени составляет 2.72 мин для режима 2, 2.94 мин для режима 3 и 3.72 мин для режима 4, что составляет 16, 18 и 23% от времени перемешивания, затраченного при вращательном движении рабочего органа.

При средней частоте вращения рабочего органа на 200 об/мин сравнительные испытания проводились также на примере неравномерного вращательного движения и движения с остановками рабочего органа. Геометрические параметры зубчатых колес исполнительного механизма и характеристики режимов перемешивания указаны в табл. 3.

В результате эксперимента, как и в первых двух случаях, построены графики зависимостей изменения температуры воды от времени (рис. 9а) и получены энергетические характеристики (рис. 9б).

Анализ графиков на рис. 9 показывает, что применение перемешивающего устройства с неравномерным движением и движением с остановками рабочего органа позволяет сократить время перемешивания. Сокращение времени составляет 2.25 мин для режима 2, 3.25 мин для режима 3 и 3.83 мин для режима 4, что составляет 15, 21 и 25% от времени перемешивания, затраченного при вращательном движении рабочего органа.

Несмотря на повышение потребляемой планетарным приводом неравномерного движения мощности, затрачиваемая энергия уменьшается вследствие снижения времени перемешивания (рис. 7–9б).

Таблица 1. Характеристики механизмов для сравнительных испытаний при $n = 50$ об/мин

	R_1 , м	R_2 , м	e	α , °	n_{in} , об/мин	f , Гц
Режим 1	Двигатель соединен напрямую, $n = 50$ об/мин					
Режим 2	0.025	0.025	0.475	113	50	0.83
Режим 3	0.025	0.025	0.543	131	50	0.83
Режим 4	0.025	0.025	0.6	147	50	0.83

Таблица 2. Характеристики механизмов для сравнительных испытаний при $n = 100$ об/мин

	R_1 , м	R_2 , м	e	δ	n_{in} , об/мин	n_{imp} , об/мин
Режим 1	Двигатель соединен напрямую, $n = 100$ об/мин					
Режим 2	0.035	0.015	0.28	2.127	75	100
Режим 3	0.032	0.018	0.28	2.776	128.53	100
Режим 4	0.035	0.015	0.32	3.243	75	100

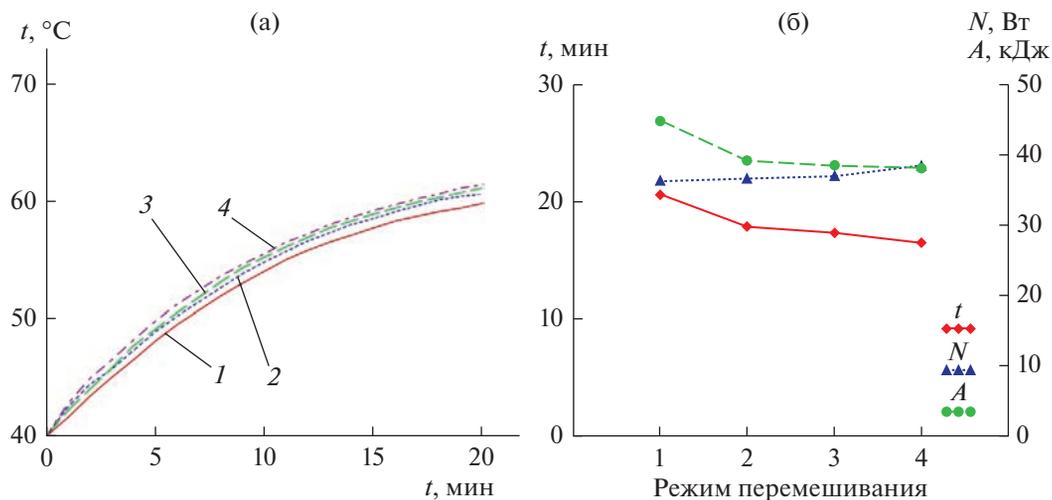


Рис. 7. Исследование эффективности перемешивания при 50 об/мин: (а) – зависимости изменения температуры воды от времени; (б) – энергетические характеристики; 1 – вращательное движение (режим 1); 2 – возвратно-вращательное движение, $\alpha = 113^\circ$ (режим 2); 3 – возвратно-вращательное движение, $\alpha = 131^\circ$ (режим 3); 4 – возвратно-вращательное движение, $\alpha = 147^\circ$ (режим 4).

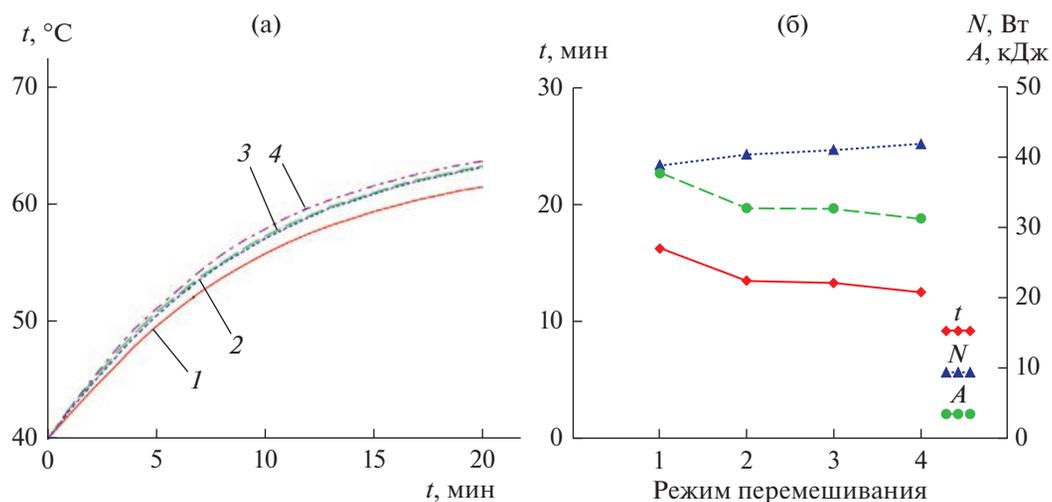


Рис. 8. Исследование эффективности перемешивания при 100 об/мин: (а) – зависимости изменения температуры воды от времени; (б) – энергетические характеристики; 1 – вращательное движение (режим 1); 2 – неравномерное движение, $\delta = 2.127$ (режим 2); 3 – движение с остановками, $\delta = 2.776$ (режим 3); 4 – движение с остановками, $\delta = 3.123$ (режим 4).

Таблица 3. Характеристики механизмов для сравнительных испытаний при $n = 200$ об/мин

	R_1 , м	R_2 , м	e	δ	n_{in} , об/мин	n_{imp} , об/мин
Режим 1	Двигатель соединен напрямую, $n = 200$ об/мин					
Режим 2	0.037	0.013	0.28	1.874	108.3	200
Режим 3	0.036	0.014	0.392	3.032	127.3	200
Режим 4	0.037	0.013	0.475	5.605	108.3	200

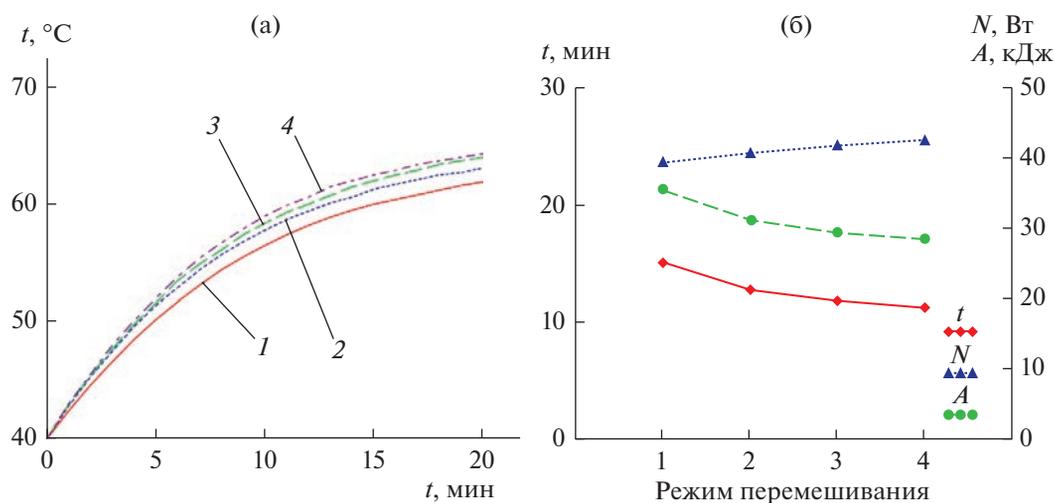


Рис. 9. Исследование эффективности перемешивания при 200 об/мин: (а) – зависимости изменения температуры воды от времени; (б) – энергетические характеристики; 1 – вращательное движение (режим 1); 2 – неравномерное движение, $\delta = 1.874$ (режим 2); 3 – неравномерное движение, $\delta = 3.032$ (режим 3); 4 – движение с остановками, $\delta = 5.605$ (режим 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе оригинальной схемы планетарной передачи с эллиптическими зубчатыми колесами разработан надежный и компактный привод перемешивающего устройства. Переменная передаточная функция пары эллиптических колес при определенном соотношении радиусов цилиндрических зубчатых колес позволяет реализовать различные виды неравномерного движения рабочего органа, при этом обеспечивается простота настройки неравномерности вращения рабочего органа.

Сравнительные экспериментальные исследования в реакторе с традиционным равномерным вращением рабочего органа и с применением разработанного планетарного привода показали, что неравномерное движение мешалки повышает интенсивность теплообмена. Интенсификация процессов наблюдалась на всех исследуемых частотах вращения рабочего органа (50, 100, 200 об/мин), что привело к сокращению времени перемешивания на 13–25% в зависимости от режима перемешивания.

Включение в состав вертикального аппарата с мешалкой планетарного механизма неравномерного движения привело к повышению потребляемой мощности, однако суммарное количество энергии снизилось вследствие сокращения времени перемешивания. Прирост энергоэффективности также наблюдается при увеличении частоты вращения рабочего органа, однако на многих производствах такой способ не используется вследствие появления центральной воронки и

усиленного пенообразования. В данном случае перспективным представляется применение разработанного планетарного привода неравномерного движения, которое позволяет уменьшить величину воронки [15] и повысить интенсивность перемешивания без увеличения скорости мешалки.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Исследовательский центр пищевых и химических технологий” КубГТУ (СКР_3111), развитие которого было поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2021-679).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	работа, кДж
a	большая полуось эллиптического зубчатого колеса, м
e	эксцентриситет пары эллиптических зубчатых колес
f	частота возвратно-вращательных движений рабочего органа, Гц
N	мощность, Вт
n	частота вращения, об/мин
R_1, R_2	радиусы неподвижного и подвижного цилиндрических зубчатых колес, м
t	время, мин
u	передаточная функция механизма
α	угол качания рабочего органа, °

δ	коэффициент неравномерности вращения рабочего органа
ρ	радиус зацепления эллиптических зубчатых колес, м
φ	угол поворота звена, рад
φ'	аналог угловой скорости звена
ω	угловая скорость звена, рад/с

ИНДЕКСЫ

in, out	входной и выходной валы механизма
imp	рабочий орган
min, max, av	минимальное, максимальное и среднее значения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barabash V.M., Abiev R.S., Kulov N.N.* Theory and practice of mixing: A review // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 4. P. 473. [*Барабаш В.М., Абиев Р.Ш., Кулов Н.Н.* Обзор работ по теории и практике перемешивания // *Теорет. основы хим. технологии.* 2018. Т. 52. № 4. С. 367.]
2. *Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М.* Перемешивание в жидких средах: Физические основы и инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1984.
3. *Поникаров И.И., Перельгин О.А., Доронин В.Н., Гайнуллин М.Г.* Машины и аппараты химических производств. М.: Машиностроение, 1989.
4. *Сташевская О.В., Марцулевич Н.А., Федотов В.В.* Расчет пусковых гидродинамических нагрузок на трехлопастные мешалки и их прочностной расчет // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).* 2018. № 46. С. 93.
5. *Синявский Ю.В.* Усовершенствованный метод расчета мощности перемешивающего устройства // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств.* 2018. № 4. С. 3.
6. *Григорьева А.Н., Абиев Р.Ш.* Сравнительный анализ влияния геометрической формы рабочих колес перемешивающих устройств на эффективность суспендирования в системе жидкость–твердое // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).* 2018. № 45. С. 94.
7. *Григорьева А.Н., Абиев Р.Ш.* К выбору типа и частоты вращения мешалки для эффективного перемешивания флокулянтов в воде // *Вода и экология: проблемы и решения.* 2020. № 2(82). С. 27.
8. *Коган В.В.* Определение влияния динамических характеристик смесителей на структурно-механические свойства рыбных кулинарных фаршей // *Вестник Астраханского государственного технического университета.* Серия: Рыбное хозяйство. 2020. № 1. С. 138.
9. *Kumaresan T., Joshi J.B.* Effect of impeller design on the flow pattern and mixing in stirred tanks // *Chem. Eng. J.* 2006. V. 115. № 3. P. 173.
10. *Wójtowicz R., Lipin A.A., Talaga J.* On the possibility of using of different turbulence models for modeling flow hydrodynamics and power consumption in mixing vessels with turbine impellers // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 4. P. 360. [*Войтович Р., Липин А.А., Талага Я.* О возможности использования различных моделей турбулентности для расчета гидродинамических и энергетических характеристик аппаратов с турбинными мешалками // *Теорет. основы хим. технологии.* 2014. Т. 48. № 4. С. 386.]
11. *Войтович Р., Липин А.Г.* Математическое моделирование гидродинамики смесителя с эксцентрически расположенной мешалкой // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. № 11. С. 83.
12. *Vakili M.H., Esfahany M.N.* CFD analysis of turbulence in a baffled stirred tank, a three-compartment model // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. № 2. P. 351.
13. *Бакланов Н.А.* Перемешивание жидкостей. Л.: Химия, 1979.
14. *Galletti C., Brunazzi E.* On the main flow features and instabilities in an unbaffled vessel agitated with an eccentrically located impeller. *Chem. Eng. Sci.* 2008. V. 63. № 18. P. 4494.
15. *Torubarov N.N., Malyshev R.M., Serov M.V.* Apparatus with intracyclic variation of the velocity of the anchor agitator // *Chem. Petrol. Eng.* 2016. V. 52. № 5–6. P. 379. [*Торубаров Н.Н., Малышев Р.М., Серов М.В.* Аппараты с внутрицикловым изменением скорости движения якорной мешалки // *Химическое и нефтегазовое машиностроение.* 2016. № 6. С. 8.]
16. *Wójtowicz R.* Flow pattern and power consumption in a vibromixer // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 172. P. 622.
17. *Date T., Komoda Y., Suzuki H., Hidema R., Suzuki K.* Application of a rotationally reciprocating plate impeller on crystallization process // *J. Chem. Eng. Jpn.* 2018. V. 51. № 2. P. 159.
18. *Hiseman M.J.P., Laurent B.F.C., Bridgwater J., Wilson D.I., Parker D.J., North N., Merrifield D.R.* Granular flow in a planetary mixer // *Chem. Eng. Res. Des.* 2002. V. 80. № 5. P. 432.
19. *Мудров А.Г.* Разработка пространственных перемешивающих устройств нового поколения, применяемых в сельском хозяйстве и промышленности (Том 1). Дис. ... докт. техн. наук. Казань: КГСХА, 1999.
20. *Kawano Y., Kiyoyama S., Shiomori K., Baba Y., Hano T.* Hydrolysis of olive oil with lipase in a “VibroMixer” // *J. Ferment. Bioeng.* 1994. V. 78. № 4. P. 293.
21. *Kamieński J., Wójtowicz R.* Dispersion of liquid–liquid systems in a mixer with a reciprocating agitator // *Chem. Eng. Process.* 2003. V. 42. № 12. P. 1007.
22. *Torubarov N.N., Malyshev R.M.* Mixer with complex law governing agitator motion // *Chem. Petrol. Eng.* 2013. V. 49. № 3. P. 167. [*Торубаров Н.Н., Малышев Р.М.* Перемешивающие устройства со сложным законом движения мешалок // *Химическое и нефтегазовое машиностроение.* 2013. № 3. С. 19.]

23. *Мудров А.Г.* Конструкции и модель смешения в аппаратах с мешалкой // Известия КГАСУ. 2018. № 1. Р. 226.
24. *Torubarov N.N., Serov M.V., Malyshev R.M., Torubarov S.N.* Design of actuator of the drives of nonstationary mixers // Chem. Petrol. Eng. 2018. V. 54. № 7–8. P. 552. [*Торубаров Н.Н., Серов М.В., Малышев Р.М., Торубаров С.Н.* Синтез исполнительных механизмов приводов нестационарных смесителей // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2018. № 8. С. 6.]
25. *Prikhodko A.A.* Experimental kinematic analysis of an intermittent motion planetary mechanism with elliptical gears // J. Meas. Eng. 2020. V. 8. № 3. P. 122.
26. *Корн Г. Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1974.
27. *Борисов А.В.* Интенсификация перемешивания в аппаратах с использованием решетки крыловых профилей. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГУИЭ, 2003.

УДК 539.3

СЛУЧАИ ПРЕВРАЩЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ НЕСЖИМАЕМОЙ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ В УРАВНЕНИЯ ЭЙЛЕРА

© 2023 г. А. В. Соловьев^а, *, С. П. Карлов^б, Н. Ю. Шкарин^а^аИнститут энергоэффективных и энергосберегающих решений, Москва, Россия^бМосковский политехнический университет, Москва, Россия

*e-mail: a.v.soloviev@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

В химической технологии важное место занимают исследования процессов массо- и теплопередачи в движущихся средах. Очевидно, чтобы изучить эти процессы, необходимо знать, как перемещаются данные среды. Определение поля скоростей жидкостей и газов задача чисто кинематическая. Можно ли ее решить, не прибегая к уравнениям движения, ограничиваясь только уравнением неразрывности?

Ключевые слова: точные решения, гидродинамика, уравнения Эйлера приближение Стокса, несжимаемая жидкость, вязкость, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0040357123020100, **EDN:** EJNEER

Ответ утвердительный, если пользоваться моделью идеальной жидкости, т.е. системой уравнений Эйлера. Если уравнение неразрывности имеет вид: $\operatorname{div} \bar{V}_1 = 0$, то единственное слагаемое, $\mu \Delta \bar{V}$, отличающее систему уравнений движения вязкой несжимаемой жидкости от уравнений Эйлера, можно записать в виде $\mu \operatorname{rot} \operatorname{rot} \bar{V}_1$.

Возможны три случая, когда это слагаемое исчезает, автоматически превращая уравнения движения несжимаемой вязкой жидкости в систему, не содержащую вязкости, т.е. в уравнения Эйлера.

Первый случай – математическая модель виртуальной идеальной жидкости, $\mu = 0$

Второй случай – когда $\mu \neq 0$, $\operatorname{rot} \bar{V}_1 = 0$ (безвихревое потенциальное течение). В этом случае уравнение неразрывности превращается в уравнение Лапласа относительно потенциала φ . Необходимость в уравнениях движения отпадает. Поле скоростей находится как поле $\nabla \varphi$.

Третий возможный случай – $\mu \neq 0$, $\operatorname{rot} \bar{V}_2 \neq 0$, но $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \bar{V}_2 = 0$.

Остановимся вначале подробнее на втором случае перехода от уравнений Навье–Стокса к уравнениям Эйлера, когда потенциальное поле \bar{V}_1 , порождается вихревыми нитями. Такую математическую модель успешно использовал в своих классических трудах Н.Е. Жуковский. Он называл вихревые нити вихревыми шнурами. В совре-

менной терминологии [1] дается точное определение этого важного понятия. Приведем соответствующую цитату: “Ключевым объектом в теории завихренности жидкости является вихревая нить, которая в наиболее общем виде определяется как вихревая трубка, окруженная жидкостью с нулевой завихренностью. Если устремить сечение вихревой нити к нулю, сохраняя при этом постоянное значение циркуляции Γ , то получим распределение завихренности отличное от нуля только вдоль некоторой пространственной кривой. Такое распределение завихренности будем называть бесконечно тонкой вихревой нитью”.

В случае течения, создаваемого вихревыми нитями, поле скоростей \bar{V}_1 , ими порожаемое, таково, что $\bar{V}_1 = \operatorname{rot} \bar{A}$. Здесь вектор \bar{A} является векторным потенциалом поля \bar{V}_1 . Следует отметить, что циркуляционное течение, возбуждаемое вихревой нитью, происходит в соответствии с формулой Стокса, которая преобразует поток ротора, абстрактного вектора через поверхность S , опирающуюся на замкнутый контур L , в криволинейный интеграл по данному контуру.

В гидродинамике абстрактный вектор наделяется конкретным физическим смыслом и рассматривается как вектор скорости движущегося потока жидкости. При этом формула Стокса означает, что поток ротора скорости через поверхность S при пересечении ее с вихревой труб-

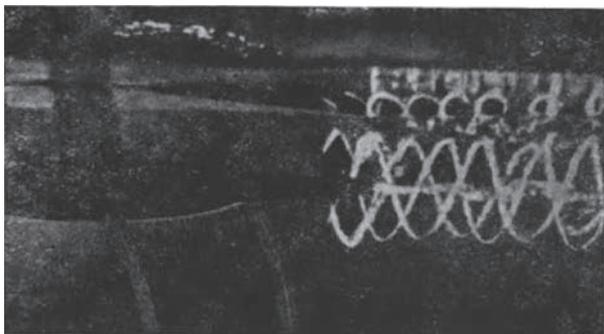


Рис. 1. Фотография Фламма.

кой (трубками) равен циркуляции скорости по контуру L :

$$\iint_S (\text{rot } \bar{V}_1 dS) = \oint_L (\bar{V}_1 dl).$$

Циркуляцию Γ называют еще напряженностью вихревой трубки (нити). Подчеркнем, что $\text{rot } \bar{V}_1 \neq 0$ только в точках, принадлежащих вихревой нити. Во всем остальном пространстве течение безвихревое, поле скоростей \bar{V}_1 потенциальное.

Вихревые трубки можно непосредственно наблюдать. Так Н.Е. Жуковский приступил к созданию теории гребного винта [2], заинтересовавшись фотографиями Фламма (рис. 1).

При изучении работы перемешивающих устройств получены фотографии, на которых видны две круговые вихревые трубки (рис. 2).

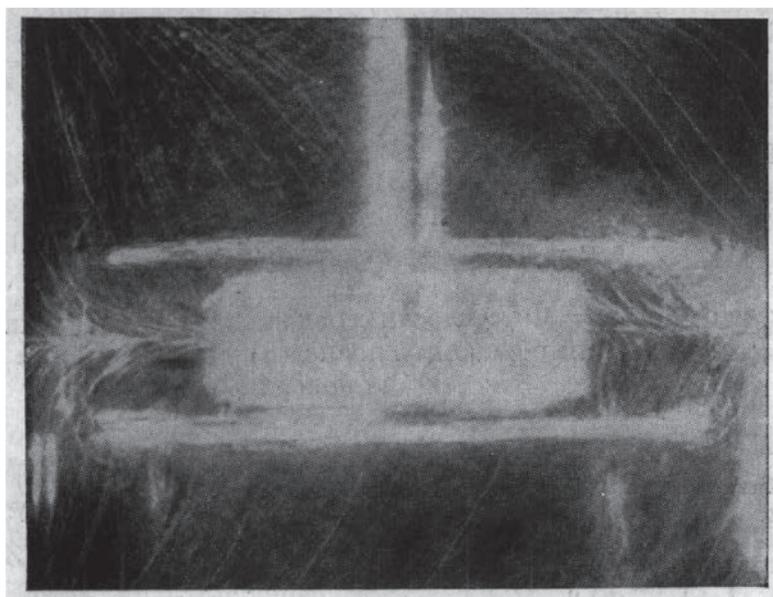


Рис. 2.

Вихревые нити на рис. 1 Н.Е. Жуковский назвал свободными вихрями, являющимися продолжением вихрей присоединенных [3]. Дальнейшие исследования в этом направлении позволили Н.Е. Жуковскому найти формулы для вычисления подъемной силы и сопротивления крыла самолета, содержащие подлежащую определению величину циркуляции [4]. Найти ее удалось С.А. Чаплыгину [5]. Проверка формул Жуковского–Чаплыгина при испытаниях в аэродинамической трубе дала прекрасное совпадение теории с экспериментами. Оказалось, что опираясь на несодержащие вязкости уравнения Эйлера, можно получить расчетные формулы для вязкой несжимаемой жидкости. Внесение циркуляции Γ в потенциальный поток компенсировало пренебрежение вязкостью. Заметим также, что циркуляция скорости имеет размерность кинематической вязкости. Переход к уравнениям Эйлера оказался в данном случае настолько плодотворен, что привел к созданию целого нового направления науки – аэродинамики.

Рассмотрим теперь третий возможный случай превращения уравнений вязкой несжимаемой жидкости в уравнения Эйлера, когда $\mu \neq 0$, $\text{rot } \bar{V}_2 \neq 0$, но $\mu \text{rot rot } \bar{V}_2 = 0$.

В этом случае единственное слагаемое в уравнениях движения, содержащее вязкость, исчезает.

Обозначим

$$\text{rot } \bar{V}_2 = \bar{\omega} \tag{1}$$

Данная формула означает, что \bar{V}_2 является векторным потенциалом поля $\bar{\omega}$.

Формула Стокса применима к вектору $\bar{\omega}$:

$$\iint_S (\text{rot } \bar{\omega} ds) = \oint_L (\bar{\omega} dl) \quad (2)$$

т.е.

$$\iint_S (\text{rot rot } \bar{V}_2 ds) = \oint_L (\text{rot } \bar{V}_2 dl).$$

Следовательно, поток вектора $\text{rot } \bar{\omega}$ через поверхность S равен циркуляции $\bar{\omega}$ по контуру L . Внутри вихревой трубки, из которой получена вихревая нить $\text{rot rot } \bar{V}_2 \neq 0$ а всюду за ее пределами $\text{rot rot } \bar{V}_2 = 0$. Значит, во всем остальном пространстве уравнения движения не содержат вязкости ($\mu \text{rot rot } \bar{V}_2 = 0$). Следовательно, это уравнения Эйлера. Кроме того, за пределами вихревой нити циркулирует вектор $\bar{\omega} = \text{rot } \bar{V}_2 \neq 0$.

Это означает, что поле \bar{V}_2 вихревое в отличие от потенциального поля \bar{V}_1 . Частицы жидкости только вращаются. В поле \bar{V}_1 частицы жидкости перемещаются вдоль линий тока, но не вращаются.

При суперпозиции полей \bar{V}_1 и \bar{V}_2 , $\bar{V} = \bar{V}_1 + \bar{V}_2$, движение частиц превращается в винтовое. Это становится возможным, когда внутри вихревой трубки, порождающей движение, присутствуют одновременно два потока $\text{rot } \bar{V}_1$ и $\text{rot rot } \bar{V}_2$.

Если применить такой способ суперпозиции для вихревой круговой нити

$$\begin{cases} x^2 + y^2 = a^2 \\ z = 0 \end{cases}.$$

С циркуляцией $\Gamma = \oint_L (\bar{V}_1 dl)$ в поле \bar{V}_1 и циркуляцией $\Gamma_\omega = \oint_L (\bar{\omega} dl)$ в поле $\bar{\omega} = \text{rot } \bar{V}_2$ [10], то удастся получить неожиданные результаты. Поскольку векторный потенциал $\bar{A} = \{0, A_\phi, 0\}$ в поле \bar{V}_1 имеет лишь одну ненулевую окружную составляющую в цилиндрической системе координат [8], то и вектор скорости \bar{V}_2 , являющийся векторным потенциалом в поле $\bar{\omega} = \text{rot } \bar{V}_2$, имеет лишь одну окружную составляющую скорости, отличающуюся от нуля, $\bar{V}_2 = \{0, V_{2\phi}, 0\}$.

Это означает, что найдена неизвестная до сих пор окружная скорость, порождаемая круговой вихревой нитью, и отличается она от A_ϕ только множителем Γ_ω вместо Γ :

$$V_\phi = \frac{a\Gamma_\omega}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \alpha d\alpha}{\sqrt{z^2 + a^2 + \rho^2 - 2a\rho \cos \alpha}}. \quad (3)$$

Отсутствие теоретических результатов в этой области приводило к тому, что в инженерной практике использовали приближенную модель вихря Рэнкина [6], в которой вовсе не учитывались радиальная и вертикальная составляющие скорости \bar{V}_1 . Считали, что эти составляющие много меньше окружной, хотя это не подтверждалось экспериментами.

Модель круговых вихревых нитей не плод фантазии, они реально наблюдаются, например, при работе лопастной мешалки [7] и четко видны на рис. (2), и формулы для $V_{1\rho}$ и V_{1z} хорошо известны [8]:

$$V_{1\rho} = \frac{\partial A_\phi}{\partial z}, \quad V_{1z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial(\rho A_\phi)}{\partial \rho}. \quad (4)$$

Игнорирование вертикального перемешивания, отказ от его учета, приводит к ошибочным выводам. Так в известном парадоксе Эйнштейна считается необъяснимым тот факт, что чайники собираются в центре на дне стакана с чаем вопреки действию центробежной силы. Однако, если учесть наличие $V_{1\rho}$ и V_{1z} , то парадокс можно объяснить.

Чайники собираются в центре на дне стакана в конце процесса перемешивания, когда воронка на поверхности начинает убывать (*глубина воронки на поверхности жидкости начинает уменьшаться*), стремясь к исходному *равновесному* состоянию горизонтальной плоскости. Частицы жидкости при этом поднимаются из глубины воронки и опускаются вблизи стенки стакана, как это изображено на Рис.3. Возникает циркуляция, обеспечивающая движение чаинок от **периферии к центру вблизи дна стакана**.

Суперпозиция полей \bar{V}_1 и \bar{V}_2 позволяет решать трехмерные задачи, и избегать ошибочных выводов, а также объясняет то, что раньше объяснить не удавалось. Так, в 1967 г. была опубликована статья [9], в которой описано как с помощью вибрации возбуждалась система вихрей, расположенных в шахматном порядке с чередованием направления вращения (рис. 4).

Не удавалось понять, почему колебания в вертикальном направлении вызывают вращение. Теперь можно понять, почему так происходит. Каждый вихрь был виден благодаря воронке с приподнятыми краями, напоминающий пару тороидального и осевого вихря, описанных в статье [10].

Там же представлен график, показывающий, как меняется ω_z в зависимости от расстояния от оси, проходящей через воронку. Из представленного там рисунка, видно, что ω_z меняется скачкообразно, резко возрастающая в малой окрестности от оси OZ . Подобное явление можно отчетливо на-

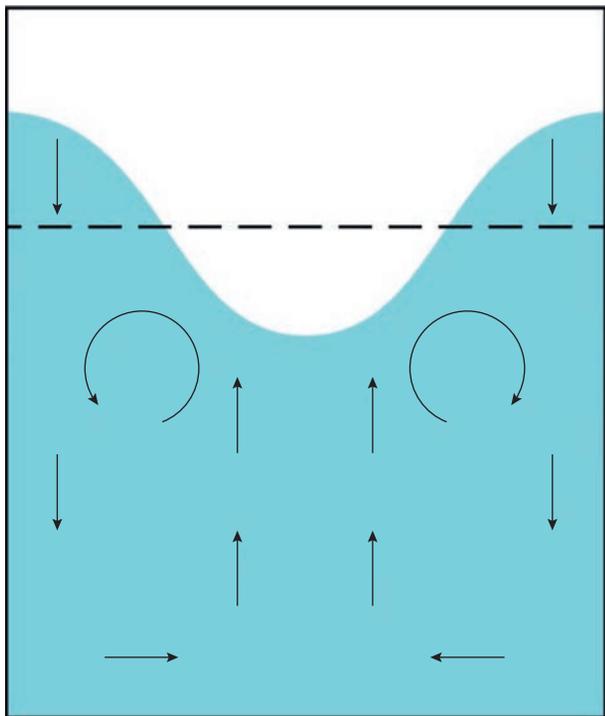


Рис. 3.

блюдать в экспериментах с псевдооживленными сыпучими телами. Видно также, что все твердые частицы вращаются. Это доказывает, что движение их винтовое, как и должно быть при суперпозиции полей \bar{V}_1 и \bar{V}_2 .

Из вышеизложенного следует, что третий случай превращения уравнений вязкой несжимаемой жидкости в уравнения Эйлера весьма перспективен для исследований в химической технологии. С помощью этой модели можно определить, например, окружную составляющую скорости в сферическом сосуде с мешалкой.

С этой целью рассмотрим сперва виртуальную сферу в неограниченном жидком пространстве с радиусом R и центром в начале координат. Поместим одну круговую вихревую нить радиуса a и напряженности Γ_a внутри сферы, а другую радиуса b и напряженности Γ_b вне сферы таким образом, чтобы вторая нить была зеркальным отображением первой относительно воображаемой сферы. Тогда $R^2 = R_a R_b$, где $R_a = M_a O$ и $R_b = M_b O$, как изображено на рис. 5а. Здесь точки M_a и M_b лежат на одной образующей конуса с вершиной в начале координат.

Значение окружной составляющей A_φ векторного потенциала $\bar{A} = \{0, A_\varphi, 0\}$ в произвольной точке M виртуальной сферы согласно [8] равно:

$$A_\varphi(M) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{a\Gamma_a}{M_a M} - \frac{b\Gamma_b}{M_b M} \right) \cos \varphi d\varphi, \quad (5)$$

где Γ_a и Γ_b циркуляции нитей a и b ,

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_a M} &= \frac{1}{\sqrt{R^2 + R_a^2 - 2RR_a \cos \theta}} = \\ &= \frac{1}{R \sqrt{1 + \left(\frac{R_a}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{R_a}{R}\right) \cos \theta}}; \end{aligned}$$

и

$$\frac{1}{M_b M} = \frac{1}{R \sqrt{1 + \left(\frac{R_b}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{R_b}{R}\right) \cos \theta}}.$$

Здесь $\left[1 + \left(\frac{R_a}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{R_a}{R}\right) \cos \theta\right]^{-1/2}$ и $\left[1 + \left(\frac{R_b}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{R_b}{R}\right) \cos \theta\right]^{-1/2}$ являются производящими функциями полиномов Лежандра [11]. Следовательно, формуле (5) можно придать вид:

$$A_\varphi = \frac{1}{4\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[a\Gamma_a \left(\frac{R_a}{R}\right)^n - b\Gamma_b \left(\frac{R}{R_b}\right)^{n+1} \right] \times P_n(\cos \theta) \cos \varphi d\varphi. \quad (6)$$

Очевидно, $A_\varphi = 0$, когда $a\Gamma_a \left(\frac{R_a}{R}\right)^n = b\Gamma_b \left(\frac{R}{R_b}\right)^{n+1}$ при любых целых n .

Учитывая, что $\frac{a}{b} = \frac{R_a}{R_b}$ и $R = \sqrt{R_a R_b}$ получим:

$$\frac{\Gamma_a}{\Gamma_b} = \sqrt{\frac{R_b}{R_a}} = \sqrt{\frac{b}{a}} \quad (7)$$

независимо от n .

Уравнение $2\pi rA = \text{const}$ согласно [8] определяет поверхность тока, непроницаемую для жидких частиц. Следовательно, условия (7) означают, что сфера радиуса R , является такой поверхностью. Таким образом, мы можем теперь рассматривать ее как реальную (а не виртуальную) стенку сферического сосуда с круговой вихревой нитью радиуса a внутри нее.

Если теперь зеркально отобразить часть этой картины при $Z > 0$ относительно плоскости $Z = 0$, мы снова приходим к выводу, что $\frac{\Gamma_a}{\Gamma_b} = \sqrt{\frac{R_b}{R_a}} = \sqrt{\frac{b}{a}}$. В этом случае вихревые нити a и b будут находиться в области $Z < 0$.

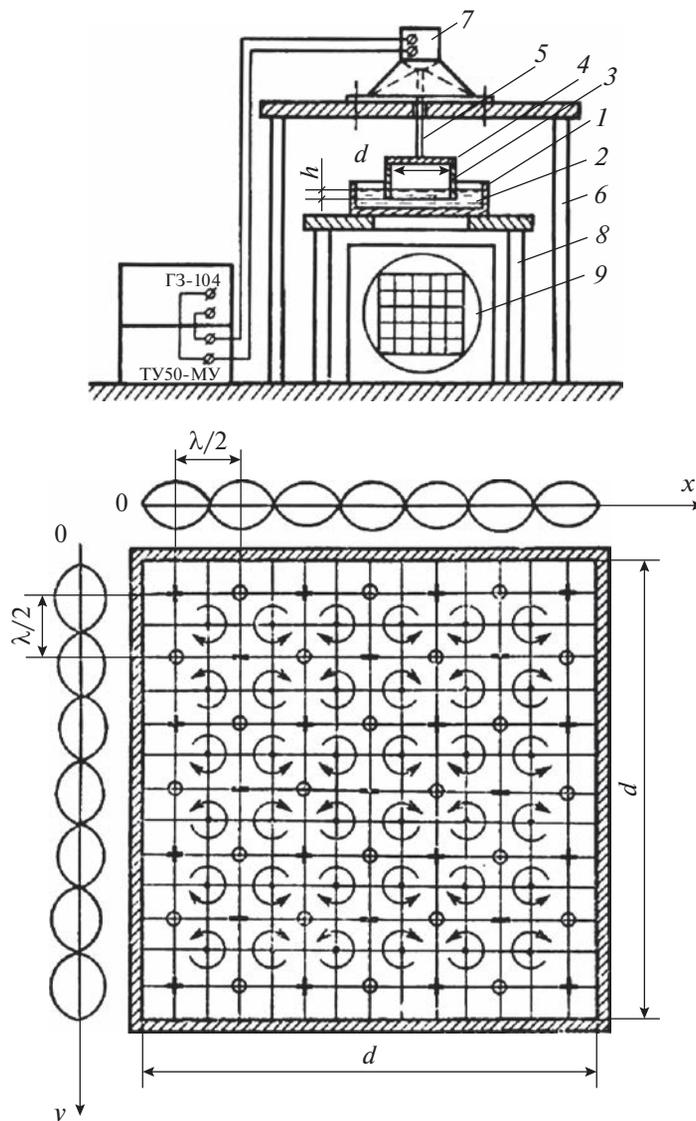


Рис. 4.

Суммарная окружная составляющая векторного потенциала $\vec{A} = \{0, A_\varphi, 0\}$ поля \vec{V}_1 в точке M , генерируемая от четырех вихревых нитей, изображаемых на рис. 5б, записывается в виде:

$$A_\varphi(M) = \frac{1}{4\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left\{ \left[a\Gamma_a \left(\frac{R_a}{R}\right)^n - b\Gamma_b \left(\frac{R}{R_b}\right)^{n+1} \right] \times \right. \\ \times P_n(\cos\theta_1) \cos\varphi d\varphi - \\ \left. - \left[a\Gamma_a \left(\frac{R_a}{R}\right)^n - b\Gamma_b \left(\frac{R}{R_b}\right)^{n+1} \right] \right\} \times \\ \times P_n(\cos\theta_2) \cos\varphi d\varphi. \quad (8)$$

Здесь точка M находится внутри сферы радиуса $OM = R < \sqrt{R_a R_b}$.

Формула (8) позволяет найти окружную составляющую поля $\vec{V}_2 = \{0, V_{2\varphi}, 0\}$ просто заменяя циркуляции Γ_a и Γ_b на $\Gamma_{\omega a}$ и $\Gamma_{\omega b}$:

$$V_{2\varphi}(M) = \frac{1}{4\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left\{ \left[a\Gamma_{\omega a} \left(\frac{R_a}{R}\right)^n - b\Gamma_{\omega b} \left(\frac{R}{R_b}\right)^{n+1} \right] \times \right. \\ \times P_n(\cos\theta_1) \cos\varphi d\varphi - \\ \left. - \left[a\Gamma_{\omega a} \left(\frac{R_a}{R}\right)^n - b\Gamma_{\omega b} \left(\frac{R}{R_b}\right)^{n+1} \right] \right\} \times \\ \times P_n(\cos\theta_2) \cos\varphi d\varphi. \quad (9)$$

Суперпозиция полей $\vec{V}_1 + \vec{V}_2$ решает трехмерную задачу для течения в сферическом сосуде с мешалкой. Возможности третьего способа пере-

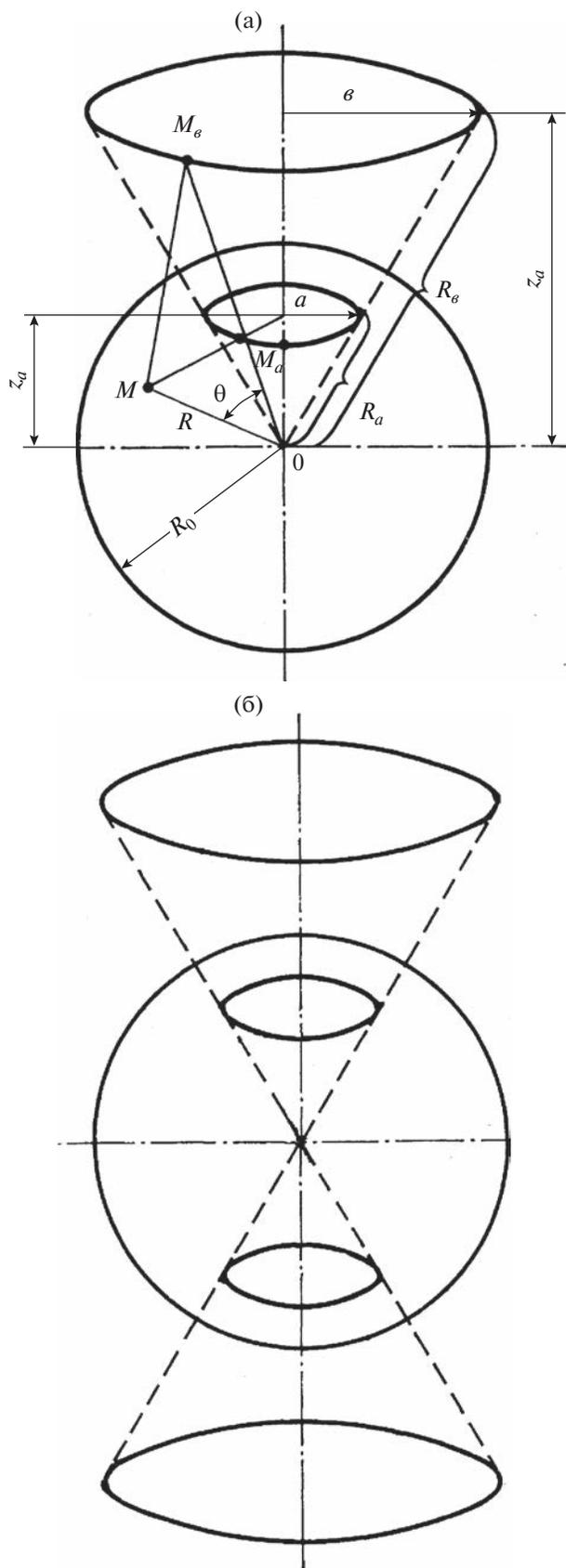


Рис. 5. (а) Схема расположения круговых вихревых нитей относительно сферы. Рис. 5б.

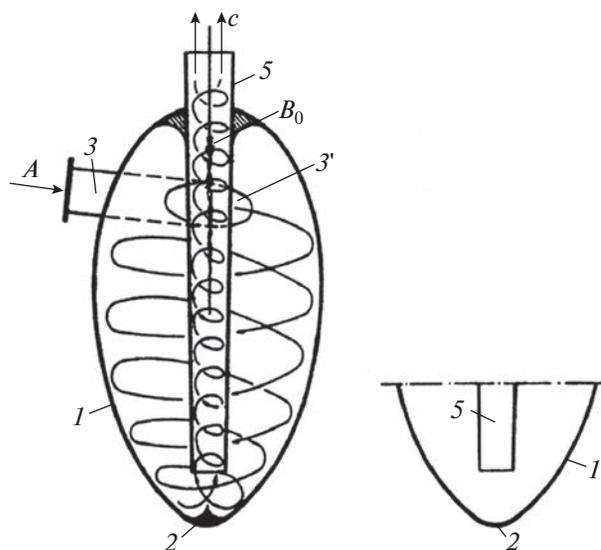


Рис. 6. Реакционная камера (I) имеет яйцевидную или грушевидную форму на большей части своей длины и на ней – предпочтительно у тупого полюса один или несколько вставные патрубки (3) для обрабатываемой среды (A) присоединены тангенциально. на тупом полюсе реакционной камеры (I) установлен патрубков (5) вставляется с аксиальной потайной головкой, которая предпочтительно сужается внутрь, через которую продукт реакции (C) выбрасывается вращательным движением, в то время как соответствующая реакция одновременно продолжается, и вторичный воздух (B₀) предпочтительно вводится в противоположном направлении в результате образовался центральный всасывающий вихрь.

хода от уравнений движения несжимаемой вязкой жидкости к уравнениям Эйлера, полезны не только при исследовании работы перемешивающих устройств, но и вихревых аппаратов.

В качестве примера можно предложить фрагмент из патента Schauberg Biotechnik AG DE1442734.

Достаточно взглянуть на рисунок, как обнаруживается комбинация из осевого и тороидального вихрей, рассмотренных в статье [10].

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- \vec{v} вектор скорости
- ρ, φ, z цилиндрические координаты
- \vec{A} векторный потенциал
- A_φ окружная составляющая векторного потенциала
- Γ циркуляция скорости
- Γ_ω циркуляция ротора скорости
- a, b радиусы круговых вихревых нитей
- Γ_a, Γ_b циркуляция круговых вихревых нитей

ψ функция тока
 μ коэффициент динамической вязкости

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев Г.В., Куйбин П.А., Окулов В.Л.* Введение в теорию концентрированных вихрей. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН. 2003 г.
2. *Жуковский Н. Е.* Вихревая теория гребного винта (статьи 1–4). ПОЛН. собр. СОЧ. Т. IV. ГРАЛ. 1937.
3. *Жуковский Н.Г.* Теоретические основы воздухоплавания. Собрание сочинений. Т. VI. 1948 г.
4. *Чаплыгин С.А.* К общей теории крыла моноплана. Собрание сочинений. Т. II. 1948 г.
5. Гзовский Степан Яковлевич. Исследование процесса перемешивания в жидких средах радиальнолопастными мешалками : диссертация ... доктора технических наук: 05.00.00 / С.Я. Гзовский. Москва, 1963. 216 с.: ил.
6. *Соловьев А.В., Туманов Ю.В., Муслаев И.М.* О радиальной и осевой составляющих поля скоростей жидкости в сферическом сосуде с мешалкой. ТОХТ. 1967. Т. I. № 2.
7. *Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе И.В.* Теоретическая гидродинамика. Гостехиздат. М., 1955 г.
8. *Кардашев Г.А., Салосин А.В., Манукян С.Г., Соловьев А.В.* О возбуждении вихревых течений колебаниями поверхности жидкости // Коллоидный журн. АН СССР. 1987. Т. XLIX. Вып. 1. С. 154–157.
9. *Соловьев А.В., Казенин Д.А., Карлов С.П., Шкарин Н.Ю.* О влиянии вихрей на диффузию и теплопередачу. ТОХТ. Т. 46. № 5. С. 576–582.
10. *Тихонов А.И., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М. 1953, Главииздат СССР, с. 324.
11. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М. Издательство “Наука”, 1970 г. с. 661.

С ЮБИЛЕЕМ ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОРА ЛАПТЕВА АНАТОЛИЯ ГРИГОРЬЕВИЧА

DOI: 10.31857/S0040357123020112, EDN: PXWYGN



Рис. 1. 30 марта 2023 г. Лаптеву Анатолию Григорьевичу исполнилось 70 лет.

Лаптев Анатолий Григорьевич в 1978 г. окончил Казанский химико-технологический институт (КХТИ). В 1988 г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1995 г. – докторскую по специальности “Процессы и аппараты химической технологии”. Работал в КХТИ – доцентом, профессором, заведующим кафедрой.

Лаптев Анатолий Григорьевич в 2001 г. перешел в Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ), где с 2001 по 2022 гг. работал заведующим кафедры “Технология воды и топлива”. С 2022 г. является профессором кафедры “Инженерная экология и безопасность труда”.

Область научных интересов А.Г. Лаптева: фундаментальные и прикладные исследования тепло-

массообмена в двухфазных средах, очистки газов и жидкостей от вредных примесей, математическое моделирование процессов межфазного переноса и модернизация промышленных аппаратов.

Разработаны математические модели тепло-массообменных и сепарационных процессов в промышленных аппаратах химические технологии, основанные на представлении физического процесса в виде совокупности элементарных явлений, обладающих иерархией масштабов, математическая структура которых инвариантна к взаимодействию и масштабу аппарата. Взаимодействие явлений учитывается параметрически на основе удовлетворения фундаментальным законам сохранения импульса, массы и энергии, что позволяет решить проблему масштабного перехода. А.Г. Лаптевым разработаны методы и алгоритмы расчетов эффективности широкого класса химико-технологических процессов с учетом неравномерностей распределения фаз в барботажных и насадочных колоннах, пленочных градиринях, скрубберах – охладителей газов, насадочных газосепараторах аэрозолей. Экспериментально установлен и математически описан эффект резкой интенсификации теплообмена (в 15–20 раз) и смещения сред в аппаратах с объемными интенсификаторами с высоковязкими средами за счет перехода от ламинарного режима в турбулентный. Установленный эффект использован в новых аппаратах, внедренных на ряде промышленных предприятиях. А.Г. Лаптевым получено более 30 патентов и свидетельств о регистрации программ ЭВМ; опубликовано более 450 научных работ, из них более 250 в журналах из перечня ВАК РФ и более 120 в изданиях, входящих в базы Scopus и WoS. Опубликовано 22 монографии и 10 учебных пособий, основные из них: Теоретические основы и моделирование процессов разделения веществ – 1993 г.; Модели пограничного слоя и расчет тепло-массообменных процессов – 2007 г.; Основы расчета и модернизация тепло-массообменных установок в нефтехимии – 2015 г.; Математические модели и методы расчетов тепло-массообменных и сепарационных процессов в двухфазных средах – 2021 г.

В журнале “Теоретические основы химической технологии” А.Г. Лаптев опубликовал более 20 статей по решению важных задач масштабного

перехода, теплообмена в двухфазных средах, модернизации промышленных аппаратов с импортозамещением контактных устройств.

Разработаны и внедрены более 60 конструкций аппаратов и модернизированных технологических схем в нефтегазохимическом комплексе и энергетике с большим экономическим эффектом (более 6 миллиардов рублей в год) на предприятиях: Сургутском заводе стабилизации конденсата; АО “Тобольскнефтехим”; АО “Нижнекамскнефтехим”; АО “Казаньоргсинтез”; АО “ТАНЕКО” (г. Нижнекамск), и др.

А.Г. Лаптев подготовил 35 кандидатов и 7 докторов технических наук по шести специальностям ВАК РФ.

Разработал курсы лекций в рамках Президентской программы подготовки инженерных кадров “Энерго- и ресурсосберегающие технологии и аппараты для очистки жидких и газовых сред на предприятиях топливно-энергетического комплекса”, “Энергоэффективные процессы и аппараты в нефтехимическом комплексе”.

Член двух диссертационных советов в КНИТУ (КХТИ), зам. директора по науке в Инженерно-

Внедренческом Центре “Инжехим” (по совместительству), член редколлегии журнала Известия вузов “Проблемы энергетики”, “Вестник КГЭУ” (г. Казань). Отраслевая награда Министерства образования и науки РФ “За развитие научно-исследовательской работы студентов”, Почетный ученый Европы (Европейской Академии Естественных наук); Действующее членство Российская Академия Естествознания (РАЕ). Рецензент в международных журналах “Heat and Mass Transfer” и “Theoretical Foundations of Chemical Engineering”, “International Communications in Heat and Mass Transfer”. Награжден почетной медалью Лейбница за особые заслуги в научных исследованиях, медалью Нобеля за изобретения, медалью Ломоносова за лучшие три монографии по фундаментальным исследованиям в технических науках, Заслуженный деятель науки РТ.

Таким образом, А.Г. Лаптев внес значительный вклад в развитие науки о процессах и аппаратах химической технологии и теоретической теплотехники, проектированию и модернизации промышленных установок с энерго- и ресурсосберегающим эффектом.