_____ ДИСКУССИИ ——

УЛК 621.039.3

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ: ПРИЧИНЫ ОТСУТСТВИЯ

© 2019 г. А. Ю. Смирнов^{a,*}, Г. А. Сулаберидзе^a

^aНациональный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия *e-mail: a.y.smirnoff@rambler.ru
Поступила в редакцию 02.04.2018 г.

Работа носит дискуссионный характер и ставит своей целью выработку единой точки зрения на такую проблемную тему теории разделения многокомпонентных молекулярных и изотопных смесей как потенциал разделения и разделительная способность. Объектом исследования в работе является "обобщенный" потенциал разделения для многокомпонентных смесей. Дана критическая оценка его обоснованности с точки зрения термодинамики и проанализированы предположения, сделанные при его выводе.

Ключевые слова: многокомпонентная смесь, потенциал разделения, функция ценности, разделительный каскад, разделение изотопов

DOI: 10.1134/S0044453719040241

Одним из открытых вопросов современной теории разделения многокомпонентных изотопных и молекулярных смесей является поиск универсального потенциала разделения, который бы стал полным аналогом соответствующего потенциала, широко используемого в случае разделения бинарных смесей. Основная идея использования потенциала разделения в бинарном случае заключается в том, что данная функция позволяет, опираясь, только на внешние параметры разделительной установки (концентрации на входе и выходах) охарактеризовать "разделительные усилия", связанные с получением в ней требуемого продукта (например, смеси обогащенного урана). На практике это позволяет ввести единую шкалу эффективности разделения, не учитывая специфики конкретного метода, используемого для решения задачи получения продукта с заданными характеристиками, что оказалось крайне удобным для проведения практических, в том числе, экономических расчетов [1].

Разделительный потенциал для бинарной смеси имеет вид:

$$\Phi(x) = (2x - 1) \ln\left(\frac{x}{1 - x}\right),\tag{1}$$

где x — концентрация "ключевого" компонента.

Данный вид потенциала получен в классической теории Пайерлса—Дирака на основе следующих аксиом:

• разделительный потенциал $\Phi(x)$ является только функцией концентрации смеси;

• разделительная способность отдельного элемента

$$\delta U = \sum_{j=1}^{n} q^{j} \Phi(x^{j}) - q \Phi(x^{0})$$

(n- количество видов смеси, получаемых в результате процесса разделения исходной смеси компонентов, индексы 0 и j определяют соответственно параметры исходной и обогащенных смесей: q^0 и q^j- количественные потоки исходной и обогащенных смесей в единицу времени) не зависит от концентрации смеси [2,3].

Выражение (1) строго обосновывает теория "несмешивающего" (идеального) каскада, который при определенных условиях (малое или большое симметричное разделение на ступенях) соответствует оптимальным условиям разделения — минимуму числа разделительных элементов (минимуму суммарного потока) для выполнения заданной программы разделения [2–4]. Функцию (1) можно считать универсальной и общепринятой характеристикой процесса разделения бинарной смеси.

Однако в теории разделения многокомпонентных смесей единая и аналогичная бинарному случаю трактовка разделительного потенциала многокомпонентной смеси так и не появилась. Тем не менее, попытки введения подобной величины предпринимались в [5–16]. Большинство из предложенных вариантов введены либо из интуитивных соображений, либо с использованием аксиоматических предположений (в частности, но-

вой трактовки аксиом Пайерлса—Дирака, или различной интерпретации процесса разделения смеси в виде поэтапного независимого бинарного разделения смесей, состоящих из пар компонентов или их совокупностей и т.п.) [16]. При таком подходе остаются открытыми следующие вопросы:

- физическое обоснование введенных потенциалов;
- практическая ценность введенных потенциалов;
- причина отсутствия единой согласованной теории потенциала разделения многокомпонентных смесей.

Попытка ответить на первый вопрос предпринята авторами работ [17, 18] на примере так называемого "обобщенного" потенциала

$$\Phi(\vec{x}) = \Phi(x_1, ..., x_m) = \sum_{j=1}^{m} x_j \ln\left(\frac{x_j}{1 - x_j}\right)$$

(придерживаясь авторских обозначений x_j — концентрация j-го компонента, m — число компонентов смеси), предложенного П.Г. Кузнецовым и др. в 1963 году [5].

Вывод и интерпретация этого соотношения, согласно работам [17, 18], основаны на следующих предположениях:

• работа разделения, характеризующая "усилия", совершаемые каскадом при разделении смеси, W_k может быть представлена как сумма

$$W_k = \sum W_{k,ij},\tag{2}$$

где $W_{k,ij}$ — относится к каждой, по терминологии авторов, "выбранной" паре компонентов, составляющих многокомпонентную смесь;

• эффективность каскада определяется, "симметричностью" работы его ступеней, причем авторы предполагают возможность несмешивания на входе в каждую ступень по нескольким относительным концентрациям из выбранных пар компонентов.

Ввиду того, что сделанные авторами предположения и утверждения представляются, по нашему мнению, недостаточно корректными, приведем наши замечания и точку зрения по данному вопросу.

1. Формула $\sum W_{k,ij}$ подразумевает, очевидно, что разделение многокомпонентной смеси происходит в виде независимого бинарного разделения смеси состоящей из пар компонентов. Поскольку каждый компонент смеси "взаимодействует" с каждым из остальных (m-1) компонентов, работу разделения четырехкомпонентной смеси (A,B,C,D-1) компоненты смеси) [17, 18] логично представлять в виде:

$$W_{k} = W_{k,AB} + W_{k,AC} + W_{k,AD} + W_{k,BC} + W_{k,BD} + W_{k,CD},$$
(3)

$$W_k = \sum_{\substack{j=1\\j=1, i < j}}^{m} W_{k, ij}. \tag{4}$$

Однако, в работе [18] о $\sum W_{k,ij}$ говорят как о сумме "выбранных" пар компонентов смеси, не приводя принцип, согласно которому производится "выбор" этих пар. При этом работа разделения четырехкомпонентной смеси, представляется в виде:

$$W_k = W_{k,AB} + W_{k,CD}, \tag{5}$$

- т.е. "выбранными" оказываются две пары (AB,CD) из шести возможных. В результате остается не ясным критерий выбора таких пар и обоснованность данного предположения в принципе.
- 2. Логично предположить, что в [17, 18] авторы располагают компоненты четырехкомпонентной смеси в последовательный ряд: A(1)-B(2)-C(3)-D(4) согласно возрастанию (или убыванию) "активности" компонентов. В этом случае для относительных коэффициентов разделения будут справедливы следующие соотношения: $\alpha_{ij} > 1$, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}^{-1}$ при i < j и $\alpha_{ii} = 1$. Учитывая очевидное соотношение $\alpha_{ij} = \alpha_{il}\alpha_{lj}$ можно утверждать, что приведенные в [18] равенства $\alpha_{BD} = \alpha_{CA}$ ($\alpha_{24} = \alpha_{31}$) и $\alpha_{AD} = \alpha_{CB}$ ($\alpha_{14} = \alpha_{32}$) не могут быть выполнены.

В случае разделения многокомпонентных смесей математическая модель массопереноса компонентов в каскаде представляет собой систему дифференциальных уравнений (для "тонкого" разделения) [19], либо систему разностных уравнений (для случая немалых коэффициентов разделения α_{ij}) [11, 20, 21] анализ которых приводит к выводу о невозможности построения трехпоточного каскада для разделения многокомпонентных смесей, который аналогично идеальному каскаду для бинарной смеси имел бы "несмешивание" по всем концентрациям на входах в разделительные ступени одновременно. Другими словами невозможность введения универсального разделительного потенциала для многокомпонентной смеси является следствием отсутствия в этом случае "эталонного" каскада, роль которого при разделении бинарных смесей играет идеальный каскал. Одновременно множественность возможных граничных условий в задаче оптимизации (минимум суммарного потока), решение которой в общем случае возможно только численными методами [22]) также свидетельствует об отсутствии универсальной характеристики для произвольного процесса разделения. Поэтому использование полученных из формальных соображений физически необоснованных соотношений для различного потенциала (включаю потенциал П.Г. Кузнецова и др.) в расчетах и интерпретации таких характеристик как термодинамическая работа разделения, суммарный поток "наилучшего" каскада, на наш взгляд, нецелесообразно.

В работе [18] представлена процедура расчета суммарного потока каскада с постоянными относительными коэффициентами разделения α_{ij} с последующим использованием полученного результата для обоснования соотношения, определяющего разделительные усилия, совершаемые при переработке многокомпонентной смеси. В процессе расчета использовано условие, что "симметричность" разделения на ступенях каскада возможна более, чем для одной пары компонентов в разделяемой смеси.

В этой связи следует отметить, что в случае постоянства коэффициентов разделения α_{ij} система уравнений переноса имеет аналитическое решение, связывающее "внешние" и "внутренние" параметры. Этому решению отвечает так называемый "квазиидеальный" каскад [11, 20, 21]. Другими словами, нет необходимости рассчитывать такой каскад постепенно, пользуясь соответствующими реккурентными соотношениями, как это сделано в работе [18]. В частном случае это решение допускает построение каскада с отсутствием смешивания по одной (и только одной) паре выбранных "ключевых" компонентов $R_{nk} = x_n/x_k$ (n, k -номера ключевых компонентов) на входе в ступени. Подобный каскад получил название Rкаскада или MARC (Matched Abundance Ratio Cascade) [11, 20, 21, 23, 24].

Невозможность осуществления одновременно несмешивания по нескольким относительным концентрациям (например, по R_{AB} и R_{CD} в [18]) следует как из строгого анализа системы уравнений переноса, так из очевидного соображения: при разделении m-компонентной смеси (число независимых уравнений, описывающих перенос компонентов (m-1)) единственным параметром, обеспечивающим "симметричность" разделения на ступени является функция распределения потока питания ступеней L(s) (s — номер ступени), которая для каждой пары "ключевых" компонентов будет иметь свой индивидуальный функциональный вил.

В работах [15, 16] проведено исследование применимости различных форм разделительного потенциала (включая потенциал П.Г. Кузнецова и др.) для оценки эффективности разделения многокомпонентных смесей в многоступенчатых установках (каскадах). Результаты численных экспериментов по оптимизации каскадов показали, что каждый из потенциалов соответствует ка-

кому-то частному случаю и не может быть использован в качестве универсальной характеристики для произвольного процесса разделения.

Таким образом, на наш взгляд потенциал

$$\Phi(\vec{x}) = \Phi(x_1, ..., x_m) = \sum_{j=1}^m x_j \ln\left(\frac{x_j}{1 - x_j}\right),$$

как и предложенные к настоящему моменту другие варианты разделительных потенциалов, не может быть использован как полноценный аналог соответствующей функции, широко применяемой в случае разделения бинарных смесей.

В заключение приведем случай, когда введение "локального" разделительного потенциала может быть строго обосновано [25]. Это возможно осуществить с использованием модели *R*-каскада, которая обладает следующими свойствами:

- если компоненты смеси пронумерованы от 1 до m, так что $\alpha_{ik} > 1$ при i < k, то при k = n + 1 на одном конце каскада (в потоке q') обогащаются все компоненты с номерами от 1 до n, а на другом (в потоке q'') все компоненты с номерами от n + 1 до m. Варьирование номера n-го компонента позволяет решить (в существующих пределах) проблему обогащения смеси промежуточным компонентом;
- относительная концентрация R_{nk} зависит от номера ступени s следующим образом:

$$R_{nk}(s) = \alpha^{\frac{s-f}{2}} R_{nk} = \alpha_{nk}^{\frac{N-s}{2}} R_{nk},$$

$$s = f + 1, \dots, N.$$
(6)

где f — номер ступени, в которую подают поток питания q, N — номер ступени, из которой отбирают поток q'; R_{nk}^0 — относительная концентрация в потоке питания q; R_{nk}^1 — относительная концентрация в потоке q'; $R_{nk}^{"}$ — относительная концентрация в потоке q'. Для всех остальных R_{ik} ($i \neq n$) соотношение (6) не выполняется;

• теория R-каскада позволяет получить ответ на вопрос о соответствии его характеристик характеристикам так называемого "оптимального" каскада, определяемого, как правило, путем численной оптимизации параметров по критерию $\sum L = \min$ при заданных концентрациях целевого компонента в выходных потоках (x_n^*, x_n^*) [22]. При соответствующем выборе опорного компонента $(k = k_{\text{opt}})$ суммарный поток R-каскада и суммарный поток "оптимального" каскада с точностью до долей процента совпадают [26, 27]. Другими словами, параметры наилучшего R-каскада для поставленной задачи можно считать оптимальными.

Формула для суммарного потока R-каскада выглядит следующим образом [21]:

$$J = \sum_{j=1}^{m} L_{s} = \sum_{j=1}^{m} \frac{q' x_{j}' \ln R_{nk}' + q'' x_{j}'' \ln R_{nk}'' - q x_{j}^{0} \ln R_{nk}^{0}}{\frac{\beta_{j} - 1}{\beta_{j} + 1} \ln \beta_{n}},$$
(7)

где x_j', x_j'', x_j^0 — концентрации j-го компонента в потоках q', q'' и q соответственно; $\beta_j = \frac{\alpha_{jk}}{\alpha^{1/2}}$.

Используя (6), (7) находят распределение потока питания ступеней и концентрации компонентов по ступеням каскада, а также величину суммарного потока $J = \sum_{s=1}^{N} L(s)$ в каскаде [21]. Если соотношение (7) переписать в виде

$$\sum L_{s} \frac{\beta_{n} - 1}{\beta_{n} + 1} \ln \beta_{n} = q' \Phi(\vec{x}') + q'' \Phi(\vec{x}'') - q \Phi(\vec{x}^{0}), \quad (8)$$

$$\Phi(\vec{x}) = \Phi(x_1, ..., x_m) = \frac{\beta_n - 1}{\beta_n + 1} \ln R_{nk} \sum_{i=1}^m \frac{\beta_j + 1}{\beta_j - 1} x_j, \quad (9)$$

то (8) целесообразно придать следующий смысл: его правая часть $W_k = q' \Phi(\vec{x}') + q'' \Phi(\vec{x}'') - q \Phi(\vec{x}^0)$ представляет собой величину "полезной" разделительной работы в единицу времени, выполняемой каскадом при обогащении целевого компонента с номером n до заданных концентраций x_n' и x_n'' в потоках q' и q'' соответственно. Левая часть (8) представляет собой сумму разделительных способностей (мощностей) ступеней каскада, каждая из которых

$$\delta U_s = L_s \frac{\alpha_{nk}^{1/2} - 1}{\alpha_{nk}^{1/2} - 1} \ln \alpha_{nk}^{1/2}$$
 (10)

"настроена" на преимущественное обогащение целевого компонента при его заданных концентрациях на концах каскада.

Для слабого обогащения ($\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} - 1 \le 1$) соотношение (9) и (10) преобразуются к виду

$$\Phi(\vec{x}) = \ln R_{nk} \sum_{j=1}^{m} \frac{x_j}{2\frac{\varepsilon_{jk}}{\varepsilon_{nk}} - 1},$$
(11)

$$\delta U_s = \frac{L_s \varepsilon_{nk}^2}{8}. (12)$$

При m = 2 (случай бинарной смеси) (9) сводится к классической формуле $\Phi(x) = (2x - 1) \ln \left(\frac{x}{1 - x}\right)$.

Разделительный потенциал (9), не являясь универсальной характеристикой, соответствует частной (но для практики важной задачей выделения целевого компонента при его заданных концентрациях на концах каскада (в потоках q' и q'')).

Вопрос о взаимосвязи разделительного потенциала (9) с термодинамическим потенциалом $\Phi_s(\vec{x}) = \sum_{j=1}^m x_j \ln x_j$ открыт. Возможно на него удастся ответить, применив подход, используемый в [2, 3, 28].

В завершение необходимо подчеркнуть, что ни один из предложенных на сегодняшний день потенциалов разделения для многокомпонентных смесей, в отличие от их аналога для бинарных смесей, не позволяет решить главную задачу, а именно, оценить полное число разделительных элементов в каскаде без расчета и оптимизации его параметров.

Таким образом, следует отметить, что "обобщенный" потенциал разделения $\Phi(\vec{x}) =$

$$=\Phi(x_1,...,x_m) = \sum_{j=1}^m x_j \ln\left(\frac{x_j}{1-x_j}\right)$$
, как и другие

предложенные к настоящему моменту варианты разделительных потенциалов в случае многокомпонентных смесей, не может выступать в качестве полноценного аналога соответствующей функции, широко применяемой в случае разделения бинарных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Синев Н.М.* Экономика ядерной энергетики. М.: Энергоатомиздат, 1987, 480 с.
- 2. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат. 1960. 440 с.
- 3. *Бенедикт М., Пигфорд Т.* Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат, 1960. 560 с.
- Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д. // Ат. энерг. 2013.
 Т. 114. Вып. 6. С. 331.
- Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР. 1963. С. 114.
- 6. Lehrer-Ieamed Y. // Nucl. Technol. 1969. V. 23. P. 559.
- 7. Колокольцов Н.А., Миненко В.П., Николаев Б.И. и др. // Ат. энерг. 1970. Т. 29. Вып. 6. С. 426.
- 8. *Yamamoto I., Kanagawa A.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1979. V. 16. № 1. P. 43.
- 9. Kai T. // Ibid. 1983. P. 491.
- Жигаловский Б.В. Лекционные материалы по многокомпонентным смесям. Новоуральск. УЭХК. 1999
- Сазыкин А.А. // Изотопы: свойства, получение, применение. / Под. ред. В.Ю. Баранова. М.: Изд. AT. 2000. С. 72.
- 12. Палкин В.А. // Ат. энерг. 2003. Т. 95. Вып. 5. С. 373.

- 13. *Палкин В.А., Гадельшин В.М., Александров О.Е., Селезнев В.Д.* // Инж. физ. журн. 2014. Т. 87. № 3. С. 501.
- 14. *Yamamoto I., Kanagawa A.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1977. V. 14. № 8. P. 565.
- 15. Палкин В.А. // Ат. энерг. 2013. Т. 115. Вып. 4. С. 230.
- 16. Палкин В.А. // Там же. 2013. Т. 114. Вып. 4. С. 211.
- 17. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 52.
- 18. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2015. Т. 89. № 2. С. 316.
- 19. *Кучеров Р.Я., Миненко В.П.* // Ат. энерг. 1965. Т. 19. Вып. 4. С. 360.
- Yamamoto I., Kanagawa A. // J. Nucl. Sci. Technol. 1978. V. 15. № 8. P. 28.

- 21. *Sulaberidze G.A., Borisevich V.D.* // Sep. Sci and Technol. 2001. V. 36. № 8/9. P. 1769.
- 22. Палкин В.А., Сбитнев Н.А., Фролов Е.С. // Ат. энерг. 2002. Т. 92. Вып. 2. С. 130.
- 23. De la Garza A., Garrett G.A., Murphy J.E. // Chem. Eng. Sci. 1961. V. 15. P. 189.
- 24. De la Garza A. // Ibid. 1963. V. 18. P. 73.
- 25. *Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д., Смирнов А.Ю.* // Инж. физ. журн. 2017. Т. 90. № 2. С. 271.
- 26. *Сулаберидзе Г.А.*, *Борисевич В.Д.*, *Се Цюаньсинь* // Teop. осн. хим. технол. 2008. Т. 42. № 4. С. 1.
- 27. Song T., Zeng S., Sulaberidze G.A. et al. // Sep. Sci. Technol. 2010. V. 45. P. 2113.
- 28. *Чижков В.П., Бойцов В.П.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 1. С. 147.