

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА РЕЗОНАНСНОГО ПУЛЬСАЦИОННОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

© Р. Ш. Абиев<sup>1</sup>, М. З. Вдовец<sup>2</sup>, Н. Д. Ромащенко<sup>2</sup>, А. В. Масликов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

<sup>2</sup> Российский научный центр «Прикладная химия»,  
193232, Санкт-Петербург, ул. Крыленко, д. 26, лит. А  
E-mail: abiev.rufat@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 апреля 2019 г.

После доработки 17 июня 2019 г.

Принята к публикации 26 июня 2019 г.

*Рассматривается интенсификация процессов перемешивания при растворении твердой гранулированной щелочи (едкого натра) в гидразин-гидрате в условиях применения метода резонансно-пульсационного воздействия для перемешивания реакционной массы. Описаны результаты экспериментальных исследований, на основе которых разработан метод расчета процесса растворения щелочи в гидразин-гидрате, позволяющий оценить коэффициент массопереноса. Полученные результаты согласуются с литературными данными. На основе анализа результатов экспериментальных и промышленных испытаний предложена конструкция пульсационного аппарата для проведения процесса растворения. Описанный способ позволяет существенно снизить затраты энергии на перемешивание, обеспечивая при этом практически полную герметичность аппарата, а значит, и его надежность при работе с потенциально опасными реагентами и продуктами.*

Ключевые слова: резонансно-пульсационное перемешивание; дегидратация; гидразин-гидрат; массоперенос; моделирование

DOI: 10.1134/S0044461819100104

### Краткий обзор применения нестационарных воздействий в химических технологиях

Использование нестационарных воздействий на обрабатываемые среды включено в перечень методов интенсификации химико-технологических процессов [1, 2]. Экстракционная колонна с колеблющимися насадками была запатентована в 1935 г. в США [3]. В СССР начиная с 60-х годов XX века проводилось огромное количество исследований пульсационных аппаратов [4–8]. Замедление распространения

пульсационных аппаратов как химико-технологического оборудования главным образом было связано с недостаточной уравновешенностью первых конструкций, а также с тем, что в «классических» пульсационных аппаратах не используется потенциал резонансных колебаний. Теория резонансных колебаний в многофазных системах, созданная школой акад. Р. Ф. Ганиева [9–12], открывает серьезные перспективы для применения колебаний в химических технологиях.

В работах [13, 14] начали развиваться идеи создания резонансных колебаний в многофазных средах, были созданы многочисленные конструкции пульсационных резонансных аппаратов. Сотрудниками кафедры ОХБА СПбГТИ (ТУ) запатентовано несколько десятков способов и устройств (конструкций аппаратов), в которых реализован принцип генерирования резонансных колебаний в различных многофазных средах — ж–г, ж–т, ж–ж. В частности, исследования процесса растворения частиц бензойной кислоты в растворе едкого натра показали, что при резонансных колебаниях поверхностный коэффициент массоотдачи достигает значений порядка  $4 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , тогда как при нерезонансных колебаниях он сопоставим с коэффициентом массоотдачи для аппарата с турбинной мешалкой —  $(0.65\text{--}1.2) \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  [14].

Одной из перспективных конструкций пульсационных аппаратов, работающих в резонансном режиме, стал пульсационный резонансный аппарат с центральной трубой (ПРАЦТ) [14], который был успешно использован при растворении частиц ниобия в плавиковой кислоте (в присутствии перекиси водорода) для получения пятиоксида ниобия [14] на заводе ОАО «Красный химик» (г. Санкт-Петербург) взамен стандартного аппарата с мешалкой, оборудованного приводом мощностью 2 кВт. При этом продолжительность растворения снизилась с 6 (для аппарата с мешалкой) до 1.5 ч (для ПРАЦТ), а потребляемая при резонансных колебаниях мощность сократилась до 100–200 Вт.

Сущность метода пульсационного резонансного перемешивания заключается в использовании инерционно-упругих свойств системы пульсатор–аппарат–многофазная среда [14] для генерирования в ней колебаний с частотой, близкой к собственной частоте данной системы. При этом в аппарате предусмотрены специальные газонаполненные упругие элементы, которые позволяют, с одной стороны, подстроить свойства указанной системы под необходимую (с точки зрения проводимого процесса) собственную частоту колебаний; с другой — жесткость этих упругих элементов позволяет управлять и амплитудой колебаний в аппарате, а значит, и интенсивностью колебаний, определяющей скорость всех обменных процессов [13, 14]. Как в любой колебательной системе, при совпадении частоты внешних пульсационных воздействий на систему с резонансной частотой (которая в общем случае отличается от собственной частоты системы, а для передемпфированных систем резонанс и вовсе недостижим [15, 16]) в системе возникают резонансные колебания, характеризующиеся

существенным возрастанием амплитуды колебаний жидкости в аппарате.

Применительно к ПРАЦТ при прямом ходе жидкости вниз по центральной трубе к дну аппарата (при повышении давления в упругом элементе) из трубы с большой скоростью истекает струя жидкости, которая способствует размыву (суспендированию) осадка, растворению частиц, улучшению теплообмена. В остальном объеме возникают вторичные токи, способствующие перемешиванию. При обратном ходе жидкости вверх по центральной трубе (при понижении давления в упругом элементе) также образуются вторичные токи, в том числе тороидальный вихрь, вращение которого поддерживается при пульсациях [17].

Метод дегидратации гидразин-гидрата едким натром впервые описан Пеннеманом и Одритом [18]. Он основан на образовании в системе  $\text{N}_2\text{H}_4\text{--H}_2\text{O--NaOH}$  при температуре выше  $63^\circ\text{C}$  двух фаз: верхней — гидразиновой, содержащей основное количество гидразина, и нижней — щелочной, содержащей воду, — и последующем разделении фаз декантацией.

При исследовании дегидратации гидразин-гидрата учитываются особенности процесса взаимодействия твердой и жидкой фаз [19]. У всех разработанных нами аппаратов центральная труба снабжена соплами: равномерно расположенными по нижней половине трубы, в аппарате [19] расположение сопел было скорректировано с учетом результатов испытаний, и преобладающая их часть направлена вниз. При пульсациях жидкости в таких аппаратах возникают мощные пульсирующие струйные течения со скоростью до  $3\text{--}4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , распределенные по объему аппарата в соответствии с расположением сопел на центральной трубе. Струйные течения ускоряют процессы тепло- и массообмена в реакторе, а также способствуют созданию эмульсии при появлении второй жидкой фазы; струи способствуют подъему твердых частиц со дна аппарата и образованию подвижных суспензий, что также приводит к интенсификации процесса растворения.

Важно отметить, что именно резонансные условия пульсаций позволяют достичь максимального эффекта массо- и теплопереноса при заданном уровне вводимой в аппарат мощности. И этот аспект был проверен в данной работе как в лабораторном масштабе, так и на промышленном уровне.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование резонансно-пульсационного метода перемешивания в процессе растворения гранулированной щелочи в жидкости (воде, гидразин-гидрате) в условиях пульсационных резонансных колебаний.

Задачи исследования:

1. Определение особенностей лимитирующей стадии процесса при растворении гранулированной щелочи в гидразин-гидрате.

2. Создание модели и метода расчета скорости растворения гранулированной щелочи в гидразин-гидрате.

3. Выявление влияния конструкции пульсационного аппарата на гидродинамические процессы в реакторе при растворении щелочи в условиях резонансных пульсаций.

Решение поставленных задач проводилось в два этапа: на первом были проведены лабораторные исследования, по результатам которых изготовлены два типа пульсационных аппаратов (различающиеся устройством пульсационной трубы). На втором этапе обе пульсационные трубы прошли промышленные испытания.

### Экспериментальная часть

Лабораторную часть исследований проводили для двух стадий процесса: растворения твердой щелочи и эмульгирования двух жидких фаз.

Для решения поставленных задач были рассмотрены альтернативные способы осуществления процесса дегидратации в следующих вариантах конструктивного оформления дегидрататора: 1) в пульсационном аппарате с сильфонным пульсатором и центральной

трубой — ПРАЦТ; 2) в пульсационном аппарате с сильфонным пульсатором и перфорированной трубой — ПАПерфт; 3) при барботаже газа в жидкость с частицами едкого натра; 4) при растворении едкого натра без внешних механических воздействий; 5) в горизонтальном пульсационном резонансном аппарате — ГПРА.

Исследования по вариантам 1–4 проводили в стеклянном реакторе с рубашкой (рис. 1) объемом 250 мл.

Во всех случаях пульсации генерировали при помощи сильфонного пульсатора, снабженного приводом возвратно-поступательного движения. В качестве модельной среды на первом этапе использовали воду. Для определения эффективности пульсационного воздействия на гетерогенную систему на стадии эмульгирования раствора едкого натра в гидразин гидрате были выполнены эксперименты в модельной среде — системе трихлорметан–вода.

Во всех опытах с использованием пульсаций варьировали частоту колебаний. В аппарате типа ПРАЦТ исследовали также влияние длины центральной трубы (длинная трубка — длиной 150 мм, короткая — 105 мм). Общая схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Температура в реакторе контролировалась хромель-копелевой термопарой, расположенной в рубашке на поверхности стенки реактора. Хладагент — водопроводная вода.

На рис. 2 представлена схема пульсационного аппарата ПРАЦТ с короткой центральной трубой

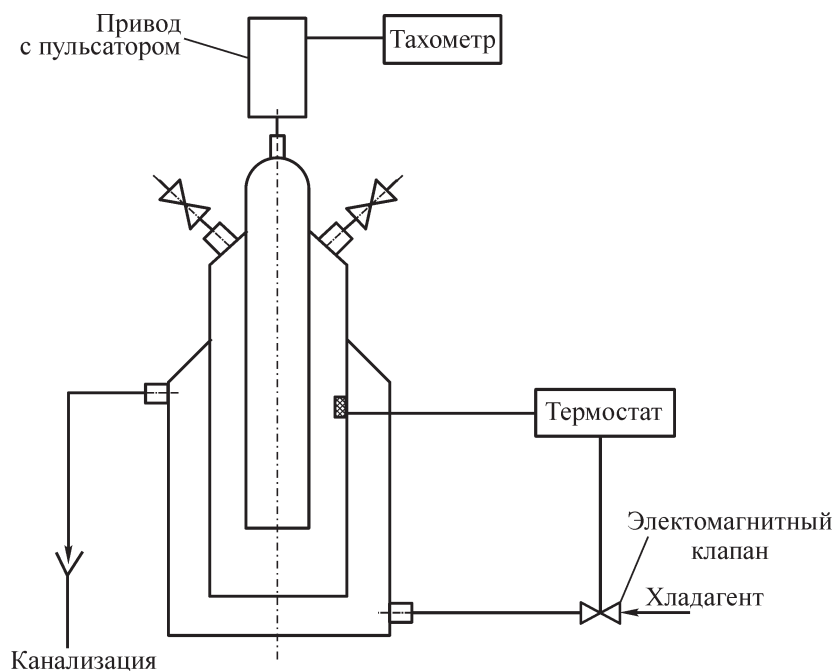


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

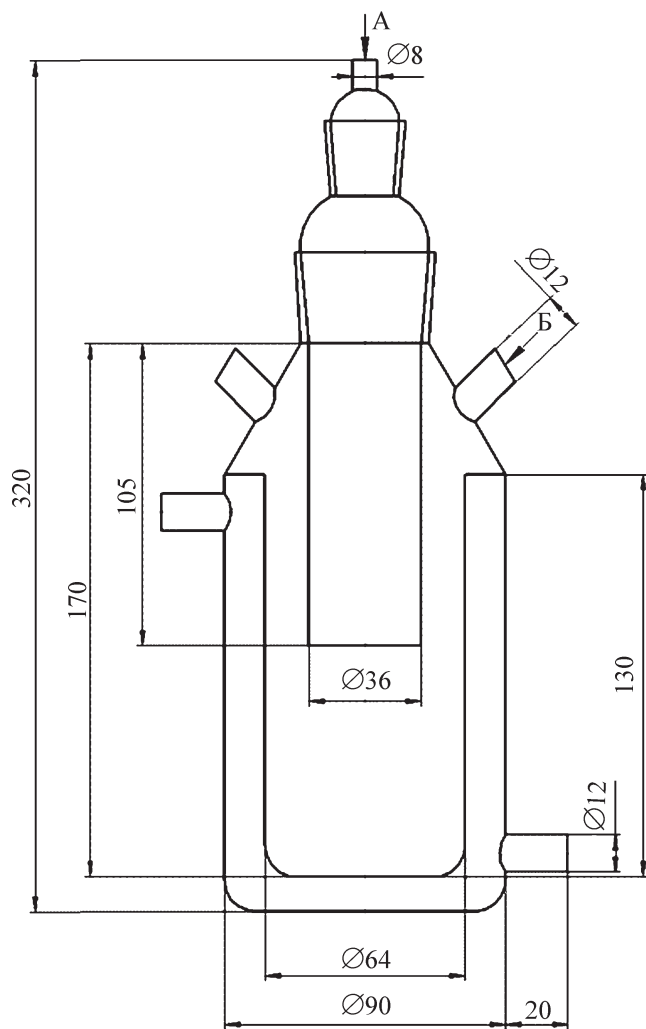


Рис. 2. Схема пульсационного аппарата с центральной трубой — ПРАЦТ с короткой трубой (длиной 105 мм). Расстояние от среза трубы до дна 65 мм; пульсации подводились к патрубку А.

(105 мм). При использовании длинной центральной трубы (150 мм) расстояние от дна составляло 20 мм. На рис. 3 показана схема аппарата с перфорированной трубой.

В аппарат загружали 260 г щелочи (NaOH, ч.д.а.), 270 мл дистиллированной воды, включали пульсации с заданной частотой. Процесс растворения контролировали визуально и по изменению температуры хладагента в рубашке охлаждения. В качестве критерия интенсивности растворения служило время полного растворения частиц щелочи.

В ПРАЦТ с короткой трубой полное растворение происходило на нерезонансных частотах за 16.5 мин, на резонансной — за 10.5 мин. При резонансной частоте пульсации в 13 Гц процесс растворения шел значительно эффективнее, чем при частоте пульсаций 7.2 Гц. Дальнейшие исследования проводили

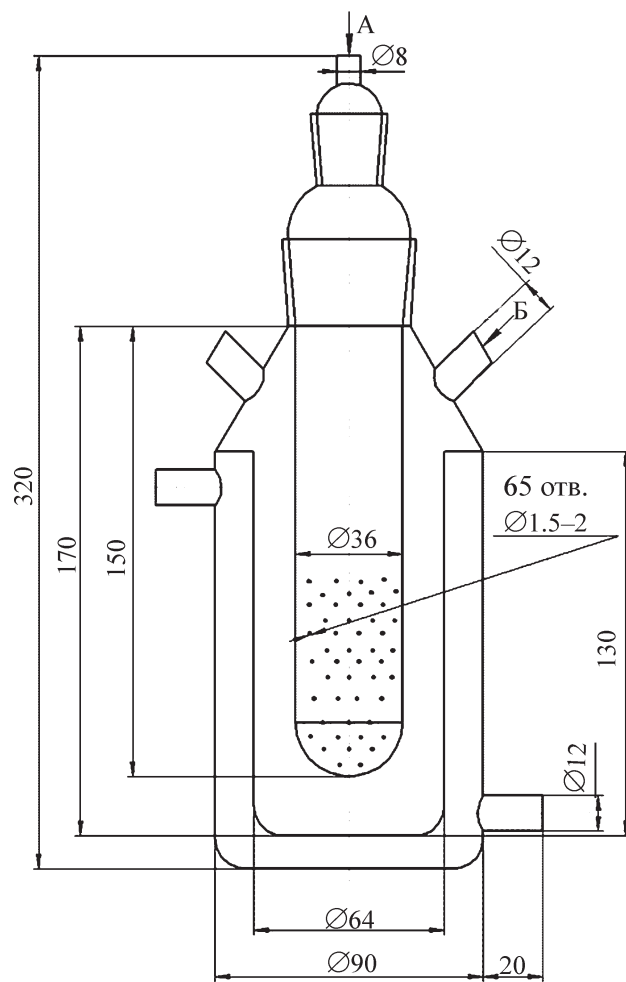


Рис. 3. Схема пульсационного аппарата с перфорированной трубой — ПАПерфТ.

при частоте 13 Гц. В ПРАЦТ с длинной трубой при резонансной частоте время растворения сократилось до 5.5 мин.

В ПАПерфТ полное растворение происходило на резонансной частоте (13 Гц) за 7.7 мин, что в 1.36 раза быстрее, чем в ПРАЦТ с короткой трубой, но в 1.4 раза медленнее, чем в ПРАЦТ с длинной трубой (для всех случаев на резонансной частоте 13 Гц). Таким образом, в лабораторных условиях ПАПерфТ показал довольно высокие результаты при растворении, но не лучшие.

При проведении процесса без перемешивания на поверхности слоя частиц щелочи образовался труднопроницаемый слой, и за 19 ч слой так и не растворился. Последующее включение резонансных пульсаций позволило растворить слой за 12.5 мин. При барботаже растворение достигалось за 22 мин, в ГПРА — за 10.67 мин.

При использовании барботажа в жидкости присутствует большое количество хлопьев, кусочков

нерастворенного едкого натра, которые сплывались, образуя однородную массу. Следовательно, барботаж как средство перемешивания представляется недостаточно эффективным методом.

Таким образом, с точки зрения наибольшей скорости растворения наиболее предпочтительным является ПРАЦТ с длинной трубой.

Стадию эмульгирования исследовали в следующих вариантах аппаратов: 1) в пульсационном аппарате с сильфонным пульсатором и длинной центральной трубой — ПРАЦТ; 2) в пульсационном аппарате с сильфонным пульсатором и перфорированной трубой — ПАПерфТ; 3) в горизонтальном пульсационном резонансном аппарате — ГПРА.

Условия эксперимента: 130 мл трихлорметана (хлороформа, плотность  $1490 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ) и 270 мл дистиллированной воды заливали в аппарат, включали пульсатор и наблюдали за поведением двухфазной системы.

При интенсивных резонансных колебаниях вода становилась мутной (образовывалась эмульсия), а при отключении пульсатора происходило ее расслоение. Сравнение скорости расслоения позволило оценить размеры капель.

В ПРАЦТ при частоте пульсаций 13 Гц жидкость стала мутной, активное дробление дисперсной фазы наблюдалось только вблизи среза трубы. В нижней части центральной трубы и в ней самой на высоте 50 мм образовалась эмульсия, но после выключения пульсации эмульсия быстро расслоилась. При частоте пульсаций 7.17 Гц активное дробление дисперсной фазы происходило под срезом трубы и в самой трубе, а поверхность раздела хлороформа и воды в кольцевой части имела форму длинноволновой ряби, длина волн 15–20 мм.

В ПАПерфТ при частоте пульсаций 7.2 Гц в нижней части, на высоте 20 мм наблюдалась зона хлороформа, через которую пробиваются струи эмульсии, над зоной хлороформа находилась зона тонкодисперсной эмульсии (напоминающая молоко), также в трубе получена белая эмульсия, напоминающая молоко. После выключения пульсации расслоение происходило медленно (это означает, что капельки очень мелкие).

В ПАПерфТ при частоте пульсаций 13 Гц эмульсия образовалась во всем объеме аппарата и центральной трубе, очень устойчивая. После выключения пульсации эмульсия очень медленно расслаивалась. Это означает, что капельки очень мелкие, что соответствует большой поверхности контакта фаз и целесообразно для процесса дегидратации. Через 3 мин образовалась четкая граница, разделяющая двухфазную смесь высотой 20 мм, а над ней слой чистой воды высотой 45 мм.

Вывод: ПАПерфТ при резонансной частоте колебаний (13 Гц) — оптимальный вариант для процесса эмульгирования.

В ГПРА при частоте пульсаций 13 Гц эмульгирование происходило только в центральной трубе, после выключения образовавшаяся эмульсия быстро расслаивалась. Это связано с тем, что диаметр трубы в ГПРА составлял 38 мм, в результате чего скорость колебаний в ней была меньше, чем в ПРАЦТ. При частоте пульсаций 7.2 Гц на уровне межфазной границы возникла рябь, эмульгирование не происходило.

Вывод по результатам экспериментов: наилучшее эмульгирование и последующее (после выключения пульсации) устойчивое состояние эмульсии достигается в пульсационном аппарате с перфорированной трубой при частоте пульсации, равной 13 Гц.

Таким образом, для растворения наиболее подходящим устройством является ПРАЦТ с длинной трубой, для эмульгирования — ПАПерфТ.

В последующих промышленных испытаниях был исследован промышленный вариант ПАПерфТ, а затем усовершенствованный вариант ПРАЦТ [19].

Исследования процесса растворения щелочи в гидразин-гидрате, выполненные в лабораторных условиях на стеклянном емкостном аппарате с механической лопастной мешалкой с числом оборотов  $600 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ , показывают, что химическая реакция практически полностью завершается за время растворения твердой фазы и расслоения эмульсии. Дальнейшее увеличение времени перемешивания не приводит к уменьшению концентрации воды в верхнем слое, которая ограничена равновесным состоянием трехкомпонентной системы  $\text{N}_2\text{H}_4\text{--NaOH--H}_2\text{O}$  при заданной температуре [18]. Отметим, что количество загружаемых твердых гранул щелочи было таким, что на дне аппарата образуется горка высотой почти до середины аппарата. Растворение щелочи в гидразин-гидрате по внешним проявлениям подобно процессу растворения щелочи в воде. Насыпной слой уплотняется с поверхности, покрывается коркой, вероятно, гидратированной щелочи, образуется моногидрат щелочи (температура плавления которого  $63^\circ\text{C}$ ). В результате каналы между гранулами перекрываются твердым гидратом щелочи или его расплавом, и скорость растворения резко снижается. Поскольку лимитирующей стадией процесса является растворение твердой щелочи, находящейся на дне аппарата, т. е. процесс массопереноса между поверхностью гранул и объемом гидразиновой жидкой фазы, задачами разработчиков перемешивающего устройства являются: 1) создание над поверхностью насыпного слоя гранул щелочи интенсивных турбулентных течений, способ-

ствующих переносу воды к поверхности слоя гранул щелочи; 2) образование эмульсии щелочной и гидразиновой фаз для обеспечения контакта гидразиновой фазы и слоя гранул щелочи.

### Промышленные испытания перемешивания и растворения в пульсационном резонансном аппарате

Промышленные испытания проводили для двух вариантов исполнения пульсационной трубы: 1) пульсационная труба с равномерным распределением сопел диаметром 6 мм (под уровнем жидкости) [19] (рис. 4, на рисунке сопла 2 показаны схематично), которая являлась аналогом трубы лабораторной установки типа ПАПерфт, показавшей лучший результат в процессах эмульгирования; 2) двухступенчатая пульсационная труба с соплами диаметром 20 мм, преимущественно направленными вниз (рис. 5).

Эти две конструкции пульсационной трубы выбраны на основании лабораторных исследований для проверки изложенного выше механизма взаимодействия реагентов как наиболее эффективные.

В качестве реактора используется вертикально установленный цилиндрический аппарат с соотношением высоты и диаметра примерно 5:1, в центральной части которого помещается устройство для

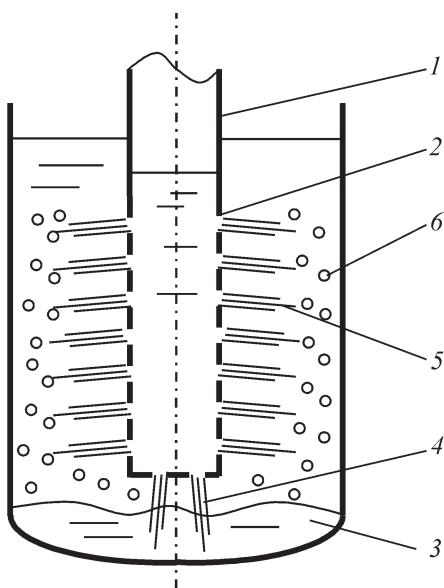


Рис. 4. Конструкция пульсационной трубы с равномерным распределением сопел диаметром 6 мм по высоте. 1 — пульсационная труба; 2 — сопла; 3 — слой частиц щелочи; 4 — жидкостные струи, направленные вниз; 5 — жидкостные струи, направленные горизонтально; 6 — капли, образуемые при эмульгировании.

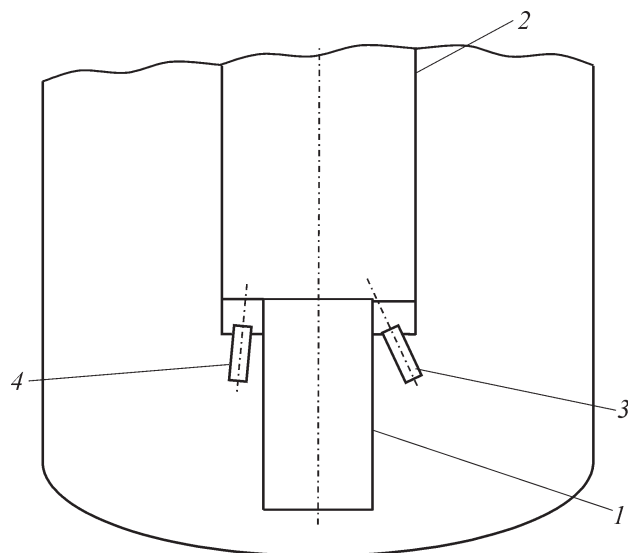


Рис. 5. Конструкция двухступенчатой пульсационной трубы с соплами диаметром 20 мм, преимущественно направленными вниз [19].

1 — узкая труба (первая ступень); 2 — широкая труба (вторая ступень); 3, 4 — сопла, направленные вниз.

передачи пульсационного воздействия реакционной массе, находящейся в аппарате, — пульсационная труба. Подобные конструкции аппарата с резонансно-пульсационным перемешиванием описаны в работе [14].

При проведении процесса дегидратации гидразин гидрата в реактор последовательно загружали твердую гранулированную щелочь (NaOH) и жидкий гидразин-гидрат. Реакционную массу нагревали, выдерживали при температуре 70–80°C в течение нескольких часов в условиях резонансно-пульсационного перемешивания.

Загрузки и соотношение реагентов для обоих вариантов исполнения пульсационной трубы были одинаковыми. Резонансную частоту пульсаций выявляли методом, описанным в [20]. В процессе опыта по мере растворения твердой щелочи резонансная частота несколько изменялась в связи с изменением сил сопротивления пульсациям среды, поэтому поиск резонансной частоты периодически повторяли. Значения резонансной частоты после растворения твердой щелочи изменялись от опыта к опыту незначительно. Результаты опытов приведены в таблице.

### Обсуждение результатов

В качестве показателей при сравнении эффективности выбранных конструкций пульсационной трубы выбраны: время проведения процесса, доля раство-

Условия и результаты проведенных опытов (промышленных испытаний)

№ опыта	Тип пульсационной трубы	Время опыта, ч	Амплитуда пульсаций, кПа	Содержание воды в верхнем слое, %	Доля растворившейся щелочи, %	Коэффициент массопереноса, м·с <sup>-1</sup>
1	Труба с равномерным распределением сопел по высоте (рис. 4)	4	1.2	22.47	42.2	4.3·10 <sup>-5</sup>
2	То же	7	1.3	16.76	50	4.1·10 <sup>-5</sup>
3	Двухступенчатая труба с соплами, направленными вниз (рис. 5)	4.5	2.7	6.12	100	1.6·10 <sup>-4</sup>
4	То же	4.5	2.5	6.27	100	1.5·10 <sup>-4</sup>

ренной щелочи и значение коэффициента массопереноса (см. таблицу). Следует отметить, что для получения гарантированного полного растворения щелочи в условиях работы на промышленной установке время проведения опытов № 3 и 4 было несколько завышено по сравнению с фактическим временем полного растворения твердой щелочи. Поэтому значения полученных коэффициентов массоотдачи, по-видимому, занижены и являются нижней оценкой этого параметра.

По всем показателям первый вариант конструкции пульсационной трубы (рис. 4) показал результаты значительно хуже, чем второй вариант (рис. 5). Это объясняется тем, что конструкция с перфорированной пульсационной трубой, как показали лабораторные исследования, наиболее эффективна для процесса эмульгирования, а при растворении насыпного слоя твердого продукта, находящегося на дне аппарата, система многочисленных горизонтальных струй не позволяет быстро растворить твердую щелочь в промышленном аппарате, хотя на лабораторном уровне ПАПерфТ вполне сопоставим по эффективности растворения с ПРАЦТ с короткой трубой и ПРАЦТ с длинной трубой. В то же время конструкция, приведенная на рис. 5, показала значительно большую эффективность за счет создания мощных струй, направленных вниз. Этот вариант конструкции пульсационной трубы работает следующим образом. При включении системы пульсаций и ее настройке на резонансную частоту в трубе возникают резонансные колебания, причем переток жидкости из трубного пространства в кольцевое пространство вокруг нее осуществляется через сопла. Образующиеся при этом струи, направленные вниз с разными углами наклона к вертикали, достаточно равномерно по площади раз-

мывают слой щелочи, постепенно освобождая трубу и выход из нее (нижний срез).

Как только освобождается нижний конец пульсационной трубы, пульсации жидкости распределяются между центральной трубой и соплами. Веерообразная струя, формируемая в кольцевой щели между нижним срезом узкой трубы и дном аппарата, создает крупномасштабное перемешивание с образованием устойчивого тороидального вихря вблизи дна аппарата. Струи, истекающие из сопел, активно воздействуют на вышележащие слои, подхватывая макрообъемы жидкости, поднятые вихрем со дна, и перераспределяя их. Это способствует ускоренному растворению твердой фазы и ее распределению в объеме жидкости.

Пульсирующие струи, прорывающиеся через сопла, проникая глубоко в слой частиц (либо в слой тяжелой жидкости), быстро размывают его, способствуя сильному диспергированию жидкости (для систем жидкость–жидкость) либо взвешиванию твердой фазы (для систем жидкость–твердое), а частицы дисперсной фазы с высокой равномерностью распределяются по объему аппарата. За счет этого существенно возрастает площадь контакта фаз, увеличивается скорость их относительного движения, что приводит к многократному ускорению процессов массообмена между жидкой сплошной фазой и дисперсной (твердой или жидкой) фазой. Кроме того, при обработке систем жидкость–жидкость происходит тонкое эмульгирование одной жидкой фазы в другой, также сопровождающееся созданием развитой поверхности контакта фаз и образованием динамически устойчивой эмульсии во всем объеме аппарата. Это способствует быстрому протеканию массообменных процессов и более рациональному использованию вводимой в аппарат энергии.

Вышеуказанные явления и процессы приводят к существенному улучшению условий перемешивания и повышению эффективности работы аппарата.

### Моделирование процесса растворения гранулированной щелочи в гидразин-гидрате

Механизм взаимодействия гидразин-гидрата со щелочью в настоящее время до конца не выявлен. Гидразин-гидрат обратимо диссоциирует на гидразин и воду [21]. Вода, по-видимому, быстро реагирует со щелочью с образованием соответствующего гидрата, и зона жидкой фазы, примыкающая к твердой поверхности щелочи, обедняется водой. В рамках этих представлений о взаимодействии веществ лимитирующей стадией процесса становится перенос воды, образующейся в результате диссоциации гидразин-гидрата, к поверхности твердой щелочи. Температура плавления моногидрата едкого натра составляет 63°C, поэтому при более низкой температуре твердая фаза в реакторе сохраняется, и перенос воды внутри твердой фазы сильно замедляется. Повышение температуры выше 63°C приводит к резкому усилению массопереноса и увеличению скорости образования гидразина. Предполагается, что в течение всего процесса растворения щелочи существует равновесие по составу между двумя жидкими фазами: гидразиновой фазой и щелочной фазой, состоящей преимущественно из моногидрата щелочи.

Для моделирования массопереноса рассмотрим баланс по воде. Масса свободной и связанной воды в гидразиновом слое жидкой фазы составляет:

$$M_{\text{воды}} = c_{\text{воды}} V_{\text{г.ф}}, \quad (1)$$

где  $c_{\text{воды}}$  — массовая концентрация воды в жидкой фазе ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ),  $V_{\text{г.ф}}$  — объем гидразиновой фазы ( $\text{м}^3$ ).

Скорость изменения массы воды в гидразиновой фазе равна потоку свободной воды к поверхности твердой фазы

$$\frac{d}{dt}(c_{\text{воды}} V_{\text{г.ф}}) = -\beta S_s (B_{\text{г.ф}} - B_s), \quad (2)$$

где  $\beta$  — коэффициент массоотдачи к поверхности частиц ( $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ),  $S_s$  — площадь поверхности частиц щелочи ( $\text{м}^2$ ),  $B_{\text{г.ф}}$  — концентрация свободной воды в гидразиновой фазе ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ),  $B_s$  — концентрация свободной воды в гидразиновой фазе на границе раздела жидкой и твердой фаз (принята равной нулю).

Очевидно, что в ходе процесса дегидратации гидразин-гидрата объем  $V_{\text{г.ф}}$  медленно уменьшается (к окончанию процесса примерно на 28% по отно-

шению к начальному объему). Кроме того, в ходе растворения частиц щелочи их поверхность  $S_s$  также уменьшается. Полный учет вариабельности  $V_{\text{г.ф}}$  и  $S_s$  привел бы к чрезмерному усложнению модели. Поэтому в данной работе рассматривается упрощенная модель, позволяющая получить приблизительные оценки коэффициента массоотдачи.

При дальнейшем моделировании процесса растворения слоя щелочи в гидразин гидрате предполагается двухслойная модель, в которой нижний слой представляет собой насыпной слой твердой щелочи, а верхний слой — жидкую гидразиновую фазу. В связи со сложной структурой течения, возникающего в жидкости при резонансно-пульсационном воздействии, и изменением формы насыпного слоя твердой щелочи рассматривается простейшая модель взаимодействия фаз, в которой поверхность взаимодействия твердой и жидкой фаз считается плоской и равной площади горизонтального сечения аппарата, а концентрации всех компонентов жидкой фазы постоянны для всей жидкой фазы, т. е. в результате резонансно-пульсационного воздействия в гидразиновой фазе реализуется режим идеального смешения. Кроме того, примем, что при взаимодействии гидразин-гидрата с твердой щелочью лимитирующей стадией процесса является взаимодействие щелочи с водой, которая образуется при равновесной диссоциации гидразин-гидрата, и скорость всего процесса растворения щелочи в гидразин гидрате определяется переносом воды к поверхности твердой щелочи. В [21] равновесный состав смеси гидразина и воды описывается уравнением (3), причем константа равновесия определяется через соотношение парциальных давлений паров компонентов жидкой фазы над раствором:

$$\ln K = 8.55 - \frac{3054}{T}, \quad (3)$$

где  $K = \frac{P_1 P_2}{P_3}$  — константа равновесия (атм),  $T$  — температура (К),  $P_1$  — парциальное давление воды над раствором (атм),  $P_2$  — парциальное давление гидразина над раствором (атм),  $P_3$  — парциальное давление гидразин-гидрата над раствором (атм).

Переход от парциальных давлений к мольным долям компонентов жидкой фазы позволяет получить соотношение

$$\frac{K}{P_s} = \frac{x_1 x_2}{x_3}, \quad (4)$$

где  $P_s = \frac{P_{s1} P_{s2}}{x_3}$ ;  $x_1$  — мольная доля свободной воды в гидразиновой фазе;  $x_2$  — мольная доля свободного



гидразина в гидразиновой фазе;  $x_3$  — мольная доля гидразин-гидрата в гидразиновой фазе;  $P_{S1}$ ,  $P_{S2}$ ,  $P_{S3}$  — давления насыщенных паров воды, гидразина и гидразин-гидрата соответственно.

Для гидразиновой фазы массой  $m$ , где гидразин-гидрат находится в состоянии равновесной диссоциации, выполняются следующие соотношения, являющиеся балансом вещества:

$$n_2 + n_3 = \frac{mH}{\gamma_2}, \quad (5)$$

$$n_1 + n_3 = \frac{mW}{\gamma_1}, \quad (6)$$

$$H + W = 1, \quad (7)$$

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  — количество вещества воды в свободном виде, гидразина в свободном виде и гидразин-гидрата в гидразиновой фазе соответственно (кмоль);  $W$  — общая массовая доля воды в гидразиновой фазе (в связанном и свободном виде);  $H$  — общая массовая доля гидразина в гидразиновой фазе (в связанном и свободном виде), определяется иодометрическим титрованием;  $\gamma_1$  — мольная масса воды (кг·кмоль<sup>-1</sup>);  $\gamma_2$  — мольная масса гидразина (кг·кмоль<sup>-1</sup>);  $m$  — масса гидразиновой фазы (кг).

Разделив левые и правые части уравнений (5) и (6) на число молей в образце гидразиновой фазы массой  $m$ , которое равно:

$$N = m \left( \frac{\omega_1}{\gamma_1} + \frac{\omega_2}{\gamma_2} + \frac{\omega_3}{\gamma_3} \right), \quad (8)$$

получаем уравнения

$$x_1 + x_3 \frac{H}{\gamma_2 \left( \frac{\omega_1}{\gamma_1} + \frac{\omega_2}{\gamma_2} + \frac{\omega_3}{\gamma_3} \right)}, \quad (9)$$

$$x_1 + x_3 \frac{W}{\gamma_1 \left( \frac{\omega_1}{\gamma_1} + \frac{\omega_2}{\gamma_2} + \frac{\omega_3}{\gamma_3} \right)}, \quad (10)$$

$$\omega_i = \frac{x_i \gamma_i}{\sum_{i=1}^3 x_i \gamma_i}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (11)$$

$$\gamma_3 = \gamma_1 + \gamma_2, \quad (12)$$

где  $\omega_1$  — массовая доля свободной воды в гидразиновой фазе,  $\omega_2$  — массовая доля свободного гидразина в гидразиновой фазе,  $\omega_3$  — массовая доля гидразин-гидрата в гидразиновой фазе,  $\gamma_3$  — мольная масса гидразин-гидрата (кг·кмоль<sup>-1</sup>).

Предположим, что уменьшение общего содержания воды в гидразиновой фазе происходит в процессе взаимодействия свободной воды со щелочью, а скорость процесса определяется скоростью переноса свободной воды к поверхности гранул щелочи, т. е. скорость изменения содержания воды в гидразиновой фазе равна потоку свободной воды, переносимой к поверхности щелочи. Из баланса массы воды (2) получается следующее уравнение:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\beta}{h}\omega_1, \quad (13)$$

где  $\beta$  — коэффициент массопереноса (для системы ж-т численно равен коэффициенту массоотдачи) (м·с<sup>-1</sup>),  $t$  — время растворения щелочи (с),  $h$  — высота слоя гидразиновой фазы (м).

Приведем уравнения к безразмерному виду, получаем следующее уравнение:

$$\frac{dW}{d\tau} = -\omega_1, \quad (14)$$

где  $\tau = \beta t/h$  — безразмерное время.

Уравнения (4), (9), (10), (11) образуют систему относительно шести неизвестных  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ , решение которой следует находить при каждом шаге в процессе численного решения уравнения (14). Результаты вычислений приведены на рис. 6.

Проведенная работа позволяет по результатам опытов оценить значение коэффициентов массопереноса для исследуемой системы. Так, взяв из опыта текущее значение массовой доли воды ( $W$ ) и соответствующее значение времени процесса ( $t$ ), а также высоту слоя жидкой фазы ( $h$ ), можно по графику на рис. 6 определить значение безразмерного времени ( $\tau$ ) и далее определить коэффициент массоотдачи ( $\beta$ ).

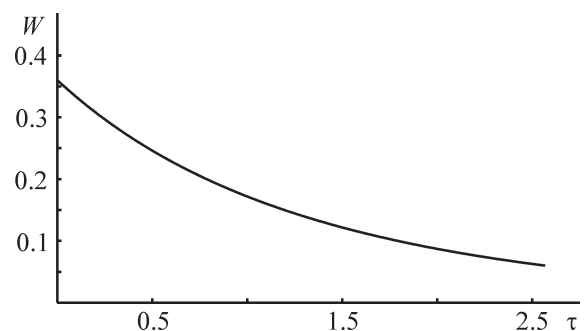


Рис. 6. Зависимость массовой доли воды в гидразиновой фазе от безразмерного времени.

Полученные значения нижней оценки коэффициента массоотдачи показаны в таблице (для гарантированного результата время проведения опытов № 3 и 4 несколько завышено по сравнению с фактическим временем полного растворения твердой щелочи). Значения коэффициента массоотдачи для опытов № 3 и 4 ( $1.6 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-4}$  м·с<sup>-1</sup>) согласуются с данными (до  $4 \cdot 10^{-4}$  м·с<sup>-1</sup>), приведенными в работах [14, 22], в которых метод резонансно-пульсационного перемешивания проверен на других системах.

### Выводы

Проведенные лабораторные исследования и промышленные испытания подтвердили высокую эффективность метода резонансного пульсационного перемешивания в процессе растворения твердой щелочи (NaOH) при дегидратации гидразин-гидрата, выявленную ранее при выполнении исследований лабораторного масштаба [13–16, 22].

Предложена математическая модель, позволяющая оценить коэффициент массопереноса. Полученные значения нижней оценки коэффициента массопереноса согласуются с данными, описанными в работах [14, 22], в которых также исследовался метод резонансно-пульсационного перемешивания. Существенное ускорение процесса растворения щелочи в резонансном режиме работы подтверждает эффективность выбранной конструкции пульсационной трубы. Важно отметить, что при изменении частоты колебаний на нерезонансную в исследованном процессе растворения щелочи практически прекращалось.

По сравнению с традиционно известными аппаратами пульсационный аппарат исследованной конструкции позволяет осуществлять процессы перемешивания при полной герметичности аппарата, что особенно важно при работе с токсичными, взрыво- и пожароопасными веществами. Кроме того, использование резонансных пульсаций позволяет существенно сократить потребление энергии на организацию перемешивания и исключить унос компонентов реакционной массы из аппарата.

Таким образом, внедрение пульсационных резонансных аппаратов позволит перейти к экологически чистым, энерго- и ресурсосберегающим технологиям, реализующим принципы «зеленой» химии и интенсификации процессов [1, 2].

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Абиев Руфат Шовкетович*, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3571-5770>

*Вдовец Михаил Залманович*, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6742-7581>

*Ромащенко Надежда Дмитриевна*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6033-6727>

*Масликов Александр Владимирович*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2519-8151>

### Список литературы

- [1] *Stankiewicz A. I., Moulijn J. A.* Process intensification: Transforming chemical engineering // Chem. Eng. Progress. 2000. V. 96. N 1. P. 22–33.
- [2] *Keil F. J.* Process intensification // Rev. Chem. Eng. 2018. V. 34. N 2. P. 135–200. DOI: 10.1515/revce-2017-0085
- [3] Pat. US 2011186 (publ. 1935). Process and apparatus for intimately contacting fluids.
- [4] *Карпачева С. М., Захаров Е. И., Рагинский Л. С., Муратов В. М.* Пульсирующие экстракторы. М.: Атомиздат, 1964. 224 с.
- [5] *Карпачева С. М., Захаров Е. И.* Основы теории и расчета пульсационных колонных реакторов. М.: Атомиздат, 1980. 256 с.
- [6] *Карпачева С. М., Рагинский Л. С., Муратов В. М.* Основы теории и расчета горизонтальных пульсационных аппаратов и пульсаторов. М.: Атомиздат, 1981. 192 с.
- [7] *Карпачева С. М., Рябчиков Б. Е.* Пульсационная аппаратура в химической технологии. М.: Химия, 1983. 224 с.
- [8] *Карпачева С. М.* Интенсификация химико-технологических процессов с применением пульсационной аппаратуры // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1649–1658.
- [9] *Ганиев Р. Ф., Украинский Л. Е.* Динамика частиц при воздействии вибраций. Киев: Наук. думка, 1975. 168 с.
- [10] Колебательные явления в многофазных средах и их использование в технологии / Под ред. Р. Ф. Ганиева. Киев: Техника, 1980. 142 с.
- [11] Волновая техника и технология. Научные основы, промышленные испытания и их результаты, перспективы использования / Под ред. Р. Ф. Ганиева. М.: Изд. фирма «Логос», 1993. 126 с.
- [12] *Ганиев Р. Ф., Украинский Л. Е.* Нелинейная волновая механика и технология. М.: Науч.-изд. центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. 712 с.
- [13] *Абиев Р. Ш., Аксенова Е. Г., Островский Г. М.* Новые разработки пульсационной резонансной аппаратуры для жидкофазных систем // Хим. пром-сть. 1994. № 11. С. 764–766.
- [14] *Островский Г. М., Абиев Р. Ш.* Пульсационная резонансная аппаратура для процессов в жид-

- кофазных системах // Хим. пром-сть. 1998. № 8. С. 468–478.
- [15] *Абиев Р. Ш.* Исследование процесса пропитки тупиковых капилляров при гармоническом изменении давления в жидкости // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 7. С. 1141–1144 [*Abiev R. S.* Impregnation of blind capillaries in harmonic variation of fluid pressure // *Russ. J. Appl. Chem.* 2000. V. 73. N 7. P. 1208–1211].
- [16] *Абиев Р. Ш.* Моделирование пульсационного экстрактора U-образного типа // Хим. и нефтегаз. машиностр. 2000. № 8. С. 11–14.
- [17] *Накорчевский А. И., Гаскевич И. В.* Математическое моделирование пульсационных перемешивающих устройств // Теорет. основы хим. технологии. 1994. Т. 28. № 3. С. 258–267.
- [18] *Penneman R. A., Audrieth L. F.* The ternary system: Hydrazine-Water-Sodium hydroxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. N 71. P. 1644–1647.
- [19] Пат. РФ 2664917 (опубл. 2018). Пульсационный аппарат с двухступенчатой пульсационной трубой и дополнительной секцией сопел.
- [20] Пат. РФ 2057580 (опубл. 1996). Способ управления пульсационным аппаратом и устройство для его осуществления.
- [21] *Schmidt, Eckart W.* Hydrazine and its derivatives. Toronto: John Willey & Sons, 1984. P. 143–144.
- [22] *Абиев Р. Ш.* Исследование колебаний суспензии и процесса массопередачи в пульсационном резонансном аппарате // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 10. С. 2236–2240.
-