

ГЕНЕРАТОР СМЕСИ H_2Se-H_2 НА ОСНОВЕ ОРОШАЕМОЙ СЕЛЕНОМ НАСАДКИ. ЧАСТЬ 2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© Н. Д. Роенков, С. Е. Александров

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
E-mail: roenkov_nd@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 сентября 2019 г.
После доработки 3 августа 2020 г.
Принята к публикации 13 октября 2020 г.

Исходя из результатов экспериментального изучения процессов синтеза H_2Se в насадочных колонках и с учетом литературных сведений о кинетике взаимодействия H_2 с селеном построена однопараметрическая математическая модель генератора смеси H_2Se-H_2 на основе орошаемой селеном насадки. Модель связывает важные для практического использования характеристики генератора с условиями в зоне синтеза и с размерными и конструкционными параметрами этой зоны. Для нескольких частных случаев найдены численные значения параметра модели и получены уравнения для расчета состава смеси. Они могут использоваться и в других случаях, например, для ориентировочной оценки размеров генератора и рабочих условий, необходимых для генерирования смеси с нужными характеристиками.

Ключевые слова: генератор H_2Se ; смесь H_2Se-H_2 ; орошаемая селеном насадка; математическая модель генератора

DOI: 10.31857/S0044461821020018

Чрезвычайно высокая токсичность H_2Se , усугубляющаяся его высокой летучестью [1], очень сильно усложняет и удорожает получение, транспортировку, хранение и использование селеноводорода. Объединение получения H_2Se с его использованием в едином процессе и на одной установке в случаях, когда H_2Se должен вводиться в зону реакции непрерывно и стабильно в течение длительного времени, оказывается весьма затруднительным из-за непригодности известных генераторов H_2Se для работы в таком режиме.

В [2] был предложен тип генераторов смеси H_2Se-H_2 , который основан на комбинации синтеза H_2Se в орошаемой селеном насадке с добавлением в реактор селена из внешнего источника. Эта комбинация позволяет обойти недостатки и ограничения других типов генераторов.

В генераторах на основе орошаемой селеном насадки смесь H_2Se-H_2 образуется при движении водорода через орошаемую жидким селеном насадку в зоне синтеза, где происходит его частичное превращение в H_2Se в результате химического взаимодействия с жидким и парообразным селеном.

Цель исследования — разработка математической модели генератора смеси H_2Se-H_2 , образующейся при движении водорода через орошаемую жидким селеном насадку.

Экспериментальная часть

Процессы в генераторе изучали в насадочных колонках с возможностью визуального наблюдения за парообразным и жидким селеном. Было замечено, что при достаточно интенсивном орошении насадки зоны

синтеза жидкий селен и его насыщенный пар постоянно присутствуют во всей зоне синтеза, несмотря на расходование селена на химическое взаимодействие с водородом с образованием H_2Se . По-видимому, в таких условиях процессы, устраняющие вызываемые химическим взаимодействием обеднение зоны синтеза селеном и неоднородность состава газовой фазы в поперечном сечении, протекают значительно быстрее, чем происходит химическое связывание селена. Крайне медленное протекание химической реакции между водородом и селеном обнаружилось уже в первых исследованиях взаимодействия водорода с селеном [3] (например, при 324°C установление равновесия в запаянных сосудах требовало нескольких суток, при 500°C — четверти часа). Хотя наши рабочие температуры ($560\text{--}650^\circ\text{C}$) выше, чем в экспериментах работы [3] (500°C и ниже), и скорость химического взаимодействия в нашем случае должна быть больше, но в насадочной колонке должен быть значительно интенсивнее, чем в запаянных сосудах, и массоперенос в газовой фазе (в частности, благодаря незначительности толщины пограничных диффузионных слоев над жидким селеном на коротких и хорошо омываемых потоком участках поверхности элементов насадки и свободных капель).

Учитывая вышесказанное, процессы в зоне синтеза можно разделить на две группы: во-первых, процессы, обеспечивающие управляемое орошение насадки и поддержание в ней определенных условий, практически не зависящих от процессов второй группы; во-вторых, процессы, обеспечивающие превращение водорода, движущегося через орошаемую должным образом насадку, в H_2Se . Процессы первой группы могут проходить и при отсутствии процессов второй группы, что и происходит, например, на стадии выведения генератора на рабочий режим и при использовании аргона вместо водорода.

Наиболее удобным для построения модели является вариант с неизменными и одинаковыми по всей зоне синтеза условиями — температурой T , общим давлением P , парциальным давлением селена p_{sel} (в зоне синтеза равным давлению насыщенного пара) и отношением F эффективной площади поверхности жидкого селена к эффективному объему газовой фазы. В реальной насадочной колонке неизбежны пространственно-временные неоднородности распределения селена, приводящие к подобным неоднородностям F . Но при нашем моделировании важна не пространственно-временная структура F , а эффективное усредненное его значение, которое можно использовать в качестве неизменной и одинаковой во всех точках зоны характеристики. Хотя абсолютно равно-

мерное распределение всех этих условий в реальном аппарате обеспечить нелегко, но, учитывая особенности насадочного реактора и упомянутые выше наблюдения, примерно равномерное их распределение в зоне синтеза генератора в установившемся режиме можно считать вполне реальным. Поэтому неизменность и одинаковость по всей зоне синтеза названных условий примем как достаточно оправданные допущения, без использования которых задача построения модели была бы неизмеримо более сложной.

Процессы второй группы обеспечивают превращение движущегося через насадку H_2 в H_2Se в результате его взаимодействия с селеном. Благодаря им возникают потоки H_2 и H_2Se , которые целесообразно рассматривать в совокупности как поток газовой смеси $\text{H}_2\text{Se}\text{--H}_2$ с изменяющейся по мере взаимодействия степенью превращения H_2 в H_2Se α , но с неизменным и одинаковым по всей зоне синтеза суммарным мольным расходом, равным мольному расходу H_2 на входе в зону $n_{\text{H}_2}^0$ (где H_2Se еще нет). Отметим, что создаваемый генератором поток на его выходе является этим же потоком $\text{H}_2\text{Se}\text{--H}_2$ с таким же суммарным мольным расходом и с составом, соответствующим значению α на выходе зоны синтеза (при сохранении α в последующих зонах). Поэтому результатом моделирования генератора должна быть зависимость α от условий в зоне синтеза и времени пребывания в ней смеси $\text{H}_2\text{Se}\text{--H}_2$.

Разработка модели

Выделим в газовом потоке смеси $\text{H}_2\text{Se}\text{--H}_2$ в зоне синтеза элементарную область, занимающую все его поперечное сечение и движущуюся вместе с ним. Суммарное количество молекул H_2 и H_2Se в любом поперечном сечении потока одинаково и постоянно. В соответствии с принятыми допущениями температура T и сумма парциальных давлений H_2 и H_2Se , равная разности постоянных общего давления P и давления насыщенного пара селена p_{sel} , во всей зоне синтеза также одинаковы и постоянны. Поэтому объем, занимаемый содержащейся в этой элементарной области смесью $\text{H}_2\text{Se}\text{--H}_2$ (другими словами, объем самой этой области ΔV) в зоне синтеза везде будет одинаковым и неизменным (в соответствии с уравнением Клапейрона–Менделеева и при допущении, что газообразные компоненты ведут себя как идеальные газы). В трубчатых насадочных реакторах, к которым относится и наша колонка, подобные области наиболее близки к рассматриваемым в модели идеального вытеснения областям, важнейшим свойством которых является замкнутость [4].

В этой квазизамкнутой элементарной области по мере ее движения, а значит, с ростом времени пребывания в ней смеси происходит превращение H_2 в H_2Se в условиях, обеспечиваемых процессами первой группы. Учитывая вышесказанное, нетрудно с помощью уравнения Клапейрона–Менделеева получить выражение для времени пребывания t_k смеси H_2Se-H_2 во всей зоне синтеза:

$$t_k = p_{H_2}^0 V / (n_{H_2}^0 RT), \quad (1)$$

где $p_{H_2}^0$ — парциальное давление H_2 в начале зоны синтеза ($p_{H_2}^0 = P - p_{sel}$), V — эффективный объем газовой фазы всей зоны синтеза, R — газовая постоянная, T — температура.

Учитывая очень низкую скорость химического взаимодействия H_2 с селеном и благоприятные для массопереноса условия в насадочной колонке, при создании математической модели генератора можно принять, что скорость генерирования H_2Se в насадке при достаточном уровне ее орошения определяется кинетикой химического взаимодействия. В работе [3], посвященной исследованию кинетики образования и разложения H_2Se в статических условиях при температурах ниже $500^\circ C$, обнаружено, что при наличии конденсированного селена химическая реакция идет как гомогенно в газовой фазе, так и на поверхности твердого или жидкого селена. Автор [3] показал, что полученные им данные о суммарной скорости процесса удовлетворительно описываются кинетическим уравнением

$$\frac{dc_{H_2Se}}{dt} = K_1^* c_{H_2} - K_2^* c_{H_2Se}, \quad (2)$$

где c_{H_2} , c_{H_2Se} — концентрации H_2 и H_2Se в газовой фазе; t — время; K_1^* , K_2^* — константы скорости прямой и обратной реакций, в константу K_1^* включена концентрация селена, постоянная в насыщенном паре.

Доли вкладов объемной и поверхностной реакций в суммарную скорость процесса в уравнении никак не отражены, но автор отмечает, что благодаря каталитическому действию конденсированного селена образование и распад H_2Se на его поверхности идут намного (по меньшей мере в 10 раз) быстрее, чем в объеме.

Авторы работы [5], исходя из полученных другими авторами экспериментальных данных и из своих собственных наблюдений, предложили для газофазного термического разложения H_2Se несколько схем (учитывающих и газофазное образование H_2Se). Для нас представляют интерес две из них. Первая состоит из трех обратимых элементарных реакций с участием H_2Se , H_2 , Se_2 и Se и приводит к следующему кинетическому уравнению:

$$\frac{dc_{H_2Se}}{dt} = 2(k_{-2}^* c_{H_2}^2 c_{Se_2} - \frac{k_2^*}{k_{-1}^*} k_1^* c_{H_2Se}^2) / (c_{H_2} + \frac{k_2^*}{k_{-1}^*} c_{H_2Se}), \quad (3)$$

где k_1^* , k_2^* , k_{-1}^* , k_{-2}^* — константы скорости прямых и обратных элементарных реакций.

Нетрудно убедиться, что для начального этапа образования H_2Se ($c_{H_2Se} \ll c_{H_2}$, c_{Se_2}) уравнение (3) превращается в уравнение с первым порядком по H_2 и Se_2 , а для начала разложения H_2Se ($c_{H_2Se} \gg c_{H_2}$, c_{Se_2}) — в уравнение с первым порядком по H_2Se . Вторая схема содержит 4 обратимые элементарные реакции и дополнительно к первой схеме предполагает участие возбужденных молекул H_2Se^* , получивших возбуждение от других молекул H_2Se или от каких-то иных молекул M . Кинетическое уравнение в этом случае очень сложное и содержит 8 коэффициентов, являющихся константами скорости прямых и обратных элементарных реакций и концентрацией молекул M . Согласно ему на начальных этапах разложение H_2Se также имеет первый порядок по H_2Se , а образование H_2Se — первый порядок по H_2 и Se_2 .

Таким образом, в публикациях по кинетике образования и разложения H_2Se предлагаются разные кинетические уравнения — от самых простых (с первым порядком по H_2 и H_2Se) до весьма сложных выражений, которые, однако, на начальных стадиях образования или разложения H_2Se тоже показывают первый порядок по H_2 или H_2Se соответственно. Эти уравнения содержат до 4 (и более) коэффициентов, являющихся константами скорости элементарных реакций и (в некоторых случаях) концентрациями каких-то молекул M в газовой фазе, способных приводить H_2Se в возбужденное состояние.

При разработке математической модели генератора использование «строгих» описаний химического взаимодействия может оказаться нецелесообразным из-за их большой сложности. Более правильным может оказаться использование описаний упрощенных, но в достаточной для решаемой задачи мере отражающих закономерности реального процесса в нужных условиях.

Учитывая литературные сведения и вышесказанное, при построении модели генератора мы опробовали три варианта математического описания кинетики газофазного взаимодействия водорода с насыщенным паром селена. В первом варианте было использовано наиболее простое выражение с первым порядком по водороду и селеноводороду $j_v = k_1 c_{H_2} - k_2 c_{H_2Se}$, где j_v — скорость появления H_2Se в единице объема; k_1 , k_2 — эффективные константы скорости прямой и обратной объемных реакций; в константе k_1 учтены

постоянные в насыщенном паре соответствующие характеристики селена. Во втором и третьем вариантах использованы более строгие и сложные описания кинетики газофазного взаимодействия, для чего были применены упомянутые выше кинетические уравнения из работы [5], должным образом преобразованные с учетом наших условий. В частности, для второго варианта исходным кинетическим уравнением послужило выражение (3).

Отметим, что математические модели генератора, использующие любой из этих трех вариантов, могут достаточно хорошо аппроксимировать полученные нами экспериментальные результаты. Но если первый вариант описания газофазного взаимодействия приводит к однопараметрической модели генератора с простым и удобным для расчетов уравнением, связывающим состав синтезируемой смеси с временем пребывания ее в зоне синтеза, то два других варианта дают модели генератора с несколькими параметрами и очень громоздкими уравнениями. Численные значения этих параметров приходится определять в основном путем подбора в соответствии с наилучшим согласием модели с экспериментальными данными. Интересно, что исходное кинетическое уравнение (3) для второго варианта при допущении равенства констант скорости взаимодействия атомарного селена с H_2Se (k_2^*) и с H_2 (k_{-1}^*) существенно упрощается, поскольку при $k_2^*/k_{-1}^* = 1$ знаменатель в (3) превращается в простую сумму концентраций H_2Se и H_2 , которая в наших условиях равна постоянной величине. В этом случае уравнение для расчета состава смеси получается относительно простым, а для некоторых условий оно оказывается точно совпадающим с уравнением для первого варианта и содержит только один эмпирический параметр.

По этим причинам основное внимание в статье уделено математической модели генератора с первым вариантом описания газофазного взаимодействия, и вывод уравнения для расчета состава смеси дальше приведен только для этого случая. Для двух других случаев вывод уравнений строится так же, но в статье не приводится, как не приводятся и сами эти уравнения (за исключением относительно простого уравнения для случая использования второго варианта и допущения $k_2^*/k_{-1}^* = 1$).

Для описания скорости образования H_2Se в результате реакции на поверхности жидкого селена можно воспользоваться уравнением (2), которое, как показано в [3], вполне удовлетворительно описывает опытные данные. Хотя эти данные относились к суммарному процессу, но, по заключению Боденштейна [3], суммарный процесс в условиях его опытов можно считать

почти исключительно поверхностным. Поэтому в качестве математической модели для описания скорости образования H_2Se по поверхностной реакции взято сходное с уравнением (2) выражение $j_S = k_3 c_{\text{H}_2} - k_4 c_{\text{H}_2\text{Se}}$, где j_S — скорость появления H_2Se на единице площади поверхности жидкого селена, k_3 и k_4 — кажущиеся константы скорости прямой и обратной поверхностных реакций в рассматриваемых условиях.

Вклад объемной и поверхностной реакций определяется как их удельными скоростями j_v и j_S , так и эффективной площадью поверхности жидкого селена ΔS , эффективным объемом газовой фазы ΔV и их отношением F в реакционном пространстве.

Результирующая скорость образования H_2Se в этом пространстве

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{H}_2\text{Se}}}{dt} &= j_v \Delta V + j_S \Delta S = \Delta V (j_v + j_S F) = \\ &= \Delta V (k_1 c_{\text{H}_2} - k_2 c_{\text{H}_2\text{Se}} + F k_3 c_{\text{H}_2} - F k_4 c_{\text{H}_2\text{Se}}) = \quad (4) \\ &= \Delta V (K_1 c_{\text{H}_2} - K_2 c_{\text{H}_2\text{Se}}), \end{aligned}$$

где $N_{\text{H}_2\text{Se}}$ — количество H_2Se (моль), $K_1 = k_1 + F k_3$ и $K_2 = k_2 + F k_4$ играют роль эффективных констант скорости прямой и обратной суммарных реакций.

Для рассматриваемой элементарной области, обладающей постоянным объемом ΔV , уравнению можно придать удобный для интегрирования вид

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{Se}}}{\Delta V dt} = \frac{dc_{\text{H}_2\text{Se}}}{dt} = K_1 c_{\text{H}_2} - K_2 c_{\text{H}_2\text{Se}}. \quad (5)$$

При полном равновесии $\frac{dc_{\text{H}_2\text{Se}}}{dt} = 0$ и $\frac{c_{\text{H}_2\text{Se}}}{c_{\text{H}_2}} = \frac{K_1}{K_2} = K$ (K — константа равновесия между H_2Se и H_2 в присутствии жидкого селена и его насыщенного пара), отсюда $K_1 = K K_2$.

Поскольку полное равновесие не должно зависеть ни от площади, ни от объема, ни от их отношения, K не должна зависеть от F , хотя равна отношению $(k_1 + F k_3)/(k_2 + F k_4)$, т. е. содержит F . Дело в том, что при полном равновесии должны быть равны нулю и j_v , и j_S , что приводит к условию $c_{\text{H}_2\text{Se}}/c_{\text{H}_2} = k_1/k_2 = k_3/k_4$, при котором, как нетрудно убедиться, отношение $(k_1 + F k_3)/(k_2 + F k_4)$ не зависит от F . Действительно, вынося в этом отношении коэффициенты при F за скобки $k_3(k_1/k_3 + F)/[k_4(k_2/k_4 + F)]$ и учтя, что $k_1/k_3 = k_2/k_4$, видим, что выражения в круглых скобках оказываются равными и вместе с F взаимно сокращаются.

Выразив $c_{\text{H}_2\text{Se}}$ и c_{H_2} через степень превращения водорода α и его начальную концентрацию $c_{\text{H}_2}^0 = p_{\text{H}_2}^0/(RT)$, получим $c_{\text{H}_2\text{Se}} = \alpha c_{\text{H}_2}^0$, $c_{\text{H}_2} = (1 - \alpha)c_{\text{H}_2}^0$ и

$$c_{\text{H}_2}^{\circ} \frac{d\alpha}{dt} = c_{\text{H}_2}^{\circ} [KK_2(1 - \alpha) - K_2\alpha] = K_2 c_{\text{H}_2}^{\circ} [K - \alpha(1 + K)].$$

Разделим переменные $\frac{d\alpha}{K_2[K - \alpha(1 + K)]} = dt$ и после интегрирования в пределах от 0 до α (для α) и от 0 до t_k (для t) и решения относительно α получим уравнение (6), связывающее состав смеси на выходе

$$\alpha = \frac{K}{K + 1} + \frac{Fk_4(K + 1) + 4Kk_1^*}{\left[K - 1 - \frac{K + 1}{2Kk_1^*} (Fk_4 + 2Kk_1^*) e^{t_k(K + 1) \left(Fk_4 + \frac{4Kk_1^*}{K + 1} \right)} \right] 2(K + 1)k_1^*}. \quad (6)$$

В нем использованы обозначения, принятые при выводе уравнения (6), и символ k_1^* , обозначающий один из коэффициентов в уравнении (3). Отметим, что для $K = 1$ (что соответствует температуре, равной или близкой к 650°C) это уравнение превращается в уравнение вида (6) с одним эмпирическим параметром K_2 , который в этом случае должен быть равен сумме $2k_1^* + Fk_4$. Это вполне согласуется с полученным при выводе уравнения (6) выражением $K_2 = k_2 + Fk_4$, отражающим вклад в эффективную константу скорости реакции разложения H₂Se объемной (k_2) и поверхностной (Fk_4) составляющих, поскольку согласно уравнению (3) в начале разложения H₂Se ($c_{\text{H}_2\text{Se}} \gg c_{\text{H}_2}, c_{\text{Se}_2}$) константа скорости газовой реакции как раз и равна $2k_1^*$.

Если в генераторе обеспечено сохранение H₂Se в парогазовой смеси, покидающей зону синтеза, то уравнение (6) связывает долю H₂Se в смеси H₂Se–H₂ на выходе всего генератора с временем пребывания смеси в зоне синтеза t_k , а значит, с ее объемом, условиями в ней и расходом вводимого в генератор водорода [через выражение (1) для t_k]. Численные значения параметра K_2 определяются из условия наилучшего согласия уравнения (6) с экспериментальными результатами для конкретного генератора.

Для генераторов с зоной синтеза эффективным объемом 26.5 см³ с насадкой из стеклоглерода и из кварцевого стекла для трех температур зоны синтеза из наиболее интересного в практическом отношении интервала найдены численные значения K_2 и частные уравнения для расчета состава с численными значениями всех коэффициентов (значения K взяты из справочника, * давление насыщенного пара селена p_{sel} — из [6], общее давление P принято равным

зонам синтеза с временем пребывания ее в этой зоне в общем виде:

$$\alpha = \frac{K}{K + 1} [1 - e^{-K_2(K + 1)t_k}]. \quad (7)$$

Для сравнения приведем аналогичное уравнение для случая использования второго варианта описания газовой фазы взаимодействия (3) и допущения $k_2^*/k_{-1}^* = 1$:

атмосферному 101.3 кПа, интенсивность орошения примерно соответствует J_k — см. ниже).

Стеклоуглеродная насадка:

$$\alpha = 0.5[1 - e^{-2t_k}] \text{ — для } 650^\circ\text{C},$$

$$\alpha = 0.47[1 - e^{-1.14t_k}] \text{ — для } 600^\circ\text{C},$$

$$\alpha = 0.43[1 - e^{-0.7t_k}] \text{ — для } 560^\circ\text{C}.$$

Насадка из кварцевого стекла:

$$\alpha = 0.5[1 - e^{-1.2t_k}] \text{ — для } 650^\circ\text{C},$$

$$\alpha = 0.47[1 - e^{-0.76t_k}] \text{ — для } 600^\circ\text{C}.$$

Число перед прямоугольными скобками показывает предельное (равновесное) значение α , равное $K/(K + 1)$.

Замена насадки из кварцевого стекла на стеклоглеродную в том же генераторе и при той же температуре и том же уровне орошения приводит к смещению зависимости α от t_k в сторону меньших значений t_k (рис. 1). По-видимому, это объясняется увеличением эффективной площади поверхности жидкого селена благодаря лучшему смачиванию им стеклоглерода по сравнению с кварцевым стеклом.

Зависимость процесса образования H₂Se от уровня орошения насадки имеет несколько участков. При недостаточном орошении (первый участок) жидкий селен и его насыщенный пар присутствуют не во всей зоне синтеза. С ростом орошения при определенном его уровне J_k насыщенный пар и жидкий селен появляются уже во всей зоне синтеза, начинается второй участок. Здесь выполняются условия и допущения, положенные в основу математической модели, влияние усиления орошения становится несколько слабее и, по-видимому, оно связано в основном с увеличением эффективной площади поверхности жидкого селена.

Численное значение J_k зависит от температуры, размеров зоны синтеза и некоторых других параметров генератора и должно определяться опытным путем в каждом конкретном случае отдельно. Это можно сделать, построив экспериментально зависи-

* Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: Se. Ergänzungsband A3. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981. S. 231.

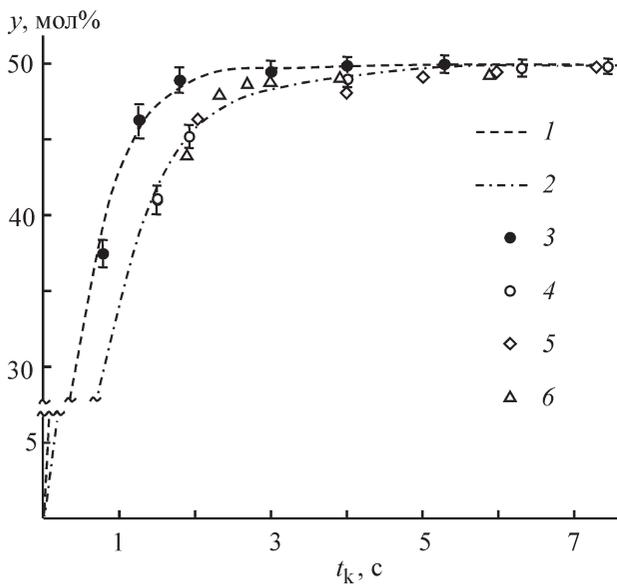


Рис. 1. Зависимость содержания H_2Se в смеси с H_2 на выходе генератора y ($y = \alpha \cdot 100\%$) от времени пребывания смеси в зоне синтеза t_k при температуре 650°C по математической модели (кривые 1 и 2) и по экспериментальным данным (точки 3–6; во избежание утяжеления рисунка стандартные отклонения для точек 5 и 6 не показаны).

1, 3 — для стеклоуглеродной насадки; 2, 4–6 — для насадки из кварцевого стекла.

Эффективный объем зоны синтеза (см^3 ; за него мы принимали объем зоны, уменьшенный на объем элементов насадки): 1–4 — 26.5; 5 — 290; 6 — 352.

мость y от интенсивности орошения при фиксированном t_k и найдя на ней место перехода к участку с более слабым влиянием орошения (второй участок). В качестве условного показателя интенсивности орошения можно принять мощность, подводимую к нагревателю куба, или температуру в какой-то точке вблизи нагревателя.

Экспериментальные результаты, полученные в генераторах разных размеров, но с одним видом насадки, при одинаковой температуре и с достаточным уровнем орошения (примерно J_k), на поле $y-t_k$ лежат довольно близко друг к другу. В целях ориентировочных оценок они могут быть аппроксимированы одной математической моделью с конкретными числовыми величинами (рис. 1, экспериментальные точки 4–6 и математическая модель 2). Это дает возможность, отталкиваясь от приведенных выше частных уравнений и выражения (1), ориентировочно оценивать размеры зоны синтеза и рабочие условия, необходимые для генерирования смеси $\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2$ с нужными составом, расходом и производительностью по селеноводороду.

Характеристики генерируемой смеси и производительность генератора по селеноводороду определяются условиями в зоне синтеза и расходом водорода на ее входе $n_{\text{H}_2}^0$. Суммарный расход смеси равен расходу водорода $n_{\text{H}_2}^0$, мольная доля H_2Se в смеси α с ростом $n_{\text{H}_2}^0$ уменьшается в соответствии с уравнениями (1) и (6), а производительность генератора по селеноводороду w , равная произведению $\alpha n_{\text{H}_2}^0$, с ростом $n_{\text{H}_2}^0$, наоборот, увеличивается, несмотря на уменьшение α . В результате α и w при изменении $n_{\text{H}_2}^0$ изменяются противоположным образом, что иллюстрируется примером оценок w и α для генератора с зоной синтеза эффективным объемом 26.5 см^3 (рис. 2). Эти особенности следует иметь в виду при выборе технологических параметров процессов генерирования с учетом решаемой задачи.

Результаты, полученные в генераторах с неоднородным распределением температуры в зоне синтеза, также могут быть примерно аппроксимированы рассмотренной выше моделью, построенной в предположении однородности условий в зоне синтеза. Нужное значение температуры можно найти из значений содержания H_2Se в генерируемой смеси при наибольшем времени ее пребывания в зоне синтеза t_k (при наименьших значениях расхода H_2 на входе генератора $n_{\text{H}_2}^0$). В соответствии с уравнением (6) с ростом t_k значение α стремится к пределу $K/(K+1)$,

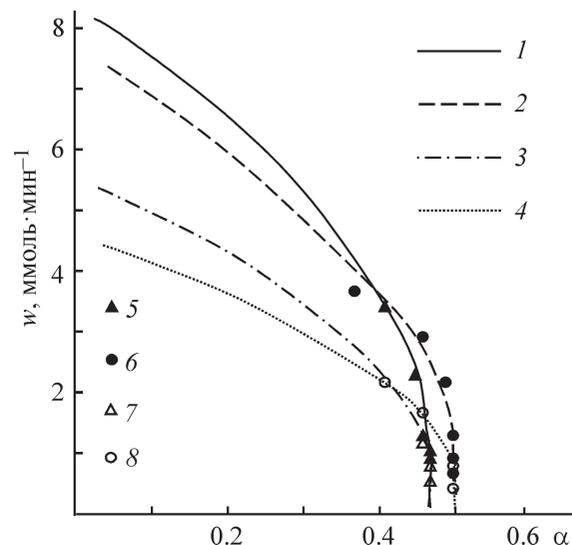


Рис. 2. Производительность генератора по селеноводороду w и мольная доля селеноводорода в генерируемой смеси α по математической модели (кривые 1–4) и по экспериментальным данным (точки 5–8).

1, 5 — стеклоуглеродная насадка, 600°C ; 2, 6 — стеклоуглеродная насадка, 650°C ; 3, 7 — насадка из кварцевого стекла, 600°C ; 4, 8 — насадка из кварцевого стекла, 650°C .

что позволяет из экспериментальных значений α в области минимальных $n_{H_2}^0$ найти примерное значение K и далее значение температуры (по известной температурной зависимости K).

Выводы

Процессы в генераторе на основе орошаемой жидким селеном насадки можно разделить на две группы — процессы, обеспечивающие нужное орошение насадки, и процессы, обеспечивающие превращение движущегося через насадку H_2 в H_2Se . Процессы второй группы приводят к возникновению потоков H_2 и H_2Se , которые целесообразно рассматривать совместно как удобный для моделирования поток смеси H_2Se-H_2 с инвариантным суммарным мольным расходом, но с изменяющейся по мере взаимодействия степенью превращения H_2 в H_2Se .

Анализ потока смеси H_2Se-H_2 в насадке с использованием представлений о потоке идеального вытеснения позволяет построить однопараметрическую математическую модель генератора смеси H_2Se-H_2 на основе орошаемой селеном насадки. Модель связывает характеристики генерируемой смеси с условиями в зоне синтеза, временем пребывания смеси в ней, а значит, и с ее объемом и расходом вводимого в генератор водорода.

Найденные для нескольких частных случаев численные значения параметра модели и уравнения для расчета состава смеси могут использоваться и в других случаях, например, для ориентировочной оценки размеров генератора и рабочих условий, необходимых для генерирования смеси с нужными характеристиками.

Генерирование селеноводорода в стеклоуглеродной насадке идет быстрее, чем в насадке из кварцевого стекла, что объясняется большей эффективной площадью поверхности жидкого селена на стеклоуглероде благодаря лучшему смачиванию селеном стеклоуглерода по сравнению с кварцевым стеклом.

Мольная доля H_2Se в генерируемой смеси и производительность генератора по селеноводороду определяются условиями в зоне синтеза и расходом вводимого в генератор водорода и при его изменении изменяются взаимосвязанно, но противоположным образом. Это необходимо принимать во внимание при выборе условий и расхода водорода с учетом решаемой задачи.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю и глубокую благодарность студентам В. Н. Волову, С. А. Кабановой, И. П. Павлушкову и А. В. Прокофьеву, принявшим активное участие в работе по изучению и моделированию генератора.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Роенков Николай Дмитриевич, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1919-8403>

Александров Сергей Евгеньевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0129-0479>

Список литературы

- [1] *Yaws C. L.* Matheson Gas Data Book. 7th Ed. New York: McGraw-Hill, 2001. P. 470–475.
- [2] *Роенков Н. Д., Александров С. Е.* Генератор смеси H_2Se-H_2 на основе орошаемой селеном насадки. Часть 1. Разработка конструкции и экспериментальное исследование генератора // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 1. С. 96–103. <https://doi.org/10.31857/S0044461821010047>
- [3] *Bodenstein M.* Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. Bildung und Zersetzung von selenwasserstoff // Z. Physik. Chem. 1899. Bd 29. S. 429–449.
- [4] *Ганин П. Г., Мошинский А. И., Маркова А. В., Рубцова Л. Н., Сорокин В. В.* Определение высоты слоя насадки при противоточном движении фаз в режиме идеального вытеснения // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2018. Т. 18. № 4. С. 536–542. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/561>
- [5] *Девятых Г. Г., Крупкин Н. Л., Гавришук Е. М.* О механизме термораспада селеноводорода при газофазном осаждении селенида цинка // Высокочистые вещества. 1992. № 4. С. 21–34.
- [6] *Климова А. М., Ананичев В. А., Демидов А. И., Блинов Л. Н.* Исследование давления насыщенного пара селена и сесквиселенида индия $In_{0.4}Se_{0.6}$ // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 4. С. 599–602 [*Klimova A. M., Ananichev V. A., Demidov A. I., Blinov L. N.* Investigation of the saturated vapor pressure of selenium and indium sesquiselenide $In_{0.4}Se_{0.6}$ // Glass Phys. Chem. 2006. V. 32. N 4. С. 436–438. <https://doi.org/10.1134/S1087659606040079>].