

$$\varepsilon c(1-c) = \frac{q_k(c_k - c)}{J},$$

откуда следует, что в колонне отсутствует обогащение при критическом потоке J_m :

$$J_m = \frac{q_k(c_k - c)}{\varepsilon c(1-c)} = 1.$$

Таким образом, на базе уравнения переноса вещества и лёгкой компоненты вдоль по колонне без учета потерь нами выведено уравнение разделения элементов (изотопов) в обменной колонне для стационарного режима. Определены условия, при которых в колонне отсутствует обогащение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. — М.: Атомиздат, 1960. — 436 с.
2. Тихомиров И.А., Видяев Д.Г., Гринюк А.А. Уравнение переноса вещества и лёгкой компоненты вдоль по колонне без потерь

// Известия Томского политехнического университета. — 2005. — Т. 308. — № 1. — С. 89–92.

3. Андреев Б.М., Полевой А.С. Методы исследования процессов изотопного обмена. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. — 79 с.

УДК 543.423.541.182

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДИК АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ С ОКСИДНОЙ ОСНОВОЙ

В.И. Отмахов

Томский государственный университет
E-mail: otmahov2004@mail.ru

С использованием термодинамического моделирования изучены высокотемпературные процессы, протекающие в источниках возбуждения спектров при формировании аналитического сигнала. Исследованы кинетические аспекты подтверждающие адекватность термодинамических расчетов.

Введение

Источниками промышленных отходов с оксидной матрицей являются предприятия теплоэнергетики, стройиндустрии, металлургии, добычи и переработки полезных ископаемых. В настоящее время нет аттестованных методик анализа, позволяющих достоверно определять химический состав промышленных отходов, что сдерживает возможность широкомасштабного использования их в качестве нетрадиционного вторичного сырья. В настоящей работе на базе термодинамического моделирования высокотемпературных гетерофазных процессов и изучения кинетики поступления атомов в зону разряда создана методика атомно-эмиссионного анализа (АЭА) промышленных отходов с оксидной основой. Метод АЭА удобен для анализа оксидных систем вследствие того, что стадия пробоподготовки включает в себя лишь перевод определяемых элементов на графитовую основу путем простого гомогенного смешивания. Кроме того, использование АЭА обеспечивает захват до 30-и определяемых элементов [1, 2], поэтому отпадает необходимость в использовании других методов анализа.

Термодинамическое моделирование

Для понимания элементарных этапов, протекающих в ходе сложных преобразований «аналитическая проба — аналитический сигнал» и поиска

оптимальных условий проведения АЭА, необходимо тщательно исследовать все стадии физико-химических процессов, протекающих в источниках возбуждения спектров (ИВС). Это является важной предпосылкой развития метода. Мощным инструментом исследования процессов в ИВС является термодинамика. Термодинамическое моделирование позволяет исследовать процессы равновесного нагрева до заданной температуры. Однако при термодинамическом описании процессов испарения пробы в дуговом разряде из кратера электродов возникает ряд трудностей [3]:

- неопределенность степени участия в процессах материалов электродов, атмосферы, термохимических реагентов;
- существование различных температурных зон и градиентов температур в материале электрода;
- наличие множества термохимических реакций при испарении пробы, термодинамические функции и данные которых далеко не всегда точно известны;
- непрерывное изменение плазмы и пробы в процессе испарения в силу открытости системы.

Для частичного преодоления этих трудностей предложено выделить процессы: в самом электроде, описываемые моделью граничного слоя, и в плазме разряда [3]. При расчетах необходимо принимать во внимание, что термохимические реак-

ции, переводящие аналит в газообразное состояние, способствуют его выходу из граничного слоя.

Термодинамическое моделирование выполняли с помощью многоцелевого программного комплекса «АСТРА-3», в основе которого лежит универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем по принципу максимума энтропии [4]. Для отработки аналитических подходов выбрана реальная оксидная система $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, представляющая собой промышленные отходы АО «Сибстекло» (г. Анжеро-Судженск) и являющаяся источником вторичного сырья для восстановления бокситовых огнеупоров с помощью плазменных технологий.

Использование высокотемпературных источников возбуждения спектров ИВС при АЭА приводит к интенсивному разогреву электрода и газообразному поступлению анализируемого вещества в зону разряда. Этому предшествуют первичные процессы химических взаимодействий в кратере угольного электрода, нагретого до высоких температур. Химические реакции могут протекать между компонентами пробы, веществом электрода, угольным порошком спектрального буфера и газами окружающей среды. С помощью активных носителей, входящих в состав спектрального буфера, удается влиять на ход химических реакций и управлять процессами испарения. Для увеличения скорости испарения в спектральном анализе нашли широкое применение галоиды щелочных металлов, приводящие к образованию летучих соединений [5]. Для изучения химических реакций нами были использованы камерные электроды, в которых химические процессы протекают более полно. Наличие узкого канала в пробке камерного электрода обеспе-

чивает увеличение струйности и коэффициента использования пара. Температура кратера угольного электрода, измеряемая с помощью термопары, изменялась в пределах от 1000 до 2000 К в зависимости от глубины электрода и времени разогрева.

Для изучения аналитического подхода, состоящего в переводе анализируемого вещества на уровень микропримесей, выбрана матричная система 1: 93 мас. % С (в виде угольного порошка); 5 мас. % NaCl; 1 мас. % примесей ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 в соотношении 1:1:1; 1 мас. % воздуха, содержащего азот, кислород, аргон и окись углерода. Система 1 учитывает влияние воздушной среды. Спектральная буферная смесь, входящая в состав системы, не является химически активной. Данные термодинамического моделирования химических реакций, протекающих в кратере камерного угольного электрода, представлены на рис. 1, а. При начальных температурах горения дугового разряда анализируемое вещество находится в конденсированной фазе в виде оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2). Начиная с температуры 1300 К наблюдается резкое снижение концентрации оксидов, которые в результате химических реакций переходят в карбидные и нитридные формы. Карбиды образуются в результате взаимодействия примесей с углеродом спектрального буфера по реакциям $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}_2$; $\text{ZrO}_2 + 2\text{C} = \text{ZrC} + \text{CO}_2$, а нитриды в результате взаимодействия с азотом воздуха – по реакции $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{N}_2 = 4\text{AlN} + 6\text{NO}$.

Образование тугоплавких соединений приводит к неравномерному поступлению атомов в зону разряда, дестабилизации условий возбуждения и росту погрешности спектрального анализа. Для устранения этих недостатков была смоделирована систе-

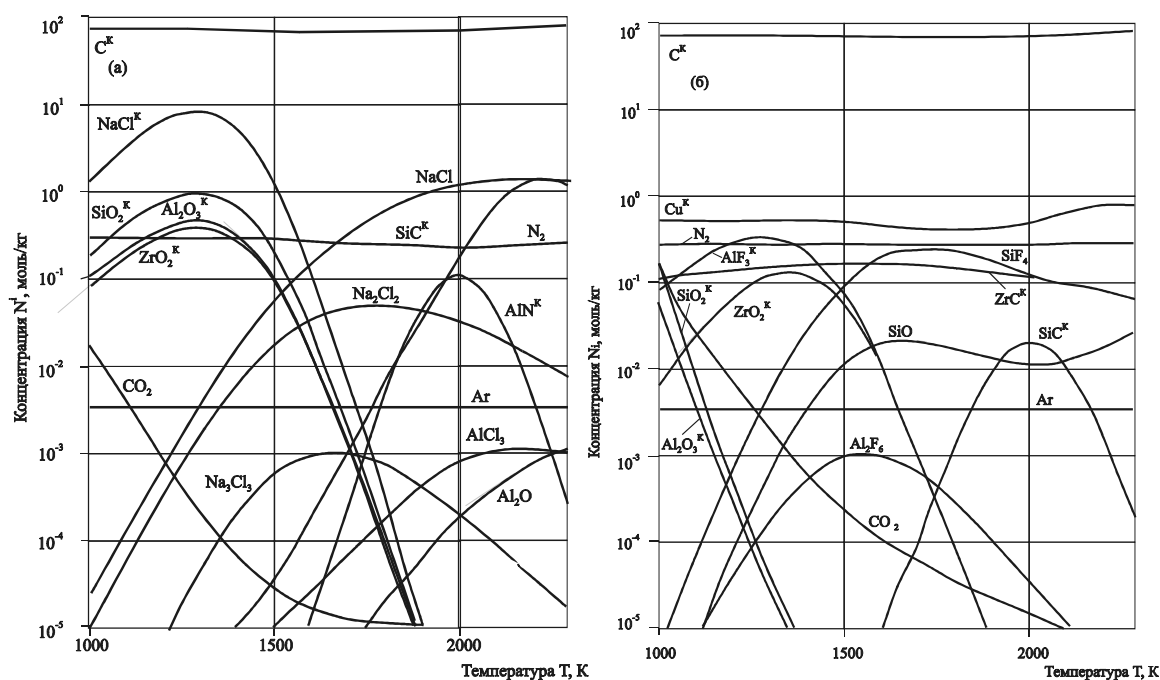


Рис. 1. Состав газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры кратера угольного электрода. Система: а) 1; б) 2

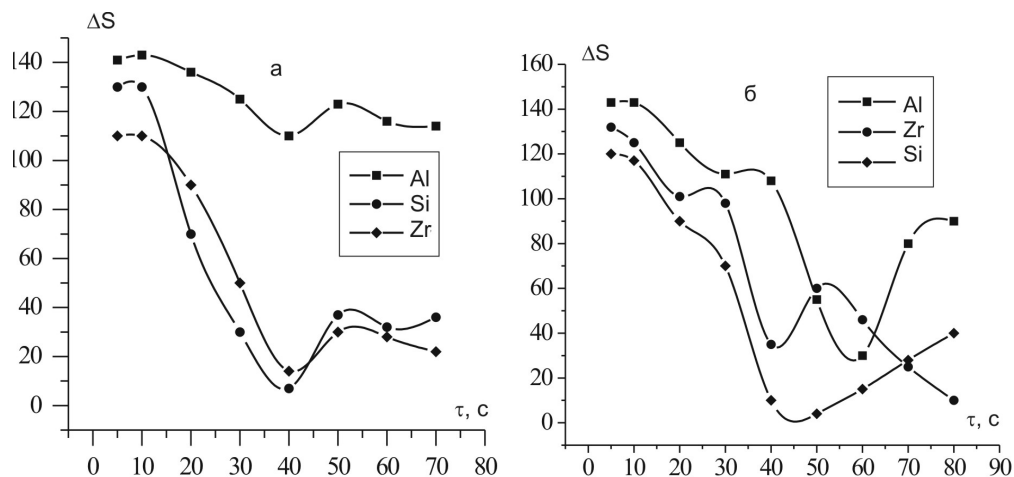


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (отн. ед.) спектральных линий определяемых элементов от времени поступления атомов в зону разряда: а) проба с нейтральным носителем NaCl; б) проба с активным носителем CuF_2

ма 2. В ее состав введен активный носитель CuF_2 . Данная система содержит 93 мас. % C; 5 мас. % CuF_2 ; 1 мас. % ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 в соотношении 1:1:1; 1 мас. % воздуха. Результаты термодинамического моделирования системы 2 представлены на рис. 1, б. Все определяемые компоненты при исследуемых температурах фторируются с образованием легколетучих соединений по реакциям $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CuF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{CuO}$; $\text{SiO}_2 + 2\text{CuF}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{CuO}$; $\text{ZrO}_2 + 2\text{CuF}_2 = \text{ZrF}_4 + 2\text{CuO}$. За время экспозиции легколетучие фториды обеспечивают полное поступление атомов в зону разряда.

Кинетические аспекты процессов «испарения-возбуждения» при АЭА

Для проверки термодинамических моделей процессов с участием активных и нейтральных носителей исследованы кинетические зависимости оптической плотности спектральных линий от времени поступления атомов в зону разряда путем развертки спектра во времени (рис. 2, а, б). Кинетические кривые снимали с помощью универсального генератора постоянного тока УГЭ-4. Регистрацию спектра осуществляли кварцевым спектрографом ИСП-30 с растрово-конденсорной системой освещения на фотопластинках СП-2 с чувствительностью 20 ед. Electroдами служили графитовые стержни марки ОСЧ-7-4 с глубиной и диаметром кратера 4 мм. Плотность почернения измеряли на микрофотометре МФ-2. Данные анализа обрабатывали с помощью градуировочных характеристик, построенных на основе стандартных образцов СОГ-28 (ГСО № 4166-87-4171-87). Из рис. 2 видно, что введение в пробу активного фторирующего носителя увеличивает скорость и полноту поступления всех анализируемых атомов в зону разряда, что подтверждает адекватность термодинамических расчетов. Кинетические кривые имеют два ярко выраженных максимума. Первый кинетический максимум обусловлен диффузионными процессами массопереноса и испарением основных компонентов пробы. При постоянно-токовом режиме и большой силе тока данные процессы протекают в первые 25 с.

Полученные данные согласуются с исследованиями процессов испарения при нагревании оксидов [6]. Второй кинетический максимум при прогреве электрода более 30 с обусловлен, по-видимому, вероятностью образования тугоплавких соединений. Этот максимум практического значения не имеет, т.к. выбор экспозиции более 25 с при постоянно-токовом режиме, приводит к образованию фона и снижению контрастности спектральных линий.

Методика выполнения измерений

Рассмотренные в статье аналитические подходы положены в основу разработки химико-спектральных методик анализа промышленных отходов с оксидной основой. На заключительной стадии исследований проведена метрологическая аттестация методики, таблица, по ГОСТ Р 8.563-96 (приложение № 2 от 2002 г.) «Методики выполнения измерений» и по ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Предлагаемая методика предназначена для анализа промышленных отходов баковорных огнеупоров и устанавливает порядок определения массовых концентраций методом АЭА с предварительным разбавлением пробы. Пробоподготовка заключается в разбавлении пробы буферной смесью графитового порошка с 5 мас. % CuF_2 и последующей гомогенизацией на стадии разбавления. В состав государственных стандартных образцов также вводится носитель CuF_2 в том же количестве, что и в пробу.

Таблица. Приписанные характеристики погрешности результатов анализа проб

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций в пересчете на оксиды, мас. %	Приписанные характеристики		
		Погрешность, %	Внутрилабораторная прецизионность, %	Систематическая составляющая погрешности, %
Zr (ZrO_2)	25,0...45,0	20,0	10,0	не значима
Al (Al_2O_3)	20,0...50,0	22,0	11,0	не значима
Si (SiO_2)	10,0...30,0	18,0	9,0	не значима

Метрологическая аттестация проводилась в условиях внутрилабораторной прецизионности в аккредитованной лаборатории мониторинга окружающей среды Томского государственного университета (аттестат аккредитации № РОСС RU 0001.510338).

Выводы

Разработана методика выполнения измерений для анализа промышленных отходов бакоровых огнеупоров с целью использования их в качестве

вторичного сырья для восстановления стекловаренных печей методом плазменного напыления. Предложенный аналитический подход так же может быть использован для создания методик атомно-эмиссионного анализа любого нетрадиционного вторичного сырья на основе оксидно-силикатных систем.

Работа выполнялась при поддержке гранта Министерства образования РФ Е02-12.6-375 «Термодинамическое моделирование плазменных процессов и его использование при разработке и совершенствовании методик анализа объектов окружающей среды методами атомно-эмиссионной спектроскопии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тёрек Т., Мика Й. Эмиссионный спектральный анализ: Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — Ч. 1. — 286 с.
2. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
3. Пупышев А.А., Музгин В.И. Использование термодинамического моделирования для изучения, прогнозирования и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров // Журнал аналитической химии. — 1995. — Т. 50. — № 7. — С. 694–704.
4. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. — Челябинск: Изд-во ЮурГУ, 1999. — 256 с.
5. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. — СПб.: Химия, 1994. — 336 с.
6. Казенас Е.К. Давление и состав пара над окислами химических соединений. — М.: Мир, 1976. — 280 с.

УДК 541.66

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕКТИФИКАЦИИ ФОРМАЛИНА-СЫРЦА

В.И. Косинцев, М.А. Самборская, Е.А. Лактионова

Томский политехнический университет
E-mail: shell9@mail.ru

Разработана математическая модель ректификации формалина-сырца, учитывающая химические превращения и позволяющая проводить численный анализ эффективности разделения компонентов технологических потоков при различных режимах работы массообменной колонны и при изменении состава формалина-сырца. Выявлено различие в схемах взаимодействия формальдегида с водой и метанолом. Предложен механизм пересчета аналитических концентраций компонентов и расходов технологических потоков в составы и расходы псевдобинарных потоков. Установлены интервалы изменения межтарельчатого уноса при различных режимах орошения колонны и показана необходимость принятия мер по увеличению эффективности действующих контактных устройств.

Формалин, представляющий собой водный раствор формальдегида CH_2O и метанола CH_3OH , на сегодняшний день является одним из важнейших продуктов нефтехимической промышленности, спрос на который продолжает расти. По причине пожаро- и взрывоопасности предприятий данной отрасли методы математического моделирования более привлекательны по сравнению с методами моделирования физического, если требуется прогноз производительности промышленной установки или поиск оптимального режима ее функционирования. Математическая модель ректификации формалина-сырца позволяет получить профиль концентраций разделяемых веществ по высоте колонны и выполнить количественный анализ эффективности разделения при различных технологических режимах и составах формалина-сырца.

На сегодняшний день существует ряд подходов к моделированию процесса в ректификационных колоннах. В основе структуры любой модели ректификации лежат уравнения, описывающие межфазный перенос компонентов разделяемой смеси. Эти уравнения позволяют определить состав паровой фазы, покидающей ступень разделения, по известному составу жидкости на ней и составу поступающего пара. Математическое описание межфазного равновесия осложняется, в основном, многокомпонентностью и неидеальностью растворов. Водно-метанольный раствор формальдегида, образующийся в результате взаимодействия формальдегида, метанола и воды (система Ф-М-В), относится к многокомпонентным, неидеальным системам, осложненным химическими взаимодействиями [1]. Традиционно точность модели, в том числе