

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

Монография

«ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ»

Утверждено
редакционно-издательским
советом НТУ «ХПИ»,
протокол № 1 от 22.06.2017 г.

Харьков
2017

УДК 66.021.3-253:532.5

О–75

Рецензенты:

Терешкин, О. Г. – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой отельного и ресторанного бизнеса Харьковского государственного университета питания и торговли.

Склябинский, В. В. – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой процессы и оборудование химических и нефтехимических производств Сумского государственного университета.

*Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом НТУ «ХПИ»
(протокол №1 от 22 июня 2017 г.)*

О 75 **ОСНОВЫ** теории химических процессов и реакторов: монография /
И. В. Питак, В. П. Шапорев, О. Я. Питак, А. О. Грубник,
Б. Н. Комаристая. – Харьков: Технологический центр, 2017. – 192 с.

ISBN 978-617-7319-12-1

В монографии рассматриваются теоретические проблемы процессов химической технологии, которые исторически развивались на основе создания строительных материалов, металлургии, производства неорганических и органических соединений, а также переработки сельхоз продукции в пищевые продукты. Широко используя математические методы моделирования, метод теоретических обобщений, метод графов авторы дают новые системы уравнений статистики и кинетики процессов. Обсуждаются вопросы теории и методы расчета химических реакторов, которые считают основой «процессорной единицей» в технологическом производстве, а также рассматривают проблемы интенсификации и оптимизации химико-технологических процессов.

УДК 66.021.3-253:532.5

© Питак И. В., Шапорев В. П.,
Питак О. Я., Грубник А. О.,
Комаристая Б. Н.

ISBN 978-617-7319-12-1

Технологический Центр, 2017.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге рассматриваются теоретические проблемы процессов химической технологии, которые исторически развивались на основе создания строительных материалов, металлургии, производства неорганических и органических соединений, а также переработки сельхоз продукции в пищевые продукты.

Широко используя математические методы моделирования, метод теоретических обобщений, метод графов авторы дают новые системы уравнений статистики и кинетики процессов. На основе этого, авторы обсуждают вопросы теории и методы расчета химических реакторов, которые считают основой «процессорной единицей» в технологическом производстве, а также рассматривают проблемы интенсификации и оптимизации химико-технологических процессов. В книге достаточно внимания уделено методологии и организации научных исследований по разработке новых технологических процессов и реакторов для их реализации или их усовершенствованию, а также требованиям к содержанию и качеству исходных данных, выдаваемых исследователем для проектирования технологического процесса оборудования. Не менее важным является раздел книги «Инженерное оформление химико-технологических процессов», в котором авторы приводят несколько примеров недостаточно точно изученных процессов протекающих как в гомогенных, так и гетерогенных системах и которые считают перспективными в применении и развитие ряда отраслей химической технологии. Анализ указанных примеров базируется на теории химических реакций, математических методов моделирования процессов и методах теоретического обобщения и анализа.

Материал книги охватывает важнейшие проблемы современной инженерной химии: приложение законов физической химии к решению инженерных задач, явления переноса массы, энергии и количества движения, вопросы теории подобия, теорию химических реакторов.

Книга оригинальна по содержанию и может представлять большой интерес для научных работников, инженеров проектировщиков и производственников химической, нефтехимической и смежных с ними отраслей промышленности, а также студентов, которые являются соискателями степеней магистра и аспирантов высших учебных заведений.

ВВЕДЕНИЕ

Инженерная химия (chemical engineering) есть наука, применяющая принципы естественных наук совместно с принципами экономики и социальных отношений к области, охватывающей непосредственно процессы и аппараты, в которых вещество обрабатывается с целью изменения его состояния, структуры, содержания энергии или состава. Данная наука базируется с одной стороны на практике (существующие рецепты, методы или правила), с другой стороны стремление управлять процессами и установить общие закономерности, присущие процессам аналогичного типа привело к необходимости абстрагирования от практического опыта и на основе использования общих законов (принципов) математики, физики, химии к созданию математических моделей, характеризующих отдельные процессы химической и перерабатывающей технологии, а также модели основных аппаратов (реакторов).

Итак, из приведенного следует, что наука о процессах химической и перерабатывающей технологий и аппаратах (реакторах), в которых осуществляются процессы, имеет два первоисточника: промышленную практику, а также фундаментальные науки как математика, физика, химия, экология.

Следует отметить, что фундаментальные науки физика, химия позволяют описать в той или иной мере эволюцию материи, то есть сформулировать законы микро и макромира [1]. Современные же взгляды на природу математики можно охарактеризовать следующими двумя тезисами [2]:

А. В основе всей математики лежит чистая теория множеств.

В. Специальные разделы математики занимаются структурами, принадлежащими к тем или иным специальным родам структур. Каждый род структур определяется соответствующей системой аксиом, выраженной на языке теории множеств. Математика интересуется только теми свойствами структур, которые вытекают из принятой системой аксиом, то есть, изучает структуры с точностью до изоморфизма. По существу мы имеем не одну математику, а две: «содержательно воспринимаемую» и «формализованную». Вторая, реализуется в виде символических исчислений, формулам которых не приписывается никакого смысла. Что касается содержательных утверждений об этих вычислениях, то они относятся к особой науке, которой Гильберт дал название метаматематики. Следует сразу подчеркнуть, что формализованная математика без метаматематики не представляет никакого интереса. Лишь метаматематика позволяет установить, каким формулам формализованной математики можно придать содержательное толкование, допускающее применение к изучению реального мира и в реальной человеческой практике. Законность применения этих видов математики для описания явлений полностью гарантируется при соблюдении двух условий: финитная часть математики должна быть содержательной и полной, а нефинитная, лишенная содержательной интерпретации и формализованная, – непротиворечивой.

Математика является языком, благодаря которому постигают подлинную и глубокую красоту природы и она является языком, на котором разговаривает

природа. Как известно, Джинс сказал, что Великий Архитектор, который создал Вселенную, по-видимому, был математиком [3]. Математика – это язык, плюс рассуждения, это как бы язык и логика вместе. Математика – орудие для размышления.

Что касается экологии, то совершенно очевидно, предприятия на которых реализуются процессы химической и перерабатывающей технологии оказывают интенсивное антропогенное воздействие на окружающую среду. Это воздействие выдвигает в разряд наиболее актуальных научно-прикладных проблем экологии проблему устойчивости экологических систем и биосферы в целом. При трактовке понятия устойчивости, речь идет или об относительной неизменности экологической системы или, о ее способности восстанавливаться за приемлемое время. Развитие теории устойчивости экологических систем и ее практическое применение прямо связаны с совершенством технологических процессов, образования и возможности создания безотходных или малоотходных технологических циклов.

Для выявления объективных законов развития химических и перерабатывающих производств человек должен собирать и накапливать производственный опыт, описывать его, систематизировать и с помощью фундаментальных наук анализировать. Совокупность полученных закономерностей и будет представлять собой основу для усовершенствования и создания новых технологических процессов и аппаратов. Сделанный вывод справедлив также и для других инженерных наук, например, строительная техника, отраслевое машиностроение. Химическая и пищевая технологии и др. нетрудно показать, что каждая из них является специальной областью знаний и пользуется своими характеристическими величинами, для них справедливы основные законы микро и макромира. В связи с этим далее целесообразно рассмотреть основные законы микро и макромира, а также принципы эволюции химических систем.

1 ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ МИКРО И МАКРОМИРА. ПОНЯТИЕ СИСТЕМЫ. ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Современная наука о микромире – физика элементарных частиц – есть теория квантовых полей [4]. Квантовая теория поля вобрала в себя теорию относительности и квантовую механику. Основным физический объект этой теории – квантовое поле, оно синтезирует понятия классического поля типа электромагнитного поля Фарадея-Максвелла и поля вероятностей нерелятивистской квантовой механики. Концепция поля естественно возникает в теории относительности. Изменение движения определенной частицы не вызывает мгновенной реакции со стороны окружающих ее частиц, поскольку сигнал об этом не может распространяться быстрее чем скорость света. При этом, при изменении движения частицы, распространяется поле, которое переносит энергию, импульс и может передать их другим частицам. Обсуждаемая гипотетическая картина микромира на данном этапе выглядит следующим образом [5]. На расстоянии мене 10^{-33} см, мир имеет десять измерений (девять пространственных и одно временное) равноправных между собой. Единый фундаментальный объект в том мире релятивистская спиновая струна. Она обладает очень широкой симметрией, включающей в частности, группу общих координатных преобразований, а также расширенную группу суперсимметрии. Спектр возбуждений такой струны определяет набор существующих частиц. На расстоянии порядка 10^{-33} см происходит отщепление лишних шести пространственных измерений в результате компактификации. Топологические свойства пространства при этом очень существенны, ибо особенности симметрии компактного многообразия определяет в конечном счете группу симметрии эффективной низкоэнергетической теории. В результате компактификации из всего бесконечного спектра состояний замкнутой струны выживают лишь поля низких спинов, образующих мультиплеты гравитации. Расстояние порядка 10^{-33} см – это область господства теории супергравитации, спроектированной из десятимерного пространства в четырехмерное. Поля разного спина при этом еще неравноправны, но уже проявляется различие между полями материи и калибровочными полями. Все взаимодействия характеризуются единым зарядом. На расстоянии от 10^{-33} см до 10^{-30} см происходит отделение гравитации от остальных взаимодействий. На еще больших расстояниях происходит «развал» объединения на три ветви фундаментальных взаимодействий: сильное, электромагнитное и слабое. Согласно гипотезе объединения, достигаемое равенство зарядов различных взаимодействий элементарных частиц неслучайно и указывает на единый источник их возникновения. Дело в том, что заряды, рассматриваемые на больших масштабах, как постоянны, в действительности зависят от расстояния. Это характерное свойство квантовой теории поля, связанные с особенностями квантово-полевого вакуума. Вакуум в этой теории поля не есть физическая пустота. Она заполнена вакуумными флуктуациями – виртуальными частицами. Таким образом, согласно [6] квантово-полевой вакуум совпадает с идеей пустого пространства (темноты), в котором нет реальных частиц, то есть,

нет материи и нет фотонов, пустое пространство неизбежно содержит виртуальные частицы. Скандинавский эпос «Старшая Эдда» свидетельствует:

«В начале времени не было в мире
Ни песка, ни моря, ни волн холодных,
Земли еще не было, и небосвода,
Бездна зияла, трава не росла».

При современных взглядах научного сообщества на Вселенную она бесконечна в пространстве и времени и неисчерпаема [7].

Поэтому некоторые представления о наблюдаемой структуре Вселенной: «Квантово-полевой вакуум»; содержание темной энергии 60 – 62 %; содержание темной материи (32 – 34 %); содержание видимой материи, (звезды, Галактики и т.п. ~6 %) свидетельствует о различных видах фундаментальных взаимодействий в рассматриваемых областях, а так же по-видимому речь идет о непрерывном и бесконечном процессе преобразований и переходе материи от одной пространственно-временной области к другой. Человечество в основном живет и действует в пространственно-временной области, содержащей видимую материю, которая состоит из множества известных и экспериментально-установленных элементарных частиц: атомов, молекул и т.п. Этот важный факт является отдаленным следствием более или менее случайного сочетания множества законов микромира, описанных выше. Например, ядра, содержащие несколько элементарных частиц-прототипов и нейтронов, представляют собой чрезвычайно сложное объединение (систему). У них есть так называемые энергетические уровни, они могут находиться в различных сочетаниях или условиях, характеризующихся уровнем энергии, а эти уровни различны для различных ядер. Точное положение уровней, очевидно, является следствием невероятно сложных процессов, а поэтому, нет ничего особенно загадочного в том, что, например, у азота с его 15 элементарными частицами в ядре одному уровню соответствует энергия 2,4 МэВ, другому 7,1 МэВ и т.д.

Но что, действительно, замечательно, так это то, что весь характер нашей вселенной в значительной степени зависит от точного значения одного энергетического уровня одного ядра. Как оказывается, один уровень ядра ^{12}C равен 7,82 МэВ, и именно это делает нашу вселенную такой, какой она есть. Дело здесь вот в чем. Если начинать с водорода, то по мере сближения атомов водорода под действием сил притяжения и по мере повышения температуры водорода возникают условия для ядерных реакций, в результате которых может получиться гелий. Затем гелий может частично вступать в реакцию с водородом и образовывать несколько новых более тяжелых элементов. Но новые элементы немедленно распадаются вновь на гелий и водород. Таким образом, казалось что процессы, которые протекают в области видимой материи, не могут дать что-нибудь иное, кроме гелия и 5 – 6 других элементов, хотя на самом деле мы имеем множество химических элементов и их соединения (таблица Менделеева) и молекул. Столкнувшись с этой проблемой, ученые (Ф. Хойл и Солпитер Э. Э.) увидели только один выход – если в результате трех атомов гелия может образоваться атом углерода. Подсчитав

такую вероятность, было установлено, что она вообще равна нулю, если только у углерода не окажется энергетического уровня равного 7,82 МэВ. Если такой уровень есть, то три атома гелия соединившись в атом углерода, начнут снова распадаться и в результате значительно позже (медленнее), чем при отсутствии у атома углерода энергетического уровня в 7,82 МэВ. И тогда этого времени хватает для других преобразований для образования новых элементов. Поэтому, существование в нашем мире других элементов очень тесно связано с тем обстоятельством, что у углерода есть именно это значение энергетического уровня, который является случайным результатом очень сложного взаимодействия 12-ти сложных частиц.

Мы можем анализировать явления нашего мира, выделяя в нем разные уровни, устанавливая некоторую иерархию понятий и представлений. Например, термин «теплота» – это результат хаотического движения атомов и когда называем что-нибудь горячим, подразумеваем, что имеется некоторая масса атомов в состоянии интенсивного хаотического движения. Другой пример того же рода, это пример с кристаллом твердого вещества. Если смотреть в корень, то эта система огромного числа протонов, нейтронов и элементов, но мы обходимся одним понятием кристаллическое твердое вещество, которое несет в себе целый образ совокупности элементарных взаимодействий. Точно такому же кругу идей принадлежит и понятие давления. Теперь, если еще сделать один шаг вверх и перейти на следующий уровень, мы столкнемся со свойствами веществ, которые характеризуются следующим. Например, коэффициентом преломления, определяющим, на какую величину отклоняется луч света, проходя через вещество; или коэффициентом поверхностного натяжения, объясняющим, почему вода (жидкость) имеет тенденцию оставаться в виде единого целого; или плотность вещества, объясняющая, почему объем той или иной субстанции имеет такую массу. Причем, и то и другое описывается определенным числом. Теперь, для того чтобы выяснить, что в конце концов все это сводится к взаимодействию атомов и молекул нам необходимо вернуться к самому началу на несколько ступеней вниз, пройдя ряд все менее сложных законов. Продолжая подъем по иерархической лестнице сложности, мы добираемся до таких вещей, как живой организм, сокращение мускулов или нервные импульсы – невероятно сложные явления физического мира, связанные с исключительно сложной организацией материи. Все дальше и дальше и вот уже перед нами понятие Человек, история, политическая целесообразность и другие понятия, которыми мы пользуемся для того чтобы разбираться в событиях на еще более высоком уровне. А затем, наступает черед таким вещам, как зло и красота, надежда и любовь ...

Следует особо остановиться на том, что общие законы и важнейшие свойства вещества (свойства газов, жидкостей, растворов и твердых тел) присущие некоторым коллективам элементарных частиц, которые принято называть системой или химической системой. От поведения коллектива частиц (взаимодействия, изменения, движения) с точки зрения возможности возникновения в них порядка, то есть самоорганизации и устойчивости проявляются те или иные характеристики системы. Различия между свойствами

коллектива частиц и индивидуальной частицы в наименьшей степени выражены у газов, по отношению к химическим свойствам. В жидкости, специфические особенности коллектива выражены более отчетливо вследствие явлений ассоциации, сольватации, комплексообразования и т.п. В твердых телах сохранение химической индивидуальности частиц коллектива существенно зависит от природы частиц и типов связи между ними. Слабые связи, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, способствуют доминированию индивидуальных признаков над коллективными. Сильные связи, возникающие, в металлах и полупроводниках, являются причиной больших различий между химическими свойствами отдельного атома и кристаллической решетки в целом. Однако, во всех этих случаях критериями устойчивого равновесия системы служат термодинамические критерии, к рассмотрению которых мы и переходим.

Неравновесная система должна рано или поздно вернуться к состоянию равновесия. Происходящие при этом изменения составляют то, что называют процессом или движением. По Гегелю «движение есть изменение вообще». Марк Аврелий утверждая, что «поток изменения постоянно обновляет мир, как непрерывное течение времени постоянно сообщает юность беспредельной вечности». Вопрос о критериях равновесия классической термодинамики решается с помощью функции состояния, изменение которых не зависит от пути процесса и определяется только исходными и конечными значениями функций.

К таким функциям в первую очередь относится энергия. Согласно существующих представлений суммарная энергия Вселенной постоянна [8], то есть, какие бы не шли процессы должен соблюдаться закон сохранения энергии. Однако сам закон сохранения энергии, несмотря на кажущуюся ясность и простоту в действительности нельзя считать ни простым, ни ясным. Этот закон выражает постоянство суммы четырех слагаемых:

- 1) кинетической энергии;
- 2) потенциальной энергии, зависящей от положения тела;
- 3) внутренней молекулярной энергии в атомах, тепловой, химической и электрической;
- 4) энергия, заключающаяся в самом веществе.

При этом, как указывает Пуанкаре [9], такое выражение не представляло бы затруднений, если бы между указанными слагаемыми можно было провести строгое различие, и соответственно каждый вид энергии не зависел бы друг от друга. Пуанкаре показывает, что в этих условиях выбор функции, которую мы называем энергией, оказывается условным и, следовательно, единственно возможная формулировка закона сохранения энергии гласит: «Существует нечто, остающееся постоянным».

Это замечание Пуанкаре становится еще более важным потому, что, согласно теории относительности само вещество должно рассматриваться как некая форма энергии. Действительно, согласно А. Эйнштейна, массе « m » соответствует энергия « E » согласно формуле:

$$E = m \cdot c^2$$

где c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Тогда $m = 1$ г соответствует энергия приблизительно равная $25 \cdot 10^6$ кВт·ч.

Таким образом, формулировка «существует нечто, остающееся постоянным» охватывает как закон сохранения энергии, так и закон сохранения массы, причем, это «нечто» не является ни веществом, ни энергией, а представляет собой некоторую математическую функцию, физический смысл которой интуитивно не ясен. Однако, в рассматриваемых нами коллективах частиц (системах) тепловая и механическая энергии в достаточной степени делимы и независимы друг от друга, а превращения массы в энергию проявляется только при проведении ядерных процессов, отсюда следует, что можно применять закон сохранения с соблюдением принципа эквивалентности теплоты и работы. Философы древности интуитивно пришли к выводу о законе сохранения и процессов превращения одного вида «нечто» в другой. Так Лукреций Кар в трактате «О природе вещей» писал: «Словом не гибнет нечто, что как будто совсем погибает. Так как природа всегда возрождает одно из другого и ничему не дает без смерти другого родиться».

Первое начало термодинамики исключает для изолированной системы все те процессы, в которых внутренняя энергия систем изменяется; второе начало делает отбор более жестким – возможны лишь процессы, в которых энергия изолированной системы всей в целом возрастает. Максимум энтропии и есть в этом случае условием равновесия. Для систем, обменивающихся со средой энергией (но не массой) – закрытых по терминологии И. Пригожина – критерием равновесия служат также термодинамические функции. Предположим, что в системе постоянными являются давление и температура. Допустим, что система, находящаяся в некоторой среде, которую можно рассматривать как изолированную, получает от среды количество теплоты δQ . Энтропия закрытой системы возрастает на $\delta Q/T$, кроме того в этой системе могут проходить и внутренние процессы (например диффузия), в результате которых энтропия также возрастает на величину $d_i S$.

Общее изменение энтропии:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + d_i S \quad \text{или} \quad dS = \frac{du + pdV}{T} + d_i S \quad (1.1)$$

где du – изменение внутренней энергии, в простейшем случае pdV – работа (расширения).

$$d_i S = dS - \frac{du + pdV}{T} = \frac{TdS - du - pdV}{T}.$$

При указанных условиях ($p, T = \text{const}$) выражение $(TdS - du - pdV)$ является функцией состояния, то есть значение этой функции определяется только начальными и конечными состояниями системы.

Функция $U - TS + pV = G$ называется энергией Гиббса. Следовательно:

$$d_i S = -\frac{dG}{T}. \quad (1.2)$$

В замкнутой системе при постоянных p и T равновесие соответствует минимуму G и в самопроизвольном процессе эта функция должна уменьшаться. Если условия иные, например, постоянные температуры и объем, необходимо пользоваться другой функцией – функцией $A \equiv U - TS - F$.

где F – энергия Гельмгольца.

При решении вопроса, на сколько изменится энергия Гиббса при изменении количественного состава системы (например, при введении в систему « n » молей вещества) необходимо общую величину G разделить на число молей « n ». Производная функции от G по числу молей называют химическим потенциалом μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial n} \right)_{V,T} = \dots \quad (1.3)$$

Если система состоит из нескольких веществ, то производная $\frac{\partial G}{\partial n}$ вычисляют, полагая постоянными p , T и концентрацией всех основных частей, кроме данного (i -го).

Химический потенциал дает возможность легко решать задачи, связанные с равновесием, поскольку равновесное состояние характеризуется равенством химического потенциала данного вещества во всех фазах системы и можно записать:

$$\sum V_i \mu_i = 0, \quad (1.4)$$

где V_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента.

Как видно классическая термодинамика оперирует с континуумом, при этом, строго говоря, если говорить о структуре системы, как о пространственной упорядоченности коллектива частиц, неправомерно. Однако, если дополнить термодинамику молекулярно-кинетическими данными, то упорядоченность можно связать, например, с минимумом внутренней энергии и тогда кристаллическое состояние будет при низких температурах более устойчиво, чем жидкое или газообразное; это следует из равновесия. При постоянных объеме и температуре энергия Гельмгольца $U - TS$ определяет равновесие и минимум U при малых T определяет и минимум A ; при высоких температурах решающее значение оказывает член TS , поэтому, при низких температурах, устойчивой формой будет кристаллическая, а при высоких – жидкая или газообразная. Таким образом, рассматриваемые функции дают возможность судить о направлении процессов, как в изолированных, так и в

закрытых системах. Однако, каким путем система пришла к равновесию рассмотренные подходы не дают ответа, хотя для хода химической эволюции путь имеет первостепенное значение.

Как видно, химическая система, состоящая из частиц, способных к взаимодействию, принципиально может перейти в качественно иное состояние, отвечающее большей термодинамической устойчивости, чем исходное. Процесс перехода представляет собой химическую реакцию. Опыт показывает, что скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Таким образом, в данном случае, выполняется закон действия масс, который уже более 100 лет служит надежной путеводной нитью в кинетических исследованиях. При этом, все индивидуальные особенности реагентов скрыты в коэффициентах пропорциональности, то есть в константах скоростей или в коэффициентах активности. Принципиальная возможность реакции, то есть знак изменения соответствующего термодинамического потенциала (ΔG , ΔA) еще не означает реального осуществления процесса. Огромное число термодинамических реакций не осуществляется вследствие активационных барьеров и других ограничений и запретов, способствующих длительному сохранению и развитию термодинамических неустойчивых состояний. Отчетливо выраженная зависимость скорости реакции от температуры была интерпретирована Аррениусом на основе представлений о существовании «активированных» молекул, имеющих некоторый избыток энергии сравнительно со средним уровнем – энергию активации.

Из уравнения Аррениуса: $\ln k = A - \frac{\beta}{T}$ или $k = Ae^{-\beta T}$ и закона распределения по энергиям Больцмана следует возможность истолкования экспоненциального множителя как доли молекул имеющих энергию « E », минимально необходимую для того, чтобы столкнувшиеся молекулы могли вступить в реакцию. Поэтому, зависимость константы скорости от температуры стали представлять в виде:

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (1.5)$$

где k_0 – отвечает значению константы при $E = 0$.

Энергия E в равновесной кинетике является полной энергией независимо от распределения ее по степеням свободы (колебательной, поступательной, вращательной). Термин «равновесная» означает, что в ходе реакции не нарушается равновесные распределения Максвелла-Больцмана молекул по скорости и импульсам. Если же это распределение нарушается, то учитываются энергетические вклады в « E » каждого из видов движения.

Для равновесных реакций особо продуктивным методом оценки констант скоростей является метод переходного состояния [10]. В этом случае, реакцию можно рассматривать: $A + BC = AB + C$ и согласно реакции перед тем как молекула BC утрачивает свою индивидуальность образуется сочетание атомов

промежуточное между А...ВС и АВ...С. Это и есть переходное состояние. Именно оно обладает избыточной энергией «Е» и характеризуется непрерывным изменением расстояний между взаимодействующими атомами. Переходной комплекс соответствует такому состоянию химической системы, при котором потенциальная энергия на пути реакции достигает относительного максимума, а полная энергия активированного комплекса складывается из нулевой энергии всех образующих комплекс атомов и некоторой дополнительной энергии:

$$E_o = \frac{1}{2} \sum h\nu_i + E . \quad (1.6)$$

Истинная энергия активации – это та минимальная энергия, которую надо добавить к нулевой энергии исходных веществ, чтобы стало возможным химическое превращение, то есть, чтобы произошло превращение исходных веществ в активированный комплекс, а затем за счет распада комплекса образовали продукты реакции. Константа скорости химической реакции в рассматриваемом случае записывается уравнением:

$$k_i = \frac{kT}{h} \chi e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} , \quad (1.7)$$

где h – постоянная планка,

k – коэффициент Больцмана,

χ – коэффициент, близкий к величине 0,4÷0,5.

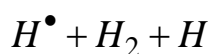
Уравнение показывает, что константа скорости реакции k_i зависит от двух множителей: $e^{\Delta S^*/R}$ и $e^{-\Delta H^*/RT}$. Второй содержит тепловой эффект – энтальпию активации, а первый энтропию активации. Отрицательный знак перед показателем $-\Delta H^*/RT$ означает, что чем больше энтальпия активации, тем при прочих равных условиях реакция будет протекать медленнее. С другой стороны, положительный знак перед $\Delta S^*/R$ оказывает на обратное влияние энтропии активации. Чем больше ΔS^* , тем больше скорость реакции. Физический смысл большего значения скорости в том, что переходной комплекс по сравнению с исходными веществами менее компактен – движение в нем более беспорядочное, он представляет собой менее упорядоченную структуру. Практически, энтальпия активации очень близка к экспериментально определяемой энергии активации. Это значит, что реакция с большой энергией активации может протекать быстро, если для этой реакции энтропия активации достаточно велика. В большинстве случаев, как уже было сказано, энергия активации связана с кинетической энергией сталкивающихся частиц и их типом. Например, идеальный газ состоит из частиц пренебрежительно малого объема, испытывающих упругие столкновения, связанные с обменом только кинетической энергией. Молекулы реальных газов при столкновениях могут обмениваться и другими видами энергии (то есть, кинетическая энергия может переходить во внутреннюю колебательную,

вращательную, электрическую). Реакция может произойти при столкновении частиц, если энергия столкнувшихся частиц равна или превышает энергию активации, и если выполнены некоторые геометрические условия, касающиеся взаимного расположения молекул (столкновение центр в центр, касательное столкновение и т.п.). Эти условия учитываются формально стерическим фактором «Р» и тогда, выражение для константы скорости имеет вид [11]:

$$k = z_0 P e^{-E/RT}, \quad (1.8)$$

где z_0 – фактор чистоты столкновений частиц.

Фактор «Р» варьирует в широких пределах; с усложнением структуры реагирующих частиц и увеличения роли ограничений по симметрии орбиталей, фактор «Р» уменьшается. Так, например, при проведении газо-фазных реакций типа [12]:



Энергия активации составляет $E \approx 31$ кДж/моль, а $P = 1$; при проведении реакции $C_2H_4 + \text{бутадиен} = \text{циклогексан } C_6H_{10}$ энергия активации равна $E = 107$ кДж/моль, а $P = 4 \cdot 10^{-5}$. В жидкостях средняя кинетическая энергия молекул меньше потенциальной энергии их взаимодействия, поэтому, движение частиц имеет иной характер сравнительно с движением в газах. Молекула жидкости, совершает колебательное движение в небольшой области, так называемой «клетке» – ближний порядок и переход из одной клетки ближнего порядка в другую, связан с преодолением активационного барьера; мерой его является

$$e^{-E_D/RT}, \quad (1.9)$$

где E_D – энергия активации диффузии.

Приблизительно оценку амплитуды колебаний в клетке можно получить, взяв корень кубический из объема v , приходящегося на одну молекулу жидкости, то есть,

$$(v/N)^{1/3}, \quad (1.10)$$

где N – число молекул в объеме.

Для константы скорости «к» реакции в жидкостях с учетом колебаний в клетках предложено уравнение [11]:

$$k = (\sigma P / n) \cdot (E / RT) \cdot P e^{-E/mT}, \quad (1.11)$$

где n – число соседей в клетке, окружающих молекулу,
 σ – частота колебаний (имеет порядок $10^{12} \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$).

Вышерассмотренные закономерности оценки скорости процессов относятся к системам однородным по типу молекул-газовые или жидкие системы, то есть гомогенные.

В промышленной практике широко используются реакционные системы, в которых взаимодействие протекает между частицами, относящимися к различным фазам. Например, реакции между твердым веществом и газом или жидкостью; реакции между газом и жидкостью; реакции между твердым и газом; реакции между твердым и твердым; реакции между твердым, газом и жидкостью. По классификации, указанные реакции относятся к классу гетерогенных. Центральной задачей в большинстве случаев для этих реакций является природа промежуточных стадий, через которые происходит процесс, в том числе идентификация неустойчивых промежуточных продуктов, то есть переходного состояния. В этой области, речь идет о промежуточных состояниях систем, связанных с образованием поверхностных соединений адсорбированными атомами и молекулами. При этом между фазами возникает реакционная поверхность раздела, которую, по-видимому, можно трактовать как промежуточную стадию процесса. Например, в системах с участием твердого тела механизм взаимодействия, как показал Ф. Ф. Волькенштейн [13], существенно зависит от положения уровня Ферми (то есть, усредненного значения химического потенциала электрона в полупроводнике). Частицы на поверхности тела связаны с ней одноэлектронной или более прочной – двухэлектронной связью. Чем выше уровень Ферми, тем больше доля частиц, несущих отрицательный заряд и тем меньше доля частиц, связанных с поверхностью донорной связью. Число нейтральных частиц при изменении уровня Ферми проходит через максимум. Таким образом, свойства твердого тела определяются состоянием частиц на поверхности а, следовательно, и направление химических процессов между частицами твердого тела частицами газа или жидкости. Влияние дефектов или примесей также зависит от того, как отзывается их появление на положении уровня Ферми. А. А. Баландин обратил особое внимание на геометрическое соответствие между строением и свойствами твердого тела и частицами жидкой или газообразной фаз. В работах Н. И. Кобозева, установлено, что небольшие скопления частиц (атомов) на поверхности твердого вещества по состоянию близкие к аморфным образованиям (ансамблям) способны проявлять высокую активность к взаимодействию с частицами другой фазы.

Можно рассматривать с известным приближением и такие системы, как модели неизмеримо более гибких и пластинчатых природных систем, таких как ферментативный катализ. По-видимому, слишком строгое и неизменное следование кодовым правилам, определяемым жесткой геометрией взаимодействия частиц, несколько ограничивает возможности реакций, поэтому биологическая эволюция выдвинула на первый план именно белковые катализаторы (ферменты), обладающие огромным числом конформационных возможностей и связала их с такими субстратами, молекулы которых тоже в известной мере способны к деформациям. От этого кодовые требования стали менее строгими, а для ферментов открылись новые пути повышения активности и специфического действия.

Таким образом, кинетические законы, которым следуют химические реакции на молекулярном уровне в гетерогенных системах по своей природе

аналогичны гомогенным системам и скорость химической реакции зависит от изменения концентрации вещества, энтальпии активации и энтропии активации. Формально формула для скорости химической реакции в любой из вышерассмотренных систем будет иметь вид:

$$W = k \cdot C^n, \quad (1.12)$$

где C – концентрация реагентов,
 n – показатель порядка реакции.

Величина « k » и ее физический смысл определяются типом процесса (гомогенный, гетерогенный), свойствами частиц и их зарядами, величиной энергии активации.

Выше в главе описаны основные термодинамические и кинетические законы, которым следуют химические реакции, причем, весь процесс рассматривается на молекулярном уровне. В тоже время в реальных условиях развитие химических систем привело к последовательному образованию множества сложных динамических структур, подготовивших переход химической эволюции в биологическую. Поэтому, проблема возникновения микро- и макроорганизации в неравновесных системах, получающих от внешней среды вещество и энергию исключительно важна. Трудность решения этой задачи обусловлена тем, что нет столь надежного признака устойчивости неравновесных систем, какими для равновесных систем являются экстремум соответствующего термодинамического потенциала. Поэтому, приходится прибегать к изучению кинетики процессов и в ней искать условия возникновения упорядоченности. В наиболее общей форме Тьюрингом [15] показано, что в результате развития химической реакции при постоянной температуре и диффузионном перемешивании концентрации промежуточных продуктов реакции могут распределяться в пространстве неравномерно, образуя зоны различной концентрации. Основываясь на этом термодинамика, неравновесных необратимых процессов, рассматривает потоки теплоты, энергии, зарядов, массы и др., возникающие под действием «обобщенных сил» [16]. В качестве таких сил фигурируют градиенты температуры, концентрации, химическое сродство. Поток теплоты представляет собой необратимое явление, причем в общем виде причиной потока случит не одна сила. Так, поток теплоты, возникающий под влиянием градиента температуры, вызывает появление градиента концентраций и как следствие поток вещества. Если система не слишком удалена от равновесия, то зависимость между потоками близка к линейной и коэффициенты пропорциональности (L) не зависят от размеров сил; для двух потоков I_1 и I_2 можно записать:

$$\begin{aligned} I_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ I_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \end{aligned}, \quad (1.13)$$

где X_1 и X_2 – силы.

На основе принципа микроскопической обратимости Онсагерц [17]

удалось доказать важное соотношение: $L_{12} = L_{21}$. Это соотношение справедливо для любого числа сил и потоков системы, подчиняющиеся линейным законам:

$$I_i = \sum L_{ik} \cdot X_k. \quad (1.14)$$

Это значит, что например, поток вещества (диффузия) действует на поток теплоты (теплопроводность) так же как и поток теплоты на поток вещества, то есть с тем же коэффициентом пропорциональности. Энтропия системы, в которой существует такой поток, непрерывно возрастает. Производную энтропии по времени (отнесенную к единице объема) называют производством энтропии (σ). Анализ различных по своей природе потоков показывает, что всегда можно так выбрать силы, чтобы производство сил и потоков давало бы производство энтропии.

Для химической реакции, в которой в начальный момент времени было n_i^o молей продукта реакции, по истечению времени появилось n_i молей, введем величину

$$\xi = \frac{(n_i - n_i^o)}{V_i}, \quad (1.15)$$

где V_i – стехиометрический коэффициент,

ξ – степень полноты реакции,

тогда, $d\xi = \frac{dn_i}{V}$.

Из уравнений $d_i S = -\frac{dG}{T}$ и $(dG)_{P,T} = \sum \mu_i dR_i$, путем последовательных подстановок и дифференцирования по времени получим:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = -\frac{d\xi}{d\tau} \sum \mu_i V_i. \quad (1.16)$$

Положив сумму $\sum \mu_i V_i \equiv A$, эту сумму называют химическим средством, это «обобщенная сила». Тогда, σ будет равно:

$$\sigma = \frac{1}{V} \cdot \frac{d_i S}{dT} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{d\tau} \cdot A. \quad (1.17)$$

Производная $\frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{d\tau}$ есть поток вещества, отнесенный к единице объема и единице времени, а в левой части уравнение производства энтропии.

И. Пригожин [18] исследуя вопрос об изменении σ в течении процесса, когда поток переходит от начального режима развития к устойчивому стационарному состоянию, пришел к выводу, что переход потока к стационарному состоянию характеризуется стремлением производства энтропии к минимуму:

$$\sigma \rightarrow \sigma_{\min} . \quad (1.18)$$

Это условие позволяет предвидеть события в области неравновесных процессов и в известной мере, аналогично термодинамическим критериям равновесия. Однако, этот принцип справедлив только для линейных систем. Взяв вторую производную энтропии по времени. Пригожин и Николас [19] разделив эту величину на два слагаемых, одно, из которых содержит дифференциалы сил, а другое – дифференциалы потоков показали возможность разделения, соответственно и полного производства энтропии $P = \int \sigma dV$ на две части

$$\frac{dP}{d\sigma} = \frac{d_x P}{d\sigma} + \frac{d_i P}{d\tau} . \quad (1.19)$$

Первое слагаемое для ряда систем действительно стремиться к минимуму. Силы всегда изменяются так, что производство энтропии уменьшается. Уравнение $\frac{dP}{d\tau}$ выражает критерий развития для диссипативных систем. В

стационарном состоянии $\frac{d_x P}{d\sigma} = 0$, но относительно $d_i P$ ничего сказать нельзя,

поэтому знак $\frac{dP}{d\tau}$ не определяется знаком $\frac{d_x P}{d\sigma}$.

Термодинамика необратимых процессов намечает некоторые пути к пониманию законов возникновения временной и пространственной упорядоченности в диссипативной системе, но в рамках этой науки химические свойства отражаются лишь в константах кинетических реакций.

Все сложные природные системы – от галактики до клетки, от циклона в атмосфере до водоворота в ручье – открытые и диссипативные, а большая их часть нелинейная. Это значит, что через границы системы происходит обмен веществом и энергией с другими системами, происходит рассеивание энергии, превращение одного вида энергии в другой, а также происходят и другие превращения, из-за которых процессы в таких системах оказываются необратимыми. В таких системах неизбежно должны происходить процессы самоорганизации. Процессы самоорганизации возникают за счет наложения на системы ограничений или «запретов» и это ведет к образованию организаций, проявляется способность существовать и сохранять устойчивость в некотором дискретном наборе состояний. Вполне понятно, что дискретность ряда устойчивых состояний означает и дискретные формы отношений, как со средой, так и с другими системами. Дискретность условий «разрешающих» данный процесс и исключаящих другие, является основой развития химических систем и отчетливо проявляется в механизмах метаболизма и биологической эволюции.

В общем, область научных исследований, связанная с вышеозначенными нелинейными системами, получила термин «синергетика» и она выявляет

общие закономерности в формировании структур и их устойчивости [20]. Среди основных принципов синергетики одним из самых важных является принцип подчинения. Принцип подчинения состоит в утверждении, что в самоорганизующихся системах у некоторых переменных время релаксации много больше чем у других. Медленно меняющиеся переменные как раз и описывают реальное поведение системы во времени, тогда как быстрые определяются их значениями. В этом случае число уравнений, которые нужно решать, резко уменьшается. Поведение системы становится когерентным: по определенным законам меняется во времени лишь небольшое число переменных – параметры порядка, другие же, почти мгновенно, приспособляются, просто следуя за ними.

Другой важный принцип синергетики – принцип конкуренции мод. Вообще говоря, любое движение в пространстве можно представить в виде суперпозиции большого числа так называемых нормальных мод или волн с различными длинами или частотами, располагающихся вдоль координат. Разложение движения на моды представляет собой главное положение известного метода Фурье-анализа, который основан на том, что любую функцию можно разложить в ряд Фурье по другой системе функций. Оказалось, что в нелинейных системах некоторые моды усиливаются немного быстрее других, в то время как эти другие либо растут медленно, либо вообще сразу затухают. Важно то, что среди растущих, где самые быстрые оказываются наиболее долгоживущими и подчиняют себе все остальные, в том числе даже не устойчивые, но медленно растущие.

Возникает упорядоченное поведение и формируется когерентные структуры из небольшого числа мод. Одним из ключевых понятий синергетики является понятие термодинамической ветви и диссипативной структуры. Уравнения модели некоторой системы могут давать при определенных значениях ее параметров стационарное устойчивое решение. В этом случае считают, что система находится на термодинамической ветви [20]. Однако, при превышении каких-то параметров критического значения, такое состояние может смениться совсем другим, при котором под влиянием тех же самых внешних воздействий образуются новые структуры в пространстве и времени, они могут снова привести систему на термодинамическую ветвь. Иными словами говоря, система со временем достигает стационарного состояния, как бы притягивается к нему. Точка на фазовой траектории, отвечающая этому режиму называют аттрактором (притягивать). Подобные процессы возможны только в открытых, диссипативных системах, поэтому сами эти структуры называют диссипативными. Сейчас понятие диссипативных структур расширилось: кроме стационарных говорят о нестационарных диссипативных структурах – спиральных автоволнах, волнах в транспортных потоках и других. Систему считают агрегативной, если ее можно описать сосредоточенными параметрами, едиными для всей системы (скажем, средней кинетической энергией или количеством вещества в реакторе). Такая система может находиться в термодинамической ветви, и тогда ее параметры остаются неизменными, а может произойти самоорганизация во времени, и эти

параметры будут эволюционировать. Вообще говоря, самоорганизация иногда выражается в довольно сложной форме, приводя даже к стохастизации или хаотизации процессов. Состояние агрегированной системы в каждый момент времени обычно изображают точкой в фазовом пространстве – условном многомерном пространстве, по осям которого отложены значения характеризующих систему параметров, изменение ее состояния соответствует движению этой точки вдоль некоторой фазовой траектории [21]. Важно, что для большинства систем существуют аттракторы – выделенные фигуры в фазовом пространстве, к которым стремятся фазовые траектории. Если в агрегативной системе удастся выделить, всего два параметра порядка (скажем количество вещества и температуры; кинетическая и потенциальная энергии; численность двух видов микроорганизмов и т.п.), то в таком двухмерном мире единственной формой самоорганизации, уводящий систему с термодинамической ветви, является переход в автоколебательный режим с простейшим циклом. Большая часть колебательных режимов в сильнонеравновесных системах – осцилляции Эль-Ниньо [22] имеют четко выраженный релаксационный характер. Это означает, что в какой-то момент времени система становится неустойчивой, и одна или несколько характеристик начинают быстро расти, черпая ресурсы для такого роста и других переменных. Например, если в результате реакции в химической системе содержание одного вещества растет, количество других реагирующих веществ должно убывать. Естественно, в таких условиях рост переменных ограничивается обеспечивающими этот рост запасами. Когда ресурсы заканчиваются, рост обрывается, переменная, вследствие диссипации принимает прежнее значение и начинается новая фаза накопления ресурсов. В случае релаксационных колебаний графики зависимости от времени переменных, потребляющей ресурс, и самого ресурса различаются – для переменной характерны острые пики, разделенные длительными интервалами низких значений, в то время как ресурс в эти длительные интервалы медленно растет, а в моменты пиков резко убывает. Конечно, в технике и природе встречаются совершенно разные колебательные режимы – от практически гармонических, синусоидальных до релаксационных, импульсных. Если в модели имеется два главных фактора самоорганизации – нелинейность и потоки через границу системы, то она может воспроизвести диссипативные структуры. Нелинейность обеспечивает действие принципов подчинения и конкуренции мод, а потоки энергии и вещества через границу создают отклонения от равновесия. Подобные модели называют вихреразрешающими. Важный результат самоорганизации, обнаруженный в расчетах по таким моделям, перестройка всей системы течений и принципиальная нестационарность новой структуры.

Самым главным результатом действия вихрей можно считать интенсификацию струйных течений, происходящую из-за так называемого эффекта отрицательной вязкости, когда энергия крупномасштабного течения растет за счет энергии флуктуаций [23]. Очевидно, это частное проявление принципа конкуренции мод. Обозначая дискретные совокупности условий, которые необходимо соблюдать для перевода организации (системы) из одного

состояния в другое, можно пользоваться термином «код». Для системы, состоящей из атомов и молекул, кодом могут быть наборы частот (мод) или квантовых чисел, отвечающих заданному переходу. Следует подчеркнуть, что во всех случаях такие взаимодействия, которые, не нарушая организацию, либо развивая ее структуру по определенному плану, переводят ее в возбужденное состояние, из которого она возвращается в исходное. Остановившись на вопросе устойчивости той или иной системы или состояния, отметим следующее. Переменные системы в общем случае являются функциями времени:

$$\dot{\chi} = f_i(t_1, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.20)$$

Если функция f_i непрерывна при $t \geq \tau$ (можно предположить $\tau = 0$), то устойчивость определяется по Ляпунову [23] для всего интервала:

$$-\infty < x_1, \dots, x_n < +\infty.$$

Дискретный набор устойчивых соотношений обуславливает устойчивость организации, в ином случае ничтожно малые влияния внешней среды приводили бы к хаотизации системы. Для диссипативных дискретных систем варьируя путь изменения состояния, мы должны найти оптимальную траекторию «движение» системы, отвечающую наиболее выгодным формам связи. Выгодны те связи (коды), которые сочетают ряд признаков. Одним из таких признаков является процесс взаимодействия связанных осцилляторов. Если частота одного осциллятора приближается к частоте другого «сверху» (со стороны более высоких частот), то в результате второй осциллятор приобретает более высокую частоту; при приближении частоты «снизу» повышается частота первого осциллятора. То, что наблюдается в простейших системах, воспроизводится в главных чертах и в высших системах, так как в системах обоих классов общим является связь (код): система – система (осцилляторы) или система – среда. Для динамических диссипативных систем, постоянный кодовый обмен составляет необходимое условие устойчивости. Исключение этой связи со среды или с других систем означает и прекращение их организующих функций, и появление действия иных факторов, способных хаотизировать организацию. Следовательно, организованная система в обстановке постоянных изменений устойчива не только потому, что она способна отражать действия изменений, но и потому, что эти изменения существуют.

Выводы к разделу 1

Химические системы – это коллектив частиц, между которыми действуют силы. В равновесных системах условия устойчивости выражены минимальными значениями соответствующих термодинамических потенциалов или максимальным значением энтропии, если рассматриваемая система изолирована.

Для газа, эти условия означают и максимальную степень хаотизации. В жидкостях эффекты слабых межмолекулярных взаимодействий обуславливают

появление признаков структурированности. В твердых кристаллических телах степень упорядоченности достигает максимума в структурах имеющих минимальную потенциальную энергию.

Применение методов статистической термодинамики к изучению равновесных состояний позволяет вычислять константы равновесия на основании знания сумм по состояниям.

В неравновесных динамических системах диссипативного типа устойчивость связана с существованием стационарных состояний; если отклонение от равновесия невелико, то критерием устойчивости может служить производство энтропии, достигающее в стационарном состоянии минимального значения. Если система сильно отклонилась от равновесия, трудно указать критерии устойчивости; в отдельных случаях система способна «вращаться» вокруг стационарного состояния, периодически изменяясь. При этом могут возникать как временная, так и пространственная упорядоченности в исходно однородной системе. По мере усложнения диссипативных систем и перехода к предбиологическим и биологическим, энергетические критерии устойчивости утрачивают свое значение в том смысле, что потоки энергии и массы все в большей степени контролируются кодовыми механизмами.

Кодовые механизмы, действующие в биологических системах, существуют за счет потоков энергии, то есть разностей химических потенциалов, однако эффективность действия кодовых сигналов по мере эволюции все в меньшей степени зависит от их энергетического эквивалента. Кодовые сигналы обладают двумя важнейшими свойствами: они способны повышать уровни организации системы и, вызывая распространение состояний и могут служить средством неэнергетической связи между системами. Связи такого типа открывают новые и практически безграничные возможности для стабилизации коллективов систем.

2 НЕКОТОРЫЕ НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ И ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Для указанных, а также ряда других отраслей промышленности характерного, что производится переработка материала, который называют исходным, в некоторое новое состояние со свойствами отличными от исходного, которое называют продуктом. Обработка исходного материала, как правило, производится последовательно с использованием на каждой стадии аппаратурно-процессорной единицы [24].

Аппаратурно-процессорная единица представляет собой определенный аппаратурный элемент с протекающим в нем процессом, причем осуществляемый процесс рассматривается во всем его многообразии. Указанный элемент рассматривается как система. Ряд аппаратурно-процессорных единиц, составляющих технологический процесс (схему), характеризуется результатом воздействия на исходный материал различных

условий, осуществляемых в процессорных единицах. При этом, в одной процессорной единице (химическом реакторе) достигается необходимая форма материала и его состояния, отвечающие форме и состоянию продуктов процесса, (эта процессорная единица является основной, а все относительные вспомогательные, обеспечивающие ее функционирование).

«Теория химических реакторов и аппаратов является отраслью химической технологии, которая изучает вопросы промышленного оформления химических реакций, но не рассматривает процессы, протекающие в энергетических установках. Ее цель – разработка методов расчета и проектирования реакторов (аппаратов). Теория химических реакторов, вероятно, более чем какая-либо дисциплина дает право считать химическую технологию отдельной отраслью техники».

Для каждой аппаратурно-процессорной единицы должно быть установлено определенное количество и тип величин необходимых и достаточных для описания состояний вещества в определенной точке (микрообласти) элемента процесса (чаще всего – на входе или выходе). Предварительно следует отметить, что между отдельными величинами может существовать внутренняя связь, недопускающая их выбора независимо друг от друга. Отсюда возникает требование – добиваться максимальной информации с минимальным числом величин. Таким образом, отбирается базовая система, состоящая из наиболее характерных (с производственно-технической точки зрения) свойств веществ. Эта проблема относится к термодинамике, основные законы и методы которой описаны в разделе I.

По Гиббсу [25] для равновесных систем и систем, стремящихся к равновесию число степеней свободы системы (число независимо изменяемых параметров), описывается системой уравнений:

$$F_G = k + 2 - \varphi, \quad (2.1)$$

где φ – число фаз (число уравнений),

k – число компонентов.

Согласно вышеприведенного уравнения систему можно считать определенной, если известны значения $k+2-\varphi$ – переменных.

Правило фаз Гиббса сформулировано с помощью интенсивных величин состояния и не содержат никаких данных о массе фаз. Из этого следует, что кроме $k+2$ интенсивных величин, характеризующих состояние, для каждой фазы может быть выбрана еще одна экстенсивная величина. В этом случае число степеней свободы выражается зависимостью:

$$F_E = F_G + \varphi. \quad (2.2)$$

В общем случае исходя из термодинамики для характеристики любой системы достаточно четырех потоков:

- 1) массы;
- 2) компонента;
- 3) теплоты или энтальпии;

4) импульса.

Обобщенное количество, таким образом, можно заменить рядом конкретных величин. Поток массы, протекающий в единицу времени $dm/d\tau$ или m/τ кг/ч или кг/с.

В определении потока массы химические свойства во внимание не принимаются. Поток компонента (поток вещества) является частным случаем потока массы. Термин относится только к массе выбранного i -того компонента, выражаемого в молях – моль/ч или кмоль/ч; моль/с или кмоль/с. Такой поток выражается в зависимости $\frac{dN_i}{d\tau}$ или $\frac{N_{\xi}}{\tau}$.

Поток теплоты или энтальпии соответствует количеству переходящей энтальпии в единицу времени, отнесенное к единице массы и стандартному состоянию:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{d(C_p T)}{d\tau} \text{ или } \frac{h}{\tau} = \frac{C_p}{\tau} - \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{ч}); \text{Вт}/\text{кг}.$$

Поток количества движения (импульса) характеризуется значением переходящего в единицу времени импульса $\frac{d(mW)}{d\tau}$ или $\frac{mW}{\tau}$ – кг·м/ч² или кг·м/с.

Поток означает пространственное перемещение какой-либо величины, то есть множество частиц движется под действием сил из одного места в другое. Под этим надо понимать, что множество частиц с однозначно обобщенной плотностью « Γ » передвигается по объему « V » в другое место пространства.

Следовательно, элементарный поток выражается зависимостью:

$$\frac{d(\Gamma V)}{d\tau} = j. \quad (2.3)$$

В общем виде, плотность проводящего потока пропорциональна обобщенной плотности « Γ ».

$$j = -\delta \cdot \text{grad} \cdot \Gamma. \quad (2.4)$$

Согласно j при конвективном потоке плотность диффузионного потока пропорциональна градиенту концентрации:

$$j_i = -D \cdot \text{grad} \cdot C. \quad (2.5)$$

Плотность теплового потока:

$$j_q = -a \cdot \text{grad} \cdot (C_p \cdot \rho \cdot T). \quad (2.6)$$

Аналогично для потока импульса:

$$j_p = -\nu \cdot \text{grad} \cdot (\rho \cdot \tau) = -\nu_p \cdot \text{grad} \cdot \nu. \quad (2.7)$$

В случае высокоскоростных потоков возникают турбулентные движения

частиц внутри потока фазы. В турбулентных потоках частицы движущейся субстанции движутся, по очень сложным траекториям. Точное описание такого потока весьма затруднительно. Поэтому, в вышеприведенные уравнения вводят поправку к коэффициентам D, a, ν . Эта поправка называется коэффициентом проводимости турбулентного потока – «Н». Тогда, вышеприведенные уравнения примут следующую форму:

$$\begin{aligned} j_i &= -(D + H) \cdot \text{grad} \cdot C = -D_{\text{эф}} \cdot \text{grad} \\ j_q &= -\rho \cdot C_p (a + H) \cdot \text{grad} T = -\rho \cdot C_p \cdot a_{\text{эф}} \cdot \text{grad} T . \\ j_p &= -\rho \cdot (\nu + H) \cdot \text{grad} \cdot v = -\rho \cdot \nu_{\text{эф}} \cdot \text{grad} \cdot v \end{aligned} \quad (2.8)$$

где $D_{\text{эф}} = D + H$ – коэффициент турбулентной диффузии;

$a_{\text{эф}} = a + H$ – эффективный коэффициент температуропроводности;

$\nu_{\text{эф}} = \nu + H$ – эффективная кинематическая вязкость.

В случае турбулентного потока появляется, как уже было сказано, нерегулярный вихревой поток макроскопических неустановившихся скоплений частиц. Нерегулярное движение этих молекул (субстанций) подобно описываемому в кинетической теории газов движению отдельных молекул, а это значит, что частицы движутся вдоль характерного пути пробега l' называемого путем смещения. Путь смещения играет в этом случае ту же роль, что средняя длина свободного пробега молекул газа. Второй характерной для турбулентного потока величиной является среднее колебание скорости (\bar{u}). В соответствии с этим значение «Н» будет представляться произведением двух величин:

$$H = l' \cdot \bar{u} . \quad (2.9)$$

Все рассмотренные выше системы и потоки были свободны от источников или стоков, то есть были неразрывными. Однако, в определенных точках пространства могут существовать источники или стоки, вносящие изменения в систему. Так, в случае потока компонентов могут появиться новые компоненты, образующиеся при химической реакции или исчезнуть израсходованные компоненты. Могут произойти изменения в некоторых параметрах.

В этом случае, общее уравнение потока должно содержать несколько членов: конвективный + основной + переходящий + источник = местные изменения.

Приведем уравнение сначала в общей форм, а затем для потоков массы, компонентов, теплоты и импульса:

для общего случая $\text{div} \times [\Gamma \times v] - \text{div} \times [\delta \times \text{grad} \times \Gamma] + \omega \times \varepsilon \times \Delta \Gamma + G = -\frac{\Gamma}{\tau}$

для потока массы $\text{div} \times [\rho \times v] - \text{div} \times [D_c \times \text{grad} \times \rho] + \omega \times \beta \times \Delta \rho + G = -\frac{\rho}{\tau}$

для потока компонентов $\text{div} \times [c_i \times v] - \text{div} \times [D_i \times \text{grad} \times c_i] + \omega \times \beta_i \times \Delta c_i + v_i r = -\frac{c_i}{\tau}$ (2.10)

для потока теплоты $\text{div} \times [\rho c_p T v] - \text{div} \times [\lambda \times \text{grad} T] + \omega \times \alpha \Delta T + v_i r \Delta H = \frac{(\rho c_p T)}{\tau}$

для потока импульса $\text{Div} \times \{\rho v \times v\} - \text{Div} \times \{\eta \times \text{grad} v\} + \omega \times \gamma \Delta v + \text{grad} p = \frac{(\rho v)}{\tau}$

Сокращение Div обозначает не только дивергенцию, так как величины, стоящие внутри фигурных скобок, являются тензорами (второго порядка). Например, конвективная плотность потока импульса представляет собой произведение векторов ρv и v . Таким образом, три составляющие (по трем осям) первого вектора должны быть рядами умножены на три составляющие второго вектора. Следовательно, получим $3 \cdot 3 = 9$ составляющих. Теперь запишем это произведение:

$$\rho v \cdot v = \begin{pmatrix} \rho v_x v_x & \rho v_y v_x & \rho v_z v_x \\ \rho v_x v_y & \rho v_y v_y & \rho v_z v_y \\ \rho v_x v_z & \rho v_y v_z & \rho v_z v_z \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Подобным же образом выражается и второе слагаемое четвертого уравнения системы, для которого сокращение Grad также начинается с большой буквы G , потому что оно обозначает не вектор градиента скалярного пространства, а тензор градиента векторного пространства (пространство скоростей).

Решить это уравнение очень трудно, и общего пригодного для каждого случая решения дать нельзя. Однако, в инженерной практике обычно нет необходимости принимать во внимание все члены этого уравнения. В большинстве случаев достаточно только двух из них. Инженер должен учитывать это и знать (или уметь оценивать), какие члены равны нулю или ничтожно малы.

Как видно из вышеприведенного в разделе структура математической модели любого процесса в аппаратно-процессорной единице зависит от характера перемещения жидкости, газа, твердого тела или их смесей, и определяется прежде всего гидродинамическими параметрами. Отмеченное проявляется в характере распределения времени пребывания частиц потока в рассматриваемой системе (объеме процессорной единицы и ее конструкции).

Этот характер распределения подвержен статистическим законам и находится по виду сигнала, проходящего через систему. В качестве такого

сигнала используется подача вещества (индикатора – абсолютно инертного и индифферентного вещества по отношению к частицам системы) на вход в систему в виде ступенчатого, импульсного или частотного возмущения. Функция распределения времени пребывания характеризует долю индикатора в выходном потоке, находившуюся в системе время, меньше « τ ». Функция распределения при импульсном возмущении (С-кривая) отвечает уравнению:

$$C_k = \int_0^{\infty} \tau C(\tau) d\tau. \quad (2.12)$$

Среднее время пребывания $\bar{\tau}$ определяется из соотношения

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^{\infty} \tau C(\tau) d\tau}{\int_0^{\infty} C(\tau) d\tau} \approx \frac{\sum c\tau}{\sum c}, \quad (2.13)$$

где c – концентрация индикатора.

Безразмерное время пребывания:

$$\Theta = \frac{\tau}{\bar{\tau}}. \quad (2.14)$$

Поскольку величина $C(\tau)d\tau$ характеризует долю индикатора в выходящем потоке с возрастанием τ к $\tau + d\tau$, то, умножив эту величину, на концентрацию индикатора C_A остающуюся в элементе потока возраста $\tau + d\tau$, можно определить среднюю концентрацию C_A индикатора, попадающего в реальную аппаратно-процессорную единицу:

$$\bar{C}_A = \int_{\tau=0}^{\tau=\infty} C_A C(\tau) d\tau. \quad (2.15)$$

Связь между функциями распределения при ступенчатом и импульсном вводе индикатора дается соотношениями:

$$F = \int_0^{\Theta} C d\Theta; C = \frac{dF}{d\Theta}. \quad (2.16)$$

Указанные зависимости применимы только к линейным системам, для которых между входной и выходной величинами (сигналами) имеется прямая пропорциональность. Процессы неудовлетворяющие этим условиям являются нелинейными. Поэтому нелинейные системы необходимо анализировать в общей совокупности и их общее поведение нельзя предсказать зная точно каждую составляющую процесса. Поскольку, в диссипативных системах возможна реализация термодинамической ветви (то есть притягивающих

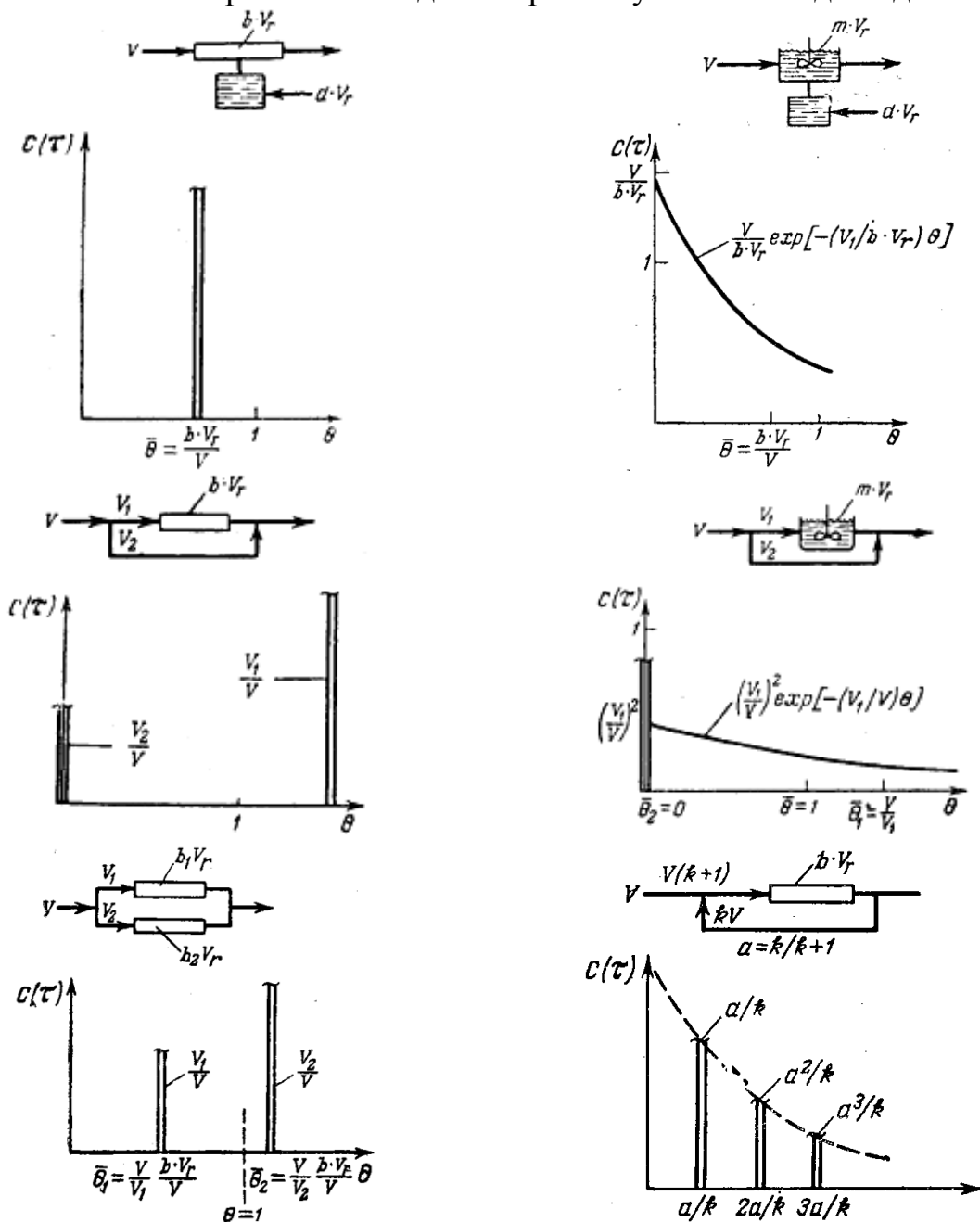
режимов), то для этих случаев для оценки гидродинамических режимов потоков через процессорную единицу допустимо использовать указанные функции распределения [26]. Таким образом, в зависимости от вида функции распределение все многообразие математических моделей потоков, возникающих в различных конструкциях процессорных единиц, может быть представлена в виде некоторых типовых моделей, которые представлены на рисунке 2.1.

Не все реальные системы и структуры потоков можно описать при помощи представленных на рисунке 1 моделей. В частности, это относится к системам, имеющим байпасные и циркуляционные потоки, конструкциям аппаратов, не исключая застойные зоны, несколько процессорных единиц соединенных последовательно или параллельно для осуществления в них одной и той же реакции и т.п. В указанных случаях используются комбинированные модели структуры потоков, которые предполагают, что процессорная единица состоит из отдельных зон, соединенных последовательно или параллельно, в которых наблюдаются различные структуры потоков.

Типовые модели	Схема потока	Математическое описание	Характер отклика	
			ступенчатое возмущение	импульсное возмущение
Модель идеального вытеснения		$\frac{dc}{d\tau} = -w \frac{dc}{dx}$		
Модель идеального смешения		$\frac{dc}{d\tau} = \frac{Vc}{V} (c_{ex.} - c)$		
Диффузионные модели вытеснения (однопараметрическая)		$\frac{dc}{d\tau} = -w \frac{dc}{dx} + D_L \frac{d^2 c}{dx^2}$		
Диффузионные модели вытеснения (двухпараметрическая)		$\frac{1}{m} \frac{dc}{d\tau} = \tau_n (c_{i-1} - c_i)$		
Ячеечная модель				

Рисунок 2.1. Типовые модели структуры потоков в аппаратах химической технологии.

На рисунке 2.2 представлены выходные кривые (функции распределения) простейших комбинированных моделей при импульсном вводе индикатора.



V, V_1, V_2 – объемные скорости V_r – объем реактора
Рисунок 2.2. Импульсные выходные кривые

Именно по типу функций отклика определяется конструктивная особенность аппарата (реактора) или машины. Соответственно этим функциям проявляется определяющая схема потоков и математическая модель перемещения потока. Например, известные и широкоприменяемые аппараты периодического действия и проточного типа с механическим перемешиванием мешалки различного типа, диффузоры – конфузоры, вращающиеся барабаны, устройства со встречными потоками и др.). Непрерывные ступенчатые реакторы (колонны), в которых на отдельных ступенях (ступенях равновесия)

осуществляется при противотоке реакционный обмен между движущимися фазами; непрерывные реакторы шахтного типа противоток между твердым или жидким и газом; непрерывные реакторы с неподвижной твердой фазой (катализатор) и проходящим через слой реакционным газом и др.

Очевидно, из выше приведенного следует, что математическая модель передвижения среды (модель потока) будет влиять и на кинетику процессов превращения вещества и передачи энергии. Это подтверждается практикой и обоснованно в ряде фундаментальных научных исследований в этой области [27]. Таким образом, протекание химического процесса, учитывающее явление переноса вещества и теплоты, а также крупномасштабные потоки вещества и теплоты в объеме аппарата, относится к понятию макрокинетики процесса.

Подводя итоги изложенному, приходим к следующему важнейшему выводу. Для расчета химического реактора необходимо знать:

- 1) кинетику реакции;
- 2) функцию отклика системы, или кривую распределения времени пребывания;
- 3) свойства системы – принадлежность к макро- или микросистеме;
- 4) данные о смещении на ранней или поздней стадии.

Классическая кинетика изучает химические превращения на микроуровне, и соответственно рассматриваемые системы являются микросистемами. Все, что было сказано ранее о расчете химических превращений различных моделей реакторов, относится к микросистемам.

Рассмотрим теперь расчет химических реакторов на макроуровне для двух крайних моделей: идеального вытеснения и идеального смешения.

Модель идеального вытеснения (трубчатые реакторы)

Если в математической модели идеального вытеснения учесть источник изменения концентраций за счет химической реакции ω_r , то модель реактора идеального вытеснения можно записать в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -\omega \frac{\partial c}{\partial x} \pm \omega_r . \quad (2.17)$$

Для установившегося состояния $\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$, и уравнение принимает вид:

$$\omega \frac{\partial c}{\partial x} = \omega_r = kc^n . \quad (2.18)$$

Учитывая, что в установившемся состоянии при движении потока через трубу его линейная скорость ω может быть выражена как:

$$\omega = \frac{\partial x}{\partial \tau} . \quad (2.19)$$

И производя соответствующую замену, окончательно получим:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = kc^n.$$

Таким образом, приходим к выводу о том, что модель реактора идеального вытеснения соответствует уравнению формальной кинетики химической реакции.

Рассматривая реакцию общего типа $A \rightarrow \text{Продукт}$, протекающую в реакторе, описанном моделью идеального вытеснения, получим:

$$-\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = kc_A^n.$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим:

$$-\int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = k \int_0^{\tau} d\tau \quad c_{A_0}^{1-n} - c_A^{1-n} = (n-1)K\tau, \quad (2.20)$$

где c_{A_0} , c_A – соответственно начальная и конечная концентрации реагента А.

Для реакции первого порядка $n = 1$ и соответственно будем иметь:

$$c_A = c_{A_0} e^{-k\tau} \quad \ln \frac{c_{A_0}}{c_A} = k\tau.$$

Вводная степень превращения $x_A = \frac{(c_{A_0} - c_A)}{c_{A_0}}$, получим уравнение

$$\frac{\partial x_A}{\partial \tau} = kc_{A_0}^{n-1} (1-x_A)^n. \quad (2.21)$$

После интегрирования получим время процесса τ :

– для реакции первого порядка ($n = 1$)

$$\tau = -\frac{\ln(1-x_A)}{k}, \quad (2.22)$$

– для реакции других порядков $n \neq 1$

$$\tau = \frac{c_{A_0}^{1-n}}{(n-1)k} \left[(1-x_A)^{1-n} - 1 \right]. \quad (2.23)$$

Учитывая, что $\tau = \frac{V_r}{V_c}$, можно записать:

$$\frac{V_r}{V_c} = -\int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{W_r} = -\int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{kc_A^n} = c_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx}{W_r(x_A)} = \frac{1}{k} c_{A_0}^{1-n} \int_0^{x_A} \frac{dx}{(1-x_A)^n}. \quad (2.24)$$

Если время завершения реакции соответствует времени пребывания в реакторе, как это следует из модели вытеснения, то полученное уравнение модели реактора идеального вытеснения полностью соответствует интегралу

уравнений классической кинетики.

Модели идеального вытеснения соответствуют проточные трубчатые реакторы при $\frac{L}{d_T} > 100$, где d_T – диаметр трубы при турбулентном режиме течения, так как развитая турбулентность создает выравненный профиль скоростей и концентраций.

Реакторы периодического действия

При периодическом проведении процесса исходные компоненты одновременно загружаются в реактор и находятся в нем заданное время, пока не будет достигнута необходимая конечная концентрация смеси. При этом реагенты перемешиваются мешалкой, нагреваются или охлаждаются, после чего продукты выгружаются и реактор подготавливается к следующей операции. В каждый момент концентрации компонентов одинаковы во всем объеме реакционной массы, но непрерывно меняются со временем до достижения заданной конечной концентрации или заданной степени превращения.

Таким образом, в реакторе периодического действия, в каждый момент концентрация реакционной массы отличается от предыдущей, и в этом смысле для данного реактора пригодна модель идеального вытеснения вещества во времени. В этом случае идеализация реактора заключается в том, что допускается полная однородность концентрации в любом сечении его объема.

Обозначим объем реакционной массы (объем реактора) через V_r и число молей реагента А через N_A . Процесс протекает во времени. Тогда по материальному балансу для исходного компонента «А» найдем:

$$-dN_A = \omega_r V_r d\tau. \quad (2.25)$$

Поскольку

$$-dN_A = d(c_A V_r),$$

Уравнение можно представить в виде

$$\frac{d(c_A V_r)}{V_r d\tau} = \omega_r.$$

Отсюда

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \omega_r,$$

или

$$-\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = kc_A^n \quad \frac{\partial x_A}{\partial \tau} = kc_{A_0}^{n-1} (1 - x_A)^n. \quad (2.26)$$

Время пребывания в реакторе (в с) составляет:

$$\tau = - \int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{kc_A^n} = \frac{1}{k} \cdot c_{A_0}^{1-n} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^n}. \quad (2.27)$$

Таким образом, решения уравнений моделей реакторов периодического действия и идеального вытеснения относительно времени пребывания полностью совпадают. Однако следует иметь в виду, что модель периодически действующего реактора соответствует модели идеального вытеснения по координате времени, а не длины.

Модель идеального смешения (проточные с мешалкой)

С учетом химической реакции уравнение модели идеального смешения имеет вид

$$-\omega_r = \frac{V_c}{V_r} (c_{ex} - c) = \frac{V_c}{V_r} (c_{A_0} - c_A). \quad (2.28)$$

Отсюда для реагента A время пребывания в реакторе

$$\tau = \frac{V_r}{V_c} = \frac{c_{A_0} - c_A}{-\omega_r} = \frac{c_{A_0} - c_A}{kc_A^n} = \frac{c_{A_0}^{1-n} \cdot x_A}{k(1-x_A)^n}. \quad (2.29)$$

Для реакции первого порядка уравнение принимает вид:

$$k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}. \quad (2.30)$$

Это соотношение может быть также из уравнения для передаточной функции инерционного звена

$$\frac{c_{A,вых}(0)}{c_{A,вх}(0)} = \frac{1}{kT + 1}. \quad (2.31)$$

Подставляя в последнее уравнение степень превращения «х», выраженную как

$$x_A = \frac{c_{A,вх} - c_{A,вых}}{c_{A,вх}},$$

и учитывая, что постоянная времени $T = \tau = \frac{V_r}{V_c}$, приходим к соотношению

$$kT = k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}. \quad (2.32)$$

Из последнего соотношения и уравнения следует, что величина $k\tau$ может служить мерой эффективности процесса.

Диффузионная модель (трубчатые проточные реакторы с учетом смешения)

Для трубчатого проточного реактора получим:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -\omega \frac{\partial c}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{D_R}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial c}{\partial R} \right) + (-\omega_r). \quad (2.33)$$

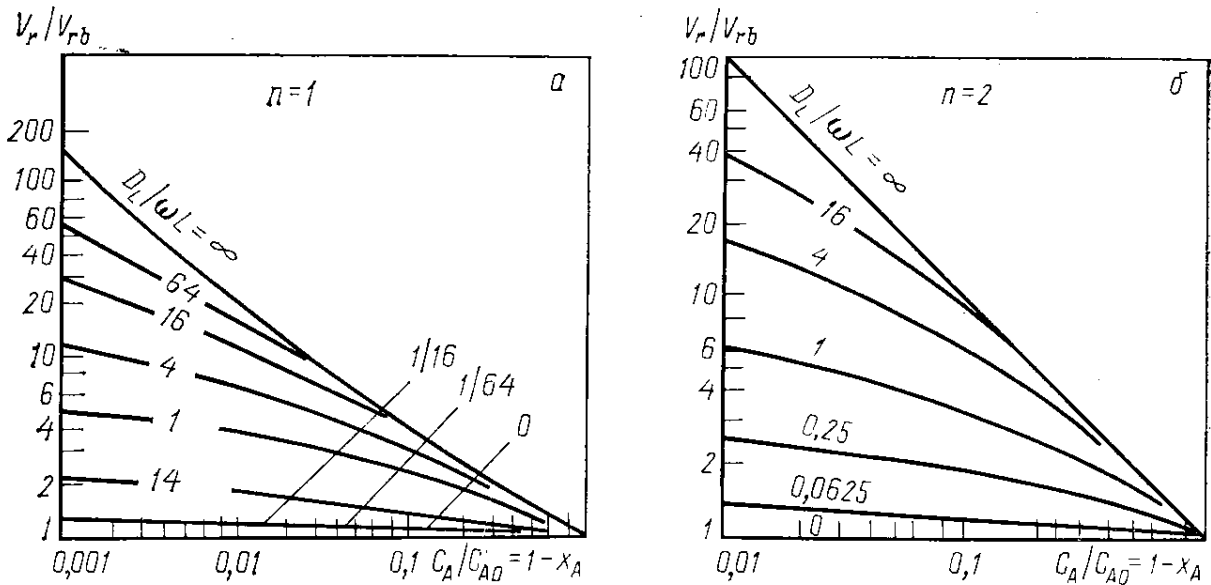


Рисунок 2.3. Зависимость отношения объема реального реактора к объему реактора идеального вытеснения от доли непревращенного продукта для реакций первого и второго порядка

При наличии только продольного перемешивания для установившегося режима будем иметь в безразмерном виде:

$$-\frac{dc}{dz} + \frac{D_L}{\omega L} \cdot \frac{d^2c}{dz^2} - k\tau c_A^n = 0, \quad (2.34)$$

Или с учетом степени превращения компонента А:

$$-\frac{dx_A}{dz} + \frac{D_L}{\omega L} \cdot \frac{d^2x_A}{dz^2} + k\tau c_A^{n-1} (1-x_A)^n = 0. \quad (2.35)$$

Для реакции первого порядка решением уравнения является:

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = 1 - x_A = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\omega L}{D_L}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2} \cdot \frac{mL}{D_L}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2} \cdot \frac{mL}{D_L}\right)}, \quad (2.36)$$

где $a = \sqrt{1 + 4k\tau \cdot \frac{D_L}{\omega L}}$.

При малых отклонениях от модели идеального вытеснения, т.е. для малых

значений $\frac{D_L}{\omega L}$, соотношение между реальным реактором (V_r, L_r, τ_r) и реактором идеального вытеснения ($V_{rB}, L_{rB}, \tau_{rB}$) приводит к следующим соотношениям:

$$\frac{L_r}{L_{rB}} = \frac{V_r}{V_{rB}} = \frac{\tau_r}{\tau_{rB}} = 1 + k\tau \frac{DL}{mL} = 1 + \frac{kD_L}{\omega^2}, \quad (2.37)$$

при одинаковых размерах

$$\frac{c_{A_r}}{c_{A_B}} = 1 + (k\tau)^2 \frac{D_L}{\omega L}. \quad (2.38)$$

Графики зависимости отношения объемов реального реактора и реактора идеального вытеснения $\left(\frac{V_r}{V_{rB}}\right)$ от доли непревращенного продукта при различных значениях параметра $\frac{D_L}{\omega L}$ для реакций первого и второго порядка представлены на рисунке 2.3. Оценку параметра $\frac{D_L}{\omega L}$ для реакции дробного порядка можно получить интерполяцией данных графиков. Величину параметра $\frac{D_L}{\omega L}$, найденную по графику, представленному на рисунке 2.3, следует умножить на безразмерный комплекс $d_T L$.

Модель каскада реакторов идеального смешения

В практике проведения химических реакций вследствие неполноты завершения процесса в одной ступени реактора идеального смешения и необходимости (по технологическим соображениям) обеспечить интенсивное перемешивание прибегают к использованию цепочки или каскада реакторов идеального смешения.

Изменение концентраций в каскаде реакторов может быть представлено графически в следующем виде (рис. 2.4). Каждый реактор представляет одну ступень изменения концентраций, так как концентрации в каждом реакторе изменяются скачком. Соединяя вершины ступеней одной линией, получим кривую, аналогичную кривой реактора идеального вытеснения. С другой стороны, трубчатый реактор идеального вытеснения можно представить как каскад из большого числа проточных реакторов с мешалками, обладающий тем же самым суммарным объемом.

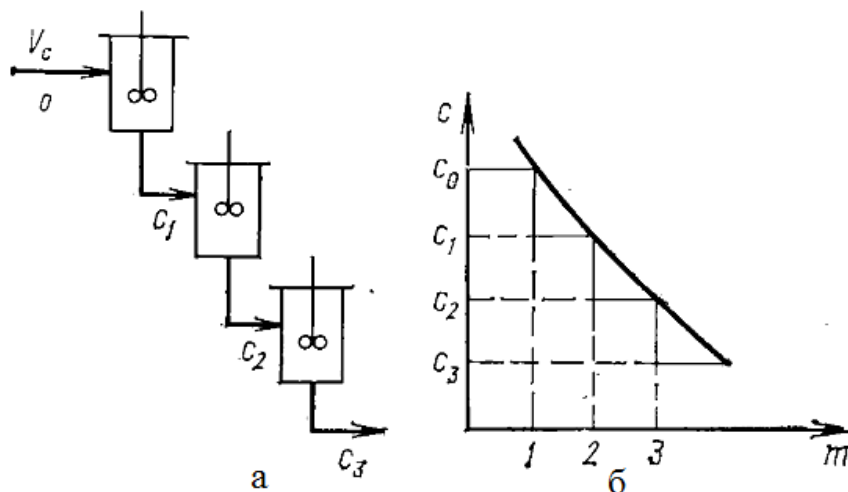


Рисунок 2.4. Схема каскада реакторов (а) и зависимость (б) концентрации «с» от числа ступеней «m»

Ниже рассмотрены методы расчета каскада реакторов идеального смешения.

Алгебраический метод расчета.

Из уравнения для единичного реактора идеального смешения имеем:

$$\tau = \frac{C_{Am} - C_A}{-\omega_r} \quad (2.39)$$

Обозначим концентрацию реагента, выходящего из последнего аппарата, через C_{Am} , где m – число реакторов. Тогда для каскада реакторов равных объемов запишем:

$$\tau_m = \frac{C_{Am-1} - C_{Am}}{-\omega_r} \quad \text{или} \quad C_{Am} - \tau_m \omega_r = C_{Am-1}$$

Для реакции первого порядка $(-\omega_r) = RC_{Am}$ и, следовательно:

$$C_{Am} + \tau_m RC_{Am} = C_{Am} (1 + R\tau_m) = C_{Am-1}$$

откуда
$$C_{Am} = \frac{C_{Am-1}}{1 + R\tau_m} \quad C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + R\tau_1} \quad (2.40)$$

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + R\tau_2} = \frac{C_{A0}}{(1 + R\tau_1) \cdot (1 + R\tau_2)}$$

Если время пребывания во всех реакторах одинаково, то

$$C_{Am} = \frac{C_{A0}}{(1 + R\tau)^m} \quad (2.41)$$

Логарифмируя последнее уравнение, получим число реакторов:

$$m = \frac{\lg\left(\frac{C_{A_0}}{C_{A_m}}\right)}{\lg(1 + R\tau)}. \quad (2.42)$$

Для реакций высоких порядков выражение C_{A_m} через C_{A_0} становится очень сложным, и поэтому применение алгебраического метода затруднительно.

При полном объеме системы V , состоящей из m реакторов, время пребывания в системе $\tau = V/V_c$ и среднее время пребывания для каждого реактора τ/m . В этом случае степень превращения в каскаде реакторов может быть представлена в виде:

$$x_A = 1 - \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{R\tau}{m}\right)\right]^m}. \quad (2.43)$$

По полученному уравнению построен график (рис. 2.5)

Так как величина $R\tau$ прямо пропорциональна объему, то из представленных кривых следует, что для значений x_A объем $1/R\tau$ (отнесенный к одному реактору) уменьшается с увеличением числа реакторов и возрастанием степени превращения.

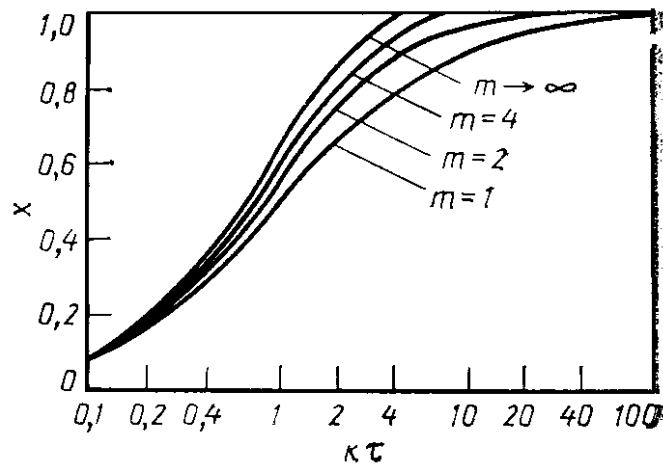


Рисунок 2.5. Зависимость степени превращения «х» от величины «kτ» для различного числа реакторов в каскаде

На основании графика, представленного на рисунке 2.5, можно определить число реакторов и общий объем реакторной системы. Так, например, принимая входные и выходные концентрации для различного числа реакторов в системе одинаковыми, при $x = 0,9$ найдем значение $k\tau$ для различного числа реакторов m :

	m								kτ
1	9
2	4,3
3	3,1

Полученные соотношения показывают, что при двух реакторах общий

объем можно уменьшить почти наполовину по сравнению с тем, который был при одном реакторе, а при трех реакторах – на треть.

Математические модели реакторов с учетом переноса тепла

В зависимости от тепловых и температурных режимов все реакторы делятся на изотермические адиабатические и политропические.

Изотермические реакторы. Для сохранения постоянной температуры процесса в реакторах этого типа необходимо подводить или отводить тепло в соответствии с тепловым эффектом реакции. Однако изотермические реакторы сравнительно редко используются в крупномасштабных производствах: высокая стоимость оборудования для теплообмена делает процесс неэкономичным. Поэтому промышленные реакторы чаще проектируются как адиабатические или политропические.

Адиабатический реактор. Реактор называют адиабатическим, если в рассматриваемой системе выделяемое в результате химической реакции тепло целиком идет на изменение энтальпии этой системы (теплообмен стремится к нулю).

Введем обозначения:

ω_r – скорость реакции, кмоль·м⁻³·ч⁻¹;

V_c – скорость реакционной массы, м³/ч;

ρ – плотность, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж·кг⁻¹·К⁻¹ (ккал·кг⁻¹·°С⁻¹);

ΔH – тепловой эффект реакции; знак плюс – для экзотермической реакции; знак минус – для эндотермической реакции, Дж/кмоль (ккал/кмоль);

T – температура реакционной массы, К(°С);

T_x – температура охлаждающего агента, К(°С);

c – концентрация реагента, кмоль/м³;

K_V – коэффициент теплопередачи от реакционной массы к охлаждающему агенту, Вт·м⁻²·К⁻¹ (ккал·м⁻²·С⁻¹·ч⁻¹);

F – поверхность теплообмена, м²;

F' – поверхность теплообмена на единицу длины, м²/м;

f – площадь поперечного сечения потока в реакторе, м².

В зависимости от используемой модели справедливы следующие уравнения теплового баланса:

– для реактора идеального смешения

$$V_c \rho g c_p (T_k - T_H) = V_c (c_k - c_H) (\pm \Delta H), \quad (2.44)$$

– для реактора идеального вытеснения

$$V_c \rho g c_p T = \omega_r (\pm \Delta H) dV_r. \quad (2.45)$$

Политропические реакторы. В этих аппаратах предусмотрен подвод или отвод тепла. Рассуждая аналогично, будем иметь ввиду:

– для реактора идеального смешения

$$V_c \rho g c_p (T_k - T_H) = V_c (c_k - c_H) (\pm \Delta H) \pm K_V F (T_k - T_x), \quad (2.46)$$

– для реактора идеального вытеснения

$$\begin{aligned} V_c \rho g c_p dT &= \omega_r f (\pm \Delta H) dl + K_V F' (T - T_x) dl = \\ &= V_c (\pm \Delta H) dc + K_V F' (T - T_x) dl \end{aligned} \quad (2.47)$$

При составлении математических моделей адиабатических реакторов обычно вводят понятие адиабатического изменения температуры, выражаемой отношением:

$$T_a = \frac{(\pm \Delta H)(c_o - c)}{c_p \rho g}. \quad (2.48)$$

где c_o , c – начальные и конечные концентрации реагентов.

$$T_a = \frac{(\pm \Delta H) c_o}{c_p \rho g}. \quad (2.49)$$

Примем, что при адиабатической реакции теплота реакции и теплоемкость смеси остаются практически постоянными. Тогда изменение температуры «Т» для данной степени превращения x может быть выражено уравнением

$$T = T_o \pm T_a x, \quad (2.50)$$

где T_o – начальная температура,

T_a – адиабатическая температура при полной степени превращения,

«знак +» – для экзотермической реакции,

«знак –» – для эндотермической реакции.

Используя уравнение Аррениуса, можно написать:

$$k = k_o e^{-E/RT} = k_o e^{-\frac{E/R}{T_o + T_a x}}. \quad (2.51)$$

Данное уравнение не содержит температуры в качестве переменной. При прочих равных условиях константа скорости реакции является функцией только x , это позволяет сравнительно просто сопоставить различные реакции и модели реакторов, если параметры E, k, T_a и T_o или их комбинации выбраны соответствующим образом.

Псевдогомогенные модели

Одномерная модель с поршневым потоком по подвижной фазе.

Материальный баланс по i -му компоненту:

$$-\omega \frac{dc_i}{dl} = R^B(\vec{c}, T) \quad i = 1, \dots, n \quad (2.52)$$

Тепловой баланс:

$$\omega \rho c_p \frac{dT}{dl} = (-\Delta H) \omega_r - 4 \frac{\alpha}{d_R} (T - T_{CT}). \quad (2.53)$$

Начальные условия:

$$l = 0; \quad c_i = c_i^0; \quad i = 1, \dots, n; \quad T = T_0,$$

где ω – линейная скорость подвижной фазы;

R^B и ω_r – соответственно скорости по веществу и химической реакции;

α – коэффициент теплоотдачи;

ΔH – тепловой эффект химической реакции;

c_p – удельная теплоемкость;

l – текущая длина реактора;

T_{CT} – температура стенки реактора;

d_R – диаметр реактора;

n – число реагентов;

\vec{c} – вектор концентраций компонентов.

Одномерная однопараметрическая модель. Материальный баланс по i -му компоненту:

$$\varepsilon D_{L_{\text{эф}}} \frac{d^2 c_i}{dl^2} - \omega \frac{dc_i}{dl} - R_i^B = 0 \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.54)$$

Тепловой баланс:

$$\lambda_{L_{\text{эф}}} \frac{d^2 T}{dl^2} - \rho \omega c_p \frac{dT}{dl} + (-\Delta H) \omega_r - 4 \frac{\alpha}{d_R} (T - T_{CT}). \quad (2.55)$$

Граничные условия:

$$l = 0 \quad \omega (c_i^0 - c) = -\varepsilon D_{L_{\text{эф}}} \frac{dc}{dl},$$

$$l = L \quad \omega \rho c_p (T_0 - T) = -\lambda_{L_{\text{эф}}} \frac{dT}{dl}$$

где ε – порозность слоя;

$D_{L_{\text{эф}}}$ – эффективный коэффициент (продольной) диффузии;

$\lambda_{L_{\text{эф}}}$ – эффективный коэффициент (продольной) теплопроводности;

L – длина реактора.

Двумерная, однопараметрическая модель. Материальный баланс по i -му компоненту:

$$\varepsilon D_{r_{\text{эф}}} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - \omega \frac{\partial c_i}{\partial l} - R_i^B = 0 \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.56)$$

Тепловой баланс:

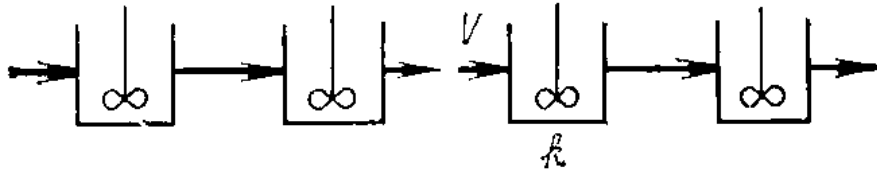
$$\lambda_{r_{\text{эф}}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \omega \rho c_p \frac{dT}{dl} - (-\Delta H) \omega_r = 0. \quad (2.57)$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} l = 0; \quad c_i = c_i^0; \quad i = 1, \dots, n; \quad T = T_0, \\ r = 0; \quad \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0; \quad i = 1, \dots, n; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \quad r = R \quad \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0, \\ i = 1, \dots, n; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha}{\lambda_{r_{\text{эф}}}} (T = T_{CT}), \end{aligned}$$

где $D_{r_{\text{эф}}}$ и $\lambda_{r_{\text{эф}}}$ – соответственно эффективный коэффициент поперечной диффузии и теплопроводности;
 r – текущий радиус реактора.

Ячеечная модель с последовательно расположенными ячейками. Структура ячейечной модели:



Материальный баланс по i -му компоненту:

$$V \left(c_i^{k-1} - c_i^k \right) - V_k \vec{R}^B(c_k, T_k) = 0 \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.58)$$

Тепловой баланс:

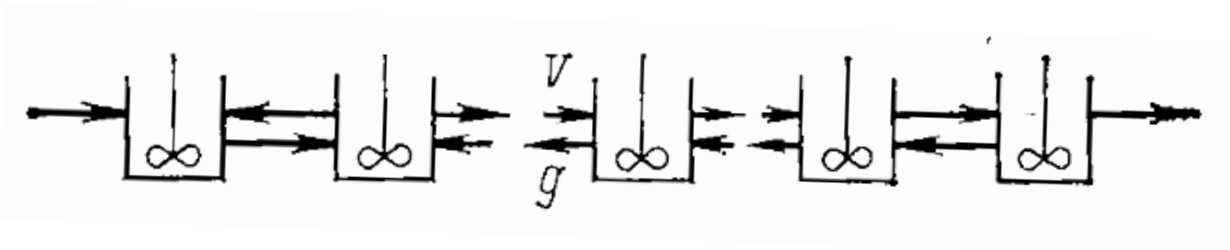
$$\omega \rho c_p (T_{k-1} - T_k) - V_k (-\Delta H) \omega_r(T_k, c_k) = 0, \quad (2.59)$$

где V – объемная скорость;

(T_k, c_k) – соответственно температура и вектор концентраций компонентов и k -той ячейки;

V_k – объем k -той ячейки.

Ячеечная модель с обратными потоками. Структура ячейечной модели:



Материальный баланс по i -му компоненту:

$$V_m(c_i^{k-1} - c_i^k) + g_m(c_i^{k+1} - c_i^k) - V_k R^B(c_k, T) = 0 \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.60)$$

Тепловой баланс:

$$V_t \rho c_p (T_{k-1} - T_k) + C_p \rho g_t (T_{k+1} - T_k) + V_k (-\Delta H) \omega_r(T_k, c_k) = 0, \quad (2.61)$$

где V_{ex} – объемная скорость на входе в реактор;

g_t, g_m – величины обратных потоков для вещества и тепла.

Двухфазные модели

Одномерная модель, учитывающая межфазные градиенты по теплу и веществу. Материальный баланс по i -му компоненту:

$$\omega \frac{dc_i}{dl} = k_g \alpha (c_i - c_i^*). \quad (2.62)$$

$$k_g \alpha (c_i - c_i^*) = R^B(c^*, T^*) \eta_1 \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.63)$$

Тепловой баланс:

$$\omega \rho c_p \frac{dT}{dl} = k \alpha (T - T^*) \quad (2.64)$$

$$k \alpha (T - T^*) = (-\Delta H) \omega_r(c^*, T^*) \eta_2, \quad (2.65)$$

где k_g, k – соответственно коэффициенты массо- и теплопередачи;

α – поверхность раздела фаз;

c_i^*, T^* – соответственно концентрация i -го компонента и температура на поверхности раздела фаз;

η_1, η_2 – факторы эффективности.

Одномерная однопараметрическая модель. Материальный баланс по i -му компоненту:

$$-D_L \frac{d^2 c_i}{dl^2} + \omega \frac{dc_i}{dl} + k_g \alpha (c_i - c_i^*) = 0. \quad (2.66)$$

$$k_g \alpha (c_i - c_i^*) = R^B (c^*, T^*) \eta_1 \quad i = 1, \dots, n.$$

Тепловой баланс:

$$\begin{aligned} -\lambda_L \frac{d^2 T}{dl^2} + \omega \rho c_p \frac{dT}{dl} + h \alpha (T - T^*) &= 0 \\ h \alpha (T - T^*) + (-\Delta H) \omega_r \vec{(c^*, T^*)} \eta_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.67)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} l = 0; \quad -D_L \frac{dc_i}{dl} &= \omega (c_i^0 - c_i); \quad i = 1, \dots, n, \\ \lambda_L \frac{\partial T}{\partial l} &= \omega \rho c_p (T_0 - T), \\ l = L; \quad \frac{\partial c_i}{\partial l} &= 0; \quad i = 1, \dots, n; \quad \frac{\partial T}{\partial l} = 0. \end{aligned}$$

где D_L, λ_L – соответственно коэффициенты продольной диффузии и теплопроводности для подвижной фазы.

Одномерная однопараметрическая модель, учитывающая перенос тепла и массы внутри гранул катализатора и между фазами. Материальный баланс:

$$\begin{aligned} -D_L \frac{d^2 c_i}{dl^2} + \omega \frac{dc_i}{dl} + k_g \alpha (c_i - c_i^*) &= 0 \\ D_{\text{эф}} \left(\frac{\partial^2 c_i^*}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_i^*}{\partial r} \right) - R_i^B \vec{(c^*, T^*)} &= 0 \quad i = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (2.68)$$

Тепловой баланс:

$$\begin{aligned} -\lambda_L \frac{d^2 T}{dl^2} + \omega \rho c_p \frac{dT}{dl} + h \alpha (T - T^*) &= 0 \\ \lambda_{\text{эф}} \left(\frac{d^2 T^*}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dT^*}{dr} \right) - (\Delta H) \cdot \omega_r \cdot (c^*, T^*) &= 0 \end{aligned} \quad (2.69)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} l = 0; \quad -D_L \frac{dc_i}{dl} &= \omega (c_i - c_i^0); \quad i = 1, \dots, n; \\ -\lambda_L \frac{dT}{dl} &= \omega \rho c_p (T_0 - T) \\ l = L; \quad \frac{dc_i}{dl} &= 0; \quad i = 1, \dots, n; \quad \frac{dT}{dl} = 0; \\ r = 0; \quad \frac{dc_i^*}{dr} &= 0; \quad i = 1, \dots, n; \quad \frac{dT}{dr} = 0; \end{aligned}$$

$$r = R; \quad D_{\text{эф}}^i \frac{dc_i^*}{dr} = Kg(c_i - c_i^*); \quad i = 1, \dots, n;$$

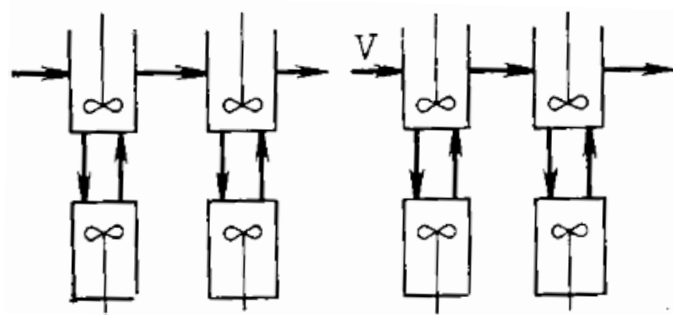
$$\lambda_{\text{эф}} \frac{dT}{dr} = \alpha' \cdot (T^* - T),$$

где $D_{\text{эф}}^i$, $\lambda_{\text{эф}}$ – соответственно эффективные коэффициенты диффузии i -го компонента и теплопроводности в грануле катализатора;

R – радиус гранулы;

α' – коэффициент теплоотдачи от потока реагентов к грануле катализатора.

Ячеечная модель с последовательно расположенными ячейками, учитывающая межфазный перенос тепла и вещества. Структура ячейечной модели:



Материальный баланс по i -му компоненту:

$$V(c_i^{k-1} - c_i^k) - k_g \alpha \bar{V}(c_i^k - c_i^{*k}) = 0$$

$$k_g \alpha \bar{V}(c_i^k - c_i^{*k}) = \bar{V} R_i^g(\bar{c}^{*k}, T^{*k}) \eta_1$$
(2.70)

Тепловой баланс:

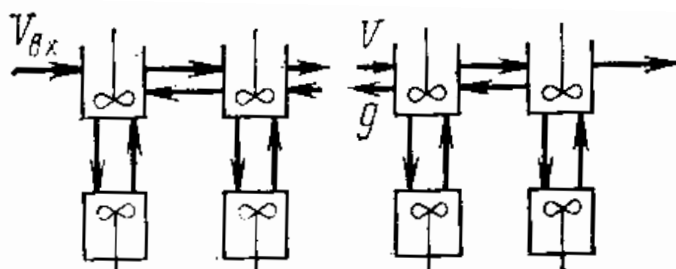
$$V \rho c_p (T_{k-1} - T_k) - ha \bar{V}(T_k - T^{*k}) = 0$$

$$ha \bar{V}(T_k - T^{*k}) - \bar{V}(-\Delta H) \omega_r(c^{*k}, T^{*k}) \eta_2 = 0$$
(2.71)

где V – объемная скорость подачи сырья;

\bar{V} – объем ячейки.

Ячеечная модель с обратными потоками, учитывающая межфазовый перенос тепла и вещества. Структура ячейечной модели:



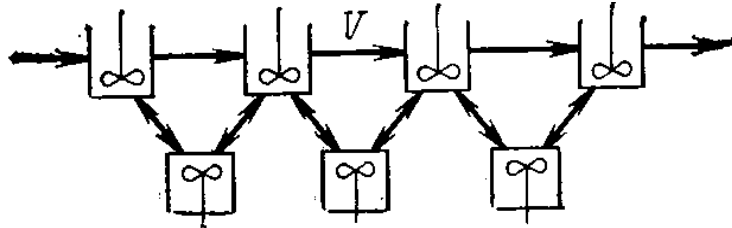
Материальный баланс по i -му компоненту:

$$\begin{aligned} V(c_i^{k-1} - c_i^k) + g_m(c_i^{k+1} - c_i^k) - k_g \bar{V}(c_i^k - c_i^{*k}) &= 0 \\ k_g a \bar{V}(c_i^k - c_i^{*k}) - \bar{V} R_i(\bar{c}_i^{*k}, T^{*k}) \eta_1 &= 0 \end{aligned} \quad (2.72)$$

Тепловой баланс:

$$\begin{aligned} V \rho c_p (T_{k-1} - T_k) + g_T \rho c_p (T_{k+1} - T_k) - ha \bar{V} (T_k - T^{*k}) &= 0 \\ ha \bar{V} (T_k - T^{*k}) + \bar{V} (-\Delta H) \omega(\bar{c}_i^{*k}, T^{*k}) \eta_2 &= 0 \\ V = V_{ex} + g_n, \quad (n = m, T) \end{aligned} \quad (2.73)$$

Ячеечная модель, учитывающая межфазовый перенос тепла и вещества, с неравным числом ячеек в подвижной и неподвижной фазах. Структура ячейечной модели:



Материальный баланс по i -му компоненту:

$$\begin{aligned} V(c_i^{k-1} - c_i^k) - k_g a \bar{V}(c_i^k - c_i^{*k}) &= 0 \\ k_g a \bar{V}(c_i^k - c_i^{*k}) - \frac{\bar{V}}{2} [R_i^e(\bar{c}_i^{*k}, T^{*k-1}) + R_i^e(\bar{c}_i^{*k}, T^{*k})] \eta_1 &= 0 \end{aligned} \quad (2.74)$$

Тепловой баланс:

$$\begin{aligned} V \rho c_p (T_{k-1} - T_k) + ha \left(\frac{\bar{V}}{2} \right) (T^{*k-1} + T^{*k} - 2T_k) &= 0 \\ ha \bar{V} (T^{*k-1} + T^{*k} - 2T_k) - \bar{V} (-\Delta H) [\omega(T^{*k-1}, \bar{c}_i^{*k}) + \omega(T^{*k}, \bar{c}_i^{*k})] \eta_2 &= 0. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Приведенные выше типовые модели никоим образом не исчерпывают всего возможного многообразия математических моделей реакторов, отражающих различные возможности организации движения потоков, взаимодействия фаз и конструкций промышленных аппаратов. Они до некоторой степени являются типовыми в основном с точки зрения математического описания, так как более сложные физико-химические явления в реакторах могут быть отражены соответствующей совокупностью типовых моделей. В первую очередь это, например, относится к ячейечным моделям,

поскольку усложнение гидродинамической обстановки и увеличение числа фаз приводит к усложнению структуры. Но вид математического описания (система нелинейных алгебраических уравнений) останется прежним, хотя размерность уравнений, конечно, возрастает. Аналогичная зависимость часто справедлива и для моделей других типов.

Сравнение неизотермических моделей реакторов.

Количественную оценку моделей реакторов удобно провести, воспользовавшись методом сравнения наклонов кривых $dx/d\tau$ в координатах x , τ , дифференцируя уравнения материального баланса реактора в различных условиях теплообмена и принимая для адиабатических условий необходимые уравнения.

Согласно уравнениям для модели идеального вытеснения тангенс угла наклона $dx/d\tau$ составит:

$$\frac{dx}{d\tau} = c_0^{n-1} k (1-x)^n. \quad (2.76)$$

Для реактора идеального смешения имеем:

$$c_0^{n-1} \tau = \frac{x}{k(1-x)^2}. \quad (2.77)$$

Дифференцирование последнего уравнения при переменных x , τ , k позволяет найти тангенс угла наклона кривых в координатах x , τ .

$$\frac{dx}{d\tau} = c_0^{n-1} k (1-x)^n \left[\frac{1-x}{1+(n-1)x-x(1-x)\frac{1}{k}\frac{dk}{dx}} \right]. \quad (2.78)$$

Сравнение уравнений показывает, что в координатах x , τ наклоны кривых для реактора идеального смешения и идеального вытеснения будут отличаться один от другого на величину фактора:

$$\left[\frac{1-x}{1+(n-1)x-x(1-x)\frac{1}{k}\frac{dk}{dx}} \right]. \quad (2.79)$$

Для изотермических условий $dk/dx = 0$ и фактор приводится к виду:

$$\left[\frac{1-x}{1+(n-1)x} \right]. \quad (2.80)$$

Полученный фактор всегда меньше единицы, поэтому для реактора идеального смешения и наклона кривых всегда меньше, чем для реактора идеального вытеснения; следовательно, в изотермических условиях реактор

идеального вытеснения всегда предпочтительнее реактора идеального смешения.

Для эндотермических реакций получим:

$$\frac{dk}{dx} = \frac{d}{dx} \left[k_0 \exp \left(\frac{-E}{T_0 - T_a x} \right) \right] = \frac{-k \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0}}{\left(1 - \frac{T_a}{T_0} x \right)^2}. \quad (2.81)$$

Подставляя полученное в выражение и учитывая, что оно всегда меньше единицы, т. е. что для реактора идеального смешения наклон всегда меньше, чем для реактора идеального вытеснения, найдем:

$$-n \left(1 - \frac{T_a}{T_0} x \right)^2 < (1 - x) \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0}. \quad (2.82)$$

Левая часть выражения всегда отрицательна, а правая – всегда положительна, поэтому и фактор всегда меньше единицы. Следовательно, в адиабатическом реакторе идеального вытеснения для эндотермических реакций всегда достигается более высокая степень превращения на единицу объема.

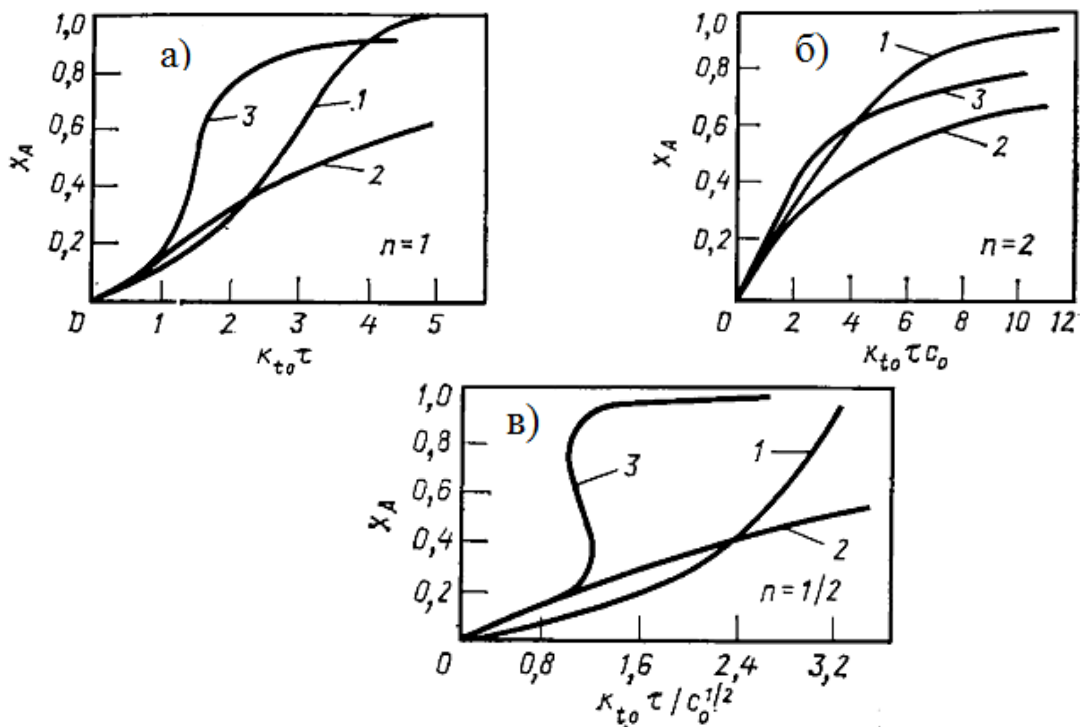
Для экзотермических реакций получим:

$$\frac{dk}{dx} = \frac{d}{dx} \left[k_0 \exp \left(\frac{-E}{T_0 - T_a x} \right) \right] = \frac{k \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0}}{\left(1 + \frac{T_a}{T_0} x \right)^2}. \quad (2.83)$$

Графики для экзотермической реакции первого и второго порядков, а также для эндотермической реакции второго порядка построены при условиях:

$$k_{to} = k_o e^{\frac{-E}{RT_0}}, \quad k = k_{to} \exp \left(\frac{4x}{1 - 0,1x} \right), \quad \frac{E}{RT_0}, \quad \frac{T_a}{T_0}. \quad (2.84)$$

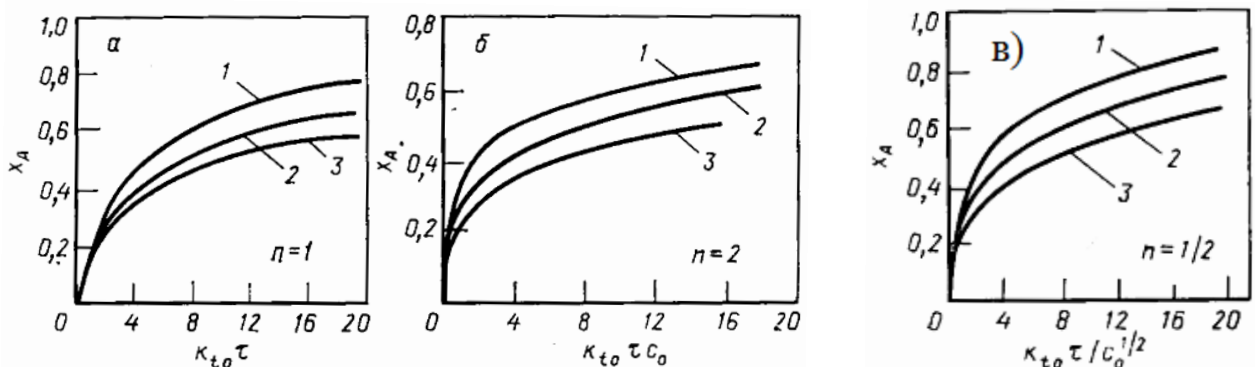
Кривые, изображенные на рисунке 2.6, соответствуют различным порядкам «n» экзотермических реакций и уровням смешения реагентов. Сравнение графиков, приведенных на рисунке 2.6, позволяет сделать следующий вывод.



1 – вытеснение, 2 – смешение на макроуровне, 3 – смешение на микроуровне

Рисунок 2.6. Кривые степеней превращения для экзотермических реакций различных порядков при разных уровнях смешения

При сравнительно малых и средних значениях «х»; кривые для реакторов идеального смешения в случае экзотермических реакций лежат несколько выше кривых для реакторов идеального вытеснения. Однако при больших значениях степени превращения наблюдается обратное явление, причем ход кривых для реакторов идеального смешения становится аналогичным их характеру для изотермических условий протекания экзотермических и эндотермических реакций. В случае эндотермических реакций в аппаратах идеального вытеснения достигается более высокая степень превращения, чем в аппаратах идеального смешения (рис. 2.7).



1 – вытеснение, 2 – смешение на макроуровне, 3 – смешение на микроуровне

Рисунок 2.7. Кривые степеней превращения для эндотермических реакций различных порядков при разных уровнях смешения

На рисунке 2.8 представлено изменение относительного времени пребывания, необходимого для достижения данной степени превращения в реакторах идеального смешения « τ_m » и идеального вытеснения « τ_b » в случае протекания эндотермических, изотермических и экзотермических реакций при ранее указанных значениях $k_{to}, k, E/(RT_o)$ и (T_a/T_o) . При изотермических условиях, и особенно при эндотермических реакциях наблюдается обратная картина – реактор идеального вытеснения предпочтительнее реактора идеального смешения.

Графики, приведенные на рисунке 2.6, показано, что наклоны кривых для реактора идеального смешения выше наклонов кривых для реактора идеального вытеснения при низких значениях « x », равны при некоторой промежуточной степени превращения и ниже при высоких значениях « x ».

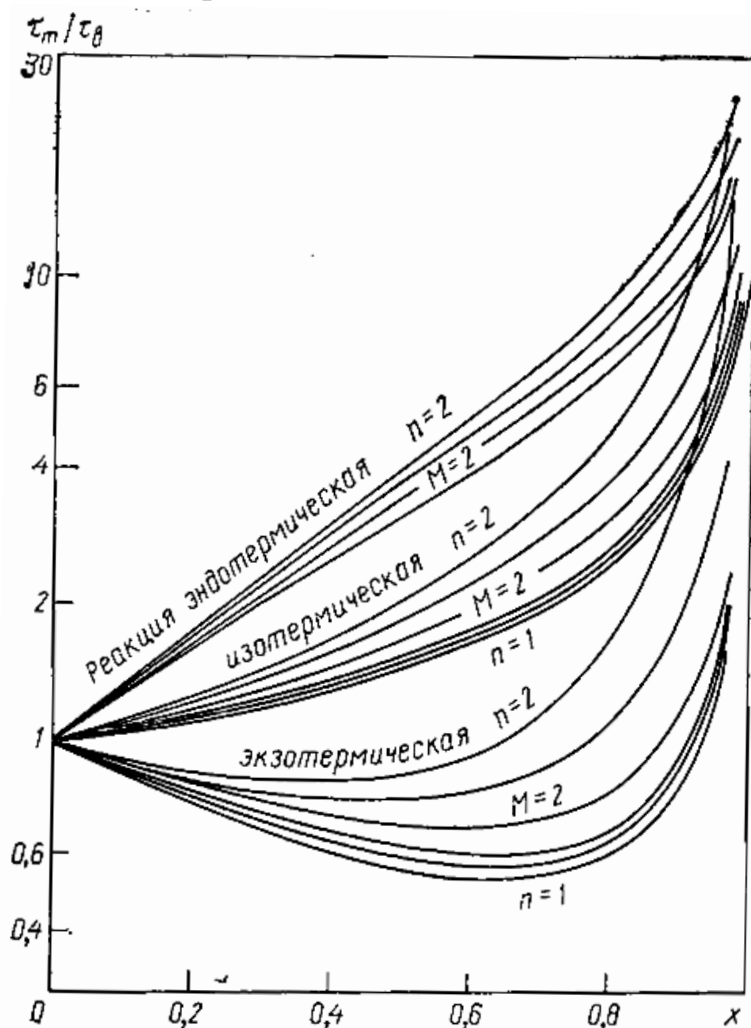


Рисунок 2.8. Зависимость относительного времени пребывания в реакторах идеального смешения « τ_m » и идеального вытеснения « τ_b » от степени превращения для различных реакций и разных значений порядков реакций.

Соответственно, получим величину фактора, который больше единицы при малых значениях « x » и меньше единицы при больших значениях « x »:

$$\frac{(1-x) \times \left(1 + \frac{T_a}{T_o} x\right)^2}{1 + (n-1)x \times \left(1 + \frac{T_a}{T_o} x\right)^2 - x(1-x) \times \frac{E}{RT_o} \times \frac{T_a}{T_o}} \times \begin{cases} > 1 \text{ при малых "x"} \\ = 1 \text{ при средних "x"} \\ < 1 \text{ при больших "x"} \end{cases}, \quad (2.85)$$

или

$$n \left(1 + \frac{T_a}{T_o} x\right)^2 \begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} (1-x) \frac{E}{RT_o} \cdot \frac{T_a}{T_o}. \quad (2.86)$$

Из соотношения, приведенного выше видно, что при высокой степени превращения его правая часть приближается к нулю, когда «x» стремится к единице. При очень низкой конверсии ($x \approx 0$) из соотношения выше получим:

$$n < \frac{E}{RT_o} \cdot \frac{T_a}{T_o}. \quad (2.87)$$

Соотношение справедливо для большинства экзотермических систем в адиабатических условиях. Следует отметить, что, если это соотношение не выполняется, скорость реакции будет уменьшаться при увеличении степени превращения, и реактор идеального вытеснения окажется предпочтительнее реактора идеального смешения.

Приведенная ранее оценка средних скоростей реакций позволяет объяснить эти выводы. Скорость эндотермических реакций уменьшается с увеличением степени превращения вследствие расходования реагентов и уменьшения температуры в системе. Средняя скорость реакции в аппарате идеального вытеснения (где она принимает среднее значение от максимального на входе и минимального на выходе) всегда выше средней скорости в реакторе идеального смешения; кроме того, высокая степень превращения достигается только при высоких средних скоростях реакций. Поэтому при теплообмене реактор идеального вытеснения всегда предпочтительнее реактора идеального смешения.

Для большинства экзотермических процессов скорость увеличивается вначале (с возрастанием степени превращения) вследствие повышения температуры в системе, но снижается в конце (с уменьшением «x») за счет расходования реагентов. При сравнительно малых степенях превращения средняя скорость реакции в аппарате идеального смешения всегда выше, чем в аппарате идеального вытеснения. Однако по достижении некоторого уровня «x» несколько большего, чем уровень, соответствующий максимуму скорости реакции, средние скорости для двух моделей реакторов становятся идентичными; после превышения указанного уровня реактор идеального вытеснения становится предпочтительнее.

На степень превращения влияет также уровень сегрегации. На рисунках 2.6 и 2.7 представлены графики изменения степени превращения в зависимости от безразмерного времени пребывания для реакторов идеального вытеснения и идеального смешения на двух уровнях смешения соответственно для

эндотермических и экзотермических реакций. При графическом построении профилей использовалась температурная зависимость скорости реакций по Аррениусу. При этом температура исключалась путем составления теплового баланса для адиабатического реактора с последующим аналитическим или численным решением при следующих условиях: $\frac{E}{RT_o} = 40$ и $\frac{T_a}{T_o} = 0,1$.

Сравнение состояния сегрегации с уровнем молекулярного смешения для эндотермических реакций (рис. 2.7) показывает, что наивысшая степень превращений достигается при сегрегированном состоянии для всех порядков реакций. Разница между этим результатом и результатом, рассмотренным при изотермических условиях, для которых существен порядок реакции, зависит от характера изменения скорости процесса. В эндотермической системе с увеличением степени превращения скорость уменьшается вследствие расходования реагентов и снижения температуры системы. Для описанных выше систем температурный эффект был большим, чем его компенсация за счет порядка реакции.

Сравнение состояния сегрегации с уровнем молекулярного смешения для экзотермических реакций (рис. 2.6) приводит к противоположным выводам – наивысшая степень превращения, соответствует уровню молекулярного смешения. Это объясняется тем, что с возрастанием степени превращения в экзотермических системах начальная скорость увеличивается вследствие повышения температуры системы.

Устойчивость тепловых режимов реакторов

При оптимизации химических реакторов, в которых протекают экзотермические реакции, и управлении ими одним из основных вопросов является определение тепловой устойчивости реакторов.

Понятие устойчивости системы впервые сформулировал А. М. Ляпунов: «Система называется устойчивой, если после наложения какого-либо возмущения она возвращается в прежнее состояние при снятии этого возмущения».

Применительно же к химическим реакторам, в которых проходят экзотермические реакции, различные возмущения (изменение расходов поступающих компонентов, ухудшение теплоотвода, флуктуации состава исходной смеси и т. д.) могут настолько вывести процесс из стационарного состояния, что он уже не вернется к исходному режиму. Поэтому, возникает необходимость оценки, устойчивости стационарных режимов работы реактора. Рассмотрим этот вопрос на примере политропических реакторов.

Основные положения теории устойчивости. Об устойчивости реактора судят по уравнениям нестационарного режима работы или его динамики:

$$V_r \frac{dc_A}{d\tau} = V_c (c_{A_0} - c_A) - V_r k_o(T) c_A^n$$

$$\rho g V_r c_p \frac{dT}{d\tau} = V_c \rho g c_p (T_o - T) - K_V F (T - T_x) + V_r k_o(T) c_A^n (-\Delta H)$$

, (2.88)

линеаризованных в малой окрестности исследуемого режима.

Линеаризация уравнений для реакции первого порядка ($n = 1$) дает:

$$\begin{cases} \frac{d\Delta c_A}{d\tau} = -\left[\frac{1}{\tau} + k_o(T_s)\right]\Delta c_A - \frac{E}{RT^2}k_o(T_s)c_{A_s}\Delta T \\ \frac{d\Delta T_A}{d\tau} = \frac{\Delta H}{c_p\rho g}k_o(T_s)c_A - \\ -\left[\frac{1}{\tau} + \frac{K_V}{V_c c_p\rho g} - \frac{\Delta H}{c_p\rho g} \cdot \frac{E}{RT^2}k_o(T_s)c_{A_s}\right]\Delta T \end{cases}, \quad (2.89)$$

где Δc_A – отклонение концентрации от ее значения в исследуемом режиме (c_{A_s});

ΔT_A – отклонение температуры от ее значения в исследуемом режиме (T_s).

Значения c_A и T определяются из уравнений, описывающих исследуемый режим в стационарном состоянии или в статике:

$$\begin{cases} V_c(c_{A_o} - c_A) - V_r k_o(T)c_A = 0 \\ V_c\rho g c_p(T_o - T) - K_V F(T - T_x) + V_r k_o(T)c_A \Delta H = 0 \end{cases}. \quad (2.90)$$

Систему можно записать в виде

$$\begin{cases} \frac{d\Delta c_A}{d\tau} = \alpha_{11}\Delta c_A + \alpha_{12}\Delta T \\ \frac{d\Delta T_A}{d\tau} = \alpha_{21}\Delta c_A + \alpha_{22}\Delta T \end{cases}, \quad (2.91)$$

где α_{ik} – соответствующие коэффициенты системы.

Система будет устойчивой, и, следовательно, исследуемый режим будет устойчивым, если корни « λ » характеристического уравнения системы

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - \lambda & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - (\alpha_{11} + \alpha_{22})\lambda + \alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{21}\alpha_{12} = 0, \quad (2.92)$$

являются отрицательными действительными числами или имеют отрицательные действительные части в случае комплексных корней.

Это возможно, если выполняются условия

$$\begin{cases} (-\alpha_{11} + \alpha_{22}) > 0 \\ \alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{21}\alpha_{12} > 0 \end{cases}, \quad (2.93)$$

которые с учетом значений α_{ik} из уравнений системы имеют вид

$$\frac{2}{\tau} + \frac{K_V F}{V_c c_p \rho g} + k_o(T_s) - \frac{(\Delta H) \cdot E}{c_p \rho g \cdot RT^2} k_o(T_s) c_A > 0$$

$$\left[1 + k_o(T_s) \tau\right] \left[1 + \frac{K_V F}{V_c c_p \rho g}\right] - \frac{(\Delta H) \cdot E}{c_p \rho g \cdot RT^2} k_o(T_s) c_A > 0 \quad (2.94)$$

Физический смысл условия можно установить, если представить его так:

$$V_c \rho g c_p + K_V F > V_r (-\Delta H) \frac{E}{RT^2} \cdot \frac{k_o(T_s) c_o}{\left[1 + \frac{V_r}{V_c} k_o(T_s)\right]^2} \quad (2.95)$$

Левая часть неравенства представляет собой производную по температуре от величины теплоотвода из реактора:

$$Q_{омв} = V_c \rho g c_p T + K_V F (T - T_x), \quad (2.96)$$

откуда

$$\frac{dQ_{омв}}{dT} = V_c \rho g c_p T + K_V F. \quad (2.97)$$

Можно также показать, что правая часть неравенства является производной от количества тепла, выделяющегося в реакторе, так как

$$Q_{выд} = V_r (-\Delta H) \frac{k_o(T_s) c_{Ao}}{\left[1 + \frac{V_r}{V_c} k_o(T_s)\right]} + V_c T_o, \quad (2.98)$$

и, следовательно

$$\frac{dQ_{выд}}{dT} = V_r (-\Delta H) \frac{E}{RT^2} \frac{k_o(T_s) c_{Ao}}{\left[1 + \frac{V_r}{V_c} k_o(T_s)\right]^2}. \quad (2.99)$$

Таким образом, условия, приведенные выше эквивалентны следующему

$$\frac{dQ_{омв}}{dT} > \frac{dQ_{выд}}{dT}, \quad (2.100)$$

т.е. наклон линии расхода тепла в координатах Q-T должен быть больше наклона линии прихода тепла.

Таким образом, как показано выше, для того, чтобы режим работы реактора был устойчивым в общем случае, необходимо выполнение условий приведенных выше. Однако иногда об устойчивости режима работы реактора можно судить по выполнению лишь одного из условий. Комбинируя условия, можно показать, что если выполняется неравенство

$$\tau < \frac{V_c \rho g c_p}{K_V F} \cdot \frac{1-x}{x}, \quad (2.101)$$

следовательно, неравенства являются необходимыми и достаточными условиями устойчивости режима работы реактора. При нарушении неравенства необходимым и достаточным условием устойчивости режима служит выполнение данного неравенства.

Соотношение может быть наглядно истолковано с помощью S-образной диаграммы. На рисунке 2.9 представлен температурный профиль реактора идеального смешения, характеризующийся, как обычно, S-образной кривой с быстрым подъемом температуры при малой степени превращения и резким замедлением подъема при больших значениях « x » (быстрое выделение тепла в начальный момент и затухание при достижении большой степени превращения).

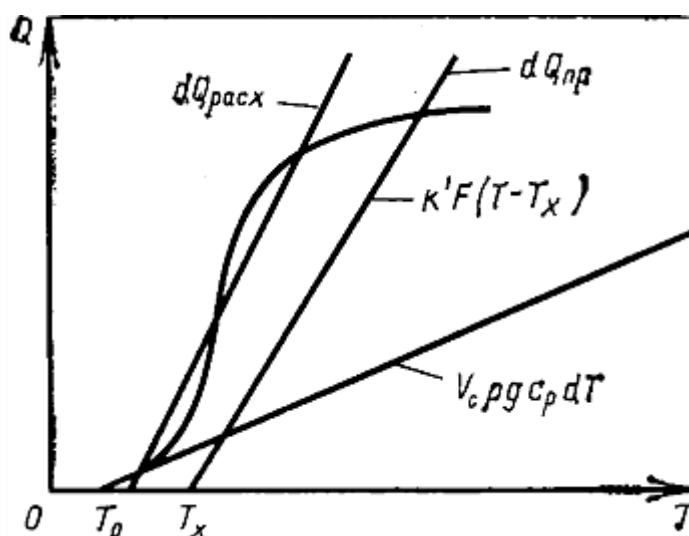


Рисунок 2.9. Температурный профиль реактора идеального смешения

Количество тепла, отводимого в адиабатических условиях, целиком определяется разностью теплот в потоке на входе в реактор и выходе из него. Это можно изобразить в виде прямой, пересекающей абсциссу в точке T_0 (температура на входе). Для политропических условий линия теплоотвода проходит при более низкой температуре, отвечающей температуре охлаждающего агента.

Из рисунка 2.9 следует, что может быть несколько точек пересечения линий прихода тепла и теплоотвода, или состояний, в которых расход тепла равен приходу, т.е. несколько стационарных состояний. Вообще же положение точек пересечения зависит от выбора рабочих условий процесса (температуры на входе, степени превращения, времени пребывания) и кинетики процесса (рис. 2.6, 2.7).

Если линия теплоотвода проходит над линией прихода тепла, то выше точек пересечения существует устойчивое состояние работы реактора. Если же линия теплоотвода проходит ниже линий прихода тепла, то работа реактора неустойчива.

Реактор идеального смешения. Количество тепла, отводимого из системы, в политропическом реакторе идеального смешения составляет:

$$V_c \rho g c_p (T_k - T_o) + K_V F_V (T_k - T_x), \quad (2.102)$$

где F_V – площадь охлаждения, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Вводя адиабатическую температуру, представим количество отводимого тепла в безразмерном виде

$$Q'_{расх} = \frac{1 + K_V \frac{F_V \tau_n}{\rho g c_p}}{T_a} (T_k - T_o'), \quad (2.103)$$

где T_o' – кажущаяся температура реакционной смеси на входе в реактор:

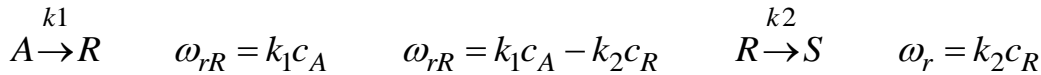
$$\frac{T_o' - T_o}{T_x - T_o} = \frac{\frac{K_V F_V \tau_n}{\rho g c_p}}{1 + \frac{K_V F_V \tau_n}{\rho g c_p}}. \quad (2.104)$$

Из уравнений следует, что теплоотвод и температура на входе в реактор зависят от времени пребывания или скорости питания.

Рассмотрим параллельные реакции типа:



И последовательные реакции типа



Предположим, что R – целевой продукт, а S – побочный продукт. Для параллельной реакции тепловыделение составит:

$$-[\Delta H_1 k_1 + \Delta H_2 k_2] c_A V_r, \quad (2.105)$$

где c_A – концентрация A в реакторе идеального смешения равная.

$$c_A = \frac{c_{Ao}}{1 + (k_1 + k_2) \tau_n}. \quad (2.106)$$

Чтобы найти количество выделяемого тепла в безразмерном виде, действительно выделяемое тепло разделим на максимально возможное, выражаемое соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} -\Delta H_2 c_{Ao} V_c \quad \text{при} \quad \Delta H_1 < \Delta H_2 \\ -\Delta H_1 c_{Ao} V_c \quad \text{при} \quad \Delta H_1 > \Delta H_2 \end{aligned} \right\} \quad (2.107)$$

Тогда, вводя отношение $H = \Delta H_2 / \Delta H_1$ получим

при $H > 1$:

$$Q'_r = \frac{(k_1 + k_2 H) \tau_n}{[1 + (k_1 + k_2) \tau_n] \cdot H}$$

при $H < 1$:

$$Q'_r = \frac{(k_1 + k_2 H) \tau_n}{1 + (k_1 + k_2) \tau_n}, \quad (2.108)$$

где Q'_r – тепло, подводимое за счет реакции.

Для последовательных реакций тепловыделение составит:

$$-V_r [\Delta H_1 k_1 c_A + \Delta H_2 k_2 c_R]. \quad (2.109)$$

При установившемся состоянии имеем:

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k_1 \cdot \tau_n} \quad (2.110)$$

$$c_R = \frac{k_1 \cdot \tau_n \cdot c_{A0}}{(1 + k_1 \cdot \tau_n) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau_n)}$$

Максимальное тепловыделение составит:

$$-(\Delta H_1 + \Delta H_2) \cdot c_{A0} \cdot V_c$$

Откуда:

$$Q'_r = \frac{k_1 \cdot \tau_n \cdot [1 + (1 + H) \cdot k_2 \cdot \tau_n]}{(1 + k_1 \tau_n) \cdot (1 + k_2 \tau_n) \cdot (1 + H)}. \quad (2.111)$$

Для последовательной реакции найдем:

$$T_A = \frac{-\Delta H_1 c_{A0} \cdot (1 + H)}{\rho \cdot g \cdot c_p}. \quad (2.112)$$

Для сравнения характера осуществления двух рассматриваемых типов реакций введем температуру T_R , при которой константы скорости желаемой (k_1) и не желаемой (k_2) реакций становятся равными величине R_R :

$$k_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT_R}\right) = k_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT_R}\right) = k_R \quad (2.113)$$

$$T_R = \frac{E_1 \cdot (b - 1)}{R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)} \quad k_R = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{1}{b-1}},$$

где $b = E_2/E_1$.

Отношение энергий активаций b является мерой изменения селективности с температурой. При этом под селективностью понимается отношение $c_R/(c_R + c_S)$. Чем больше b отличается от единицы, тем больше селективность изменяется с температурой: при $b > 1$ селективность увеличивается с уменьшением температуры, при $b < 1$ возрастает с ее повышением.

Введем теперь безразмерные отношения. Пусть $k = k_1/k_R$ – константа скорости первой реакции; $k_b = k_2/k_R$ – константа скорости второй реакции; $T = T_k/T_R$ – температура в реакторе; $\Theta = k_R \cdot \frac{V_R}{V_c}$ – время пребывания.

Если $b > 1$, реактор работает при температурном уровне $T < 1$; если $b < 1$ – при температурном уровне $T > 1$ и высокой селективности. При выбранных значениях параметров b , RT_R/E_1 , H и τ_n для расчета $Q'_{расх}$ и Q'_r можно использовать следующие безразмерные уравнения:

$$Q'_{расх} = \frac{1 + \frac{K_V F_V \Theta}{\rho g c_p k_R}}{T_a} (T_k - T'_0). \quad (2.114)$$

Для параллельных реакций имеем:

при $H > 1$

$$T_a = -\frac{c_{A0} H_1 H}{\rho g c_p T_R} \quad (2.115)$$

$$Q'_r = \frac{(K + K_b \cdot H) \Theta}{[1 + (K + K_b) \Theta] \cdot H}$$

при $H < 1$

$$T_a = -\frac{c_{A0} \Delta H_1}{\rho g c_p T_R} \quad (2.116)$$

$$Q'_r = \frac{(K + K_b \cdot H) \Theta}{1 + (K + K_b) \Theta}$$

Для последовательных реакций находим:

$$T_a = -\frac{c_{A0} \Delta H_1 (1 + H)}{\rho g c_p T_R} \quad (2.117)$$

$$Q'_r = \frac{K \Theta [1 + (1 + H) K_b \Theta]}{(1 + K \Theta)(1 + K_b)(1 + H)}$$

Из приведенных выше уравнений безразмерная температура в реакторе определяется соотношением:

$$T = \frac{1}{1 - \left(\frac{RT_R}{E_1} \right) \ln K} = \frac{1}{1 - \frac{b-1}{\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)} \ln K}. \quad (2.118)$$

На рис. 2.10 и 2.11 (для параллельных реакций), а также на рис. 2.12 (для

последовательных реакций) представлен общий вид зависимостей Q_r' и $c_R/(c_R+c_S)$ от безразмерной температуры в реакторе « T » и безразмерного времени пребывания « Θ ». Как следует из указанных рисунков, с увеличением времени пребывания температурный уровень, при котором проходит реакция, уменьшается и селективность возрастает. Если $b < 1$, то для достижения высокой селективности температурный уровень необходимо увеличить, а время пребывания уменьшить. Для высоких степеней превращения возникают два экстремума: один при низкой селективности ($Q < 1000$, рис. 2.10, 2.11), дающий одну S-образную кривую, и другой – при высокой селективности ($Q > 1000$ рис. 2.12), дающий двойную S-образную кривую.

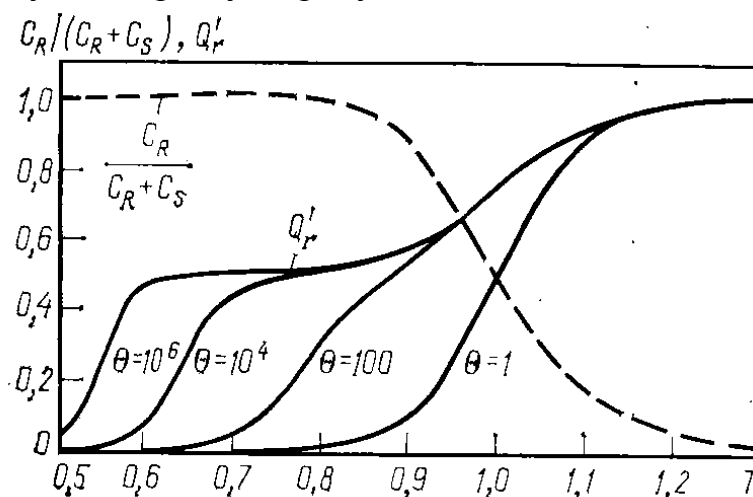


Рисунок 2.10. Зависимость тепловыделения и выхода от времени пребывания и температуры в реакторе для параллельных реакций ($N = 2$; $b = 2$; $E_1 / (RT_R) = 16,7$).

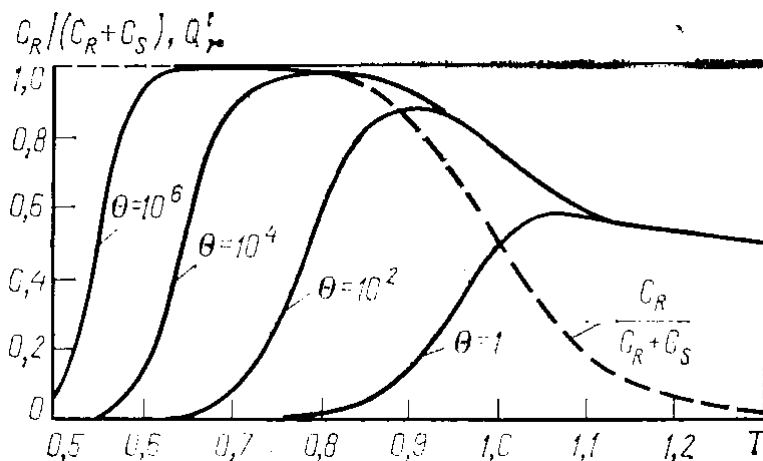


Рисунок 2.11. Зависимость тепловыделения и выхода от времени пребывания и температуры в реакторе для параллельных реакций ($N = 0,5$; $b = 2$; $E_1 / (RT_R) = 16,7$).

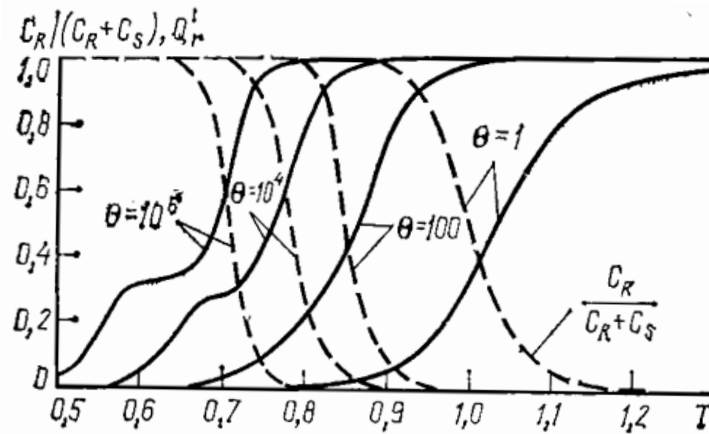


Рисунок 2.12. Зависимость тепловыделения и выхода от времени пребывания и температуры в реакторе для последовательных реакций ($N = 2$; $b = 2$; $E_1 / (RT_R) = 16,7$).

Рассмотрим теперь устойчивые состояния работы политропического реактора идеального смешения.

Высокая степень превращения и низкая селективность. При высокой скорости превращения и низкой селективности общая форма кривой аналогична виду кривой для одной реакции, так как селективность настолько низка, что температуры протекания двух реакций практически одинаковы.

На рисунке 2.13 приведен график устойчивости для параллельных реакций; T_0 – температура на входе; B – желаемая рабочая точка. В точке « B » имеется предпочтительное количество продукта R . При данных условиях в точке B и выше нее адиабатический режим невозможен, поскольку прямая, связывающая точки T_0 и B , дает устойчивое стационарное состояние только в точках T_0 и Q , но в точке Q преимущественно получается продукт S .

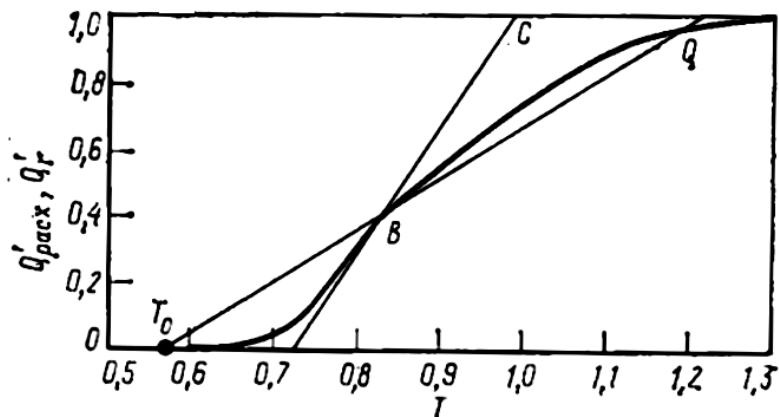


Рисунок 2.13. График устойчивости режима работы политропического реактора идеального смешения, в случае параллельных реакций ($Q = 100$; $N = 2$; $b = 2$; $E_1 / (RT_R) = 16,7$).

Таким образом, точка « B » характеризует неустойчивое стационарное состояние. Поэтому для достижения устойчивого стационарного состояния необходимо охлаждение (более крутой наклон прямой теплоотвода),

соответствующий точке С; линия BC представляет собой граничный случай, когда достигается устойчивое состояние. Однако, такое решение имеет недостаток: температура охлаждающего агента должна быть выше температуры исходной смеси, вследствие чего теплоотвод становится зависимым от нагрузки реактора и, следовательно, времени пребывания Θ . При изменении времени пребывания Θ (нагрузка) и температуры на входе концентрация реагента в питании или температура охлаждающего агента при сохранении выхода продукта должны изменяться более резко.

На рисунке 2.14 показано влияние изменения нагрузки (времени пребывания Θ) на регулирование процесса для последовательных реакций. Принято, что при времени контакта $\Theta = 1$ реактор работает в нижнем стационарном устойчивом режиме. При уменьшении скорости питания наполовину ($0 \rightarrow 2$) образуется слишком много нежелательного продукта. При увеличении нагрузки вдвое ($0 \rightarrow 0,5$) возникают три стационарных состояния. В зависимости от динамического поведения реактора возможны два устойчивых стационарных состояния: в точке A степень превращения слишком мала, а в точке B почти весь исходный продукт превращается в нежелательный.

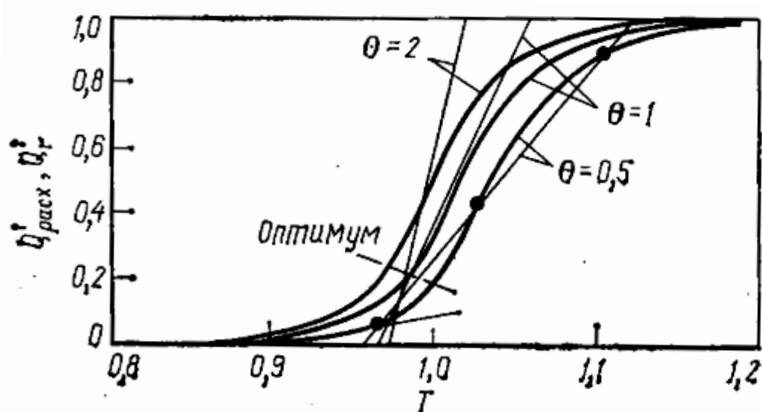


Рисунок 2.14. Влияние изменения нагрузки на устойчивые состояния реактора в случае последовательных реакций ($N = 2$; $b = 2$; $E_1 / (RT_R) = 30$; $T_0 = 0,850$; $T_k = 0,978$)

Высокая степень превращения и высокая селективность. На рис. 2.15 представлена зависимость Q'_r и $Q'_{расх}$ от температуры в реакторе, из которой следует, что возможны пять стационарных состояний:

1. Устойчивое (низкая степень превращения).
2. Неустойчивое (затухание ведет к точке 1, а зажигание – к точке 3).
3. Устойчивое (высокая степень превращения продукта R, низкая степень превращения продукта S).
4. Неустойчивое, ведущее к точке 3 или 5.
5. Устойчивое (высокая степень превращения продукта S, низкая степень превращения продукта R).

Желательным режимом работы реактора являются условия, определяемые точкой 3. Если концентрацию реагента в питании постепенно увеличивать,

наклон линии A становится меньшим, точка 3 движется вправо, а точка 4 – влево. Когда линии a и A' совпадут, точки 3 и 4 сольются в точку $4'$, в которой понижение и повышение температуры приводит к тому, что приход тепла всегда выше теплоотвода. Возмущения по температуре при ее подъеме приведут (в конечном счете) к возникновению устойчивого состояния только в точке 5 . Если концентрацию реагента уменьшить до значений, соответствующих линий A'' , то при достижении точки $2'$ произойдет полное затухание.

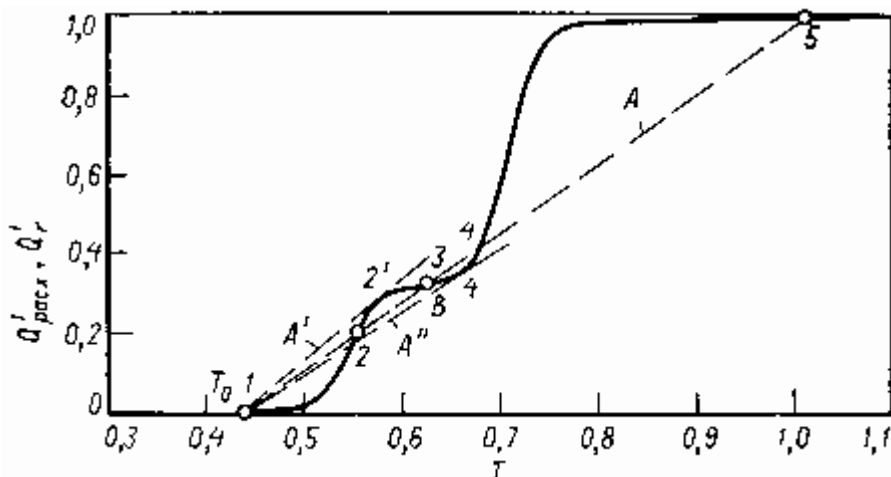
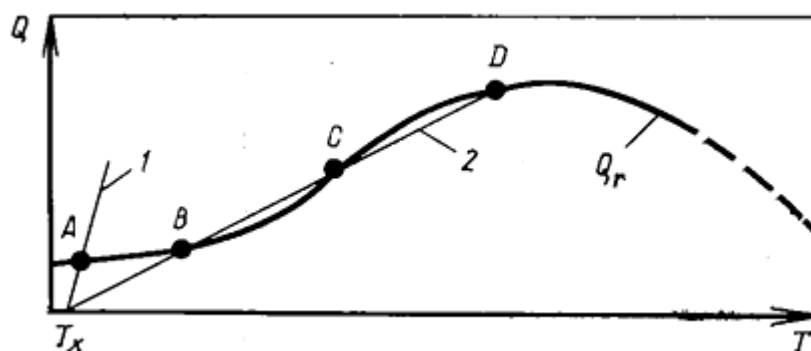


Рисунок 2.15. Графическое определение пределов устойчивых режимов в адиабатическом реакторе в случае последовательных реакций ($N = 2$; $b = 2$; $E_1 / (RT_R) = 16,7$; $\Theta = 10^6$)

Трубчатый реактор. Температурный профиль данного реактора определяется тем, что объем реактора, в котором в результате реакции выделяется тепло, пропорционален квадрату его диаметра, в то время как поверхность теплообмена пропорциональна диаметру в первой степени. Поэтому в трубах большого диаметра неустойчивость проявляется резче, чем в трубах малого диаметра. Следует иметь в виду, что, за исключением автокаталитических реакций с индукционным периодом, максимальной скоростью реакции при данной температуре является скорость в начальный период, т. е. при входе в реактор, где и возникает опасность резкого подъема температуры.

Пусть по оси абсцисс отложена температура реакционной массы в реакторе T , а по оси ординат – количество тепла на единицу объема реакционной массы в 1 ч; тогда для реактора идеального вытеснения получим график, изображенный на рисунок 2.16.



1, 2 – линии теплоотвода, Q_z – теплота реакции (кривая прихода тепла)
 Рисунок 2.16. График устойчивости режима работы трубчатого реактора

Вначале наклон кривой прихода тепла увеличивается вследствие экспоненциального влияния температуры на скорость реакции. По достижении адиабатической температуры скорость реакции приближается к нулю. При постоянной температуре рубашки и постоянном коэффициенте теплопередачи линии теплоотвода имеют наклон, равный $K_V F$, и пересекают ось абсцисс при температуре охлаждающего агента T_x .

На рисунок 2.16 показано два случая теплопередачи. Прямая пересекает кривую прихода тепла в точке A при максимальной скорости реакции. Точка A характеризует устойчивость режима работы реактора, так как небольшое повышение температуры реакционной массы приводит к теплоотводу более быстрому, чем к приходу тепла. Небольшое снижение температуры также вызывает самокоррекцию. Прямая 2 пересекает линию прихода тепла в точках B , C и A . В точках B и D реактор устойчив, а в точке C – неустойчив.

В точках A , B и D реактор устойчив потому, что тангенс угла наклона линии теплоотвода больше тангенса угла наклона линии прихода тепла, т. е.

$$\frac{dQ_{pacx}}{dT} > \frac{dQ_{np}}{dT}.$$

Условия работы в точке D не представляют практического интереса, так как реакция фактически завершается. Если бы точки B и C были близки одна к другой, реактор находился бы в потенциально неустойчивом состоянии. Быстрый подъем температуры в рубашке приведет к смещению линии теплоотвода вправо, и температура в реакторе может подняться от B до C . При восстановлении нормальной температуры рубашки это приведет к гораздо более высокой температуре. В данном случае мерой устойчивости режима работы реактора является разность температур, соответствующих точкам B и C . Эта разность, отражает флуктуацию температур в реакторе, вызываемую изменением потока хладагента или его температуры, концентрации реагентов или их расхода на входе в реактор.

Основным вопросом и при тепловом расчете реактора является выбор температуры охлаждающего агента. При слишком низкой температуре реакция просто не пойдет, поэтому необходим детальный анализ с учетом тепловой устойчивости.

Что касается схемы производства, то в отличие от схемы потоков между аппаратурно-процессорными единицами и схем потоков в самих единицах схема процесса производства должна давать представление о конструкции аппаратов (реакторов), о применяемых машинах (по возможности в масштабе), о необходимых физических и химических параметрах, а также содержать сведения о веществах, входящих и выходящих из аппаратов и машин, и другие количественные данные. Таким образом, технологическая схема процесса включает в себя информацию:

- о количестве и химическом составе основных, промежуточных, конечных и вспомогательных веществ, то есть содержит материальный баланс технологического процесса в целом;

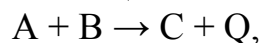
- о последовательности отдельных операций и связи основного процесса с побочными процессами в отдельных операциях;

- о типе (конструкции), числе и габаритах применяемых машин и аппаратов (реакторов). В этом пункте особенно важным являются способы (методы) вводы и выходы из системы (аппараты) энергии (например, тепла), вещества (особенно, если вещество в различных фазах), а также способы передачи «V» объема энергии и массы между фазами и потоками.

Технологический процесс работающего предприятия (установки) должен быть представлен на схеме в таком виде, чтобы можно было с ее помощью рассчитать, анализировать и оценивать потоки масс и энергии.

Все аппараты, входящие в технологическую схему, могут быть разделены на две группы: к первой относятся аппараты, в которых происходят физические процессы (механические, гидро- и аэродинамические, тепловые и диффузионные), ко второй – аппараты, в которых происходят собственно химические процессы (реакторы).

Для иллюстрации вышеизложенного рассмотрим пример гипотетического процесса производства вещества С из вещества А и В:



где Q – теплота энергии.

Предположим, что химическая реакция происходит в жидкой фазе при температуре 150 °С и атмосферном давлении. Реакция экзотермическая, с выделением количества тепла Q, Дж на каждый моль прореагировавших веществ. Продуктом реакции является смесь веществ А, В и С, поскольку никогда исходные вещества не прореагируют полностью и не подаются в реактор в эквимолярном соотношении. Для выделения продукта С можно использовать его большую летучесть по сравнению с веществами В. Это означает, что при данном давлении С кипит при более низкой температуре, чем А и В.

На рисунке 2.17, приведена технологическая схема рассматриваемого процесса, содержащая 4 аппарата и 3 емкости, которые непосредственно к процессу не относятся, но необходимы для хранения сырья и продукта. Компоненты сырья А и В, а также смесь этих же компонентов, возвращаемая из кипятильника «Ки», подаются в реактор «Ре». В реакторе происходит

перемешивание реакционной смеси и непосредственно химическая реакция. Для поддержания температуры реакционной смеси на нужном уровне реактор окружен охлаждающей рубашкой, в которой происходит испарение воды.

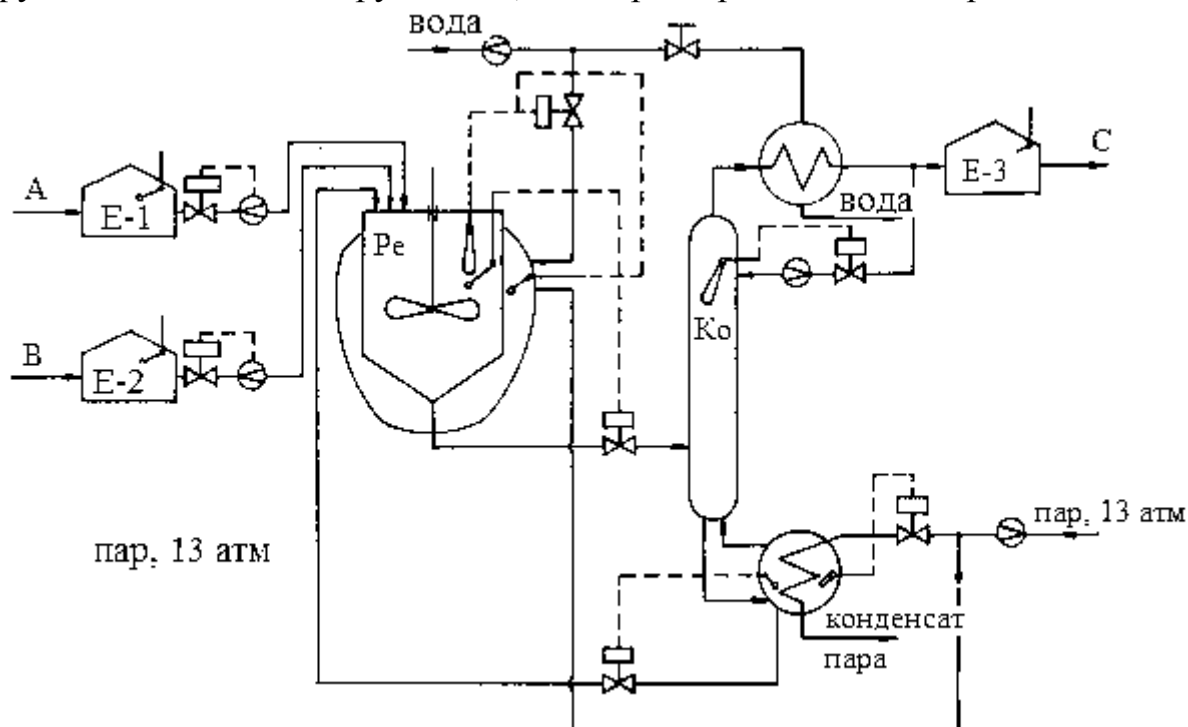


Рисунок 2.17. Функциональная схема технологического производства вещества с элементами управления процессом

В ректификационной колонне «Ko» продукты реакции разделяются в результате многократного противоточного парожидкостного контакта фаз. Для организации этого контакта в колонну встроены 20 тарелок, на которых жидкость (жидкая фаза) взаимодействует с поднимающимися через нее пузырями пара (паровая фаза). Восходящий поток пара образуется в кипятильнике «Ki» за счет тепла паров воды, подводимой через поверхность теплообмена. Дистиллят (практически чистый компонент C) конденсируется в теплообменнике «Kg», а часть его возвращается в колонну и образует нисходящий поток жидкости, который на своем пути обогащается менее летучими компонентами A и B. Жидкость в кипятильнике (кубовый остаток) практически содержит только реагенты A и B.

Энергия подводится к процессу в виде тепловой энергии пара и электроэнергии для привода насосов. Насосы, служащие для организации потоков реагентов A и B в реактор, вывода излишка кубового остатка из кипятильника, а также подачи охлаждающей воды в теплообменник конденсатор и рубашку реактора, на рисунке 2.17 не показаны.

Особенностью приведенной схемы процесса является наличие технологических обратных связей – рециклов, введенных для лучшего использования сырья и энергии. В результате рециркуляции сырьевых компонентов A и B из кипятильника в реактор происходит практически полное использование сырья и отсутствуют побочные продукты. Теплота реакции же

используется как дополнительный источник энергии в кипятильнике. В ректификационной колонне рециркуляция введена для организации многократного противоточного контакта жидкой и паровой фазы с целью получения продукта нужной степени чистоты (содержания примесей А и В).

Описанный процесс относится к непрерывному во времени. В принципе можно на том же оборудовании провести и периодический процесс. Тогда смесь реагентов сперва загружается в реактор выдерживается при температуре 150 °С до достижения нужной концентрации продукта, а затем перекачивается в кипятильник. Следует процесс ректификации до тех пор, пока содержание примесей А и В в дистилляте не превышает допустимого. На этом заканчивается один цикл производства. Периодическая организация процесса применяется при небольших объемах производства, а также при необходимости использовать одни и те же аппараты для поочередного проведения нескольких различных технологических процессов, что характерно для фармацевтической и лакокрасочной промышленности, а также бытовой химии и промышленности тонкого химического синтеза.

Обобщенно любой химико-технологический процесс можно представить состоящим из трех стадий:

1. подготовка сырья,
2. химическое превращение,
3. разделение продуктов реакции.

В нашем примере специальных аппаратов для проведения первой стадии нет. Химическое превращение осуществляется в реакторе совместно с перемешиванием реагентов и подогревом их до нужной температуры. Таким образом, реактор служит как для подготовки сырья, так и для проведения самого химического превращения. Все остальные аппараты относятся к стадии разделения продуктов реакции.

Как видно, непрерывные технологические системы являются типичной сложной системой и состоит:

- 1) из большого числа подсистем (машин, аппаратов), функционирующих для достижения общей цели (выпуска продукции заданного качества);
- 2) сложность поведения системы обусловлена сложностью взаимосвязей между подсистемами.

В модельном представлении материальные потоки рассматриваются как обобщенные (векторные) потоки, составляющими которых являются потоки массы, энергии, компонентов и импульса (количества движения). Исходя из термодинамических соображений (правило фаз), можно утверждать, что для полного описания состояния каждой фазы потока необходимо иметь $N + 2$ переменные, где N – число компонентов. При описании потоков применяются два альтернативных комплекта переменных термодинамического состояния:

- 1) $N+2$ экстенсивные переменные (потоки N компонентов, энергии и импульса),
- 2) $N+1$ интенсивная и одна экстенсивная переменная (поток массы, $N = 1$ мольная, весовая или объемная доля компонентов, температура и давление).

Таким образом, в модельном представлении материальный поток

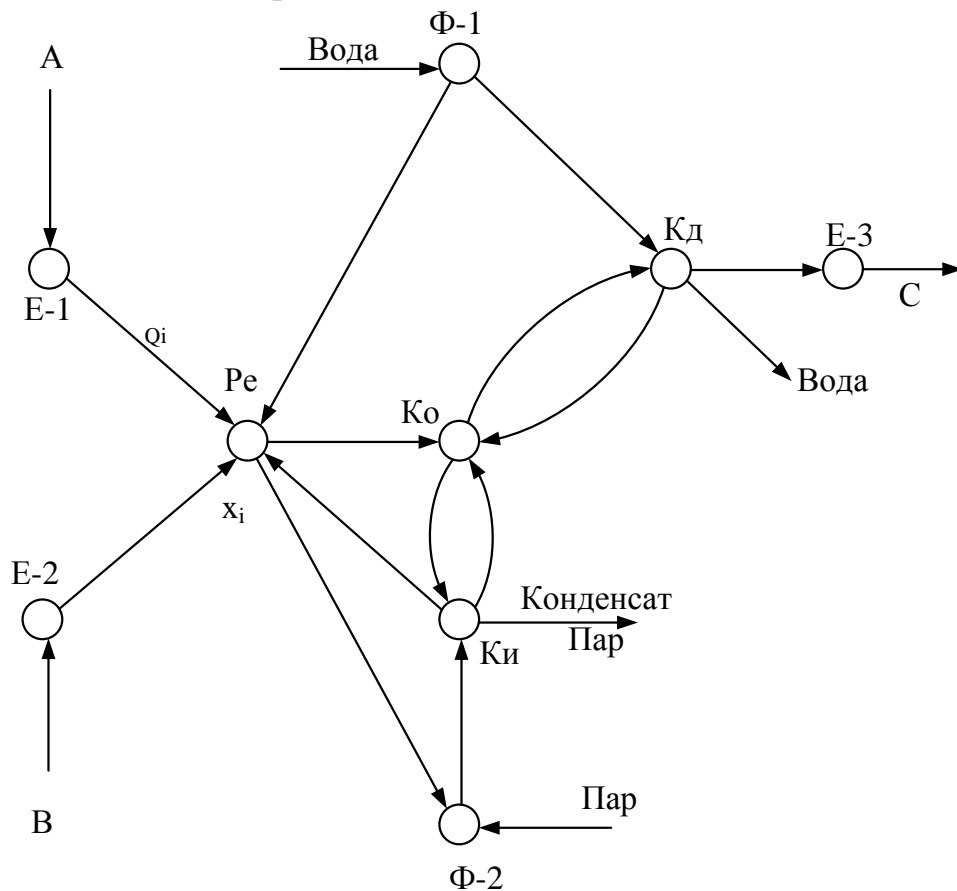
описывается вектором переменных из множества 2, причем выбор этого набора не однозначен. Эту неоднозначность можно использовать для получения наиболее удобной формы задания отношения Φ – множество переменных.

Интенсивными называют «точечные!» переменные термодинамического состояния, значения которых не зависят от размеров системы (температура, давление, концентрация и т. п.). Величина экстенсивной переменной пропорциональна объему (массе) системы.

Учитывая векторный характер обобщенных потоков, структура непрерывной технологической системы описывается потоковым мультиграфом $\Gamma = (x_c Q)$, вершинами $x_i \in x_c$ которого являются подсистемы, а дугами $q_{ij} \in Q$ – компоненты обобщенных потоков.

В качестве частей этого графа выделяется массовый потоковый граф Γ_m энергетический потоковый граф Γ_n и потоковые графы компонентов $\Gamma_j \quad j=1...(IV-1)$.

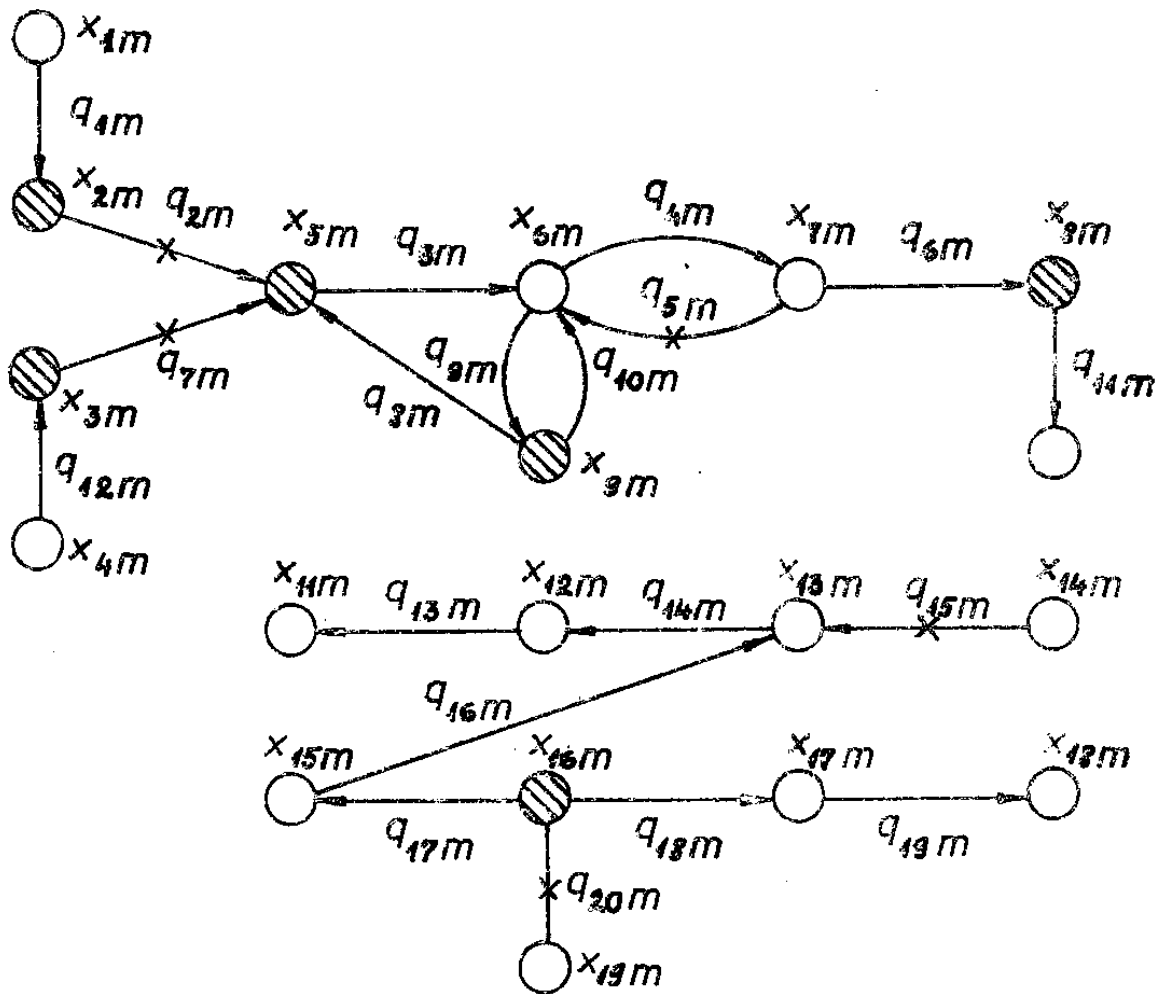
На рисунке 2.18 приведен технологический потоковый граф Γ_c рассматриваемого процесса. Этот граф содержит две новые вершины $\Phi-1$ и $\Phi-2$, соответствующие которым аппараты на технологической схеме процесса отсутствуют. В фиктивных емкостях $\Phi-1$ и $\Phi-2$ происходит смешение входящих потоков воды и пара.



$\Phi-1, \Phi-2$ – фиктивные емкости

Рисунок 2.18. Технологический потоковый граф процесса производства вещества «С»

На рисунке 2.20 приведены потоковые графы гипотетического технологического процесса.



x_1 – источник реагента А; x_2 – емкость реагента А; x_3 – емкость реагента В; x_4 – источник реагента В; x_5 – реакционный объем реактора; x_6 – ректификационная колонна; x_7 – трубчатка конденсатора дистиллята, x_8 – емкость продукта С; x_9 – емкость кипятыльника; x_{10} – сток продукта, x_{11} – сток конденсата пара; x_{12} – трубчатка кипятыльника; x_{13} – фиктивная емкость греющего пара; x_{14} – источник 13-атм пара; x_{15} – рубашка реактора; x_{16} – фиктивная емкость воды; x_{17} – емкость конденсатора дистиллята, x_{18} – сток охлаждающей воды; x_{19} – источник охлаждающей воды

Рисунок 2.20 Материальный потоковый граф производства вещества «С»

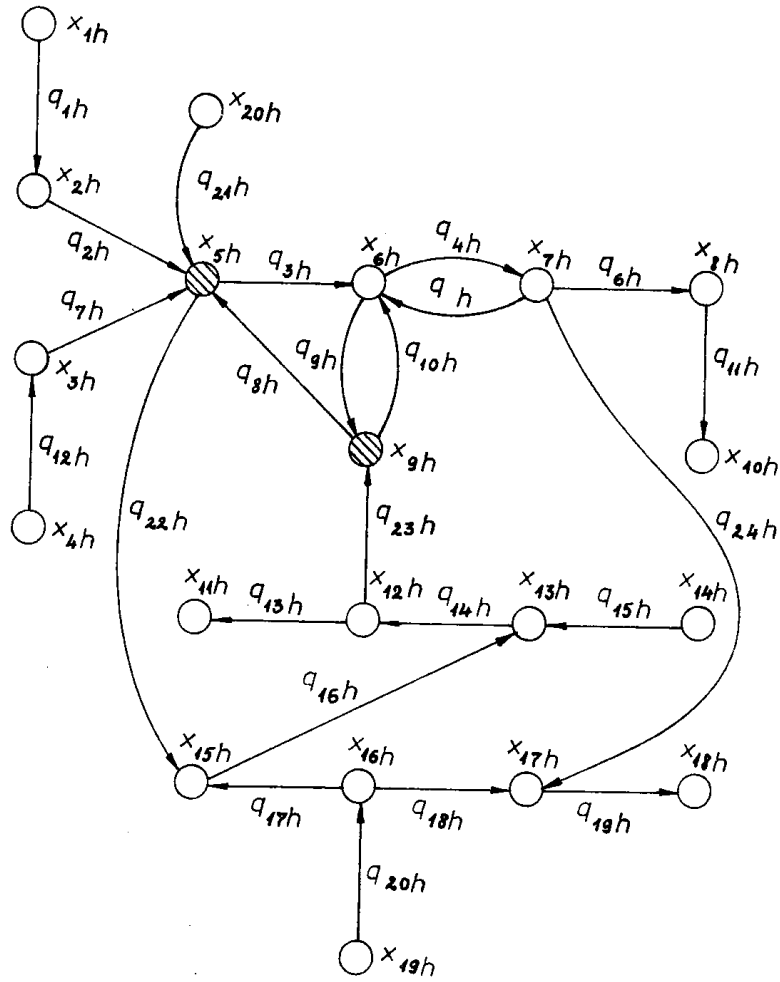
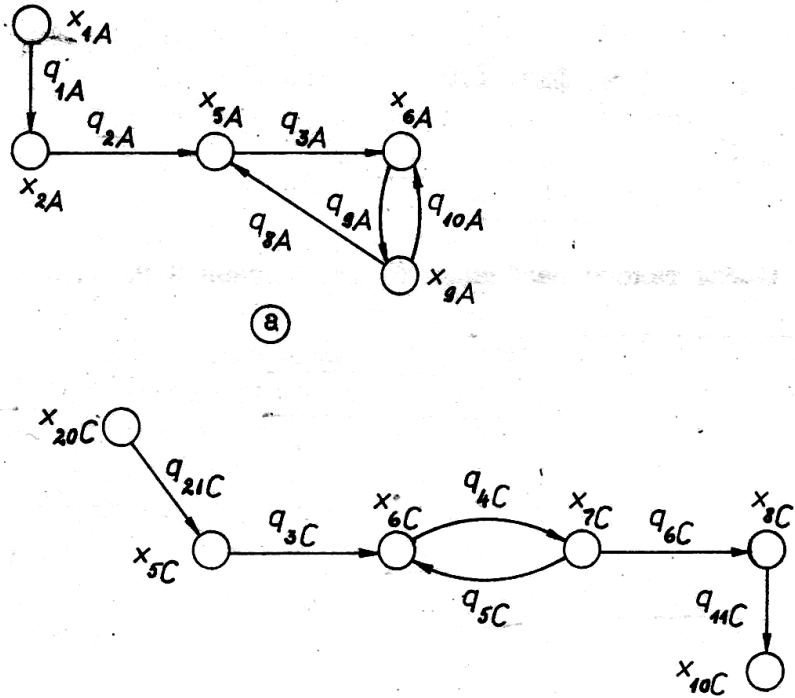


Рисунок 2.21. Тепловой потоковый граф процесса производства вещества «С»



X_{20C} – источник компонента «С»

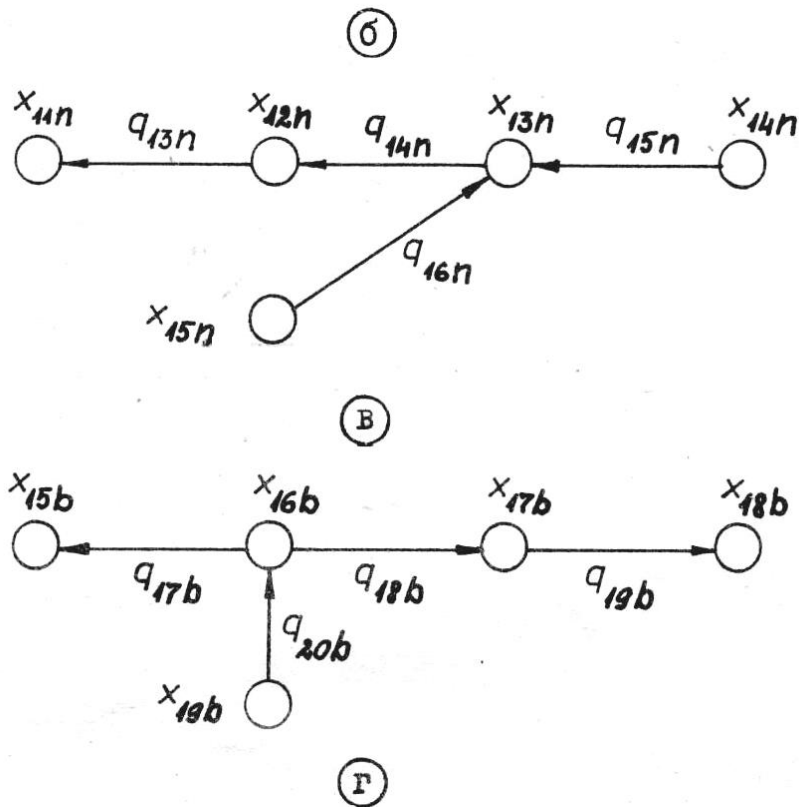


Рисунок 2.22. Поточковые графы компонентов процесса производства вещества «С»

По сравнению с технологией добавлены фиктивные вершины источников и стоков сырья, энергии и продукта. Все подсистемы, в которых происходит теплообмен между двумя фазами через поверхность теплообмена (реактор, конденсатор дистиллята и кипятильник) разбиты на две самостоятельные подсистемы. Штрихованные вершины и дуги с крестиком указывают на наличие связанных с соответствующей подсистемой или потоком измеряемых величин (расходов, температур, уровней). Ввиду отсутствия непосредственного взаимодействия между реакционной смесью и охлаждающей водой, а также между кубовым остатком и подогревающим паром, материальный потоковый граф Γ_m состоит из двух связных компонентов.

Поточковые графы не содержат петель и поэтому могут быть однозначно заданы своими матрицами инцидентий A :

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если из вершины } x_i \text{ в вершину } x_j \text{ движется обобщенный} \\ & \text{поток } q_{ij} \\ -1 & \text{если из вершины } x_j \text{ в вершину } x_i \text{ движется обобщенный} \\ & \text{поток } q_{ji} \\ 0 & \text{если между вершинами } x_i \text{ и } x_j \text{ обобщенный поток отсутствует} \end{cases}$$

В каждом столбце матрицы A имеется ровно два ненулевых элемента. Таким образом, матрица инцидентий одного из связных компонентов

материального потокового графа, порожденного вершинами $x_1 \div x_{10}$, имеет следующий вид и для лучшей наглядности показано только распределение ненулевых элементов матрицы A_{m1} .

	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_7	q_8	q_9	q_{10}	q_{11}	q_{12}
x_1	-1											
x_2	1	-1										
x_3							-1					1
x_4												-1
$A_{m1} = x_5$		1	-1				1	1				
x_6			1	-1	1				-1	1		
x_7				1	-1	-1						
x_8						1					-1	
x_9								-1	1	-1		
x_{10}											1	

В рассматриваемой схеме в аппарате (Ре) протекание процессов характеризуется одновременным протеканием процессов физических (передача импульсов движения, тепла и массы) и химических, что заставляет прежде всего познавать законы изменения скорости реакции в зависимости от условий работы реактора.

При проведении химико-технологического процесса необходимо получить ответ на два вопроса, касающихся химической реакции:

- какая предельная полнота протекания процесса, или каковы условия равновесия;
- как быстро можно достичь желаемого приближения к условиям равновесия.

На указанные вопросы можно получить ответы, применяя методы термодинамически «кинетически» макрокинетически процессов, как уже отмечалось.

Термодинамика дает представление о возможности осуществления, а также о направлении развития, как самой химической реакции, так и отдельных ее этапов. Кроме того, термодинамика позволяет получить данные, необходимые для определения степени превращения при равновесии, теплового эффекта реакции, зависимости константы равновесия от температуры и т.д. однако термодинамика не определяет время, необходимое для получения заданной степени превращения: этот процесс нельзя решить и на основе одной только кинетики химической реакции.

Химическая кинетика – учение о скоростях химических реакций. Под кинетикой реакции понимают, зависимость скорости данной реакции от концентрации, температуры, давления, механизма реакции. На этом уровне рассматривается протекание химических реакций как явлений химического взаимодействия между атомами, свободными радикалами, молекулами, ионами-радикалами и различными комплексами. Считается, что реакционная система полностью однородна и протекание реакции зависит исключительно от

свойств, взаимодействующих частиц. Скорость реакции определяется законами химической кинетики.

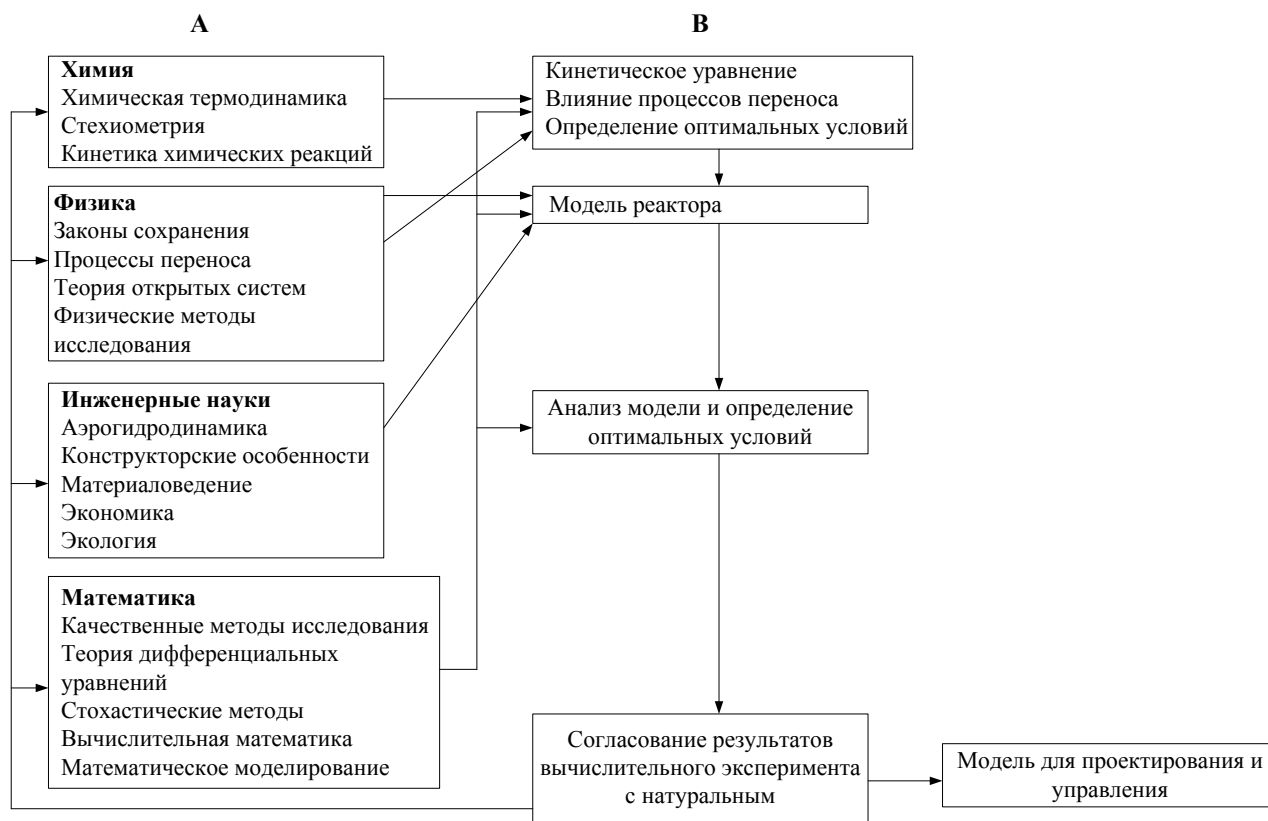


Рисунок 2.23. Методология получения математической модели любого реактора

На последующем уровне рассматривается протекание химического процесса на молекулярном уровне. При этом учитывается взаимосвязь химической реакции с сопутствующими ей физическими явлениями молекулярного переноса вещества и теплоты. Скорость химического процесса определяется законами макрокинетики. Макрокинетика также рассматривает протекание химического процесса в масштабе реактора как взаимосвязь и взаимодействие химического процесса и крупномасштабных потоков вещества и теплоты в объеме аппарата, а также в зависимости от его конструкции. Принципиальная схема методологии получения модели реактора или процесса приведена на рисунке 2.23. Таким образом, при разработке химической технологии проектирование (выбор) химических реакторов одна из важнейших и труднейших задач, с которыми встречается инженер-химик. Химический реактор, помимо чисто кинетических аспектов, одновременно является и теплообменником и массообменным аппаратом, и ему часто присущи некоторые черты устройств, для перемещения потоков и транспорта твердого материала. Приходится нередко обеспечивать контакт между твердой, жидкой и газовой фазами, применять мешалки и другие подобные устройства, а также вести реакцию в условиях высоких температур и давлений. Возникают серьезные проблемы, связанные с контролем процесса. Наконец, требуется самый тщательный экономический анализ, чтобы получить максимум

продукции нужного качества с минимальными производственными затратами.

Сложность проблемы исключает возможность стандартного решения. Реальное проектное решение обычно является сочетанием научно-теоретического анализа с творческой интуицией и практическим опытом, когда используются эмпирические данные, полученные на действующих заводских или специально построенных опытных установках.

Тем не менее, на современном уровне, разработан общий принцип анализа любой сложной системы (системный подход). Очевидно, что процессы, протекающие в реакторах, обычно представляют собой сложную систему в том смысле, что она сформирована из большого количества отдельных элементов, связанных между собой различными переменными. Такие системы будут характеризоваться ансамблями или группами элементов, объединенных материальными, энергетическими и информационными потоками.

Для детальной характеристики систем в каждой ее точки вводятся так называемые «переменные состояния» (температура, давление, скорость потока, концентрации и т.п.). Эти переменные разделяют на три группы:

- 1) входящие переменные, которые действуют на всю систему;
- 2) возмущающие параметры, которые могут фиксироваться в определенных пределах;
- 3) выходные переменные, которые являются результатом действия двух вышеперечисленных.

На каждом этапе исследований возможно различное разделение всей системы на подсистемы, изучаемые отдельно. Но вместе с тем, такое разделение ограничено, поскольку подсистемы должны исследоваться независимо друг от друга. В общем случае две системы являются независимыми, если их связи существуют только в одном направлении (от j к i , т.е. входные переменные системы i равны выходным переменным системам j).

Поскольку все эти процессы не протекают независимо друг от друга, то сложность проблемы, связана с учетом их взаимодействий. Так, процессы переноса существенно зависят от гидродинамической обстановки внутри аппарата. Это означает, что масштабы и размеры установки, в которой протекает процесс, оказывают различное влияние на отдельно рассматриваемые явления. В таблице 2.1 отмечено влияние размеров аппаратов отдельные составляющие протекающих в них сложных процессов.

Таблица 2.1 – Влияние размеров аппаратов и отдельные составляющие протекающих сложных процессов

Явление	Основные переменные	Влияние размеров аппарата
Химическая кинетика	T, C, P^*	нет
Термодинамика	T, C, P	нет
Теплопередача	локальн. скорости P, C	косвенное
Массопередача в жидкой фазе	t, C , турбулентность	косвенное
Межфазный перенос	относительные скорости движения фаз, c, T	косвенное

Продолжение таблицы 2.1		
Принудительная конвекция	скорости потоков, геометрия	сильное
Естественная конвекция	Р, С, Т, геометрия	определяющее

* Т – температура, С – концентрация, Р – давление

Для анализа поведения анализируемой системы необходимо записать ее математическую модель, которая обычно включает фундаментальные уравнения сохранения массы, энергии, количества движения.

Учитываются характер движущегося потока, перенос вещества за счет турбулентной диффузии, перенос тепла путем турбулентной теплопроводности, химическая кинетика и генерация тепла вследствие протекания химической реакции, влияние давлениями силы тяжести, нестационарность процесса. Математическая модель может быть упрощена, если рассматриваются стационарные условия протекания процесса. Ряд упрощений делается на основании геометрии анализируемой системы. Если процесс протекает в многофазной системе, то балансовые соотношения должны быть записаны для каждой из фаз и учтены массо- и теплообмен между фазами. В уравнения математического описания входят два члена, не зависящие от размеров аппарата – это скорость химической реакции и источник (сток) тепла за счет химической реакции. Остальные составляющие сильно зависят от геометрии системы и должны быть исследованы отдельно путем проведения специальных экспериментов с системами, в которых химические реакции не протекают.

В лабораторных экспериментах выполняются измерения, характеризующие явления, не зависящие от размеров аппарата. Это касается термодинамики и кинетики собственно химических превращений. Кроме того, на этом этапе измеряются зависимости физических переменных (удельный вес, вязкость, удельная теплоемкость, коэффициенты межфазного равновесия и т.п.) от условий проведения процесса.

Пилотные испытания представляют собой важный этап в изучении химических процессов. Пилотная установка является агрегатом, соответствующим реализации процесса в промышленных масштабах. При этом ее геометрические размеры, так и режимные переменные должны быть представимы с помощью разработанной математической модели изучаемого объема. Пилотная установка позволяет одновременное изучение физических и химических явлений, и устанавливать степень их взаимодействий. Размеры пилотных установок зачастую могут быть невелики, поскольку не преследуется цель – собрать данные для масштабирования. Следовательно, их размеры могут выбираться в соответствии с материальными ограничениями и минимизацией общих затрат на осуществление процесса.

В крупномасштабных установках (в натуральную величину) целесообразно анализировать явления наиболее чувствительные к размерам, такие как гидродинамическая обстановка. Такие аппараты часто называют «холодными»

моделями. Моделирование в промышленных масштабах проводят в «смягченных» условиях (температура окружающей среды и нормальное атмосферное давление) и с использованием сред, физические свойства которых близки к физическим свойствам реагирующих смесей. Моделирование здесь основано на теории подобия, что позволяет осуществлять недорогие эксперименты в аппаратах различных размеров, начиная от пилотных и кончая близкими к промышленным.

Таким образом, эффективным средством решения задач расчета, проектирования и масштабирования реакторов служат математические модели изучаемых процессов и объектов. При этом в математическую модель не обязательно можно входить большое количество алгебраических или дифференциальных уравнений, в особенности, в частных производных, если это является допустимым. Поскольку следует учитывать, что более сложные модели требуют для своей проверки большего количества экспериментальных данных. Кроме того, в процессе постановки технологических и экономических требований возможно принятие компромиссных решений поставленных задач. Общая последовательность решения задачи включает следующие этапы:

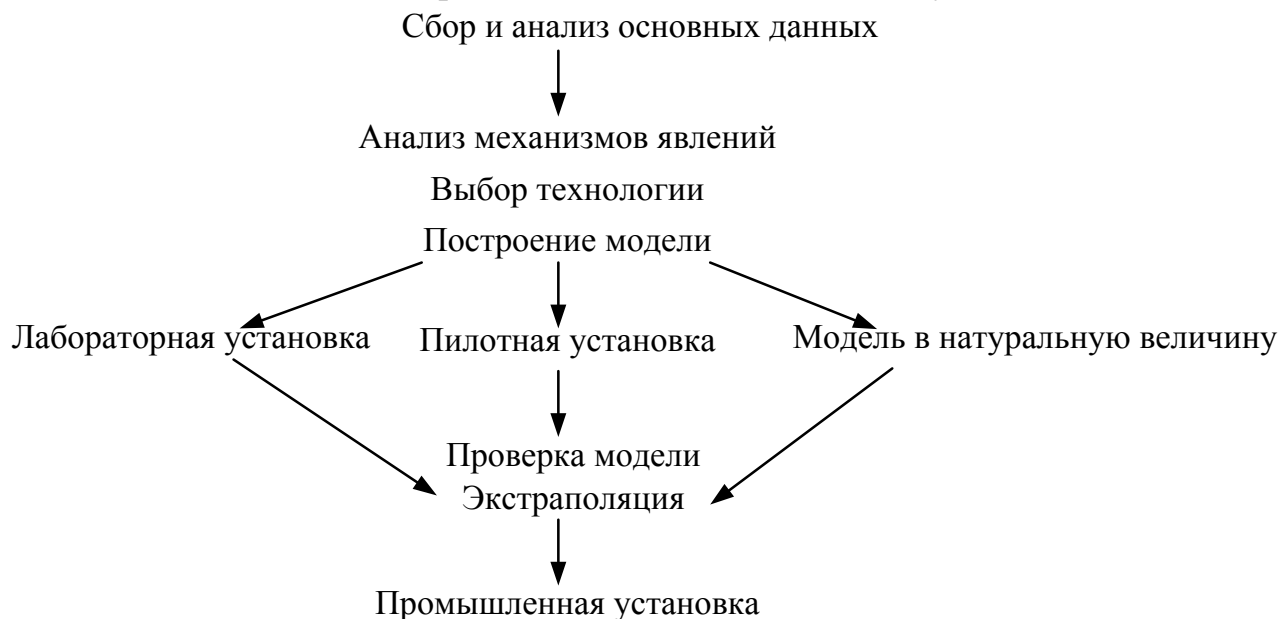


Рисунок 2.24. Общая последовательность решения задачи

Частным вопросам формирования системного анализа химических и других важнейших процессов химической, пищевой, биохимической и перерабатывающей технологии посвящено ряд монографий известных ученых: М. Г. Слинько, В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Р. Смит, Л. Л. Товажнянский, С. Вейлас, П. Бенедек и А. Ласко, А. Г. Бондарь, Р. Арис, А. И. Черевко и др. [28 – 32].

Современное развитие химической, металлургической, пищевой и перерабатывающих отраслей промышленности обязано именно умелому применению вышеотмеченных методов, однако все сильнее отмечается потребность в знаниях общего характера, в понимании существа химических

реакций и работы химического реактора с использованием однофазных, двух и трехфазных систем.

В заключении можно сказать, что все, в чем мы нуждаемся для выработки адекватного описания реактора – это выражение кинетического закона $r(X, T, P)$, которое соответствовало бы действительности. При обосновании выбора определенного типа реактора для проведения того или иного процесса необходимо учитывать возможность конструктивного осуществления этого реактора. Поэтому, для характеристики конструкции выбрано два определяющих критерия:

- режим движения реакционной массы в реакторе;
- вид поверхности теплообмена.

Первая характеристика позволяет классифицировать реакционные аппараты в соответствии с известными идеальными типами реакторов, устанавливая, таким образом, связь между кинетическими закономерностями процессов, протекающих в реакторах, и конструкцией последних. Для каждого из идеальных типов реакторов конструкция будет зависеть также от того, нужна ли поверхность теплообмена (наружная, внутренняя) или нет.

Классификация реакторов по конструктивным формам корпуса не имеет в основе научных классификационных критериев, но близка к заводским методам группирования реакционных аппаратов (котлы, печи, трубчатки, колонны, шахты и т.д.).

По конструктивным формам основные типы реакторов группируются следующим образом:

- 1) трубчатые (реакторы типа теплообменника);
- 2) колонные (включая аппараты с неподвижным или движущимся слоем твердой фазы);
- 3) реакторы типа реакционной камеры (с механическим перемешиванием или без него);
- 4) другие широко используемые типы реакторов (например, печи).

Для каждой группы сформированной на основе классификации химических реакций и существующих типов реакторов разработаны конкретные методы термодинамического, кинетического анализа и построения математической модели процесса в промышленном реакторе и ее анализа [33].

3 МЕТОДОЛОГИЯ И ОРГАНИЗАЦИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ИНЖЕНЕРНОЙ ХИМИИ

В предыдущих главах были приведены научные основы инженерной химии, которые органически связывают положения о возможности, условиях (скорости, параметры) протекания того или иного процесса (химической реакции) и объема, геометрии (конструкции процессорной единицы), а также аппаратурных потоков (структуры и скорости).

Без предварительного рассмотрения указанных научных основ и характеристики того или иного научного направления, а также значимости

этого направления для общества, то есть человека, вопросы связанные с методологией научных исследований для конкретной области знаний не рационально.

Это связано со стремительным научным и технологическим развитием общества во многих областях и направлениях науки.. ныне человечество овладело мощными силами, сравнимыми по масштабу с геологическими. Научные исследования проникают в тончайшие механизмы наследственности, становится возможным управления живых систем, и это в принципе, может привести и к коренным изменениям хода жизненных процессов на нашей планете. Сегодня стали актуальными не только вопросы о направленности технологического развития и о грядущих изменениях материального базиса общества. Не менее важно и то, как научно-техническая революция воздействует на самого человека, на систему его ценностей, на качество и форму организации его жизни. Делает ли это жизнь интересней, совершенней и значимой. Ведь если нет развития человека, тогда и сами технологические преобразования теряют смысл.

Развитие человека связывают с целесообразным действием в той или иной сфере. Обычно понятие «действовать целесообразно» включает умение охранять себя от разрушающих внешних воздействий или, скажем способность содействовать увеличению производительных сил и, следовательно, потреблению или способствовать содействовать своему размножению, а также усовершенствованию личности [34]. Однако этим много не объяснить, и в первую очередь – сам прогресс в науках о природе.

Научная деятельность – высокоразвитый и специализированный вид творческой деятельности.

Она связана с высшими духовными устремлениями человека. Несомненно, что прогресс в рассматриваемой нами области науки (и других областях) зависит от развития производства, но эта зависимость сложна и неоднозначна. Важнейшие достижения фундаментальных наук о природе не есть непосредственное выполнение заказов производства. Тем не менее, производство обуславливает развитие научного познания главным образом тем, что проводит отбор наиболее плодотворных (приспособленных) научных достижений и дает новые орудия для научных исследований. Сами причины и механизмы научных открытий носят достаточно независимый характер, особенно это относится к развитию фундаментальных наук. Первичная цель фундаментальной науки, утверждает В. Вайскопф [35] – заключается не в ее приложении, а в проникновении в сущность причин и законов, управляющих процессами. Тем не менее, она, прежде всего, выступает как теоретическая основа непрерывного совершенствования материально-производственной деятельности человека. Но это не единственное ее назначение. Развитие науки есть самоподдерживающийся, самоорганизовывающийся процесс. Наука, по выражению Л. Де Бройля – непрерывно кует материальное и духовное оружие, позволяющее ей преодолевать встающие на пути ее развития трудности, открывать для исследования неразведанные области [36]. Как отмечалось, в нашу эпоху методы науки проникают во все области жизнедеятельности

человека – и в материальное производство, и в организацию социальных процессов, и в духовную жизнь. Тем самым, научное творчество выступает как необходимая предпосылка сил каждого человека, его целостного развития. Новая система ценностей, как отмечает Н. Н. Моисеев, должна основываться на фундаментальной роли творческих процессов в жизнедеятельности человека [37]. Творчество образует важнейшую компоненту труда в любой отрасли – основной ценности человека. А наука, как важнейший вид творческой деятельности может внести существенный вклад в наиболее совершенную организацию человеческого бытия.

Все это убедительно говорит о том, что прогресс в области инженерной химии невозможно понять и обосновывать без научных исследований. Поэтому, вопросы методологии и организации научных исследований являются очень важными.

3. 1 Определение объекта, цели и постановка задач научных исследований

Как было показано в предыдущих главах, всякий технологический процесс, для его проведения, взаимодействует с некими, назовем их материальными объектами переработки (энергией, сырьем, заготовками, деталями, урожаем, созревшим в поле, грузом, находящимся в пункте «А») и человеком.

Нам нужно, чтобы при проведении технологического процесса в аппарате или машине, транспортируя исходные «материальные потоки» в конечные продукты; в процессе работы аппараты и машины должны работать качественно, экономично и производительно. Эти требования сегодняшнего дня, и, видимо, представляя себе облик техники завтрашнего дня или, наверное, лучше сказать послезавтрашнего дня, мы вряд ли захотим думать, что и тогда указанные процессы и аппараты будут иметь такие же недостатки, как и ныне. Технологические процессы и аппараты будущего видятся нам как поставляющие много качественной продукции и потребляющие мало энергии и сырья. При этом очень важно прогнозировать не только то, как технологический процесс и аппаратура будут справляться со своими обязанностями, а как будет смотреться рядом с ними человек, сколько хлопот они ему будут доставлять. Сегодня взаимоотношение человека и устройства выглядит парадоксально. Он создает его, управляет им и обслуживает, причем часто выполняя гораздо менее квалифицированную работу, чем творение его собственных рук. Нас вполне устраивает наша первая роль (хотя и тут многое можно поручить автоматам), не всегда вторая (здесь поле деятельности для автоматов беспредельно) и никоим образом третья. Как же должны предстать перед нами технологические процессы и аппараты при взгляде в будущее?

Ответить можно очень кратко: «Нам хотелось бы, чтобы они работали «сами», не требовали обслуживания (во всех смыслах) и не ломались». Или, оставаясь на реалистической почве, скажем так: чтобы вмешательство человека в работу (включая подсобные и прочие операции) было минимальным, чтобы

меньше времени нужно было тратить на их техническое обслуживание, наладку, профилактику, чтобы они были более надежными, а их ремонты менее частыми, да и не такими сложными. Стоит еще добавить, что они не должны наносить ущерб окружающей среде и человеку, а отходы производства должны либо отсутствовать вообще, либо использоваться в качестве сырья в другом технологическом процессе. Последнее, кстати, относится ко всем деталям и самой технологии в целом, когда их ресурс выработан.

И хотя полная реализация такой программы выглядит все еще фантастичной, многое из того, о чем мы мечтаем, создается в наше время, а иногда уже создана и ждет лишь своего внедрения (имеется ввиду, конечно массовое внедрение).

Вышеотмеченное, по-видимому, является основной целью научных исследований в рассматриваемом научном направлении. Таким образом, в качестве объекта исследований могут рассматриваться тот или иной технологический процесс производства в целом; технологический процесс в одной или нескольких процессных единицах, отвечающих за качество продукта или производительность; конструкция и геометрия процессорной единицы (машины, аппарата, реактора); методы управления и автоматизации вышеотмеченных объектов и т.п.

Научное исследование объекта – это соответственно исследование определенного предмета или явления в выбранном объекте с помощью научных методов, которая преследует цель установления закономерностей его возникновения, развития и преобразования в интересах использования в практической деятельности людей.

Основным отличием предмета исследований от выбранного объекта исследований есть то, что предмет исследования есть частью объекта. То есть под предметом исследования подразумеваются определяющие с теоретической или практической точки знания свойства, особенности или стороны объекта. В каждом объекте исследований может быть несколько предметов исследования и концентрация исследователя на одном из них означает, что другие предметы исследования остаются в стороне от интересов исследователя и с его точки зрения закономерности выбранного предмета исследований могут оказать небольшое влияние на достижение цели.

При формировании цели, исследователь предполагает, какой результат он хочет получить, и каким он может быть. Цель соответственно конкретизируется в задачах исследования, которые обязательны для большинства исследований:

1) экспериментальная или исследовательски-экспериментальная проверка сформулированных целей; создание модели, позволяющей выполнять прогнозирующие расчеты; предложение по оформлению технологического процесса и апробация их в лабораторных условиях и на пилотной установке.

2) разработка на основе полученных результатов конкретных рекомендаций и выдача исходных данных для проектирования опытно-промышленной или промышленной установки, технологии, реактора.

Что касается содержания разделов, рекомендаций или исходных данных

для проектирования, то в общем случае они должны содержать 17 общих разделов [38]:

- 1) общие сведения о проектируемой технологии;
- 2) характеристика выполненных научно-исследовательских и опытных работ, положенных в основу исходных данных (в том числе обзор литературных и патентных данных);
- 3) технико-экономическое обоснование рекомендуемого метода производства, перспективы производства и потребления;
- 4) патентный формуляр и определение уровня разработки (обзор и обобщение зарубежных патентов и патентов Украины);
- 5) технологическая характеристика исходного сырья вспомогательных материалов основных и конечных продуктов, целевое назначение и области применения основных продуктов;
- 6) физико-химические константы и свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов;
- 7) химизм, физико-химические основы и принципиальная схема производства (подготовка сырья, получение продукта, выделение продукта и подготовка к потребителю);
- 8) рабочие технологические параметры производства периодических или непрерывных процессов;
- 9) материальные и тепловые балансы производства;
- 10) технологические характеристик побочных продуктов и реализация отходов производства. Области их применения и методы утилизации;
- 11) математическое описание технологических процессов и аппаратов;
- 12) данные для расчета, конструирования и выбора основного промышленного технологического оборудования и защиты строительных конструкций;
- 13) рекомендации для проектирования автоматизации производства и управления;
- 14) аналитический контроль производства;
- 15) методы и технологические параметры очистки химических и механически загрязненных сточных вод, обезвреживание газовых выбросов и ликвидация вредных отходов;
- 16) мероприятия по технике безопасности, промсанитарии и противопожарной профилактики;
- 17) указатель отчета и рекомендуемой литературы по рассматриваемой технологии производства.

Каждый из указанных разделов содержит перечень обязательных пунктов, которые необходимо изложить в конкретном виде. Из вышеприведенного очевидно следует, что для выдачи исходных данных, которые есть основой для практического использования, необходима формулировка задач исследования таким образом, чтобы получить ответы на все пункты. Это утверждение относится и для тех случаев, когда усовершенствуется какая-либо стадия технологического процесса или отдельный аппарат.

Таким образом, задачи исследования дают представления о том, что

необходимо делать, чтобы достигнуть цели. Задачи исследования – это выбор путей и способов (методов) для достижения цели в соответствии с выдвинутым предположением (гипотезой).

Р. Шовен отмечал, что «наука изучает только то, что можно измерить, это совершенно правильно. Однако, при этом необходимо выделить то, что заслуживает измерения».

Решение поставленных задач осуществляется согласно общей схемы проведения исследований, которая, как правило, включает последовательность выполнения тех или иных работ при решении задач. План-схема, как правило, включает анализ научно-технической информации; выбор или разработка методик проведения эксперимента, особенно экспериментальных установок и методов измерений параметров и контроля методов химического и физико-химического анализов; алгоритмов обработки экспериментальных данных и методов оптимизации и ряд других особенностей, которые зависят от типа исследуемого объекта и поставленной задачи. Следовательно, в какой-то степени составление вышеотмеченного плана-схемы есть определение метода исследования. Метод исследований – это совокупность приемов, определяющий практическое или теоретическое освоение действительности, которая подчинена решению конкретной задачи.

О. Мирабо утверждал «порядок и последовательность нужнее великих дарований для того, что бы хорошо управлять». Фактически разница между методом и теорией представляет собой функциональный характер, формируясь как теоретический результат предыдущего исследования, метод выступает как исходный пункт и условие будущих исследований.

Содержательная часть вышеуказанной схемы проведения исследований зависит, как уже отмечалось, от поставленной цели. Исследователь-экспериментатор перед составлением схемы должен выбрать и обосновать тип экспериментальных работ или подходов. Имеется ввиду, что эксперименты по своему содержанию и подходу можно классифицировать как: натуральные, модульные, активные и пассивные.

При натуральном эксперименте исследуется реальное явление или процесс. Эксперименты, как правило, имеют цель уточнить характеристики процесса, оборудования или объекта, определить надежность его функционирования в непредусмотренных или аварийных решениях, проверку правильности теоретических положений и расчетов. При этом учитываются все факторы, которые влияют на объект. Натурный эксперимент требует больших финансовых затрат.

Модельный эксперимент, как уже упоминалось в предыдущем разделе, осуществляется на модельных установках и позволяет полностью определить объект и процессы, протекающие в нем. При этом, в отличии от натурального эксперимента, тут есть возможность провести исследования в «чистом» виде, то есть изолировать исследуемое явление или процесс от вторичных факторов, которые влияют на его протекание. Результаты модельных экспериментов служат основой для создания математических моделей и использования технических результатов. Модельный эксперимент дает возможность

многokrратно повторять ход исследуемого процесса в строго фиксированных условиях.

Пассивный эксперимент предполагает интуитивный выбор замера и контроля за процессом в факторном пространстве переменных. То есть, выбор проводится бессистемно.

Активный эксперимент предполагает разделение точек замера и контроля в факторном пространстве в соответствии с некоторым алгоритмом, что обеспечивает, в конце концов, уменьшение замеров в 5 – 10 раз по сравнению с традиционными.

Как при пассивном, так и при активном эксперименте устанавливается корреляционная связь между каждой измеряемой величиной и соответствующим ей математическим ожиданием другой величины. Эта связь представляется в виде уравнения регрессии.

В заключение этого раздела отметим следующее. Чтобы действительно знать объект (предмет), надо охватить, изучить все его стороны, все связи и «опосредования». По-видимому, мы никогда не достигнем этого полностью, но требования всесторонности предостерегает нас от ошибки. Исследование без размышлений бесполезно, но и размышления без подтверждения экспериментом опасно, особенно для практики. Закончим раздел известным изречением Аристотеля: «Благо везде и повсюду зависит от соблюдения двух условий: правильное установление конечной цели; отыскание соответствующих средств, ведущих к конечной цели».

4 ИНЖЕНЕРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Техническая революция, имевшая место в середине и конце 20 века, охватившая электронику, энергетику, вычислительную технику... почти не затронула основные производства, обеспечивающие цивилизацию металлом, энергоносителями, различными химическими продуктами, новыми материалами (конкретные примеры: производство кальцинированной соды, производство извести, многих неорганических и органических продуктов). Технология, применяемая в настоящее время в металлургии, химии и различных областях энергетики, а также областях, связанных с утилизацией и переработкой отходов производства, сформировалась на базе научных концепций 20 века. Дальнейшее развитие промышленной базы на этом пути, вероятно, нецелесообразно. Естественно, выходом из сложившейся ситуации, очевидно, должен быть переход на новые технологические решения, которые должны базироваться на современных методах подготовки и обработки сырья, а также глубокого исследования структуры химических систем и получении надежной информации об их поведении. Последнее подчеркивает определяющую значимость математического моделирования реакторов.

Построение математического описания вносит порядок в исследования. Если строить модель, которая должна предсказывать протекание процесса, позволять найти оптимальные условия и давать рекомендации об управлении, то мы вынуждены вести свои работы по определенному плану в заданной

последовательности и делать то, что нужно, решая на каждом этапе соответствующую часть общей задачи создания реактора. Метод математического моделирования заставляет проводить эксперименты целенаправленно. Наведение порядка и установление определенной последовательности исследований даст огромную экономию в сроках, усилиях и затратах. Кроме того, наличие адекватной математической модели процесса в реакторе позволяет решать задачи усовершенствования промышленной технологии и конструкции реактора. Современные подходы к развитию промышленной базы базируются на инновациях (нововведениях), которые являются результатом творческой деятельности и финансовых усилий, направленных на разработку, создание и распространение новых видов технологических процессов, изделий (продуктов технологии) и внедрение новых организационных форм. Инновации с позиции общечеловеческих ценностей тесно взаимосвязаны с химической технологией и экологией. Создание новых товаров и услуг базируются на использовании (и порой, весьма нерациональном) природных ресурсов (материальных, минеральных и топливно-энергетических). Применение новых технологий, требует соблюдения экологических нормативов загрязнения окружающей среды (воздушного бассейна, земли, воды, недр и т.п.), а также оптимально малых капитальных затрат. В свою очередь, как уже отмечалось, это связано с разработкой, проектированием, созданием и обслуживанием соответствующих технологических процессов и оборудования.

В данной главе описаны некоторые современные и многообещающие методы переработки сырья, методы выбора, расчета и проектирования химических реакторов, которые до сих пор рассматривались только в технических журналах или информативных листах и не реализованы в промышленных масштабах. Классифицировать, охватить и проанализировать все технологические процессы и реакторы в вышеуказанных производствах трудно, да и авторы не ставят перед собой такую цель. Создание нового технологического процесса и конструкции реактора не поддается шаблону, и для создания процесса и его реализации можно предложить много разных подходов и конструкций реакторов. В поисках оптимальной конструкции не обязательно останавливаться на наиболее дешевой. Предлагаемые решения могут иметь низкую стоимость, однако дополнительная переработка полученных продуктов и утилизация отходов может стоить довольно дорого. Поэтому, при проектировании нужно учитывать экономичность процесса в целом. Исходя из вышеприведенного, в данном разделе рассмотрены некоторые перспективные подходы к конструкциям реакторов для проведения реакций в гомогенной газовой фазе; проведение некаталитических реакций в системе газ (жидкость)-твердое тело; газ-жидкость; проведение газофазных реакций в присутствии твердых катализаторов, биологической очистки водных систем от органических соединений.

4.1 Реакторы для проведения реакций в потоке гомогенной газовой фазы

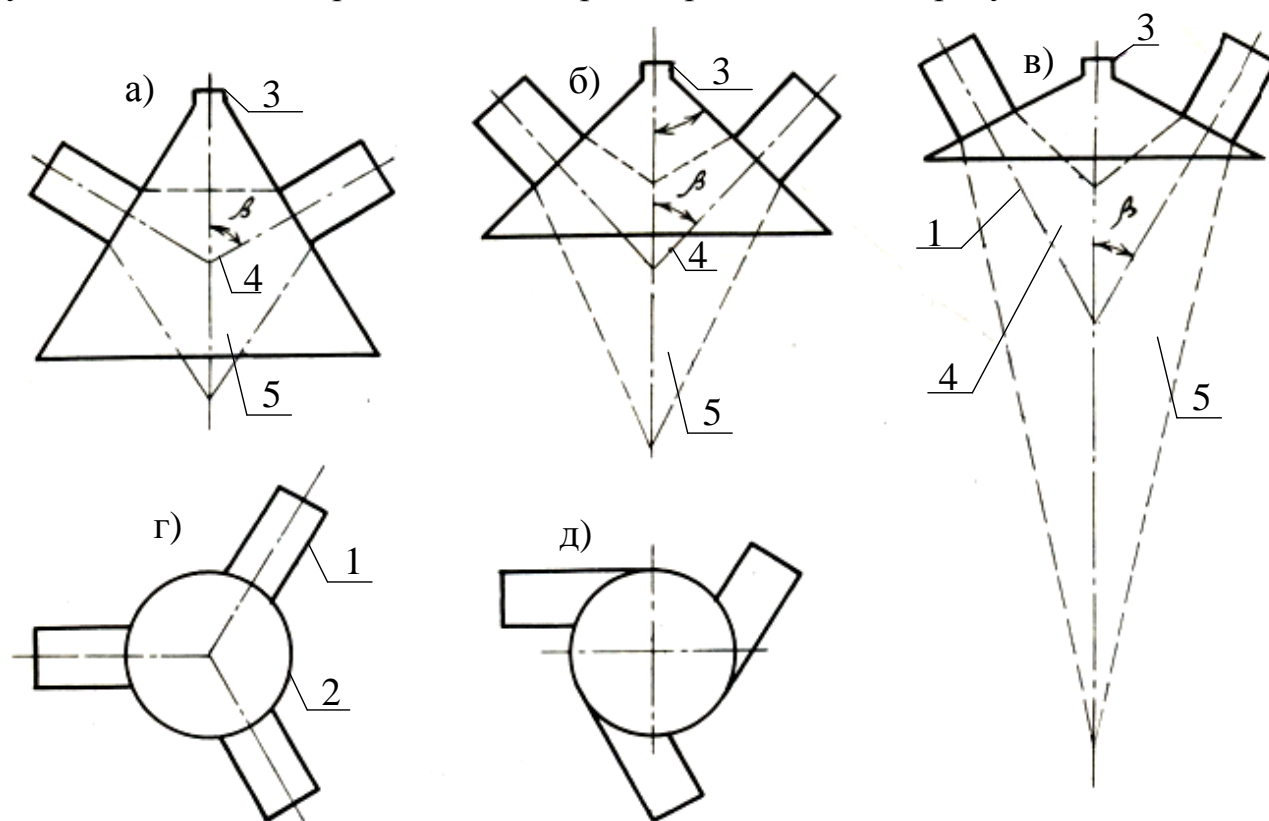
Исследование газофазных химических процессов (особенно неизотермических реакций в потоке, что является наиболее распространенным случаем химической технологии) требует выяснения влияния изменения начальных условий (температура, соотношение концентраций, гидродинамических процессов и т.п.) на решение системы дифференциальных уравнений, представляющих собой математическую модель процесса. При этом основополагающим является выбор конструкции реактора, которая обеспечивает ту или иную гидродинамическую обстановку, влияющую на распределение температур, концентраций и других параметров. Реактор в данных технологиях рассматривается как объект управления процессом. Известно, что для описания объекта управления необходимо установить связи между его выходными и входами с учетом модели потока движения среды в реакторе.

В данном разделе на примере реакции пиролиза метана в плазменной струе приведено такое исследование.

Эффективность процессов, использующих так называемую низкотемпературную плазму («низко» – это несколько тысяч градусов) хорошо доказана и широко известна [39]. Неравновесная плазма позволяет получать водород прямым разложением воды, хорошо получаются в ней: металлы из галогенидов, сера из сероводорода (а заодно и водород), превосходно идет синтез гидразина, формальдегида, метилового спирта, гидратов, карбониллов, ацетиленов [39]. Однако, техническая реализация достигнутого далеко не всегда поспевает за результатами лабораторных исследований. Особенно это заметно, когда дело доходит до крупнотоннажных процессов. Существующие ныне плазматроны классифицированы на две группы: электродуговые и безэлектродные. К последним относят высокочастотные и сверхчастотные генераторы плазмы, а также устройства для получения тлеющего разряда. Безэлектродные плазматроны пока не обладают большой единичной мощностью, поэтому, не смотря на успешное их применение в различных малотоннажных производствах, технологи уделяют основное внимание наиболее традиционным электродуговым плазматронам.

Дуговой генератор плазмы, достигающий мощности 0,5 МВт и более (до 10 МВт), стал ныне стандартным, довольно компактным устройством. Такой аппарат, подключенный к камере смешения реактора, подает в нее через сопло плазмообразующий газ, нагретый до высокой температуры, достаточной для самых разнообразных технологических процессов. Однако, струя истекающая из сопла, весьма неоднородна: в ней неизбежны резкие перепады температур и скорости потока. Кроме того, она «закручена» – таков результат действия устройств газодинамической или магнитной стабилизации плазмы, необходимых для устойчивого функционирования плазматрона. Чтобы справиться с неоднородностью, сделать режим работы камеры более управляемым, плазматроны подключают к ней не поодиночке, а, как правило, по три на каждую горячую зону. На такой основе, создается реактор,

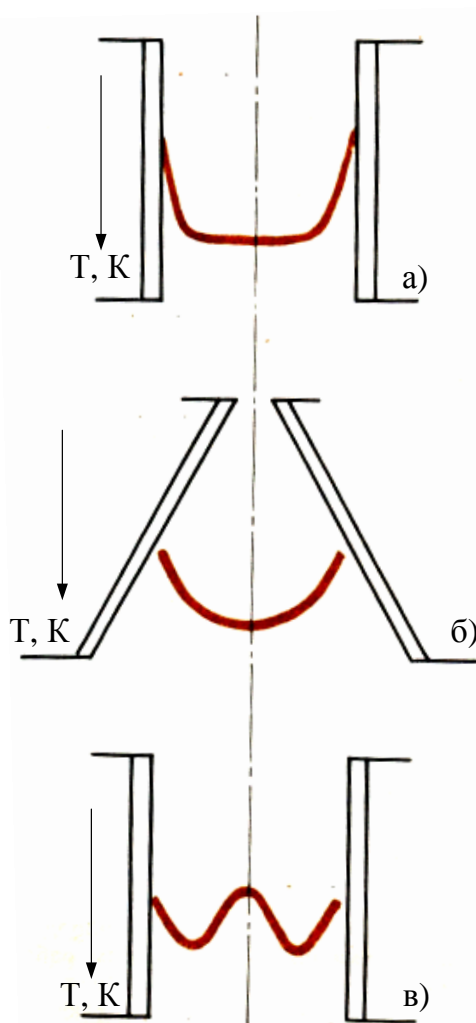
представляющий собой, в сущности, высоко-эффективную печь, в которой «плазменная специфика» вынесена на периферию. Требования, предъявляемые к ней, те же, с которыми технолог подходит к любой печи: устойчивость и равномерность (или, наоборот, управляется неравномерность) нагрева, минимум потерь тепла и как меньшая металлоемкость. Большинству из них реакторы с плазменным смесителем удовлетворяют успешнее, чем печи обычных конструкций. Дополнительным преимуществом новой технологии нагрева оказывается возможность наращивать мощность аппарата (процессорной единицы), komponуя многоступенчатые (многомодульные) нагреватели с шестью или даже девятью плазмотронами, по три в каждой ступени. При этом, вполне достижимо и управление структурой плазменного потока, поступающего в смеситель с мощностью несложных конструктивных решений можно добиться такого распределения температуры, какое наиболее благоприятно для того или иного химического процесса. Достигают этого, выбирая оптимальную форму камеры (реактора) и способ ввода в нее газовой струи. Камера может иметь форму цилиндра, конуса или комбинации цилиндр-конус, а струи можно вводить в нее как перпендикулярно к оси, так и под углом. Несколько вариантов схемы реактора показаны на рисунке 4.1.



1 – плазмотрон, 2 – камера (реактор), 3 – патрубок ввода сырья, 4 – ось плазмотрона, 5 – граница плазменной струи (профиль)

Рисунок 4.1. Схемы камер смешения различной геометрии: а, б, в, – конические с радиальным входом плазмы (углы ввода $\beta = 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ$ соответственно; г, д – цилиндрические с радиальным и тангенциальным вводом струй плазмы)

Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. В цилиндрической камере с радиальной подачей струи температура плазменного потока распределяется по поперечному сечению наиболее равномерно, в центральной его части – в ядре она постоянна (центральная часть около 80 % площади сечения) однако вблизи стенок газ интенсивно остывает. Стенки, естественно, охлаждают – иначе никакой материал не выдержал бы; охлаждение производят либо водяное, либо для уменьшения потерь, двойное (комбинированное), сначала воздушное, потом водяное. Если камера (реактор) – конус, температурный профиль усложняется, на нем возникает максимум, лежащий на оси (когда сопла плазматронов «смотрят» прямо на нее). Два максимума по бокам появляются, когда плазматроны присоединены по касательной к цилиндрической камере. В последнем случае на оси реактора образуется «температурный провал». Вышеотмеченное показано на рисунке 4.2.

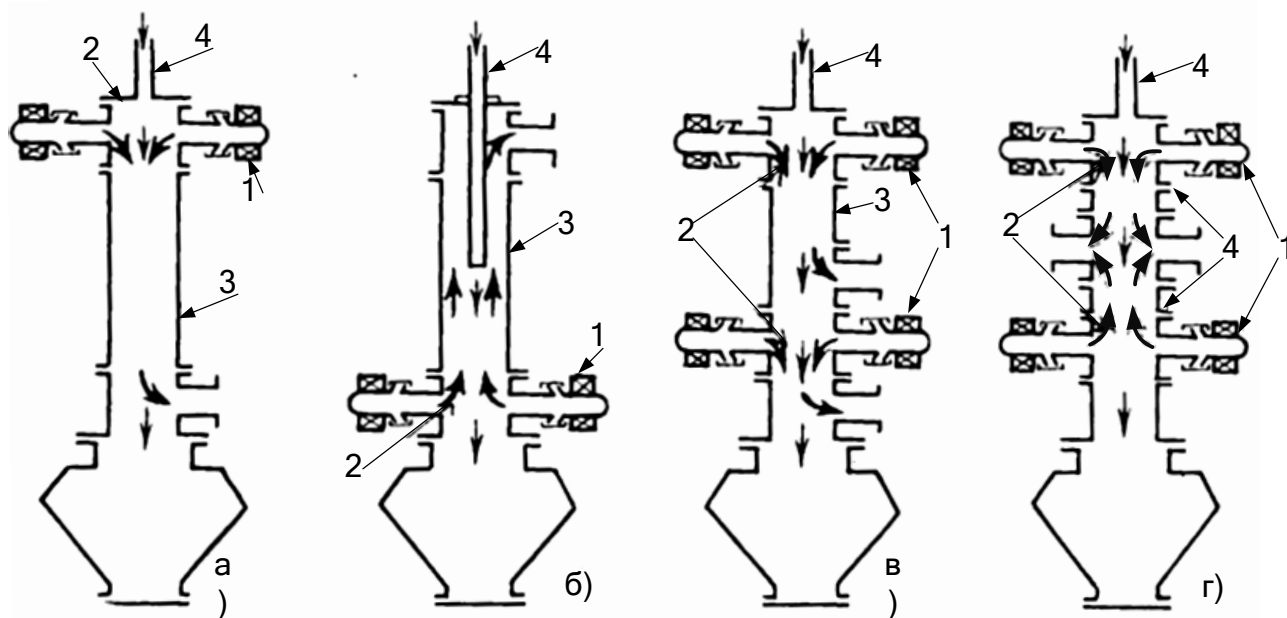


а, б – цилиндрическая и коническая с радиальным вводом плазменных струй, в – цилиндрическая, с тангенциальным вводом струй плазмы

Рисунок 4.2. Температурные профили характерные для камер смешения с разной геометрией

Собственно полный реактор, в который подаются исходные соединения (в виде газа, паров, капель или пыли) представляет собой цилиндрический или

перфорированный канал, присоединенный соосно к камере смешения. Таким образом, реализуется прямоточная схема, при которой плазменный поток и подлежащее обработке вещество подают в реактор вместе через камеру смешения. В принципе, возможна и противоточная схема со встречной подачей плазменного потока и вещества. На рисунке 4.3 приведены варианты схем плазменных реакторов на основе многоструйной камеры смешения.

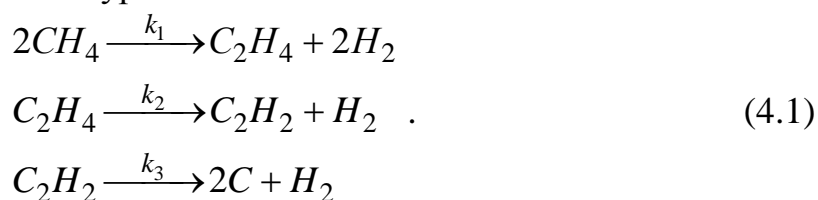


а – прямоточная; б – противоточная; в – прямоточная двухступенчатая; г – противоточная двухступенчатая;
1 – плазматрон, 2 – камеры смешения, 3 – реактор, 4 – подача исходных реагентов

Рисунок 4.3. Схемы плазменных реакторов на основе многоструйной камеры смешения

Для реализации реакции пиролиза метана в потоке водородной плазмы выберем цилиндрическую камеру смешения с радиальным вводом плазменных струй с равномерным распределением температуры в ядре потока (рис. 4.3).

Целью исследования конверсии метана в ацетилен является определение влияния начальной температуры $T_{(0)}$, начальной скорости плазменной струи $v_{(0)}$ и начальной концентрации метана $C_{1(0)}$ на максимум концентрации ацетилена $C_{2(zm)}$, длину реактора L и другие величины. Процесс синтеза ацетилена описывается системой химических уравнений:



Поскольку, процесс нестационарный, то совокупности констант скоростей

реакции k_1, k_2, k_3 зависят от температуры:

$$\begin{aligned} k_1(T) &= k_1^o \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \\ k_2(T) &= k_2^o \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right). \\ k_3(T) &= k_3^o \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

При этом $k_1^o = 4,5 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $k_2^o = 2,57 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, $k_3^o = 1,7 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$; $E_1 = 372,6$ кДж/моль; $E_2 = 167,6$ кДж/моль; $E_3 = 125,7$ кДж/моль.

Используя данные работы [40], введя определенные приближения, модель рассматриваемого плазмохимического процесса может быть представлена системой обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\tilde{C}_{1(z)}}{dz} &= -\frac{1}{\mathcal{G}_{(z)}} \cdot k_1(T) \tilde{C}_{1(z)} \\ \frac{d\tilde{C}_{2(z)}}{dz} &= \frac{1}{\mathcal{G}_{(z)}} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot k_1(T) \tilde{C}_{1(z)} - k_2(T) \tilde{C}_{2(z)} \right] \\ \frac{d\tilde{C}_{3(z)}}{dz} &= \frac{1}{\mathcal{G}_{(z)}} \cdot \left[\frac{\mu_3}{\mu_2} \cdot k_2(T) \tilde{C}_{2(z)} - k_3(T) \tilde{C}_{3(z)} \right] \\ \frac{d\tilde{C}_{4(z)}}{dz} &= \frac{1}{\mathcal{G}_{(z)}} \cdot 2 \frac{\mu_4}{\mu_3} \cdot k_3(T) \tilde{C}_{3(z)} \\ \frac{d\tilde{C}_{5(z)}}{dz} &= \frac{1}{\mathcal{G}_{(z)}} \cdot \left[\frac{\mu_5}{\mu_1} \cdot k_1(T) \tilde{C}_{1(z)} - \frac{\mu_5}{\mu_2} \cdot k_2(T) \tilde{C}_{2(z)} + \frac{\mu_5}{\mu_3} \cdot k_3(T) \tilde{C}_{3(z)} \right] \\ \frac{dT(z)}{dz} &= -\frac{\left[\frac{N}{M} - 2\mathcal{G}_{(z)} \right] \sum_{j=1}^5 \frac{d\tilde{C}_{j(z)}}{dz} h_i + \mathcal{G}_{(z)} RT(z) \sum_{j=1}^5 \frac{d\tilde{C}_{j(z)}}{dz}}{\left[\frac{N}{M} - 2\mathcal{G}_{(z)} \right] \sum_{j=1}^5 \tilde{C}_{j(z)} \frac{dU_j}{dT} + \mathcal{G}_{(z)} R \sum_{j=1}^5 \frac{d\tilde{C}_{j(z)}}{\mu_i}} \end{aligned} \right. , \quad (4.3)$$

где $\frac{d\tau}{dz} = \frac{1}{\mathcal{G}_{(z)}}$, $\mathcal{G}_{(z)} = \frac{N}{2M} - \sqrt{\left(\frac{N}{2M}\right)^2 - RT(z) \sum_{j=1}^5 \frac{\tau_j(z)}{\mu_i}}$, $U_j = \frac{\partial \tilde{C}_j}{\partial k_j}$; M, N –

константы, определяемые из начальных условий;

μ_j – мольная доля компонента ($j = 1, 2, 3, 4, 5$) соответственно (CH_4 ; C_2H_5 , C_2H_2 ; C ; H_2).

Численное интегрирование приведенной системы уравнений на ЭВМ при заданной совокупности констант скоростей реакции $k_{1(T)}$; $k_{2(T)}$; $k_{3(T)}$ позволяет менять начальные условия $T_{(0)}$, $v_{(0)}$, $\tilde{C}_{1(0)}$ установить зависимости решений этой системы уравнений для любого z от $T_{(0)}$, $v_{(0)}$, $\tilde{C}_{1(0)}$, поэтому принимаем в качестве входов в реактор величины $T_{(0)}$, $v_{(0)}$, $\tilde{C}_{1(0)}$.

В качестве выходов будут рассматриваться следующие величины, определяемые в точке достижения максимума концентрации ацетилена (z_m):

а) длина отрезка от начала реактора $z = 0$ до $z = z_m$. Этот отрезок, на котором разыгрывается в основном процесс превращения метана в ацетилен, обозначим через «L» и является эффективной длиной плазмохимического реактора;

б) максимум концентрации ацетилена $C_{3(z_m)}$;

в) степень разложения метана:

$$S = \frac{\tilde{C}_{1(0)} - \tilde{C}_{1(z_m)}}{\tilde{C}_{1(0)}}.$$

Каждый из выходов является функцией всех входов, а также параметрически зависит от констант скоростей реакций k_1 , k_2 , k_3 , которые являются коэффициентами в вышеуказанной системе уравнений, то есть:

$$\begin{aligned} L &= F_1 \left[T_{(0)}, \tilde{C}_{1(0)}, \mathcal{G}_0, k_1, k_2, k_3 \right], \\ \tilde{C}_3 &= F_2 \left[T_{(0)}, \tilde{C}_{1(0)}, \mathcal{G}_0, k_1, k_2, k_3 \right], \\ S &= F_3 \left[T_{(0)}, \tilde{C}_{1(0)}, \mathcal{G}_0, k_1, k_2, k_3 \right]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Ввиду того, что система уравнений не может быть решена аналитически и невозможно непосредственно определить функциональные зависимости.

Однако, численное интегрирование нашей системы уравнений на ЭВМ позволяет решать следующие задачи:

1) Построить приближенные зависимости выходов от входов при заданном наборе констант k_1 , k_2 , k_3 . Эти зависимости являются статистическими характеристиками плазмохимического реактора при изменении совокупности констант k_1 , k_2 , k_3 и тем самым рассмотреть вопрос о влиянии неточности при определении констант скоростей реакций на выходы реактора. Различия в значениях выходов при фиксированных входах, обусловленные изменениями

той или иной константы скорости реакции, служат мерой чувствительности математической модели плазмохимического реактора. Если допустить гипотезу о стационарности модели потока в реакторе при различных функционированных $v_{(0)}$ (эта гипотеза базируется на том, что изменение $v_{(0)}$ не влияет на кинетику химических реакций, а лишь изменяет пространственные масштабы процесса и обоснована в работе [41]), то систему уравнений можно преобразовать и упростить.

При этом в качестве независимой переменной удобно выбрать время τ , связанное с переменной z , фигурирующей в уравнениях системы простым соотношением $\frac{d\tau}{dz} = \frac{1}{g_{(z)}}$. Осуществляя замену переменной z и τ , исключаем из системы уравнений $v_{(z)}$. Проведенные оценки слагаемых:

$$g_{(z)}RT_{(z)} \sum_{j=1}^5 \frac{\tilde{C}_{j(z)}}{\mu_j} \text{ и } g_{(z)}R \sum_{j=1}^5 \frac{\tilde{C}_{j(z)}}{\mu}; \quad (4.5)$$

В интервале температур (1000 – 3500) К показано, что указанные члены пренебрежимо малы (порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$) по сравнению со слагаемыми, входящими в числитель и знаменатель шестого уравнения системы. Поэтому становится возможным сокращения числителя и знаменателя этого уравнения

на общий множитель $\left[\frac{N}{M} - 2g_{(z)} \right]$. Нелинейные зависимости энтальпии h_j от T

в этом уравнении могут быть приближенно представлены в виде суммы

$$h_j = \sum_{i=0}^8 h_{ji}T^i + \Delta h_j \text{ с табулированными коэффициентами [42]. Анализ}$$

нелинейных зависимостей по табличным данным [42] в указанном диапазоне температур, позволяет провести кусочно-линейную аппроксимацию с приемлемой для данных расчетов точностью ($\sim 1\%$)

$$h_{j(T)} = a_j T + b_j, \quad (4.6)$$

где a_j, b_j – коэффициенты линейной аппроксимации.

Введенные замены и упрощения позволяют вместо системы уравнений получить следующую систему уравнений, описывающую плазмохимический процесс образования ацетилена из метана:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\tilde{C}_{1(\tau)}}{d\tau} = -k_1(T)C_{1(\tau)} \\ \frac{d\tilde{C}_{2(\tau)}}{d\tau} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot k_1(T)C_{1(\tau)} - k_2(T)C_{2(\tau)} \\ \frac{d\tilde{C}_{3(\tau)}}{d\tau} = \frac{\mu_3}{\mu_2} \cdot k_2(T)C_{2(\tau)} - k_3(T)C_{3(\tau)} \\ \frac{d\tilde{C}_4}{d\tau} = 2 \frac{\mu_4}{\mu_3} \cdot k_3(T)C_{3(\tau)} \\ \frac{d\tilde{C}_5}{d\tau} = -\sum_{j=1}^4 \frac{d\tilde{C}_{j(\tau)}}{d\tau} \\ \frac{dT(\tau)}{d\tau} = -\frac{\sum_{j=1}^5 \frac{d\tilde{C}_{j(\tau)}}{d\tau} (a; T + b_j)}{\sum_{j=1}^5 \tilde{C}_{j(\tau)} a_j} + A(T) \end{array} \right. , \quad (4.7)$$

где $A(T)$ – скорость изменения температуры, характеризующая действие внешних отрицательных (положительных) источников тепла (функция закалки).

Уравнение шесть в системе отличается от соответствующего уравнения системы, так как было использовано уравнение материального баланса:

$$\sum_{j=1}^5 \tilde{C}_{j(\tau)} = 1. \quad (4.8)$$

Спецификой плазмохимического процесса являются большие скорости протекания химических реакций и большие перепады температур. В связи с этим, коэффициенты $k_i(T)$ и производные концентраций $\dot{\tilde{C}}_j$ изменяются в очень широком диапазоне (до 14 порядков). Ввиду этого, моделирование необходимо проводить путем разбиения всего времени процесса на участки. Величина каждого участка выбирается так, чтобы в его пределах константы скоростей $k_i(T)$ изменялись на два порядка за счет соответствующего изменения температуры T . Таким образом, нелинейные зависимости $k_i(T)$ задавались переменными от участка к участку масштабами. С масштабами, меняющимися от одного временного участка к другому, моделировались величины

производных концентраций и температуры по времени ($\dot{\tilde{C}}_j, \dot{T}$). При переходе от участка к участку конечные значения переменных (T, \tilde{C}_j) для предыдущего участка являлись начальными значениями этих переменных для последующего участка. Это обстоятельство, а также то, что диапазон изменения концентраций в массовых долях лежит в пределах 0 – 1, а температуры в пределах (1000÷3500) К, дает возможность отображать эти переменные (в отличие от производных $\dot{\tilde{C}}_j, \dot{T}$) на всех участках в едином масштабе. Поэтому, в момент перехода от участка к участку, изменяются скачком лишь $k_i(T), \tilde{C}_j$ и T .

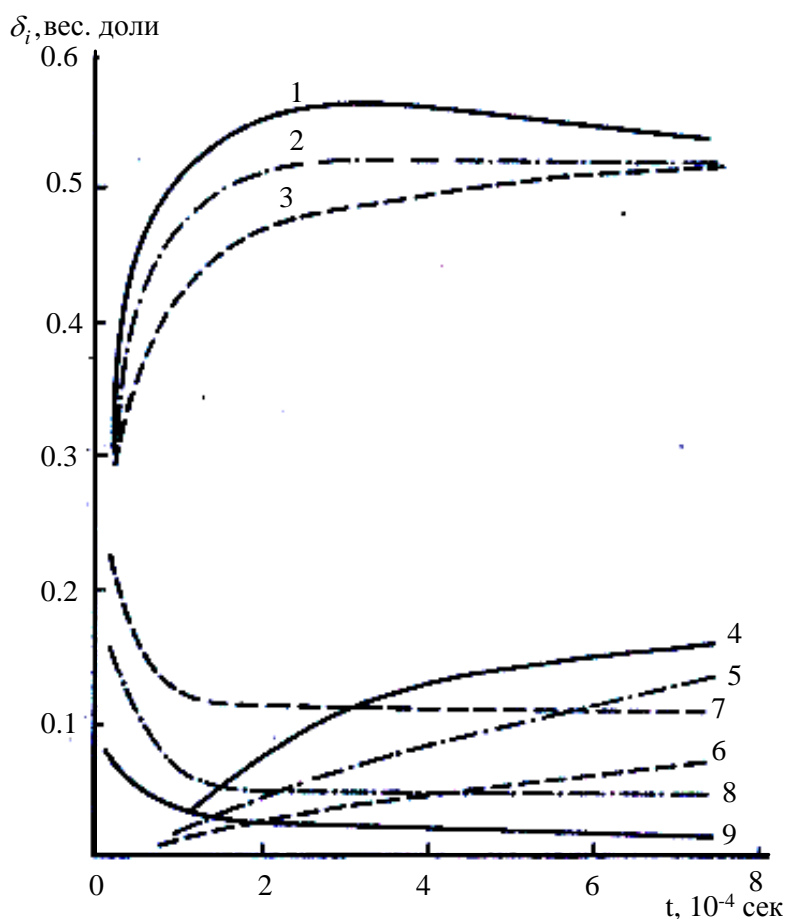
4.2 Результаты решений системы уравнений без учета закалки [а(т)]

В таблице 4.1 приведены варианты решения системы уравнений, приведенных выше.

Таблица 4.1 – Варианты решения системы уравнений

Характеристика реактора	Начальные параметры	Номер варианта			
		1	2	3	4
Диаметр реакционного пространства – 0,01 м	$T(0), K$	3150	3500	4000	4500
Количество газа, проходящего через реактор – 2800 м ³ /ч (0,8 м ³ /с)	$\tilde{C}_j(0)$, масс. доли	0,95	0,9	0,99	0,99
Давление в реакторе – 0,18 МПа для преодоления сопротивлений в реакторе и последующих установках	$\tilde{C}_5(0)$, масс. доли	0,05	0,1	0,01	0,01

Для всех вариантов решения систем начальные значения $\tilde{C}_2(0) = \tilde{C}_3(0) = \tilde{C}_4(0) = 0$. Обработка результатов дает возможность построить зависимости $S \left[\tilde{C}_j(0) \right], \tau_m \left[\tilde{C}_1(0) \right], \tilde{C}_{3m} [C_1 0]$ при фиксированной начальной температуре. При неизменной характеристике реактора указанные зависимости приведены на рисунках 4.5, 4.6, 4.7.



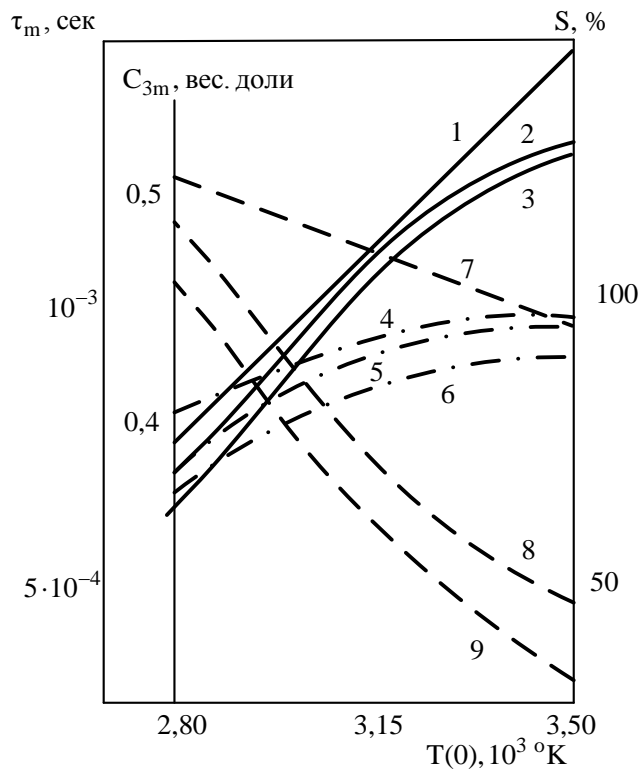
1, 4, 9 – 0,9 вес. долей; 2, 5, 8 – 0,95 вес. долей; 3, 6, 7 – 0,99 вес. долей

Рисунок 4.4. Зависимость концентраций ацетилена (1 – 3), углерода (4 – 6) и метана (7 – 9) от времени при начальной температуре 3500 К и различных начальных концентрациях метана

На рисунке 4.4 видно, как и следовало ожидать, что с ростом температуры $T(0)$ максимальная концентрация ацетилена и степень превращения метана возрастают тогда как время достижения максимальной концентрации ацетилена падает.

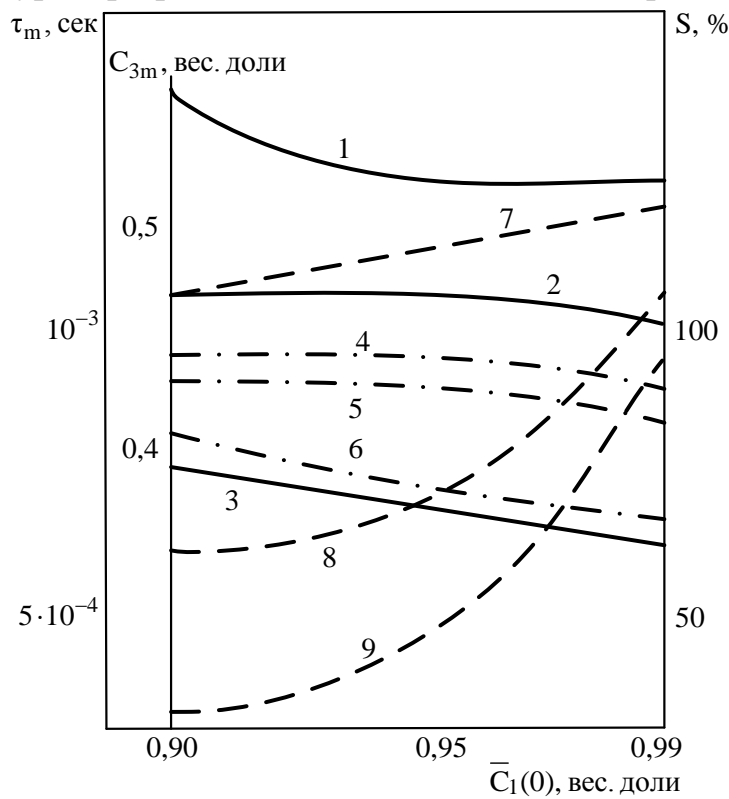
Из рисунка 4.5 следует, что с ростом начальной концентрации метана максимальная концентрация ацетилена и степень конверсии метана медленно убывают, а время достижения максимальной концентрации ацетилена возрастает.

Возрастание начальной концентрации метана при постоянной температуре приводит к уменьшению теплосодержания плазменной струи, чем и объясняется вид кривых на рисунке 4.6.



1, 4, 9 – 0,9 вес. долей; 2, 5, 8 – 0,95 0,9 вес. долей; 3, 6, 7 – 0,99 0,9 вес. долей;

Рисунок 4.5. Зависимость величин \tilde{C}_{3m} (1 – 3), S (4 – 6), τ_m (7 – 9) от начальной температуры при различных начальных концентрациях метана



1, 4, 9 – 3500 К; 2, 5, 8 – 3150 К; 3, 6, 7 – 2800 К

Рисунок 4.6. Зависимость величин \tilde{C}_{3m} (1 – 3), S (4 – 6), τ_m (7 – 9) от начальной концентрации метана при различных начальных температурах/

Одной из основных стадий плазмохимического процесса является закалка целевых продуктов, физическая модель процесса закалки позволяет получить зависимость скорости понижения температуры от параметров, характеризующих плазменную струю и метод охлаждения. Задача состоит в отыскании закона закалки $[A(T)]$.

Величина $[A(T)]$, входящая в систему уравнений аппроксимируется следующими относительно простыми функциями [42]:

$$\begin{aligned}
 A_1(T) &= \begin{cases} \alpha_1(T - T_f) & \text{при } T \geq T_f \\ 0 & \text{при } T < T_f \end{cases} \dots, \\
 A_2(T) &= \begin{cases} \alpha_2(T - T_f)^2 & \text{при } T \geq T_f \\ 0 & \text{при } T < T_f \end{cases} \dots, \\
 A_3(T) &= \begin{cases} \alpha_3 \frac{T - T_f}{\tau(T)} & \text{при } T \geq T_f \\ 0 & \text{при } T < T_f \end{cases} \dots, \\
 A_4(T) &= \begin{cases} A_0 = \text{const} & \text{при } T \geq T_f \\ 0 & \text{при } T < T_f \end{cases} \dots,
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – постоянные величины, являющиеся параметрами закалки;

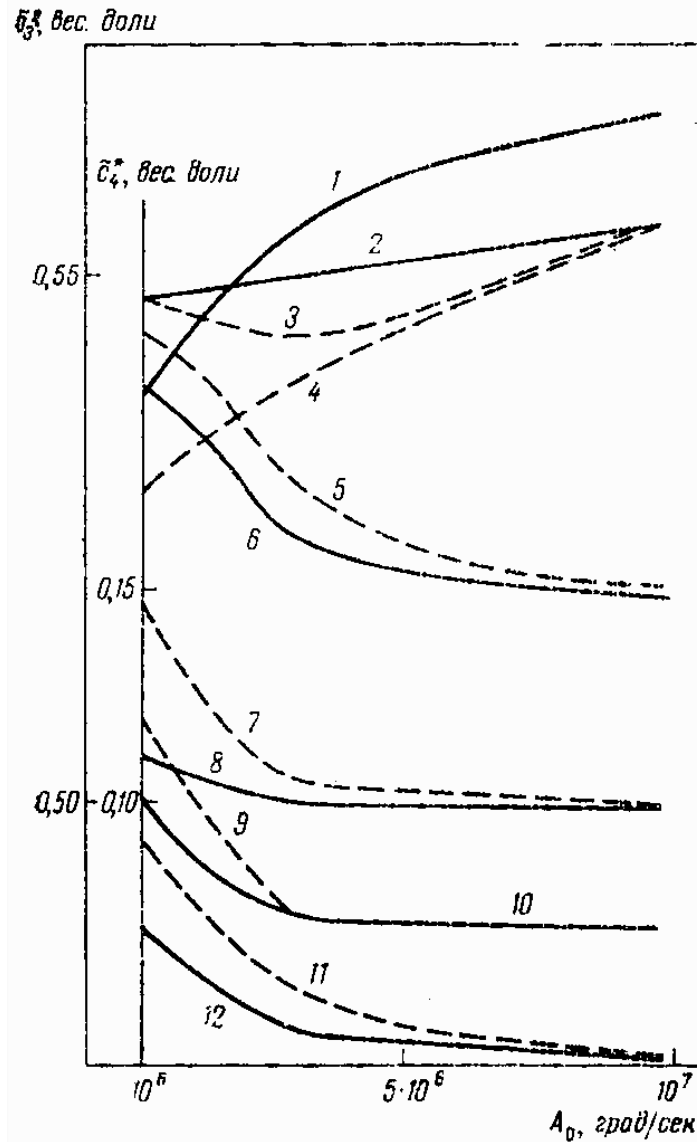
T_f – температура, до которой следует проводить закалку [выбирается из условий, чтобы время разложения целевых продуктов (C_2H_2) при этой температуре существенно превышало время, необходимое для дальнейшего охлаждения плазменной струи после выхода из закалочного устройства];

$$\tau(T) = \frac{1}{k_3(T)} \text{ – время релаксации по отношению к разложению ацетилена.}$$

В данном разделе при математическом описании процесса с помощью ЭВМ были изучены законы закалки в широком диапазоне параметров $A_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ для различных моментов ее включения. Для этой цели решались уравнения системы при следующих начальных условиях $T(0) = 3500K, \tilde{C}_1 = 0,9, \tilde{C}_5 = 0,1$.

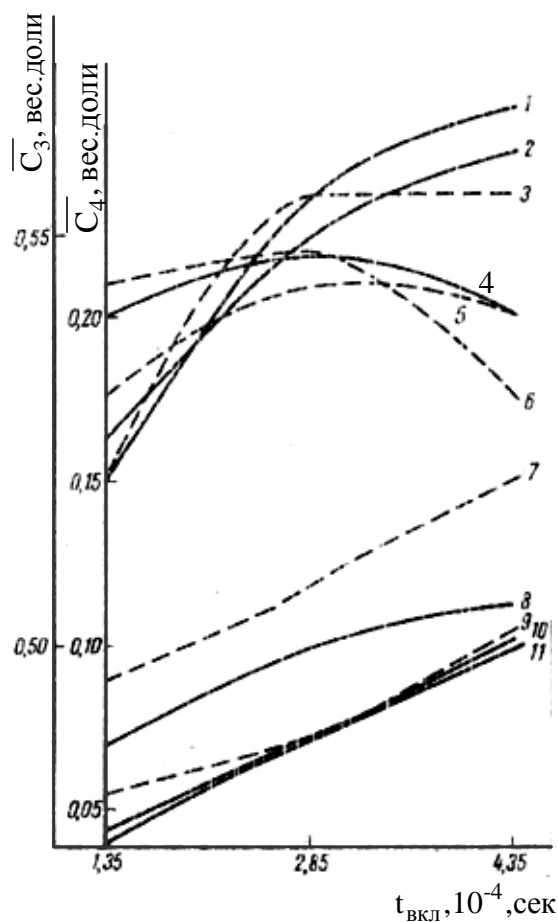
На рисунке 4.9 приведены зависимости концентраций ацетилена и углерода, сохранившиеся после закалки при законах $A_1(T)$ и $A_4(T)$ от начальной скорости закалки (A_0) для различных времен включения. Из этих графиков видно, что постепенное увеличение A_0 при различных моментах включения закалки для каждого из законов может приводить к качественно различным результатам. Если закалка при законе A_4 включается слишком рано $\tau_{\text{вкл}} = 1,35 \cdot 10^{-4}$ сек по отношению к моменту образования максимума ацетилена без закалки $\tau_m = 4,85 \cdot 10^{-4}$ сек, то сохраненная концентрация ацетилена падает с ростом A_0 ; при этом, падает и концентрация углерода. Подобное поведение можно объяснить тем, что слишком раннее включение достаточно интенсивной закалки приводит к быстрому понижению температуры, что замедляет процесс

превращения этилена в ацетилен, так и образование углерода.



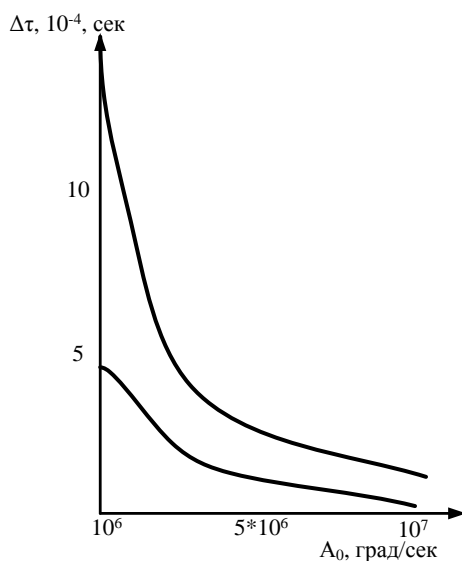
Сплошные линии – результаты при постоянном законе закалки;
 пунктирные – при линейном законе; 5, 6, 11, 12 – время включения закалки
 $t_{\text{вкл}} = 1,35 \cdot 10^{-4}$ сек; 2, 3, 9, 10 – $t_{\text{вкл}} = 2,85 \cdot 10^{-4}$ сек; 1, 4, 7, 8 – $t_{\text{вкл}} = 4,35 \cdot 10^{-4}$ сек

Рисунок 4.7. Зависимость концентраций ацетилена C_3 (1 – 6) и углерода C_4 (7 – 12) от скорости закалки (A_0) при начальных условиях $T(0) = 3500$ К и $C_1(0) = 0,9$ вес. доли



Сплошные линии – постоянный закон закалки; пунктирные – линейный
 4, 6, 7, 8 – $A_0 = 10^6$ град/сек; 2, 5, 9, 10 – $A_0 = 3 \cdot 10^6$ град/сек; 1, 3, 11 – $A_0 = 10^7$
 град/сек

Рисунок 4.8. Зависимость концентраций ацетилена \tilde{C}_3 (1 – 6) и углерода \tilde{C}_4 (7 – 11) от времени включения, закалки и при $T(0) = 3500$ К и $\tilde{C}_1(0) = 0,9$ вес. доли



1 – при линейном законе закалки, 2 – при законе (19) $\Delta\tau$
 Рисунок 4.9. Зависимость $\Delta\tau$ от начальной скорости закалки (A_0) при $t_{\text{вкл}} = 4,35 \cdot 10^{-4}$ сек; $T(0) = 3500$ К, $C_1(0) = 0,9$ вес. долей

Сравнение результатов закалки с постоянной скоростью охлаждения A_1 , для различных значений параметра A_0 показывает, что при времени включения закалки $t_{\text{вкл}} = 4,35 \cdot 10^{-4}$ сек. концентрация сохранившегося ацетилена с увеличением A_0 растет быстрее, чем при времени включения $t_{\text{вкл}} = 2,85 \cdot 10^{-4}$ сек. Это объясняется тем, что теперь закалка в меньшей мере препятствует разложению этилена и, следовательно, образованию ацетилена, но в то же время сохраняется в значительной мере образовавшийся ацетилен. При этом образуется несколько больше углерода, так как в этом случае он в большем количестве успевает образоваться до закалки.

На рисунке 4.6 представлены зависимости концентраций сохраненного ацетилена (\bar{c}_3^*) и углерода (\bar{c}_4^*) от времени включения при различных концентрациях A_0 для закона закалки A_4 . Из этого рисунка видно, что для малой постоянной скорости понижения температуры при закалке ($A_0 = 10^6$ град/сек) кривая зависимости сохраненной концентрации ацетилена от момента включения закалки носит немонотонный характер, достигая максимума в промежутке $1,35 \cdot 10^{-4} < t_{\text{вкл}} < 4,35 \cdot 10^{-4}$ сек.

При больших A_0 концентрациях сохраненного ацетилена монотонно возрастает с приближением момента включения закалки к моменту τ_m , а концентрация сохраненного углерода при этом возрастает с ростом $t_{\text{вкл}}$ для всех A_0 .

Из рисунка 4.6 и 4.7 видно, что линейный закон закалки A_1 приводит к аналогичным зависимостям, вызывая лишь некоторые количественные изменения по сравнению с законом A_4 , которые обусловлены смягчением режима закалки. Влияние начальной скорости закалки (A_0) на длительность охлаждения плазменной струи до 1200 К ($\Delta\tau$) показано на рисунке 4.9.

Как и следовало ожидать, для постоянного закона закалки кривая лежит ниже, чем кривая, соответствующая линейному закону. При этом наибольшее расхождение между кривыми достигается при минимальном значении $A_0 = 10^6$ град/сек. При больших значениях $A_0 = 10^7$ град/сек эти различия незначительны.

Результаты расчета показали, что при значениях $A_0 \leq 10^5$ град/сек закалка практически не обеспечивается. Таким образом, проведенные расчеты позволили оценить интервал значений для нижней границы допустимых начальных скоростей A_0 понижения температуры при закалке. Не приведенные здесь результаты рассмотрения квадратичного закона закалки A_2 существенно не отличаются, и данных для линейного закона закалки A_1 . Как и следовало ожидать, худшие результаты при прочих равных условиях дает закон закалки A_3 .

Полученные результаты указывают на пути оптимизации процессов синтеза закалки в плазмохимическом процессе. Применение такого подхода отнюдь не ограничивается конкретной задачей и позволяет при наличии полной системы математического описания явлений без натурального эксперимента оценить, и проанализировать и прогнозировать развитие исследуемого процесса.

4.3 Проведение некаталитических реакций в системе газ–твердое

Эти реакции лежат в основе широкого класса производственных процессов, протекание которых обязано нагреву обрабатываемого материала (реакционной смеси) до заданных температур с последующей выдержкой и охлаждением.

Наиболее широко известные из указанных процессов – это технологические процессы получения цементного клинкера, процессы термического разложения различных видов карбонатного сырья с получением оксидов кальция (извести), оксидов магния (периклаза), процессы основанные на твердофазном взаимодействии в сложных системах (смесях) различных видов сырья, например, $[K_2CO_3 \cdot nH_2O - TiO_2 \cdot nH_2O - mKCl]$ или TiO_2 – кислородсодержащие соединения Ва, Al или смесь кислородных соединений Ва, Си. Как правило, при твердофазных взаимодействиях получают сложные соединения со специфическими свойствами и в виде нитевидных кристаллов или волокон. К специфическим свойствам относятся: пористость продукта, удельная поверхность – активность, дисперсность, проводимость и др. [43].

Исследование вышеперечисленных технологических процессов и их усовершенствование осуществляется многие десятилетия. Однако, по-прежнему, актуальными вопросами остаются: минимизация энергетических затрат на производство продукции и получении продукции, отвечающей все возрастающим требованиям к ее качеству; которое формируется все более жесткими требованиями в стандартах целевой продукции потребителей.

В настоящее время вышеотмеченное является основной целью проводимых исследований в данном направлении.

В данном разделе рассмотрен технологический процесс обжига гидрокарбонатов магния во вращающихся и полочных муфельных печах с получением оксида магния, отвечающего стандартам для металлургической промышленности [44].

Ассортимент и квалификация оксида и гидроксида магния, производимого в мировой практике, связан в основном с их областями применения: продукты для производства трансформаторной стали; продукт-наполнитель для резин, адгезивов, пластических масс; продукты фармацевтической и фармакопейной квалификации; продукты высокой чистоты для производства химикатов; продукты для производства периклаза (огнеупоры); плавный оксид магния ядерной квалификации. В настоящее время наибольшие объемы использования оксида и гидроксида магния наблюдаются в производствах трансформаторной стали, наполнителей резины, адгезивов, пластических масс, а также огнеупоров.

Продукту (оксид магния) предъявляются следующие показатели качества: удельная масса – 2,32 г/см³; содержание MgO – более 95 %; примеси марганца и меди не более 0,0016 %; насыпная масса – 350 – 400 г/дм³, растворимость в разбавленных кислотах – полная; остаток при просеве через сито: 4900 отв./см² < 0,1; 16900 отв./см² не более 0,2; определяющий размер частиц 0,05 – 0,2 мкм – 95 %; удельная поверхность по БЭТ – 185 м²/г; йодное число > 100;

нерастворим в воде. Для некоторых производств требуется удельная поверхность $< 20 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание $\text{MgO} \approx 99,9 \%$, размер частиц $0,05 - 0,1 \text{ мкм}$. Указанные показатели качества MgO соответствуют требованиям к продукту, которые используются в производствах трансформаторных сталей (для термостойкого покрытия электротехнической стали перед двухстадийным отжигом, последняя стадия в атмосфере водорода при 1073 и 1423 К , а затем программированное охлаждение), в производстве титановых заготовок (для создания двухслойного покрытия для предотвращения окисления поверхности заготовок), резинотехнической промышленности, производства композитов на основе пластмассовой матрицы (наполнитель) и др. Исходя из вышеизложенного, очевидно, что общие требования к качеству MgO для всех сфер применения это высокая чистота продукта и содержание основного вещества ($> 95 \div 99 \%$ масс.), а также определяющий размер частиц ($0,05 \div 0,2 \text{ мкм}$). Одновременно при достижении указанных общих требований в различных сферах применения требуется различная химическая активность продукта, критерием которой является величина удельной поверхности по БЭТ или йодное число [45].

Анализ известных технологий и опубликованных работ [46] показывает, что только при получении оксида магния путем термического разложения кислородсодержащих соединений магния (карбонатов, гидрокарбонатов) можно обеспечить требуемую чистоту сырья и контролировать развитие реакционной поверхности обжигаемого материала и его степень превращения во времени. Именно эта особенность при проведении термического разложения указанных соединений отмечена в работах американских ученых Грегга, Паркера, Уитли [47], а также Дзисько [48], как технологическая основа приготовления оксида магния с желаемой степенью превращения исходного материала и удельной поверхностью продукта. Процесс термической диссоциации кислородсодержащих соединений магния и его интенсивность определяется механизмом и кинетикой процесса, а также типом печей (реакторов) в которых осуществляется процесс [49]. Таким образом, производство оксида магния для металлургической, для резинотехнической промышленности, а также для применения в качестве ингредиентов и наполнителей должно осуществляться на основе термического разложения кислородсодержащих соединений магния, поскольку в этом случае, возможно контролировать и управлять достигаемой степенью превращения и величиной удельной поверхности продукта. Анализ также показал, что наиболее распространенным сырьем для производства оксида магния с вышеотмеченными свойствами является синтетические карбонаты $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также гидроксиды Mg : $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. синтетические карбонаты диссоциируют на MgO , CO_2 и H_2O в интервале температур $673 - 773 \text{ К}$, а гидроксид разлагается на MgO и H_2O при 973 К . При этом во всех случаях в процессе диссоциации удельная поверхность твердого остатка проходит через максимум (S_m), кривая изменения имеет колоколообразный вид, а кинетические кривые топомического процесса диссоциации описываются сигмовидными кривыми. Таким образом, для

получения продукта MgO требуемого качества необходимо создать такие условия, чтобы максимально возможная степень разложения сырья совпадала с максимально или минимально возможной величиной удельной поверхности твердого остатка реакции. Как правило, в промышленных условиях для осуществления процесса разложения сырья наиболее распространены и используются печи: муфельная вращающаяся, муфельная полочная, вращающаяся с непосредственным контактом материала и топочных газов [50]. Характер изменения степени разложения (интенсивность диссоциации) и развития удельной поверхности твердого остатка разложения зависят от условий подвода тепла к обжигаемому материалу и отвода газообразных продуктов реакции. Скорость подъема температуры в слое материала (скорость нагрева) и однородность температурного слоя в слое играют определяющую роль при реализации процесса.

Как правило, в реакторах (печах) для проведения термического процесса разложения твердого реагента последний подается в печь в виде массы, состоящей из отдельных частиц 75 – 150 мкм. Карбонатное сырье имеет свободную влажность в пределах 10 – 40 %_{масс.} и как следует из литературных источников [51] практически не подвергаются грануляции без специальных добавок ни во влажном ни в обезвоженном виде. Используя известный результат исследований [52], в котором предлагается возможность получения карбонатного сырья в виде гранул с достаточной прочностью за счет введения в сырье 1 – 5 %_{масс.} связки в виде геля Mg(OH)₂ (размер частиц ~30Å, соотношение твердого к жидкому в массе геля 1:(2÷3) и последующей обработки смеси в шнековой прессующей машине). Средний размер гранул, который обеспечивается на выходе из прессующей машины, составляет ~(5÷10) мм.

Таким образом, в печи материал представлен в виде пористого слоя или гранулята. В зависимости от типа (конструкции) печи зернистый (гранулированный) материал движется в печи в соответствии с определенной моделью потока, которая в значительной степени определяет условия теплообмена в слое и, следовательно, эффективность реализации рациональных режимов обжига.

Термическую обработку материала в слое допустимо рассматривать в два этапа:

- равномерный нагрев слоя материала с требуемой скоростью до требуемой температуры (тепло-массообмен при достижении условий, которые обеспечат начало протекания химической реакции);
- тепло-массообмен при протекании химической реакции, в течении времени при достигнутой температуре.

Для типов печей непрерывного действия, которые используются в производстве оксида магния, недостаточно полно исследуемым является первый этап, а для реализации предложенной технологии этот этап определяющий, так как от эффективности этого этапа зависят многие условия (равномерность температурного слоя, скорость нагрева и т.п.). Поэтому, необходимо проанализировать протекание первого этапа в вышеотмеченных

типах печей.

Напомним, что для обжига карбонатов магния применяют вращающиеся печи с обогревом слоя материала через стенку, а также при непосредственном контакте теплоносителя и слоя материала, а также печи механические полочные с обогревом материала через стенки.

Рассмотрим, прежде всего, качественную сторону процесса смешения и перемещения материала во вращающихся печах. Можно считать, что смешение материала в поперечном слое барабана происходит за счет перемещения частиц в радиальном и угловом направлениях. Перемещение в радиальном направлении происходит в основном за счет того, что толщина скатывающегося слоя (отрезок CN рис. 4.11) меньше толщины поднимающегося слоя (отрезок CM), и поэтому несколько частиц (1, 2, 3) поднимающегося слоя попадают в один подслой скатывающегося слоя (1', 2', 3'). При повторном попадании в поднимающийся слой частицы могут изменить свое положение на 1'', 2'', 3''. Угловое смещение частиц происходит за счет того, что частицы 4, 5 первоначально находящегося в одном радиальном сечении поднимающегося слоя, не одновременно переходят в скатывающийся слой (положение 4', 5'), в результате чего, после скатывания, они попадают в разные радиальные сечения поднимающегося слоя (4'', 5'').

В предлагаемой модели считаем, что поднимающийся и скатывающийся слои состоят из «n» подслоев равной объемной производительностью.

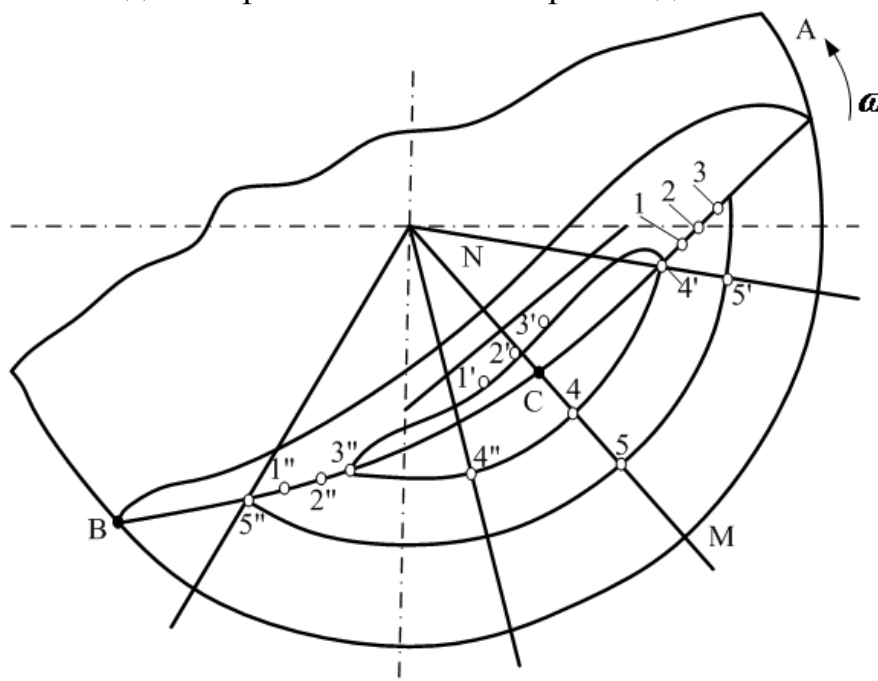
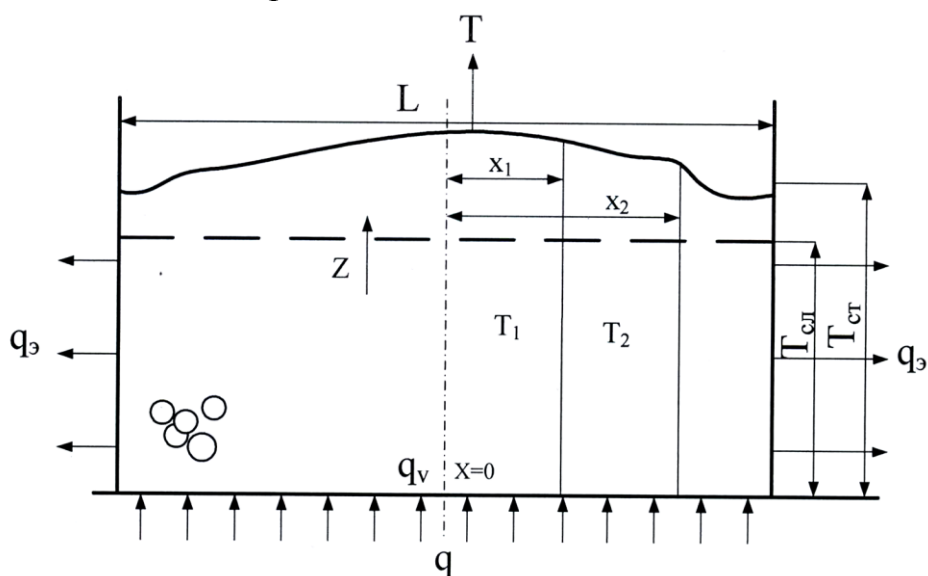


Рисунок 4.10. Схема движения частиц сыпучего материала в поперечном сечении гладкого вращающегося барабана

Каждый подслой состоит из N_i элементарных объемов v_i (i – номер подслоя $1 \leq i \leq n$).

Принимаем, что за один оборот вокруг центра циркуляции частица может перейти только в близлежащий «верхний» или «нижний» элементарный объем. Именно за счет этих переходов, осуществляется перемещение частиц в

радиальном направлении. Угловое смещение происходит за счет того, что число элементарных объемов в каждом подслое различно, и слои «проскальзывают» один относительно другого. Следует отметить, что проскальзывание только при скатывании, равно как и переход из одного элементарного объема в другой. Отсюда время смешения материала $\tau_{см(z)}$ пропорционально радиусу реактора в сечении $Z-R$ и ω – скорости вращения. Таким образом, во вращающейся печи, модель движения материала является близкой к типовой комбинированной модели смешений-вытеснения.



$T_{ст}$, $T_{я}$ – температуры стенок материала; X , T – координаты; q – общий тепловой поток от нагревателя; $q_{э}$ – тепловой поток к стенкам печи ограничивающим реакцию зону; q_v – тепловой поток в слое материала

Рисунок 4.11 Схема тепловых потоков на полке механической полочной печи

То есть, гранулированный (зернистый) материал достаточно хорошо перемешивается в поперечном сечении и с относительно небольшой скоростью перемешанные объемы без продольного смешения перемещаются вдоль печи. Практически, аналогичная картина движения материала наблюдается на каждой полке механической полочной печи, что в обоих случаях характеризуется как стержневой поток. Следовательно, при расчете теплообмена можно рассматривать случай неподвижного потока, или что одно и тоже для слоя, движущегося в стержневом потоке [53] через стенку. Исходя из этого, можно представить для случая обогрева через стенку схему тепловых потоков в печах следующим образом (рис. 4.12).

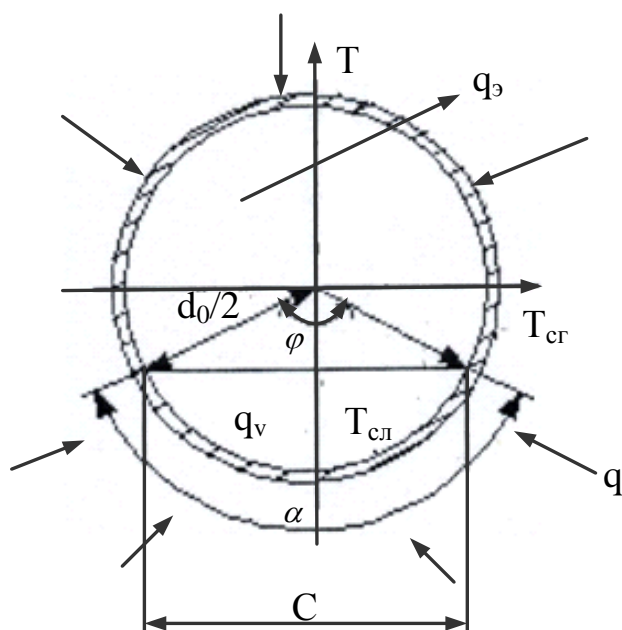
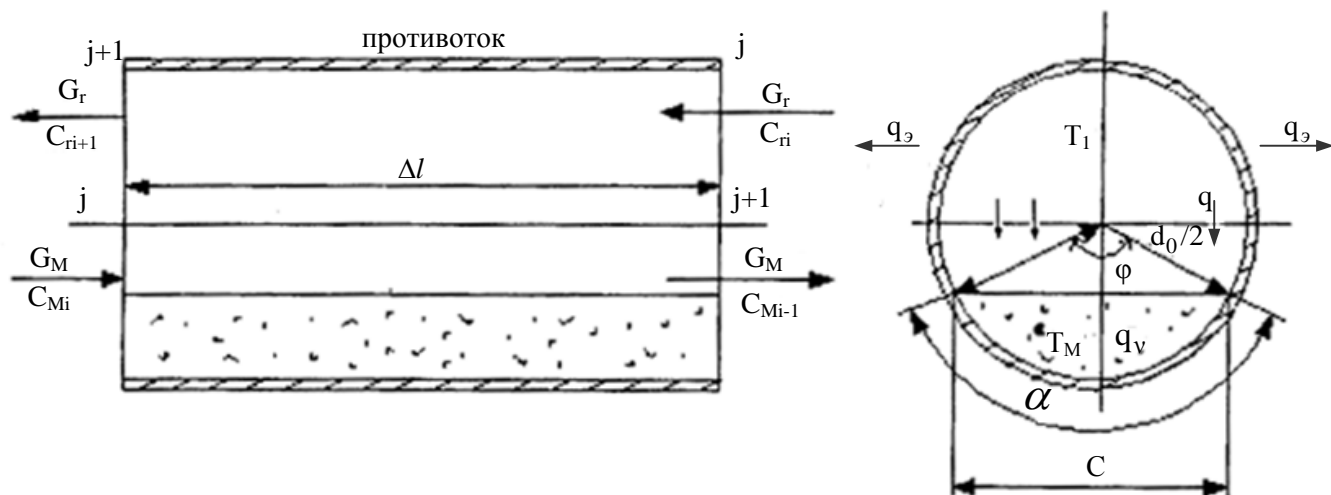


Рисунок 4.12 Схема тепловых потоков в сечении слоя материала вращающейся печи (обозначения те же что и на рис. 4.11)

В случае использования печи вращающийся с непосредственным контактом теплоносителя и материала схема потоков представлена на рисунке 4.13.



G_r – массовый расход топочных газов с T_r , G_M – массовый расход обжигаемого материала; q – тепловой поток от топочных газов к материалу; q_v – тоже в слое; q_{∂} – тепловой поток к стенкам печи; T_r , G_M – температуры топочных газов и материала.

Рисунок 4.13. Элементы вращающейся печи

Нагрев слоя частиц (гранул) в случае обогрева через стенку базируется на модели теплопроводности, которая включает дифференциальные уравнения теплопроводности при отсутствии внутренних источников тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right), \quad (4.10)$$

где T – температура,

τ – время,

a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$.

– Условия однозначности, задаваемые в виде физических параметров слоя:

λ – коэффициент теплопроводности $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{град} \approx 0,12 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{град}$;

C – теплоемкость [$\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{град})$]; $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{град} = 0,25$;

ρ – плотность $1,7 \text{ г}/\text{см}^3$, форма гранул – цилиндры: $d_r = 0,01 \text{ м}$,

$l = 0,015 \text{ м}$, и частицы размером $(0,75 \div 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ м}$ толщина слоя χ .

– Начальные условия:

$$\tau = 0, T = T_0 = f(x, y, z)$$

– Граничные условия третьего рода:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{n=0} = -\frac{k}{\lambda} \cdot (T_{n=0} - T_{CT})$$

Удельный тепловой поток « q » определяется по уравнению

$$q = \frac{Q_0}{F} = 2 \cdot c \cdot \rho \cdot \delta \cdot (T_{CT} - T_{CL}),$$

где T_{CT} – температура стенки,

T_{CL} – температура слоя материала,

c – теплоемкость стенки реактора,

ρ – плотность материала стенки,

δ – толщина стенки обогрева.

Печь муфельная вращающаяся:

$c = 0,12 \text{ кДж}/\text{кг}\cdot\text{град}$;

$\rho = 7,86 \text{ г}/\text{см}^3$;

$\delta = 0,020 \text{ м}$;

Печь полочная:

$c = 0,22 \text{ кДж}/\text{кг}\cdot\text{град}$;

$\rho = 1,716 \text{ г}/\text{см}^3$;

$\delta = 0,2 \text{ м}$;

F – поверхность реактора, через которую идет обогрев.

Приближение к вышеотмеченным начальным условиям будет при

$$\chi = 0 \quad \frac{dT}{d\chi} = 0$$

и при характеристике перемешанности материала, обеспечивающей ΔT_{CL} в пределах $2 \div 3$ градуса. Характерное время смешения определяется как:

$$\tau_{cm}(z) = R^2(z) \cdot \lambda_{эф}^{-1}(x), \quad (4.11)$$

где $R(z)$ – радиус реактора (определяющий размер в сечении z по координате T ;

$\lambda_{эф}$ – эффективный коэффициент теплопроводности по координате x , то

есть в горизонтальном направлении. Коэффициент $\lambda_{эф}$ определяется из соотношения:

$$\lambda_{эф} = \frac{q \cdot (x_2^2 - x_1^2)}{2 \cdot (T_1 - T_2)}. \quad (4.12)$$

Значения, изменяющиеся во времени коэффициентов теплообмена K , определяются как частные от деления потока на разность между температурой стенки и температурой слоя. При этом принимаем, что теплообмен в начальный период времени $\tau \geq 0$ и при больших значениях времени $\tau \gg 0$ определяется различным сопротивлением. Так при $\tau \gg 0$ лимитирующим есть сопротивление проникновения потока q_v вглубь слоя (сопротивление проницаемости слоя). При $\tau \geq 0$ теплоперенос лимитируется сопротивлением контакта твердого материала с греющей стенкой. Для первого случая усредненный по времени коэффициент теплообмена $K_{сл}$, рассчитывается, используя теорию теплопроводности Фурье:

$$K_{сл} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{(\lambda \cdot \rho \cdot c)_{сл}}}{\sqrt{\tau}}. \quad (4.13)$$

При $\tau \geq 0$ согласно Тсотсас и Шлюндеру, эффективное сопротивление определяется сопротивлением слоя газа в узком зазоре между греющей стенкой и первым слоем частиц по нормали (координата T). Исходя из этого, коэффициент теплообмена при $\tau \geq 0$ будет:

$$K_r = \frac{4\lambda_g}{d_T} \cdot \left[\left(1 + \frac{2l}{d_T} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{d_T}{2l} \right) - 1 \right], \quad (4.14)$$

где λ_g – коэффициент молекулярной теплопроводности газа,
 l – длина свободного пробега молекулы газа.

Тогда общий коэффициент теплообмена системы стенка-слой (с-с) будет определяться суммой:

$$K_{cc} = \varphi \cdot K_{сл} + K_r, \quad (4.15)$$

где φ – коэффициент формы равен 0,8. Условие, когда $K_{cc} = K_{сл}$ характеризуется критическим временем:

$$\tau_{кр} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{(\lambda \cdot c \cdot \rho)}{2 \cdot K_{cc}}. \quad (4.16)$$

Балансовое уравнение по высоте слоя для единицы высоты слоя будет иметь вид:

$$q_v \frac{\partial T}{\partial z} = -\lambda \cdot S \cdot \frac{1 - \varepsilon}{4/3 \cdot \pi \cdot R^3} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r \rightarrow R} \cdot 4\pi R^2, \quad (4.17)$$

где λ – коэффициент теплопроводности твердых частиц,

S – площадь поперечного сечения слоя дисперсного материала,
 ε – порозность слоя ($\varepsilon = x/d_T$).

Комбинации уравнений, представленных выше, полностью описывает теплообмен при нагревании слоя, а ее решение позволит определить температуру стенки и время материала до заданной температуры.

Для анализа и численного решения на основании уравнений введем безразмерные переменные в виде:

$$\frac{T_{CT}}{T_q} = \theta_{CT}; \frac{T_{CЛ}}{T_q} = \theta_{CЛ}; \frac{X}{d_T} = \varepsilon; A = f(B_i); \eta = \frac{X}{L}; \frac{a\tau}{d_T}, \quad (4.18)$$

где L – ширина поверхности нагрева,
 T_q – температура гранулы (частицы).

В безразмерном виде для рассматриваемого случая модель имеет вид:

$$\frac{\partial \theta_{CT}}{\partial \varepsilon^2} = A^2 (\theta_{CT} - \theta_q),$$

$$\frac{\partial \theta_q}{\partial F_0} = A^2 (\theta_{CT} - \theta_q) + \frac{d_T^2}{\lambda_{\varepsilon\phi} \cdot T_{CT}} \cdot q, \quad (4.19)$$

$$\theta_{CT} \Big|_{\substack{\varepsilon=0 \\ \varepsilon=L/d_T}} = 1; \quad \theta_q \Big|_{F_0=0} = \frac{T_{v_0}}{T_{CT}},$$

где $A = f(B_i) = \sqrt{6 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot B_i}$; $F_0 = \frac{\alpha_{\varepsilon\phi} \cdot \tau}{d_T^2}$; $B_i = \frac{K_{cc} \cdot d_T}{\lambda}$,

λ – коэффициент теплопроводности гранул (частиц),

$\alpha_{\varepsilon\phi}$ – эффективная температуро-проводность слоя.

$$\frac{\partial \theta_{CЛ}}{\partial F_0} = \frac{d_T^2}{L^2} \cdot \frac{\partial^2 \theta_{CЛ}}{\partial \eta^2} + \frac{d_T^2}{\lambda_{\varepsilon\phi} \cdot T_{CT}} \cdot q \quad (4.20)$$

$$\theta_{CЛ} \Big|_{\substack{\eta=0 \\ \eta=1}} = 1; \quad \theta_q \Big|_{F_0=0} = \frac{T_{CЛ_0}}{T_{CT}}, \quad \eta = \frac{X}{L}$$

Анализ уравнений показывает, что при малых временах ($\tau \geq 0$); $F_0 < 0,1$ и диаметрах гранул < 7 мм тепловые потоки и температуры слоя частиц непосредственно у стенки могут быть вычислены по уравнению, при ($F_0 < 0,1$) можно использовать модель. Температура в ядре для любых F_0 оценивается по модели.

Согласно критерию Фурье (F_0) в зависимости от $\theta_{CЛ}$ можно представить в виде:

$$F_0 = \frac{4}{\pi^2} \cdot \ln \left(\frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{\theta_{CЛ} \text{ } x=0} \right), \quad (4.21)$$

учитывая, что $F_0 = \frac{a_{эф} \cdot \tau}{d_T^2}$ уравнения можно записать в виде:

$$\tau = \left(\frac{2d_T^2}{\pi} \right) \cdot \frac{1}{a_{эф}} \cdot \ln \cdot \left(\frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{\theta_{сл\ x=0}} \right). \quad (4.22)$$

По формуле представленной выше необходимое время нагрева слоя до заданной температуры. При принятых начальных условиях задача становится внутренней и процесс нагревания слоя определяется только размерами гранул, части материала и толщиной слоя и его физическими свойствами. При этом в силу интенсивного теплообмена температура на поверхности гранул принимает значение близкое к температуре стенки, критерий B_i в этом случае ≤ 100 и $K_{cc} \cong K_{сл}$.

Из приведенного анализа следует, что при выполнении заданных условий, при определении усредненных значений параметров системы для ансамбля рассматриваемых частиц, задача может быть сведена к одиночной пробной гранулы, или частицы, находящейся в фиктивной среде, теплопроводность которой при удалении от частицы стремится к $\lambda_{эф}$. Краевые условия на поверхности частицы (гранулы) должны учитывать поверхностную теплопроводность и скачок температур в области контактов гранул. Значения $\lambda_{эф}$ будет зависеть от типа упаковки частиц, а как известно последняя определяется их формой. Этот вывод не противоречит выводам работ [55], в которых исследовалась эффективная теплопроводность зернистых засыпок. Для случая, когда теплопроводность среды (газа) в порах слоя существенно больше теплопроводности материала, то есть $\lambda_0 \ll \lambda_M$ задача существенно упрощается и может быть сведена к процессу нагревания твердого тела в зависимости от его формы и размеров, которая корректно решена и проанализирована во многих классических работах [56].

Выше представленный подход к анализу процесса нагревания слоя был применен и к случаю, когда в печи реализуется непосредственный контакт теплоносителя и материала.

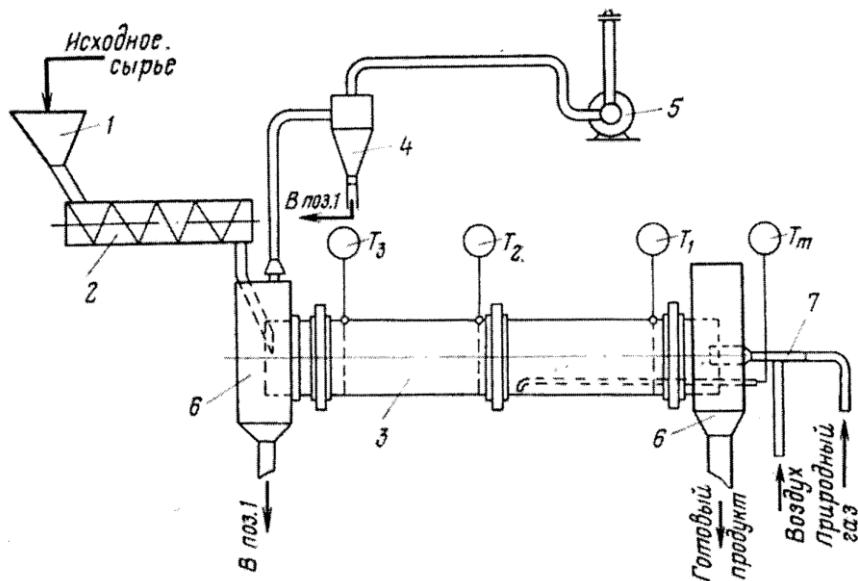
В силу эквивалентности математической стороны задачи получены системы уравнений. Отличие заключается в том, что в уравнениях были использованы безразмерные температуры слоя – θ , газа – θ_T , частиц – $\theta_ч$, а в параметр «А» вместо критерия B_i введен критерий Nu , который характеризует теплообмен на границе «поверхность гранулы-газ» ($Nu = \frac{\alpha \cdot d_T}{\lambda}$; λ – коэффициент теплопроводности газа). Анализ полученных моделей позволит считать, что для любых F_0 температуру в слое можно определить из уравнения:

$$\frac{\partial \theta}{\partial F_0} = \frac{d_T^2}{L^2} \cdot \frac{\partial^2 \cdot \theta}{\partial \eta^2} + \frac{d_T^2}{\lambda_{эф} \cdot T_T} \cdot q \quad (4.23)$$

$$\theta|_{\eta=0} = 1; \quad \theta|_{F_0=0} = \frac{T_{сл_0}}{T_T}, \quad \eta = \frac{x}{L}$$

Таким образом, в результате расчета теплообмена в промышленных печах необходимо определить при нагреве через стенку $T_{ст}$ и $K_{сс}$, при нагреве топочными газами T_T и α – коэффициент теплоотдачи от газа к поверхности гранул.

Исследования по нагреву материала в печах и обжигу проводили на полупромышленных установках, принципиальная схема которых представлена на рисунке 4.14.



1 – бункер, 2 – шнек-питатель, 3 – вращающаяся печь, 4 – циклон, 5 – вентилятор, 6 – приемные камеры, 7 – двухпроводная горелка

Рисунок 4.14. Схема опытно-промышленной установки вращающейся печи для обжига тригидрокарбоната магния

Установка работала следующим образом. Исходный материал из бункера 1 по шнеку-питателю 2 поступал во вращающуюся печь 3. Барабан печи имел длину 8 м, диаметр в свету – 0,5 м и наружный диаметр – 1 м. Скорость вращения барабана регулировалась с помощью привода ПИСИ и во время опытов составляла 4,5 об/мин. Печь обогревалась природным газом, сжигаемым в двухпроводной горелке 7. Дымовые газы последовательно проходили через загрузочную камеру, циклон 4 и выбрасывались вентилятором 5 в атмосферу. Готовый продукт – оксид магния – из печи поступал в холодильник, а затем на затаривание. Степень заполнения барабана печи варьировали в пределах от 0,02 до 0,15.

Максимальная температура топочных газов составляла 1000 °С, в печи реализуется противоток $G_M - G_T$, скорость вращения барабана 0,22 м/мин

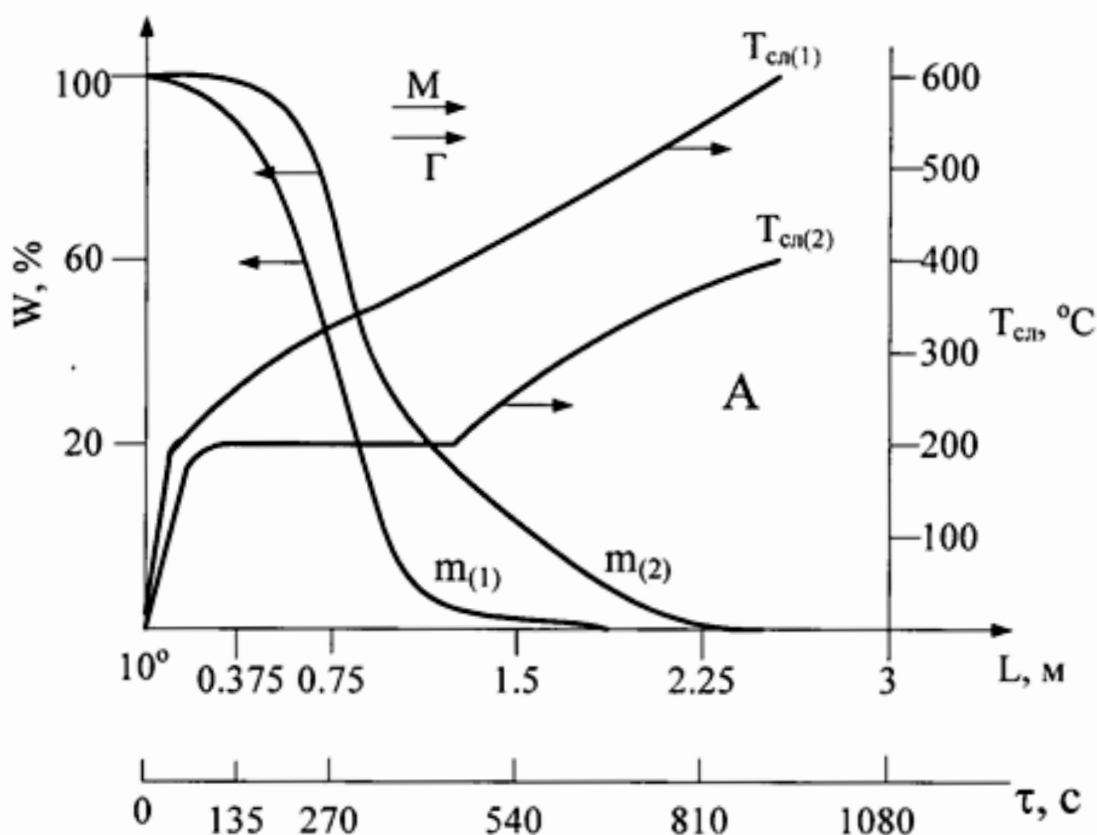
($3,6 \cdot 10^{-3}$ м/с), угол наклона к горизонту – 1 градус, линейная скорость газовой фазы (топочных газов) $1,8 \div 2,5$ м/с, среднее время пребывания материала в печи от момента загрузки до момента выгрузки 60,5 мин (3630 с). При проведении процесса во вращающейся муфельной печи функционирование установки осуществлялось по аналогии с вышеописанным.

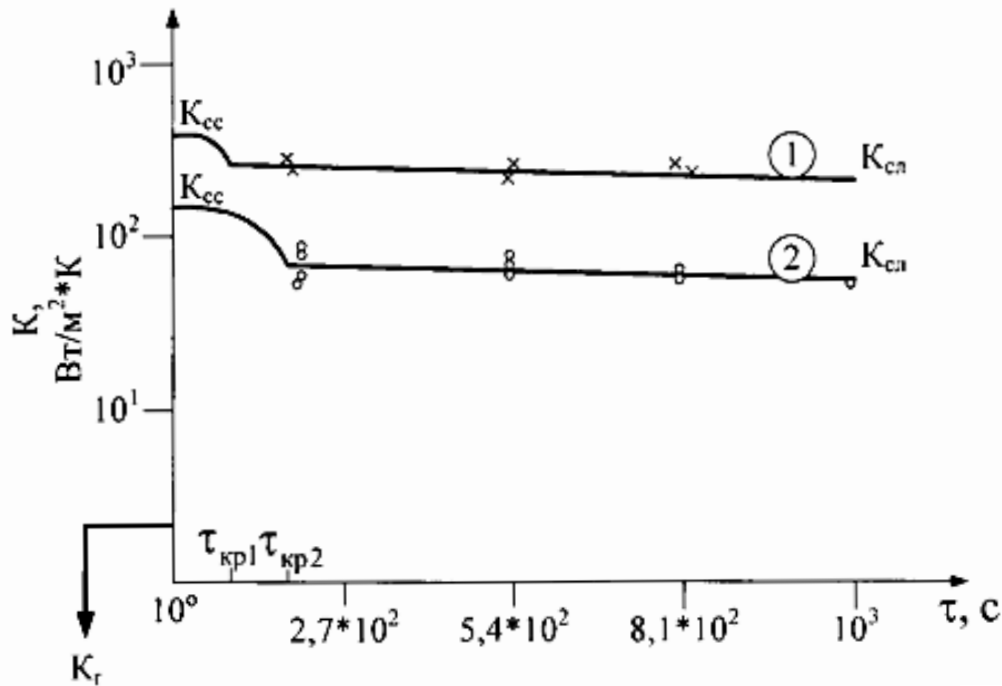
Максимальная температура стенки печи составляла 900 °С, максимальная температура газового пространства в сечении печи свободном от материала 800 – 850 °С, в печи реализуется прамоток $G_M - G_{отг}$.

Угол наклона печи к горизонту – 1 градус, скорость вращения печи 0,4 – 0,7 м/мин [$(6,6 - 11,6) \cdot 10^{-3}$ м/с]. Диаметр печи в свету $d - 0,37$, длина рабочей зоны – 5м, степень заполнения барабана – 0,05. Среднее время пребывания материала в печи от момента загрузки до момента выгрузки 36 мин (2160 с).

При исследовании процесса нагрева материала до температур протекания химической реакции $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$ (температура начала интенсивного химического «кипения», то есть выделения CO_2) учитывали процесс образования гранул с определением температуры $T_{сл}$ при которой происходило полное обезвоживание (в том числе и от связанной воды).

На рисунке 4.15 представлены кинетические кривые сушки и нагрева материала до заданных температур сушки и нагрева материала до заданных температур $T_{сл} = 400$ и $T_{сл} = 600$ °С в муфельной печи с электрообогревом.





А – $T_{сл(1)}$, $T_{сл(2)}$ кривые подъема температуры слоя, соответственно при $T_{ст} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{ст} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, m_1 , m_2 – кривые потери массы гранул (сушка), соответственно $T_{ст}$, В – мгновенные значения коэффициента теплообмена между стенкой и подвижным слоем.

Рисунок 4.15. Кинетические кривые сушки и нагрева слоя гранул с вращающейся муфельной печи

Кривые 1, 2 соответствуют условию при $T_{ст(1)}$ и $T_{ст(2)}$

При анализе кинетических кривых (рис. 4.15) предполагали, что материал изотропен и размеры гранул остаются неизменными. Мигрирующим компонентом является вода, то есть протекание реакции $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ не наблюдается. В период постоянной скорости процесс сушки описывали следующим уравнением:

$$\frac{dm}{dl} = \frac{d}{1} \cdot \left(D_{r(m)} \cdot \frac{dm}{dl} \right). \quad (4.24)$$

С начальными условиями: $m = m_0$ при $\bar{\tau} = 0$ и $0 \leq l \leq 1$; граничные условия: $\frac{dm}{dl} = 0$ для $l = 0$ и $\bar{\tau} > 0$, где m – содержание влаги $\left(\frac{\rho_m}{\rho_m^*} \right)$, ρ_m – массовая концентрация, кг/м^3 , ρ_m^* – массовая концентрация при насыщении, кг/м^3 , l – безразмерное расстояние $\left(\frac{Z}{H} \right)$, Z – расстояние от плоскости нагрева, м, H – толщина слоя, м, D_r – коэффициент диффузии влаги, $\text{м}^2/\text{с}$, D_{z0} – коэффициент диффузии влаги в период постоянной скорости, $\text{м}^2/\text{с}$, $\bar{\tau}$ – безразмерное время

$\left(\frac{D_{z0} \cdot \tau}{H^2}\right)$, τ – время, с, F_0 – интенсивность сушки $F_0 = \left(\frac{\eta_0 \cdot H}{D_{z0} \cdot \rho_m}\right)$, η_0 – массовый поток, скорость сушки, кг/м²·с.

D_r выражается как:

$$D_r = \begin{cases} D_{r(m)} & \text{для } m_b \leq m \leq 1 \\ 0 & \text{для } 0 \leq m \leq m_b \end{cases}, \quad (4.25)$$

где m_b – промежуточное содержание влаги, период постоянной скорости заканчивается, когда поверхностная влага достигает m_b .

Во время падающей скорости материал разбивается на сухую и мокрую зоны. На их границе, плоскости испарения, вода изменяет свою фазу. Уравнение для мокрой зоны такое же, как для периода постоянной сушки. Граничное условие:

$$\begin{aligned} m_b = m & \text{ для } l = n \text{ и } \bar{\tau} = \tau_c \\ -D_r \left(\frac{dm}{dl}\right) &= F + m_b \left(\frac{dn}{d\tau}\right) \text{ для } l = n \text{ и } \bar{\tau} = \tau_c, \end{aligned} \quad (4.26)$$

где F – параметр потока, $F = \left(\frac{n_0 \cdot l}{D_{z0} \cdot \rho_m}\right)$;

n – положение плоскости испарения от греющей поверхности;

τ_c – безразмерное время конца периода постоянной скорости сушки.

Соотношение между скоростью сушки и положением плоскости испарения при условии сухой зоны имеет вид:

$$F = \frac{F_0}{1 + B_i(l - n)}, \quad (4.27)$$

где $B_i = \frac{K_g \cdot H}{\left(\frac{M_v \cdot D_{lv}}{R \cdot T}\right)}$ – число Био массопередачи;

K_g – пленочный коэффициент массопередачи, кг (Па·см²);

M_v – молекулярная масса пара, кг/моль;

D_{lv} – коэффициент диффузии пара, м²/с;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К.

Сухая зона рассматривается как дополнительное сопротивление массопередачи к сопротивлению мокрой зоны. На рисунке 4.15 приведены мгновенные значения коэффициента теплообмена между стенкой и слоем обрабатываемого материала. Как видно из графиков (рис. 4.15) в начальный момент $\tau = 0$ значение «К» постоянны, а затем начинают уменьшаться. Обработка экспериментальных данных показала, что общий коэффициент «К» находится через составляющие K_{cc} и K_{cl} по формуле проводимости. Если время

контакта гранул со стенкой меньше критического, то теплоперенос лимитируется сопротивлением контакта ($1/K_{cc}$), если больше, то сопротивление проницаемости слоя ($1/K_{cl}$), $\tau_{кр}$, согласно (рис. 4.15) «В» оценивается величиной 180 – 235 с ($\sim 1,2 - 4$ мин). Уменьшение величины $\tau_{кр}$ с повышением $T_{ст}$ обязано увеличению $\lambda_{эф}$ и, следовательно, уменьшению параметра $\tau_{cm(z)}$, что уменьшает сопротивление проникновения теплового потока в слой и повышению экспериментально наблюдаемых значений «К».

Как следует из рисунка 4.15, получены типичные кинетические кривые процесса сушки. Интенсивность процесса обезвоживания зависит от $T_{ст}$ и значение параметра $\tau_{cm(z)}$. От этих значений $T_{ст}$ и $\tau_{cm(z)}$ зависит период постоянной скорости на кинетических кривых и время достижения критической точки, когда начинает подыматься температура слоя, то есть время перехода к периоду падающей скорости. Эти данные подтверждают то, что параметр «с» не является подгоняемым под эксперимент, а действительно характеризует степень перемешанности зернистого слоя. Из данных приведенных на рисунке 4.16 наблюдается определенная связь между температурой слоя, коэффициентами теплопередачи и процессом массопередачи при сушке гранул. При этом можно выделить небольшой период постоянной скорости сушки, период проникания (П) и период регулярного режима (РР). Возникновение этих режимов, их длительность, а

также зависимость числа B_i от температуры
$$B_i = \frac{k_s \cdot H}{\frac{M_v \cdot D_{lv}}{R \cdot T}}; \quad B_i \geq 500$$

позволяет считать, что кинетика сушки и сопротивление теплопередачи (коэффициент теплопередачи) взаимосвязаны и определяются $T_{ст}$ и параметром $\tau_{cm(z)}$. Анализ экспериментальных результатов и моделей, представленных выше, позволяет считать, что массовое количество влаги F_0 удаляемое с 1 м^2 поверхности материала в единицу времени может быть определено как:

$$F_0 = \frac{1}{\frac{H_{исп}}{K} + \frac{1}{k_g}} \cdot (T_{ст} - T_{нас}), \quad (4.28)$$

где $H_{исп}$ – теплота испарения влаги, Дж/кг;

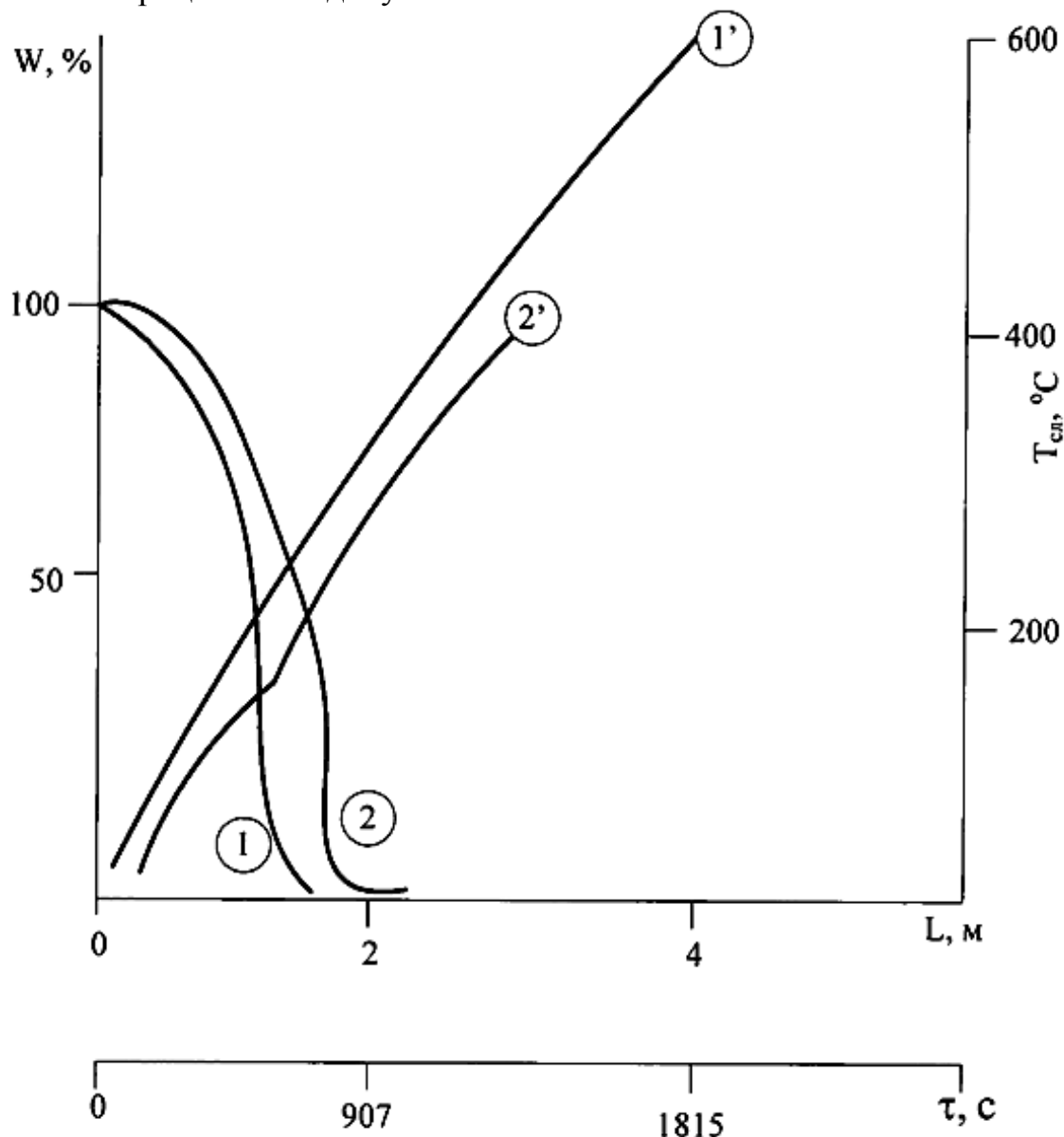
$T_{нас}$ – температура насыщенного пара, К.

Это соотношение отражает совместное влияние процессов тепломассопереноса на кинетику сушки в исследуемом случае. Время сушки материала при постоянной скорости можно определить как:

$$\tau = \frac{\rho_m \cdot F_0 \cdot H_{исп} \cdot H}{6 \cdot \lambda_{эф} \cdot (T_n - T_{cl})}. \quad (4.29)$$

Сравнение расчетных данных τ с наблюдаемыми в эксперименте

показывают расхождение 10 – 15 %, что как отмечается в работах М. В. Лыкова [57] для таких процессов не допустимо.



1', 2' – кривые подъема температуры $T_{сл}$, соответственно при $T_{Г} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{Г} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 1, 2 – кривые потери массы, соответственно при $T_{Г} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{Г} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 4.16. Кинетические кривые сушки и нагрева слоя гидрокарбоната магния во вращающейся печи с контактом материала и топочных газов.

На рисунке 4.16 приведены кинетические кривые сушки и нагрева слоя материала во вращающейся печи с контактом материала и топочных газов. Как следует из рисунка 4.16, характер влияния $T_{Г}$ и $\tau_{см(z)}$ на ход кинетических кривых аналогичен влиянию $T_{ст}$, $\tau_{см(z)}$. Общий коэффициент теплопередачи «К» не зависит от времени достигая значений $10^4 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$, при этом значение $\frac{1}{K_{сл}}$ стремится к нулю. Это означает, что тепловой поток беспрепятственно

проникает в слой материала и процесс нагрева лимитируется коэффициентом теплоотдачи от газа к поверхности гранулы. На кинетических кривых отсутствует явно выраженный период постоянной скорости сушки (практически незначительный – кривые 1', 2') и период проникания (П), что, по видимому, обязано низкому значению $1/K_{сл} \rightarrow 0$. Если допустить, что $D_r = \text{const}$, то интенсивность выделения влаги можно определить как:

$$F = \frac{\pi^2}{4} \cdot D_r \cdot (\bar{m} - m_B). \quad (4.30)$$

Это означает, что физически наблюдается почти регулярный режим сушки, который мало зависит (в исследуемом интервале от T_r и $\tau_{см(z)}$). Так при $D_r = 1$, $m_b = 0,2$, $m = 1$ в области падающей скорости V_i , характеризующее массопередачу равно 1000, $m_{(l=0)} = 0,9 \cdot m_0$. Эти значения близки для двух случаев, когда $T_r = 1000$ °С и $T_r = 800$ °С. Полученные результаты не противоречат теоретическим основам процессов сушки и теоретическим основам условий теплопередачи в подвижных зернистых слоях [58].

Таким образом, основными результатами, вышеприведенных исследований, являются: определение зон сушки и нагрева материала до температуры синтеза (разложение $MgCO_3$) исследуемых печей; установление основных закономерностей процессов тепло-массопередачи в процессе нагрева в рассматриваемой зоне печи и подтверждение адекватности предложенных моделей процессов на данном этапе. Кроме того результаты исследований свидетельствуют о методически правильном подходе к интенсификации процессов тепломассопереноса в печных агрегатах за счет обжига гранулированного материала в пористом подвижном слое. После достижения в печи (в слое материала) температуры синтеза, то есть температуры при которой протекает химическая реакция разложения $MgCO_3$, в печном агрегате в определенной зоне происходит образование продукта реакции, его стабилизация и далее выгрузка из печи в холодильник. В этой зоне печи кроме влияния температуры слоя $T_{сл}$, его структуры и условий смешения $\lambda_{см(z)}$ существенное влияние будет оказывать состав газовой атмосферы над слоем и его порах. Моделирование процесса термического разложения при указанных условиях и возможность получения уравнения для прогнозируемого расчета степени превращения при обжиге в этой зоне печи позволит провести расчеты различных режимов и их оптимизацию, выявить пути интенсификации процесса и т.п.

В литературных источниках модель, учитывающая влияние всех вышеотмеченных факторов для рассматриваемых условий (модели): движение материала в печи отсутствует. Имеются лишь указания [59], что модель превращения частицы (гранулы), реагирующей в атмосфере газовой смеси, должна учитывать все элементарные массообменные стадии реакции: сорбция – десорбция реагентов и продуктов реакции обеих фаз, их взаимодействие и диффузия в грануле. Поэтому ниже представлена математическая модель

процесса, которая позволяет проанализировать поведение процесса, уточнить рациональные условия технологического процесса.

При построении модели полагали, что имеется N газов-реагентов и образуется соответственной N газообразных продуктов реакции. При этом химическая реакция взаимодействия твердого реагента с каждым газом-реагентом осуществляется значительно быстрее, чем процессы массопереноса, и фронт реакции разделяет области исходного реагента и твердого продукта реакции. Далее составляем уравнение кинетики всех стадий процесса.

Определяя S_i и S_{i*} , как доли площади поверхностного слоя, заполненные i -тым реагентом и соответствующим продуктом реакции, будем считать, что есть «свободная» поверхность ΔS , не заполненная молекулами реагентов и продуктов реакции. В предположении о независимой (легмюровской) адсорбции газов твердым реагентом уравнение кинетики заполнения поверхностного слоя имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{dS_i}{d\tau} &= \alpha_i \Delta A - \beta_i S_i + \frac{\delta S_i}{\delta \tau} \\ \frac{dS_i^*}{d\tau} &= -\beta_i^* S_i^* + \frac{\delta S_i^*}{\delta \tau}, \quad i=1, \dots, N \\ \Delta S &= 1 - \sum_{i=1}^N (S_i + S_i^*) \end{aligned} \quad (4.31)$$

где α_i - константа скорости адсорбции из газовой фазы,
 β_i - константа скорости адсорбции в газовую фазу,
 τ - время,
 δ - приращение соответствующих величин.

Поверхностные концентрации nC_i и nC_i^* реагентов и продуктов реакции равны $\frac{S_i}{l_i^2}$ и $\frac{S_i^*}{l_i^2}$ соответственно. Здесь l - характерный линейный размер молекулы в поверхностном слое.

Уравнение кинетики обмена поверхностного слоя с твердой фазой:

$$\begin{aligned} \frac{\delta m_i}{\delta \tau} &= -k_{li} \cdot m_i + k_{2i} \cdot l_i \cdot C_{oi} \cdot \Delta S_i = -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R_o} \\ \frac{\delta m_i^*}{\delta \tau} &= -k_{li}^* \cdot m_i^* + k_{2i}^* \cdot l_i^* \cdot C_{oi}^* \cdot \Delta S_i = -D_i^* \cdot \frac{\partial C_i^*}{\partial r} \Big|_{r=R_o} \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$C_{oi} = C_i \Big|_{r=R_o}; \quad C_{oi}^* = C_i^* \Big|_{r=R_o}; \quad i=1, \dots, N$$

Граничные условия на фронте реакции

$$C_i = 0, \quad -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} = v_i \cdot D_i^* \cdot \frac{\partial C_i^*}{\partial r}, \quad r = R(\tau), \quad i=1, \dots, N$$

где C_i - концентрация,

ν_i - соответствующие стехиометрические коэффициенты,
 R, R_0 - радиус фронта реакции и частицы соответственно,
 D - коэффициент диффузии,
 k_1, k_2 - константы скорости адсорбции и десорбции в твердую фазу.

Из условий материального баланса на фронте реакции имеем

$$\varphi \cdot \frac{dR(\tau)}{d\tau} = - \sum_{i=1}^N D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R(\tau)}, \quad (4.33)$$

где φ - концентрация реагента, присутствующего в твердой фазе, умноженная на сумму стехиометрических коэффициентов отдельных химических реакций.

Учитывая, что $\varphi \gg C_{oi}$, получаем, что времена релаксации концентрационных полей реагентов и продуктов реакции значительно меньше времени продвижения фронта реакции. Считая процесс квазистационарным, получим:

$$C_i = C_{oi} \cdot F(r, R); \quad C_i^* = C_{oi}^* + \left(\frac{D_i}{D_i^*} \right) \cdot C_{oi} \cdot F(r, R)$$

$$F(r, R) = \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right) \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right), \quad i = 1 \dots N. \quad (4.34)$$

Введя безразмерные переменные с выделением газообразного реагента, давление которого в газовой смеси отлично от нуля (например, $i = 1$) в виде:

$$\xi = \frac{R}{R_0}, \quad \lambda_i = \frac{\alpha_i}{\alpha_1}, \quad t = \alpha_1 \cdot \tau$$

$$\left\{ \frac{b_i}{b_i^o} \right\} = \frac{1}{\alpha_1} \cdot \left\{ \frac{\beta_i}{\beta_i^o} \right\}, \quad Z_i = \frac{l_i^{*2}}{\nu_i \cdot l^2}$$

$$K_i = \frac{k_{1i}}{\alpha_1}, \quad L_i = \frac{k_{2i} \cdot l_i \cdot R_0}{D_i} \quad (4.35)$$

$$M_i = \frac{1}{R_0 \cdot \varphi \cdot l_i^2}, \quad i = 1 \dots N.$$

Преобразуя систему уравнений с учетом K_i и M_i получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dS_i}{dt} &= \lambda_i \cdot \Delta S - b_i \cdot S_i - \frac{K_i}{L_i \cdot (\xi^{-1} - 1) \cdot \Delta S + 1} \cdot S_i \\ \frac{d\xi}{dt} &= - \left(\sum_{i=1}^N \frac{M_i \cdot K_i}{L_i \cdot (\xi^{-1} - 1) \cdot \Delta S + 1} \cdot S_i \right) \cdot \frac{1}{\xi^2} \\ i &= 1 \dots N, \quad \Delta S = 1 - \sum_{i=1}^N (S_i + S_i^o) \\ \frac{dS_i^*}{dt} &= -b_i^* \cdot S_i^* + \frac{Z_i \cdot K_i}{L_i \cdot (\xi^{-1} - 1) \cdot \Delta S + 1} \cdot S_i \end{aligned} \quad (4.36)$$

Начальные условия:

$$S_i = S_i^* = 0, \quad i = 1 \dots N, \quad \xi = 1, \quad t = t_o \geq 0$$

Проанализируем влияние состава газовой фазы на кинетику процесса. В начальный момент при малых «t» получим:

$$\begin{aligned} S_i &= \lambda_i \cdot t, \quad S_i^* \approx \left(\frac{\lambda_i \cdot Z_i \cdot K_i}{2} \right) \cdot t^2 \\ \xi &= \left[1 - \frac{3}{2} \left(\sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot M_i \cdot K_i \right) \cdot t^2 \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Здесь и далее рассматриваем степень превращения $A = 1 - \xi$. В результате получаем:

$$\begin{aligned} A &= \frac{3}{2} \left(\sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot M_i \cdot K_i \right) \cdot t^2 = \frac{3}{2} \left(\sum_{i=1}^N \frac{k_{li} \cdot \lambda_i}{R_o \cdot \varphi \cdot l_i^2} \right) \cdot \tau^2 \\ \frac{dA}{d\tau} &\approx 3 \cdot \left(\sum_{i=1}^N \frac{k_{li}}{R_o \cdot \varphi \cdot l_i^2} \right) \cdot \tau \end{aligned} \quad (4.38)$$

Таким образом, на начальном этапе наблюдаем зависимость скорости процесса от особенности стадии адсорбции твердым реагентом газового реагента (от величины коэффициента скорости адсорбции и размера площади, занимаемой адсорбированными газовыми молекулами). Как известно, коэффициенты скорости адсорбции зависят от состояния поверхности твердого реагента и свойств адсорбционных молекул. Как вытекает из анализа и свойств газовых молекул определяются электронной структурой и способностью присоединять или отдавать электроны. Размер площади, занимаемой адсорбированной молекулой зависит от ее молекулярной массы и ее структуры, что согласуется с мультиплетной теорией катализа (Баландина). В простейшем случае (рассматриваемом в работе), когда адсорбция проходит без диссоциации

адсорбированных газовых молекул, α_i - пропорционально парциальному давлению i -го реагента, следовательно, добавление газового реагента, являющегося более активным в процессе сорбции, при сохранении постоянным общего давления газовой фазы, позволяет существенно увеличить скорость термического разложения $MgCO_3$ в начальный момент времени.

На завершающих этапах процесса термического разложения твердого реагента при $\xi^{-1} \gg 1$

$$S_i^* = 0, \quad \lambda_i \cdot \Delta S - b_i \cdot S_i = 0. \quad (4.39)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = - \left(\sum_{i=1}^N \frac{\lambda_i \cdot M_i \cdot K_i}{b_i \cdot L_i} \right) \cdot \frac{1}{\xi}.$$

Поскольку время завершения процесса определяется в основном продолжительностью завершающегося этапа, то для интенсификации требуется добавление газового реагента с оптимальной комбинацией из коэффициентов скоростей сорбции – десорбции и диффузии. Для определения зависимости координаты фронта реакции от времени под влиянием газообразной атмосферы, рассмотрим газовую смесь, состоящую из двух газов. Введем:

$$X_i = 1 + \frac{b_i}{k_i} - \frac{b_i}{k_i} \cdot L_i \cdot \Delta S$$

$$Y_i = \frac{b_i}{k_i} \cdot L_i, \quad Z_i = \lambda_i \cdot M_i, \quad i = 1, 2, \quad (4.40)$$

где ΔS определена по формуле $\left[1 + \sum_{i=1}^N \left(1 + \frac{Z_i \cdot k_i}{b_i^*} \right) \cdot \frac{\lambda_i}{b_i + k_i} \right]^{-1}$ и, интегрируя

последнее уравнение получаем уравнение движения фронта реакции:

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{X_1 X_2}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \cdot (\xi^3 - 1) + \frac{1}{2} \cdot \frac{X_1^2 Y_2 Z_2 + X_2^2 Y_1 Z_2}{(X_1 Z_2 + X_2 Z_1)^2} \cdot (\xi^3 - 1) -$$

$$- \frac{Z_1 Z_2 (X_1 Y_2 - X_2 Y_1)^2}{(X_1 Z_1 + X_2 Z_1)^3} (\xi^3 - 1) + \frac{Z_1 Z_2 (X_1 Y_2 - X_2 Y_1)^2 \cdot (Z_1 Y_2 + Z_2 Y_1)}{(X_1 Z_2 + X_2 Z_1)^4} \cdot \dots \quad (4.41)$$

$$\cdot \ln \left| \left(\xi + \frac{Z_1 Y_2 + Z_2 Y_1}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \right) \cdot \left(1 + \frac{Z_1 Y_2 + Z_2 Y_1}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \right)^{-1} \right| = \Delta S (t_o - t)$$

При наличии в атмосфере одного газового реагента $\alpha_2 = \lambda_2 = Z_2 = 0$, либо считая совпадающими кинетические характеристики газовых реагентов ($x_1 = x_2$, $y_2 = y_1$) можно получить обобщение в виде формулы Гинстлинга-Броунштейна [60], которую можно выразить в виде:

$$\frac{dG}{d\tau} = k \cdot G^{2/3} \cdot (1 - G)^{2/3}, \quad (4.42)$$

где G – доля превращенного вещества.

При замене количества прореагировавшего вещества на степень превращения и принятия в качестве переменной $T_{сл}$ может быть трансформировано (приближено) к уравнению:

$$\frac{d\alpha}{dT} = K \cdot (1 - \alpha)^{2/3}. \quad (4.43)$$

Это уравнение адекватно описывает кинетику разложения $MgCO_3$ до $\alpha = 0,85$.

Таким образом, формула является более общим обобщением для случая взаимодействия твердой частицы с газовой фазой. Это свидетельствует об адекватности, представленной в данной работе математической модели.

Оптимальный состав газовой смеси можно определить, решая задачу минимизации времени окончания процесса t_* при соответствующих ограничениях (например, при сохранении неизменным давления газовой смеси). Численное исследование системы при оптимальном составе газовой смеси позволяет проанализировать влияние различных кинетических коэффициентов и внешних условий на процесс в частности размеров частиц твердого реагента и парциальных давлений реагирующих газов.

Построенная модель не противоречит экспериментальным данным по процессу разложения $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, объясняет поведение кинетических кривых процесса взаимодействия твердых веществ со смесями газов – реагентов и позволяет провести оптимизацию состава газовой смеси.

На рисунке 4.17 приведены кинетические кривые изменения $T_{сл}$, C_{MgO} , $S_{ТВ}$ в горячей зоне муфельной вращающейся печи.

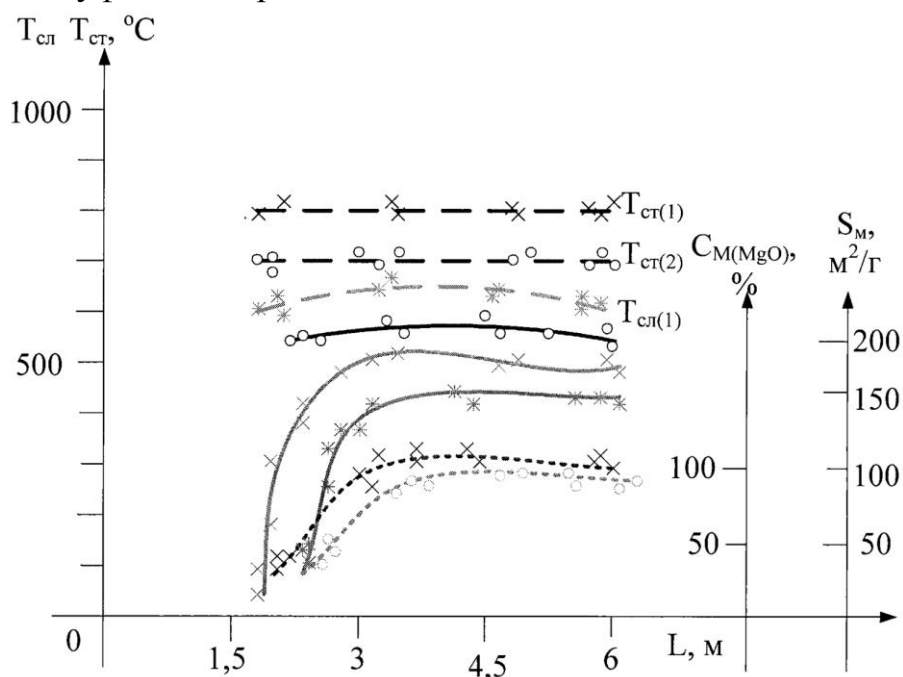


Рисунок 4.17 Кинетические кривые изменения температуры ($T_{сл}$), концентрации MgO (C_{MgO}), удельной поверхности твердого остатка реакции

($S_{ТВ}$) в горячей зоне печи (зоне обжига). Печь муфельная, вращающаяся с электрообогревом. Номера кривых и характер (тип) экспериментальных точек соответствуют таковым для кривых $T_{сл}$.

Как следует из конструктивных особенностей печи, механизм загрузки печи состоит из бункера и шнекового питателя, которые осуществляют дозировку и загрузку материала в барабан. Разгрузочный патрубок печи также имеет шнековую выгрузку, таким образом, уплотнение (изоляция камеры печи от окружающей среды) производится непосредственно обрабатываемым материалом. Реакционные газы отсасываются с выгрузной головки печи. Таким образом в момент начала термического разложения $MgCO_3$ состав газовой атмосферы представляет смесь воздуха и водяных паров, образующихся в процессе сушки гранул. При этом количество паров воды в атмосфере достигает до 50%_{об.}

Как видно из данных приведенных на рисунке 4.17, кинетические кривые отражающие изменение концентрации S_{MgO} имеют типичный S-образный характер с отсутствием индукционного периода.

Обработка кинетических кривых позволила установить, что энергия активации процесса оценивается величиной 68,5 кДж/моль, что близко к значению, полученному при исследовании кинетики процесса в токе водяного пара ($E = 58,7$ кДж/моль). Удельная поверхность твердого остатка реакции $S_{1,2}$ проходит через максимум, который в зависимости от температуры слоя ($T_{сл}$) имеет значение 155 - 200 м²/г. максимум удельной поверхности твердого остатка «размыты», что свидетельствует о незначительных скоростях агломерации и спекания продукта, а кроме того максимум S коррелируется и совмещен с максимумом S_{MgO} . Последнее обеспечивает высокое качество продукта выходящего из печи. Зависимость $S_{1,2}$ от $T_{сл}$ закономерна и является следствием различия скоростей образования зародышей новой фазы и продвижения фронта реакции. Пологость («размытость») кривых $S_{1,2}$ обязана тому, что после достижения S_{max} температурный режим $T_{сл}$ и другие условия (состав газовой фазы) не обеспечивают интенсивного протекания процессов агломерации и спекания («лечения» дефектов кристаллической решетки MgO).

На рисунке 4.18 приведены аналогичные кинетические зависимости для случая реализации процесса термического разложения $MgCO_3$ во вращающейся печи с непосредственным контактом теплоносителя и материала.

Примерный компонентный состав газовой фазы следующий (%_{об.} на сухой газ): CO_2 – 10 – 15; O_2 – 0,2 – 0,5; CO – 0,1 – 0,2; H_2O – 15 – 20; остальное азот. Анализ кинетических кривых и их обработка свидетельствуют о том, что закономерности образования продукта обжига и величины его удельной поверхности аналогичны вышеописанным. Отличие заключается в том, что кривые $S_{1,2}$, что свидетельствует о достаточно интенсивном протекании процессов агломерации и спекания (этому, по-видимому, способствует достаточно большое количество CO_2).

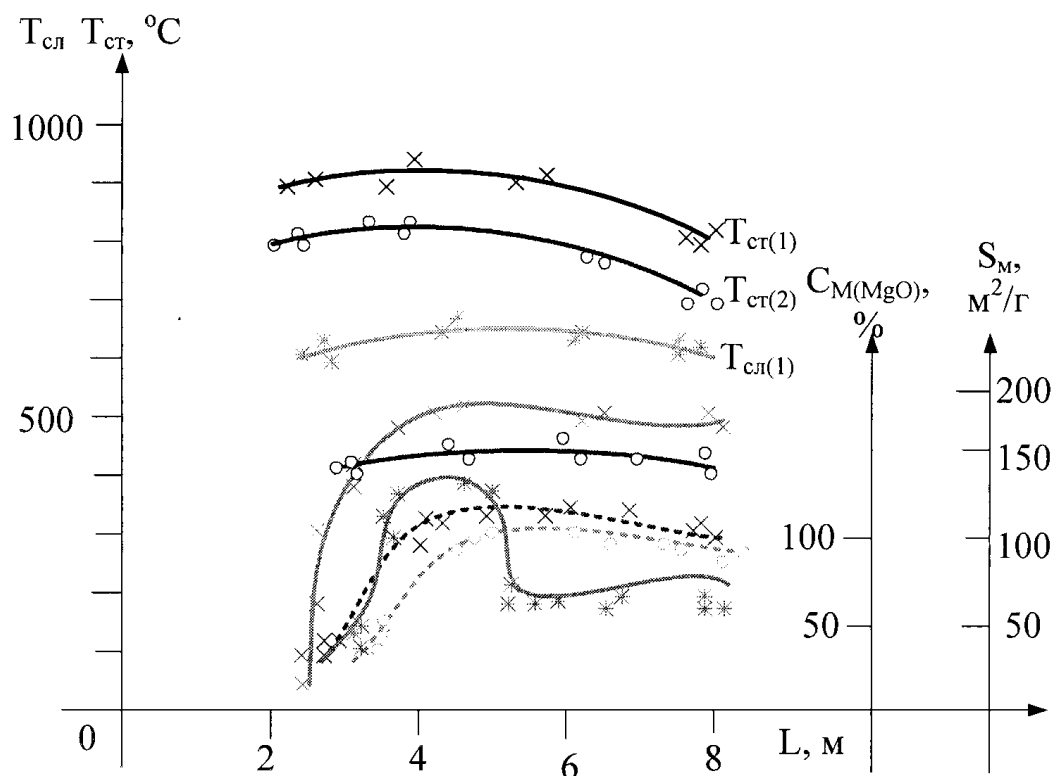


Рисунок 4.18. Кинетические кривые изменения температуры ($T_{сл}$), концентрации MgO ($C_{M(MgO)}$), удельной поверхности твердого остатка реакции (S) в горячей зоне печи (зоне обжига). Печь вращающаяся с непосредственным контактом теплоносителя и материала. Номер кривых и характер (тип) экспериментальных точек соответствуют таковым для кривых $T_{ст}$.

Энергия активации процесса разложения составляет $\sim 89,2$ кДж/моль, что близко к значению, полученному при исследовании кинетики процесса в токе воздуха ($E = 87,5$ кДж/моль). На выходе из печи удельная поверхность продукта в зависимости от $T_{сл}$, составляет $100 - 150$ м²/г.

Таким образом, можно утверждать, что кинетические закономерности процесса разложения гидрокарбонатов магния в промышленных условиях адекватны, кинетическая модель, описывающая движение фронта реакции, отображает реальные условия. При указанных режимах обжига были наработаны опытно-промышленные партии активного оксида магния для металлургической промышленности. Основные результаты по эксплуатации печей при наработке приведены в таблице 4.2.

Как следует из приведенного в таблицы 4.2 экспериментального материала, степень превращения ТГКМ и производительность печи возрастают при обжиге гранулята. Обжиг гранулята способствует не только повышению транспортных возможностей печи, но и интенсивному теплообмену в слое обжигаемого материала. Как и следовало ожидать, при обжиге в печи наблюдается зависимость степени превращения от размера гранул. Так в первом типе вращающейся печи максимальная степень превращения отмечалась при обжиге гранул размером 4,9 мм. При увеличении размера гранул до 7 мм и более наблюдается уменьшение содержания MgO в продукте. Этого можно

Таблица 4.2 – Результаты опытов по обжигу ТГКМ на полупромышленной установке вращающейся печи в установившемся режиме работы (приведены средние показатели)

Показатель	Опыт печь с непосредственным контактом										Опыт печь-СБЗ	Опыт газ-воздух	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Продолжительность опыта, 72 ч	Паста ТГКМ	Паста ТГКМ на подложке готового материала	Сухая паста ТГКМ	Паста ТГКМ гранулированная, диаметр гранул – 2,9 мм	Паста ТГКМ гранулированная, диаметр гранул – 4,2 мм	Паста ТГКМ гранулированная, ванная, связка	Паста ТГКМ гранулированная, ванная, связка	Паста ТГКМ гранулированная, ванная, связка	Паста ТГКМ гранулированная, ванная, связка	Паста ТГКМ гранулированная, ванная, связка	Паста ТГКМ гранулированная, ванная, связка	Паста ТГКМ гранулированная, ванная, связка	Паста ТГКМ гранулированная, ванная, связка
Влажность загружаемого материала, % _(массе)	44,5	Паста ТГКМ 445	Содержит кристаллы	42,8	43,5	44,5	44,5	44,5	25	25	25	25	25
Производительность по исходному материалу, кг/ч	140	155	148	200	300	420	420	640	420	420	420	420	420
Производительность по готовому продукту (100 %-й MgO), кг/ч	28,5	25,4	24,2	33,5	53	72	72	111	100	100	100	72	72
Расход, м ³ /ч													
– природного газа	9,9	10,2	10,2	11,5	14,8	15,2	15,8	15,2	–	–	–	–	–
– первичного воздуха	30,5	32,0	30,7	35,4	35,0	35,2	35,2	35,2	–	–	–	–	–
Температура, °С													
– газовой среды в горячей головке печи	820	820	820	780	750	710	710	700	раб. темп. 500	раб. темп. 500	раб. темп. 500	раб. темп. 500	раб. темп. 500
	270	250	260	198	210	200	205	190	500	500	500	690	690

– отходящих газов	705	715	700	685	680	630	640	640	480	450	
– выгружаемого из печи материала (перед холодильником)											
Разрежение в загрузочной камере, мм.вод.ст.	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
Химический состав готового продукта, %											
– MgO	90,3	91,5	92,0	91,0	93,0	96,9	93,5	99,9	99,5	98,5	93,5
– CO ₂	2,6	1,8	1,9	2,1	1,2	0,5	1,2	1,2	0,2	0,2	1,2
– потери при прокаливании	6,0	5,0	4,2	5,2	3,8	1,2	4	4	0,3	0,5	4
Унос пыли (по балансу MgO), % (масс)	16,4	17,1	19,2	12,4	9,0	5,9	3,3	0,8	0,5	0,5	0,5
Удельный съем готового продукта (100 %-й MgO) с внутренней поверхности печи, кг/(м ² ·ч)	2,2	2,03	1,9	2,6	3,9	5,5	5,5	8,9	9,2	9,2	5,8
Удельный расход условного топлива на 1 т 100 %-го MgO, кг/т	427,4	502,8	527,9	377,4	338,4	251,4	252,0	225	200	190	352
Удельная поверхность готового продукта после холодильника, м ² /ч	45	50	45	62,5	65	120,5	175	190	220	195	175

избежать, если при гранулировании исходный материал подвергается механо-химической обработке. Последняя обеспечивает не только равномерное распределение связки $Mg(OH)_2$ по объему гранулы $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, но и за счет особенностей процессов, протекающих в машине типа СН, обеспечивается активация смеси с увеличением количества потенциальных центров зародышеобразования новой фазы, что приводит к интенсификации процесса. Это наглядно следует из данных приведенных в таблице 4.2 (колонка 8).

Рассмотрим особенности обжига гранул ТГКМ с добавкой в качестве связки $Mg(OH)_2$. Как следует из приведенных данных, при прочих равных условиях гранулы с добавкой геля $Mg(OH)_2$ обжигаются быстрее и достигаются более высокие степени превращения. Анализ наблюдаемого явления показал, что гель $Mg(OH)_2$ значительно влияет на процесс разложения ТГКМ и это влияние многофакторно. Во-первых, гель $Mg(OH)_2$ является хорошим связующим материалом. Это интенсифицирует процесс гранулирования, увеличивает прочность формовок и предотвращает их разрушение при термообработке в подвижном слое. Во-вторых, гранулы после зоны сушки в печи (200 – 300 °С) имеют развитую пористую структуру. Пористость гранул с добавкой $Mg(OH)_2$ составляла 48 % при среднем диаметре пор 16000 Å, в то время как без добавки $Mg(OH)_2$ пористость была 29 % при среднем диаметре пор 6000 Å. Высокая пористость гранул способствует увеличению интенсивности тепломассопереноса вглубь и изнутри на поверхность гранул. Пористость гранул повышается за счет дегидроксиляции $Mg(OH)_2$ при температурах 200 – 300 °С, что способствует интенсивной миграции молекул воды изнутри на поверхность гранулы. По-видимому, эти же условия обуславливают не только получение пористой структуры гранул, но и более дефектной структуры карбоната магния. В-третьих, образовавшаяся из геля $Mg(OH)_2$ и равномерно распределенная по объему гранулы аморфный, оксид магния создает до начала разложения $MgCO_3$ поверхность раздела фаз $MgCO_3$ – MgO . Наличие такой поверхности, способствует значительному увеличению числа зародышей новой фазы за счет деформационного взаимодействия кристаллических решеток $MgCO_3$ и MgO .

Следовательно, добавка геля $Mg(OH)_2$ в гранулы влияет на физические, химические и макроскопические факторы процесса разложения ТГКМ. Это обеспечивает значительное увеличение производительности печи, снижение расходных норм условного топлива на 1 т 100%-ного MgO и повышает реакционную способность продукта. Оценка показателей, полученных на опытно-промышленной установке, показала, что они превосходят аналогичные показатели наиболее эффективных промышленных печей в производстве оксида магния. Так, например, на одном из заводов работает муфельная механическая полочная печь диаметром 4,2 и высотой 7 м, имеющая 4 материальных свода с рабочей поверхностью 70 м. При начальной влажности исходного гидрокарбоната 50 – 55 %_{масс.} производительность печи составляет 50 – 55 кг/ч, а удельный съем готового продукта не превышает 1 кг/м. При этом удельный расход топлива на 1 т 100%-ного превышает 2000 кг. Получаемый продукт содержит основного вещества не более 92 %.

Приведенные в таблице 4.2 результаты исследований свидетельствуют, что очень значительное влияние на процесс термического разложения ТГКМ может оказать состав газовой атмосферы в печи (табл. 4.2 колонки 9, 10, 11). Из приведенных данных следует, что обжиг гранулированного материала в атмосфере H_2O или NH_3 позволяет при значительно более низких температурах достичь полного разложения MgCO_3 , существенно снизить энергозатраты на процесс и при этом получить продукт с удельной поверхностью более $190 \text{ м}^2/\text{г}$. Механизм влияния этих газов на процесс разложения ТГКМ описан нами ранее, при построении кинетической модели зоны обжига, из результатов таблицы 4.2 можно сделать вывод об адекватности ранее представленного механизма, и математической модели процесса.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности применения вращающихся печей в производстве оксида магния. Очевидно, что наиболее перспективен обжиг гранулированного материала на связке геля $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Это способствует улучшению всех показателей печи. В том числе снижению уноса пыли до $0,5 - 3 \%$ по сравнению с уносом при обжиге не гранулированного материала (17%) и уносом в промышленных печах ($19 - 20 \%$).

Для производства специальных сортов активного оксида магния с удельной поверхностью более $190 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием основного вещества более 97% целесообразно при гранулировании исходного материала осуществлять механохимическую активацию сырья и последующий обжиг в регулируемой газовой атмосфере.

Приведенные в данном разделе подходы к анализу процесса термического разложения карбонатов, гидроксидов магния и математические модели процессов обладают некоторой универсальностью и могут быть использованы при исследовании процессов термического разложения по типу $A_T \rightarrow B_T + \Gamma$ для различного сырья, в печах с различным конструктивным оформлением (например, печах шахтного типа).

4.4 Реакторы для проведения каталитических реакций

В настоящее время до 92% процессов современной химической, перерабатывающей промышленности и почти все биохимические процессы являются областями применения катализа. Явление катализа может быть определено следующим образом: катализ – это избирательное ускорение одного из термодинамически возможных (в данных условиях) направлений реакции, осуществляющейся в присутствии катализатора по новому реакционному пути. Характерная особенность катализа связана с цикличностью процессов. Вступая в химическое взаимодействие с реагирующими веществами, катализатор выходит из него химически неизменным, благодаря чему многократно повторяет реакцию с новыми порциями веществ и не расходуется в процессе катализа.

Дальнейшее развитие основных отраслей химической и нефтеперерабатывающей промышленности будет основываться на все более расширяющемся использовании и усовершенствовании каталитических

методов, а состояние научных исследований в области катализа будет в значительной мере определять технический уровень важнейших отраслей промышленности.

Получение аммиака, серной и азотной кислот, каталитический крекинг, нефтехимический синтез и синтез мономеров, получение синтетического каучука и многих других полимеров, синтез целого ряда растворителей, а также полупродуктов красочной, пищевой и фармацевтической промышленности основаны на катализе. В биохимии органическими катализаторами высокого избирательного действия являются ферменты.

Основываясь на фазовом состоянии катализатора и реагирующих веществ, можно выделить три типа процессов.

1. Гомогенный катализ – процессы, в которых катализатор и реагирующие вещества находятся в одном агрегатном состоянии, жидком или газообразном. Для гомогенного катализа характерно проявление активности отдельным ионом или молекулой катализатора. Поэтому, как правило, увеличение скорости реакции прямо пропорционально концентрации введенного катализатора. Процесс в гомогенном катализе развивается через образование лабильных нестойких промежуточных соединений стехиометрического состава. Эти промежуточные соединения могут быть выделены и исследованы.

2. Гетерогенный катализ – процессы, в которых катализатор и реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях: катализатор – твердое вещество, реагирующие вещества – жидкость или газ. Гетерогенный катализ определяется наличием границы раздела фаз катализатор – реагирующие вещества и тем, что одним из участников реакции является твердое тело. Поэтому в гетерогенном катализе процесс осуществляется через образование промежуточных поверхностных химических соединений нестехиометрического состава, характеризующихся широким набором энергий связи реагирующих атомов с атомами катализатора.

3. Ферментативный, или микрогетерогенный, катализ играет ведущую роль в химических превращениях в живой природе. Ферменты (называемые также энзимами) – катализаторы белковой природы, образующиеся в живых организмах. Ферменты осуществляют сложный комплекс химических превращений, обеспечивающих жизнедеятельность (дыхание, пищеварение, синтез белков и т. п.) живых организмов. По некоторым свойствам, в первую очередь высокой химической специфичности и колоссальной активности, ферменты значительно превосходят промышленные катализаторы.

При различии механизмов действия одним из общих эффектов, свойственным всем трем рассмотренным типам каталитических процессов, является увеличение скорости катализируемой реакции и возможность направить реакцию при помощи катализатора в одном, строго определенном направлении. Это свойство катализаторов называется избирательностью или селективностью действия. Избирательность, или селективность, – это способность катализатора избирательно осуществлять преимущественно одно из многих термодинамически возможных в данных условиях направлений реакции. Избирательность действия катализаторов приобретает решающее

значение в органическом катализе, где сложные органические молекулы в одних и тех же условиях способны реагировать одновременно в нескольких направлениях.

Природа химического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором весьма разнообразна. Многообразны механизмы каталитических реакций, меняющиеся с изменением природы катализатора и условий процесса. По характеру промежуточного взаимодействия можно выделить две основные группы каталитических процессов, свойственных как гомогенным, так и гетерогенным каталитическим реакциям. Это с одной стороны, процессы, осуществляющиеся по кислотно-основному механизму, с другой – по окислительно-восстановительному механизму. Во многих случаях кислотно-основное взаимодействие неотделимо от окислительно-восстановительного. Иногда осуществление каталитических реакций не связано с изменением заряда компонентов системы.

Что касается процессорных единиц (реакторов) для проведения каталитических процессов, то для проведения гомогенного катализа конструкции реакторов аналогичны реакторам для проведения некаталитических гомогенных реакций. Принцип расчета этих реакторов также аналогичны и основаны на Арениусовской кинетике.

Более сложное явление представляет собой гетерогенный катализ [61].

Следует только отметить, что развитие теории гетерогенного катализа приводит к установлению различных типов кинетических уравнений общего и частного характера.

Законченное кинетическое уравнение каталитического гетерогенного процесса в системе газ – твердое тело должно учитывать:

- 1) перемещение реагентов путем конвекции из газового потока к его неподвижному (пограничному) слою, окружающему катализатор;
- 2) диффузию реагентов в этом слое и в порах катализатора;
- 3) химическую адсорбцию реагентов на поверхности катализатора;
- 4) химическую реакцию на поверхности катализатора;
- 5) десорбцию продукта реакции;
- 6) диффузию продукта реакции через неподвижный (пограничный) слой;
- 7) перемещение продукта реакции путем конвекции от внешней границы неподвижного слоя к потоку газа.

Однако такое уравнение было бы весьма сложным. Обычно предполагают, что только один из этапов определяет скорость процесса.

Например, во внешнедиффузной области (1) скорость процесса определяется коэффициентом диффузии реагента (реагентов) к пограничному слою, окружающему катализатор по закону Фика:

$$W = \frac{dG}{d\tau} = -D_3 \cdot S \frac{dC_i}{dz}, \quad (4.44)$$

где G – количество компонента, перенесенное за время τ в направлении z перпендикулярно к поверхности зерна катализатора при концентрации C_i диффундирующего компонента;

S – свободная поверхность катализатора;

D_3 – эффективный коэффициент диффузии (совокупность молекулярной и турбулентной (конвективной) диффузии).

Во внешне диффузионной области, как правило, используются катализаторы с очень высокой активностью, обеспечивающие большую скорость химических реакций и незначительное снижение энергии активации. Величину D_3 определяют в зависимости от соотношения размера пор в зерне катализатора (r) и длины свободного пробега молекул (λ). При $\lambda < 2r$ определяют D_3 как коэффициент молекулярной диффузии, а при $\lambda > 2r$ определяют по формуле Кнудсена:

$$D_3 = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (4.45)$$

где M – молекулярная масса диффундирующего вещества.

Общее уравнение скорости каталитического процесса, протекающего в кинетической области, с учетом основных технологических параметров (концентрации реагентов в газовой фазе, температуры, давления и активности катализатора) может быть записано в виде:

$$W = \frac{dG_n}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot V \Delta C P_1^n, \quad (4.46)$$

где $\frac{dG_n}{d\tau}$ – приращение продукта во времени;

k_0 – предэкспонента;

E – энергия активации химической реакции на данном катализаторе;

V – насыпной объем катализатора;

ΔC – разность концентраций реагентов (движущая сила процесса);

P_1 – безразмерное давление (отношение действительного давления при протекании процесса к атмосферному);

n – порядок реакции.

В кинетической области происходят процессы на малоактивных катализаторах, с мелкими размерами зерен и крупными порами при турбулентном режиме потока реагентов и при относительно низких температурах. Увеличение скорости катализа в кинетической области достигается повышением температуры.

Таким образом, лимитирующую стадию процесса экспериментально и определяя ее скорость, легко определяют линейные размеры аппарата (реактора), а также по лимитирующей стадии и конкретные особенности аппарата (условия контакта, насадка и т.п.).

Если аппаратное оформление гомогенного катализа не требует специальной конструкции аппаратов, то аппаратура гетерогенного катализа, а особенно при взаимодействии газов на твердых катализаторах специфична и разнообразна. Конструкции контактных аппаратов различаются в зависимости

от способа контакта газов с катализатором, подвода или отвода теплоты и т.п.

По данным признакам аппараты подразделяются на:

- 1) аппараты поверхностного контакта (катализ на стенках, трубках, катализаторных сетках);
- 2) аппараты с фильтрующим слоем катализатора. При этом слой катализатора неподвижен, или движется плотным слоем вдоль реактора;
- 3) аппараты со взвешенным слоем катализатора. При этом слой псевдооживленный;
- 4) аппараты типа пневмотранспорта мелкодисперсный катализатор распределен равномерно по объему движущегося газа, и эта система движется с условно одинаковой скоростью вдоль реактора.

Выбор реактора зависит от типа химической реакции, протекающей на поверхности катализатора желаемых продуктов, которые необходимо получить (селективность) и в основном от физико-химических свойств твердого вещества, которое должно быть катализатором. Исходя из данного и теории катализа [62], катализатор должен обладать следующими характеристиками:

- 1) химическая природа катализатора должна соответствовать природе реагирующих веществ в смысле возможности хемосорбции;
- 2) электронные свойства катализатора должны быть благоприятны для образования реакционно-способного адсорбционного слоя;
- 3) кристаллическая структура, параметры решеток и рельеф поверхности катализатора должны находиться в определенном соответствии с межатомными расстояниями и валентными углами реагирующих веществ, обеспечивая минимум необходимой деформации адсорбирующихся молекул;
- 4) энергия возникающей адсорбционной связи должна обеспечивать достаточную прочность поверхностных связей и максимум скорости адсорбции, чтобы образование и разложение поверхностных соединений не тормозили скорость суммарного процесса.

Очевидно, что для выбора типа катализатора (твердого вещества) необходима теория и механизм катализа. Существующие теории не дают однозначного ответа [62]. Как уже упоминалось, в разделе I существуют различные взгляды на природу активности катализатора [63]. Ф. Ф. Волькенштейн связывал активность катализатора и механизм действия с определенным значением уровня Ферми (то есть усредненным значением химического потенциала электрона в полупроводнике). Чем выше уровень Ферми, тем большая доля частиц с отрицательным зарядом на поверхности и меньше с положительным зарядом.

При объяснении механизма возникновения и природы относительной стабильности активных фаз используют теорию пересыщения С. З. Рогинского [63] и принцип ориентационного размерного соответствия Данкова-Конобеевского [63]. Пересыщение, то есть избыточная энергия, отличающаяся 1 моль вещества в данной степени от того же количества вещества в бесконечно большом куске формируется или обрабатывается в условиях максимально отличающихся от равновесных. Важным выводом выше отмеченных теорий является возможность накопления пересыщений за счет изменения условий

обработки твердого вещества (температуры, состава газовой фазы, концентрации растворов и методов осаждения из них твердой фазы, термообработки и т.п.).

Особое внимание уделяют исследователи аморфному состоянию твердого вещества, которое характеризуется большим вкладом поверхностной энергии [64]. В разделах теории разупорядочения кристаллов твердого тела [65] считается, что аморфное состояние предшествует его плавлению. Н. И. Кобзов [64] используя понятие аморфное состояние сформулировал «теорию активных ансамблей» в которой активный центр на поверхности катализатора рассматривается как докристаллическое образование из нескольких атомов, *n*-атомный «ансамбль», закрепленный на поверхности носителя катализатора адсорбционными силами.

Тем не менее, в настоящее время занимает ведущее положение мультиплетная теория теория сформулированная А. А. Баландиным. Это первая теория подбора катализаторов [66]. В основу теории легли принципы структурного и энергетического соответствия, в совокупности своей объединяющее влияние физических и химических факторов в катализе. Структурное соответствие заключается в том, что для протекания каталитической реакции пространственное расположение атомов реагирующих молекул и в катализаторе должно быть таким, чтобы молекулы своими реагирующими атомами (индексной группой) колебались с сохранением валентных углов на катализатор, соприкасаясь с его атомами (мультиплетом).

Принцип энергетического соответствия требует, чтобы адсорбционный потенциал катализатора (сумма энергий связи реагирующих атомов с катализатором) для эндотермической реакции по возможности ближе подходил бы к половине суммы энергий реагирующих связей (среднее значение энергий разрываемых связей и вновь возникающих в газовой фазе), а энергетический барьер равнялся бы половине теплового эффекта реакции. При этом недопустимо раздельное применение обоих принципов мультиплетной теории для трактовки экспериментальных данных и решения вопроса подбора катализатора.

До настоящего времени мультиплетная теория является единственной теорией, в которой конкретные каталитические реакции рассматриваются на атомном уровне, а именно с точки зрения конфигурации молекул и решеток твердых тел, а также длин и энергий химических связей.

Исходная и основная предпосылка мультиплетной теории связана с представлением о том, что катализ – явление химическое. Поскольку радиус действия «валентно-химических» сил очень мал, то с достаточной степенью приближения можно считать, что атомы химически взаимодействуют только при соприкосновении, т. е. при своем сближении на расстоянии длины связи. Поэтому в каталитических реакциях должны участвовать не молекулы целиком, а отдельные входящие в них атомы. В реагирующей молекуле теория позволяет выделить группу атомов, между которыми при реакции происходит перераспределение химических связей. Эти атомы должны, согласно основному постулату, находиться на расстояниях, обеспечивающих

возможность образования связи между ними, и в определенный момент времени должны соприкоснуться с атомами катализатора. Реальные размеры атомов таковы, что несколько реагирующих атомов молекулы при контакте с поверхностью не могут разместиться на одном атоме катализатора. Эти предпосылки приводят к выводу, что притяжение и адсорбция многоатомной молекулы должны осуществляться не одним атомом, а группой атомов катализатора – мультиплетом.

В настоящее время можно наметить следующие пути расчета оптимального катализатора для заданной реакции. Прежде всего, необходимо решить вопрос о структурном соответствии и матричных функциях процесса в целом. Для заданного процесса и заданного катализатора нужно определить, какой механизм – электронный (ион-радикальный) или ковалентный (радикальный) – будет энергетически выгоднее в рассматриваемых условиях. Для ион-радикального механизма следует учитывать такие характеристики, как работа выхода электрона, ширина запрещенной зоны, сродство к электрону или протону реагирующих веществ и катализатора, а также их изменение в промежуточном взаимодействии.

Для радикального механизма определяются энергии разрывающихся и образующихся связей и энергии связей реагирующих атомов с атомами катализатора в процессе образования переходного комплекса реакции. При рассчитанном механизме необходимо далее учесть энергетическое соответствие, подобрать катализаторы с оптимальными энергиями связей.

Принципиальной разницы между тремя основными типами каталитических процессов: ферментативным, гомогенным и гетерогенным катализом, по-видимому, нет. Во всех трех случаях каталитический процесс в зависимости от относительной реакционной способности реагирующих веществ и катализатора может развиваться как по радикальному (ковалентному), так и по ион-радикальному (электронному) механизму.

Основные положения мультиплетной теории нельзя рассматривать в отрыве друг от друга. Лишь в отдельных случаях на первый план выступает та или иная ее сторона. Теория непрерывно развивается и в последнее время особенно в области энергетического соответствия.

Энергетическое соответствие проявляется в очень узких пределах и при очень тонких различиях в строении реагирующих молекул, и различие в энергиях связи на 4 – 8 кДж/моль может иметь решающее значение. В этом отношении предвидение А. А. Баландина полностью оправдывается.

Для дальнейшей интенсификации каталитических процессов необходимо больше внимания уделять возможности аккумуляции энергии реакции в системе. Применение специальных методов квантовомеханических расчетов указало на возможность захвата энергии катализатором на адсорбционной и реакционной стадиях процесса в виде колебательной энергии. Если колебания, перпендикулярные плоскости решетки, быстро рассеиваются в окружающую среду, то колебания в плоскости, параллельной решетке, могут длительное время сохраняться кристаллом. В результате на поверхности кристалла возникают «горячие» точки, на которых захваченная энергия может

передаваться молекулам реагирующих веществ опять-таки в виде колебательной энергии. Тем самым осуществляется дополнительная энергетическая активация реагирующих веществ.

После выбора типа катализатора проблема проектирования каталитических реакторов заключается в применении уравнений скорости реакции и уравнений тепломассопереноса к конкретным промышленным случаям. Конечной целью при этом является создание экономичной и легкой в эксплуатации конструкции реактора с возможностью автоматизации и управления процессом вычислительной машиной при оптимальных условиях. Для нахождения размеров каталитического реактора нужно рассчитать объем катализатора, высоту и сечение слоя катализатора в реакторе или количество катализатора в объеме движущегося газа зависят от скорости газа. Наконец, форма реактора и особенно вид определяется размером теплообменной поверхности.

Для реактора непрерывного действия зависимость между объемной скоростью и степенью превращения можно получить из уравнения:

$$G_m dx = w M_c, \quad (4.47)$$

где G_m – массовый расход;
 x – степень превращения;
 M_c – масса катализатора.

Проведя интегрирование получим:

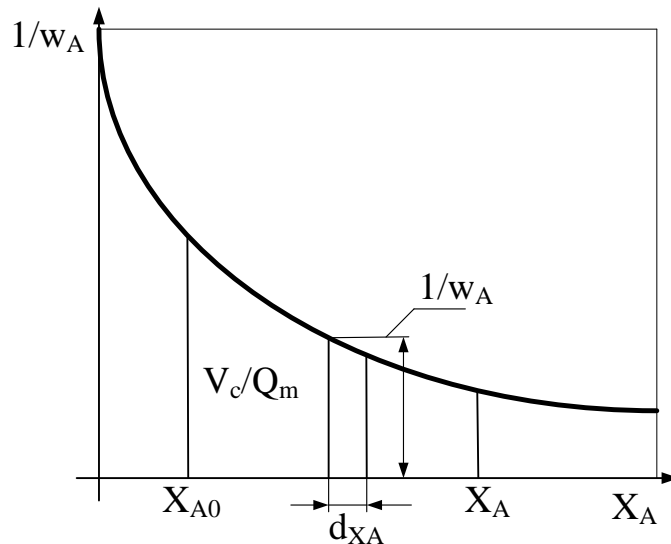
$$\frac{M_c}{G_m} = \frac{\left(\frac{1}{p} + k_A\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{k}\right) + (k_B + k_A)}{C \cdot \left(1 + \frac{1}{k}\right)^2} \cdot \ln \frac{1}{1 - \left(1 + \frac{1}{k}\right) \cdot x} - \frac{(k_B + k_A)}{c \cdot \left(1 + \frac{1}{k}\right)} \cdot 1 + \frac{1}{k}, \quad (4.48)$$

где p – давление;
 k_A – константа равновесия адсорбции компонента А;
 k_B – константа равновесия адсорбции компонента В.

$$C = k_n k_A,$$

где k – константа скорости;
 n – число активных центров.

Уравнение можно интегрировать графически



Высоту реактора можно определить из уравнения:

$$Z = \left(\frac{G_m}{M_c k_{GA} a_v p_f} \right) \cdot \int_{p_{Ai}}^{p_{A1}} \frac{p_f dp_A}{(p + p_A \delta_A)(p_A - p_{Ai})}. \quad (4.49)$$

Первый член правой части уравнения, имеющий размерность длины, называется высотой единицы переноса массы (БЕП), а второй член, безразмерный, числом единицы переноса массы – N_m .

Здесь k_{GA} – коэффициент переноса массы компонента А;

p_A – парциальное давление компонента А в потоке;

p_{Ai} – парциальное давление компонента А у поверхности раздела фаз;

a_v – поверхность единицы объема катализатора;

δ_A – изменение числа молей газового потока вещества реакции.

Значение высоты единицы переноса массы может быть найдено:

$$a_v' (БЕП) = A Re^m (Pr)^n, \quad (4.50)$$

где $Re = \frac{G_m}{\mu}$, $Pr = \frac{\mu}{\rho D_i}$,

μ – вязкость газовой фазы;

ρ – плотность газовой фазы;

D – коэффициент диффузии компонентов газовой фазы.

При проектировании и расчете реакторов гетерогенного катализа в общем случае могут ставиться две задачи:

– выбор типа катализатора, выбор типа реактора, его расчет с определением массы катализатора, основных конструктивных размеров, а также определение схемы потоков газовой фазы в реакторе;

– разработка принципиальной реакционной схемы;

– анализ эксплуатационного функционирования реактора гетерогенного катализа в промышленном процессе, разработка технических и технологических решений по интенсификации процесса и усовершенствованию

конструкции реактора.

Ниже рассмотрим постановку и решение каждого вида задач.

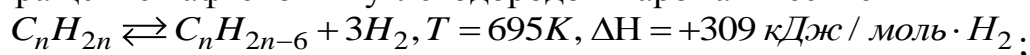
Расчет адиабатических реакторов с катализатором в слое, используемых в процессах каталитического риформинга

Цель каталитического риформинга бензинов первичной перегонки, получаемых из неочищенной нефти, или бензинов термического крекинга заключается в повышении их октанового числа. Бензины, полученные путем каталитического реформинга, имеют почти удвоенное октановое число по сравнению с алканами (предельными углеводородами нормального состояния). Между содержанием ароматических углеводородов в бензинах каталитического риформинга и октановым числом существует прямая связь.

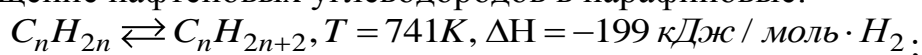
Химически действие каталитического риформинга можно представить как наложение одной на другую реакции изомеризации, дегидроциклизации и гидрогенизации, которые приводят в итоге к обогащению начальных бензинов ароматическими углеводородами и изоалканами (предельными углеводородами изо строения).

Углеводородный состав бензина прямой гонки %_{масс}: ароматические – 12,0, нафтеновые – 38,0, парафиновые – 50,0. Формулы углеводородов: ароматические – C_nH_{2n-6} ; нафтеновые – C_nH_{2n} ; парафиновые – C_nH_{2n+2} . Соответственно, формулы для расчета молекулярной массы по углеводородному числу: $M_n = 12n + 1(2n - 6) = 14n - 6$; $M_n = 12n + 1 \cdot 2n = 14n$; $M_n = 12n + 1(2n + 2) = 14n + 2$, а числовое значение молекулярных масс углеводородов соответствовало: 101,8; 107,8; 109,8. При риформинге протекают следующие реакции:

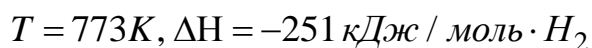
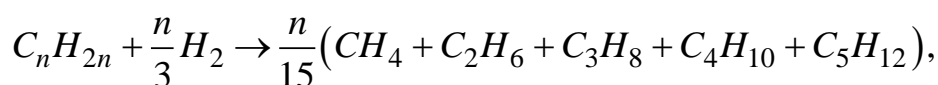
– превращение нафтеновых углеводородов в ароматические



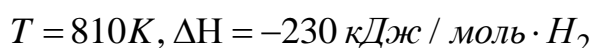
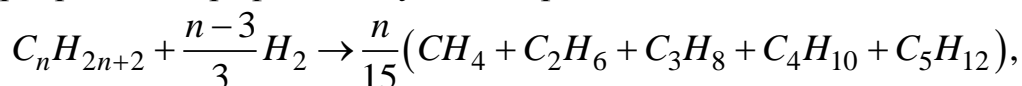
– превращение нафтеновых углеводородов в парафиновые:



– гидрокрекинг нафтеновых углеводородов:



– гидрокрекинг парафиновых углеводородов:



где n – углеродное число (число углеродных атомов в молекуле углеводорода).

Для указанных реакций можно записать четыре дифференциальных уравнения, описывающих уменьшение количества углеводородов в результате химических реакций:

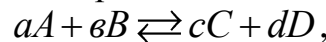
$$\begin{aligned}
-\frac{dN_H}{dV_R} &= k_1 \cdot p_H - \frac{k_1}{k_{p_1}} p_A \cdot p_{H_2}^3 \\
-\frac{dN_H}{dV_R} &= k_2 \cdot p_H \cdot p_{H_2} - \frac{k_1}{k_{p_2}} p_{II} \\
-\frac{dN_H}{dV_R} &= k_3 \cdot \frac{p_H}{\pi} \\
-\frac{dN_{II}}{dV_R} &= k_4 \cdot \frac{p_H}{\pi}
\end{aligned}
\tag{4.51}$$

где N_H , N_{II} – для нафтеновых и парафиновых углеводородов, подвергнутых химическому превращению, кмоль/кмоль;

v_R – величина, обратная объемной скорости питания газовой смеси (кг катализатора/(кмоль/ч сырья));

k_{1-4} – константы скоростей реакции, кмоль/ч·Па·кг катализатора.

Несмотря на то, что реакции протекают в гетерогенной системе (твердый катализатор – газовая фаза), для расчета их скоростей можно предположить, что деструкция углеводородов происходит в гомогенной газовой фазе. В соответствии со сказанным выше для реакции вида:



скорость реакции можно представить следующим образом:

$$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(c_A V)}{d\tau} = k_c \cdot c_A^a \cdot c_B^b - k'_c \cdot c_C^c \cdot c_D^d, \tag{4.52}$$

где N_A – число молей компонента А, превращенных за время τ .

Если газообразные реагенты следуют законам идеальных газов, то

$$c_A = \frac{N_A}{V} = \frac{p_A}{R \cdot T}, \tag{4.53}$$

и

$$\frac{dN_A}{dV_r} = k_c \cdot c_A^a \cdot c_B^b - k'_c \cdot c_C^c \cdot c_D^d = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b - k' \cdot p_C^c \cdot p_D^d. \tag{4.54}$$

Скорость основной реакции каталитического риформинга 1 моль циклоалкана \rightleftharpoons 1 моль ароматического углеводорода будет равна

$$r = -\frac{dN_N}{d\tau_B} = k \cdot p_N - k' \cdot p_Q \cdot p_{H_2}^3. \tag{4.55}$$

Здесь τ_B – время константа, $\frac{\text{кг катализатора}}{\text{моль питания/ч}}$. При равновесии имеем:

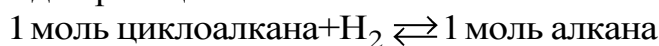
$$K_p = \frac{k}{k'} = \frac{p_Q p_{H_2}^3}{p_N}, \tag{4.56}$$

где K_p – константа равновесия.

Принимая во внимание соотношение, получим уравнение общей скорости реакции в следующей форме:

$$r = -\frac{dN_N}{d\tau_B} = \frac{k}{K_p} \cdot p_N \cdot \left(K_p - \frac{p_Q \cdot p_{H_2}^3}{p_N} \right). \quad (4.57)$$

Таким же образом для реакции



константа равновесия дается соотношением

$$K_p = \frac{k}{k'} = \frac{p_p}{p_N \cdot p_{H_2}}, \quad (4.58)$$

а скорость реакции равна

$$r = -\frac{dN_N}{d\tau_B} = \frac{k}{K_p} \cdot p_N \cdot p_{H_2} \cdot \left(K_p - \frac{p_p}{p_N \cdot p_{H_2}} \right). \quad (4.59)$$

Экспериментальные данные показывают, что в процессе гидрокрекинга метан, этан, пропан, бутан и пентан образуется в приблизительно равных количествах.

Скорости реакций первого порядка будут, соответственно следующими:

$$r = -\frac{dN_N}{d\tau_B} = \frac{k_g}{P} \cdot p_p, \quad (4.60)$$

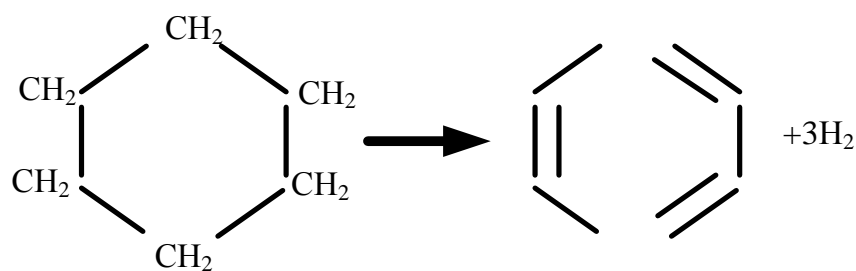
$$r = -\frac{dN_N}{d\tau_B} = \frac{k_g}{P} \cdot p_N,$$

где k_g – константа скорости реакции гидрокрекинга;

P – общее давление в системе, ат.

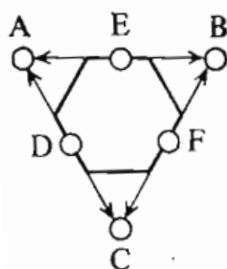
Анализ показывает, что реакции сопровождаются значительным увеличением объема, что требует, согласно правилу Ле-Шателье, повышения давления в реакторе (42 ат(4,2 МПа)), температуре от 442 °С до 537 °С, реакции протекают в кинетической области. Основные расчетные формулы для определения констант скорости и равновесия, а также скорости реакции приведены выше. По кинетическим данным определяем время контакта (продолжительность) каждой реакции.

Одна из основных реакций риформинга – дегидрогенизация циклогексанов и его производных ($-\Delta H = 300$ кДж/моль, $E \approx 150$ кДж/моль) поэтому, как правило, выбор типа катализатора осуществляется по этой реакции, которая в структурном виде запишется:



и протекает надд металлическим катализатором. Для выбора катализатора используем мультиплетную теорию катализа, описанную выше.

При дегидрировании циклогексана и его производных при плоскостном наложении молекулы на поверхность скорость реакции должна быть больше, чем при реберном наложении. Однако для осуществления плоской адсорбции молекулы циклогексана на шести атомах катализатора необходимо наличие общих элементов симметрии молекулы и поверхности катализатора



Шестичленное кольцо налагается плоско на грань с расположением атомов в виде равносторонних треугольников. Продукт реакции – бензол имеет плоскую конфигурацию, и поэтому в какой-то момент времени его образования кольцо должно стать плоским. Согласно секстетной модели, это происходит при образовании активного комплекса дегидрогенизации циклогексана и обязано тому, что силы хемосорбции больше сил, стремящихся сохранить конформацию. Подобный же вид имеет модель обратной реакции – гидрирования бензола при более низких температурах.

Адсорбированная плоско молекула циклогексана переходит в молекулу бензола при отрыве всех шести атомов водорода одновременно таким образом, что шестичленное кольцо не покидает поверхности до тех пор, пока оно не превратится в кольцо бензола. Поэтому в газовой фазе не обнаруживаются циклогексен и циклогексадиен. В процессе реакции активные центры А, В, С осуществляют отщепление и образование молекул водорода, а центры D, E, F замыкают двойную связь между атомами углерода реакции дегидрирования цикланов. Секстетная модель позволяет предвидеть, что из элементов периодической системы катализаторами могут быть металлы, кристаллизующиеся в гранецентрированной кубической и гексагональной решетках. Более того кратчайшие межатомные расстояния металлов-катализаторов равные атомному диаметру d , должны лежать в определенных пределах, так как атомы Н в циклогексане будут или слишком удалены от притягивающих их атомов катализаторов, или кольцо не наложится плоско па грань решетки. Этим условиям отвечают металлы со значениями d , лежащими в пределах от $2,7746 \cdot 10^{-8}$ до $2,4916 \cdot 10^{-8}$ см (Ni).

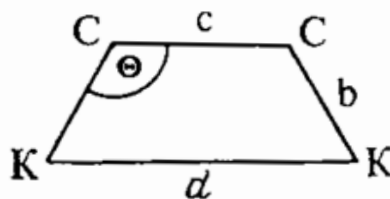
Мультиплетной теорией предсказана активность трения для реакции дегидрирования циклогексана. Из металлов VIII группы только железо кристаллизуется в объемноцентрированной кубической решетке, не включено в круг возможных катализаторов.

В согласии с теорией циклогексан не может быть дегидрирован над марганцем, который обладает более сложной кристаллической структурой; олефиновая же связь над марганцем гидрируется.

В реакциях гидрирования непредельных углеводородов необходимо исходить из принципа сохранения валентного угла. Поскольку активация реагирующей молекулы осуществляется в результате ее химического взаимодействия с катализатором, то необходимо считать, что любое дополнительное напряжение углеводородного скелета, вызывающее отклонение от валентного угла углерода, будет повышать энергетический барьер реакции, снижать ее скорость.

Гидрирование непредельных связей осуществляется по дублетной схеме адсорбции. Раскрытие кратной углерод – углеродной связи при дублетной адсорбции может пройти или полностью, или только наметиться, что приводит к образованию промежуточного мультиплетного комплекса и рассматривается мультиплетной теорией. Скорость протекания этого процесса должна зависеть от пространственного соответствия между адсорбируемой молекулой и строением поверхности.

Из схемы дублетной адсорбции на катализаторе:



где c – межатомное расстояние $C - C$ в углеводороде;

d – расстояние между атомами катализатора в кристаллической решетке;

b – длина связи углерод – катализатор;

θ – валентный угол углерода, следует

$$\frac{(d - c)}{2} = b \cos(180 - \theta).$$

Данное уравнение при известном валентном угле θ ($\theta = 109^\circ$) и известных величинах b и c позволяет рассчитать оптимальный для адсорбции и активации параметр кристаллической решетки катализатора, который оказался равным $2,74 \cdot 10^{-8}$ см.

Такие активные катализаторы гидрирования, как Pt и Pd, имеют межатомное расстояние плотнейшей упаковки, лежащее между $2,7 \cdot 10^{-8}$ и $2,8 \cdot 10^{-8}$ см, что близко к оптимальному параметру для адсорбции и активации $2,74 \cdot 10^{-8}$ см.

Таким образом, для проведения выше приведенных реакций наиболее целесообразно в качестве катализатора использовать платину, что действительно используется в нефтеперерабатывающей промышленности.

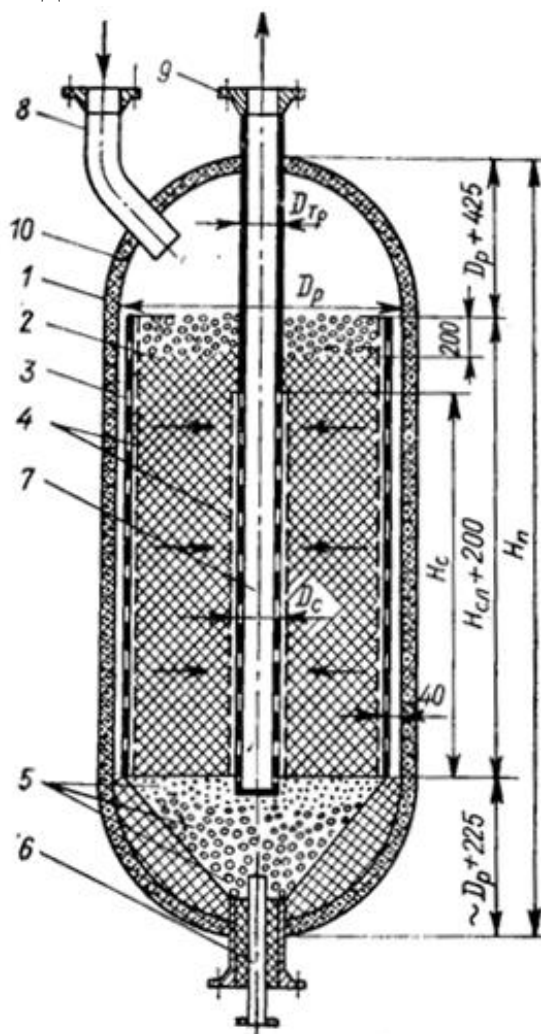
В промышленных условиях используется алюмоплатиновый катализатор (платина нанесена тонким слоем на носитель оксид алюминия или силикат алюминия, Pt – несколько атомных слоев, пористость носителя более 40 %).

Катализатор формируют в виде цилиндрических гранул размером в диаметре $2 \div 3$ мм и высотой $4 \div 5$ мм ($d = 0,003$ м, $H = 0,005$ м). Объем шара, эквивалентный объему частицы катализатора цилиндрической формы, м^3 равен $v_{ш} = \pi d^2 / 4 \cdot H$, сторона куба, описанного вокруг шара, равна эквивалентному диаметру $d_3 = \sqrt[3]{6v_{ш} / \pi}$ и соответственно, если используется слой катализатора (при допущении упорядоченного расположения) порозность слоя равна:

$$\lambda = v_{ш} / v_{куб}, \quad (4.61)$$

где $v_{куб}$ – объем куба, описанного вокруг шара, м^3 .

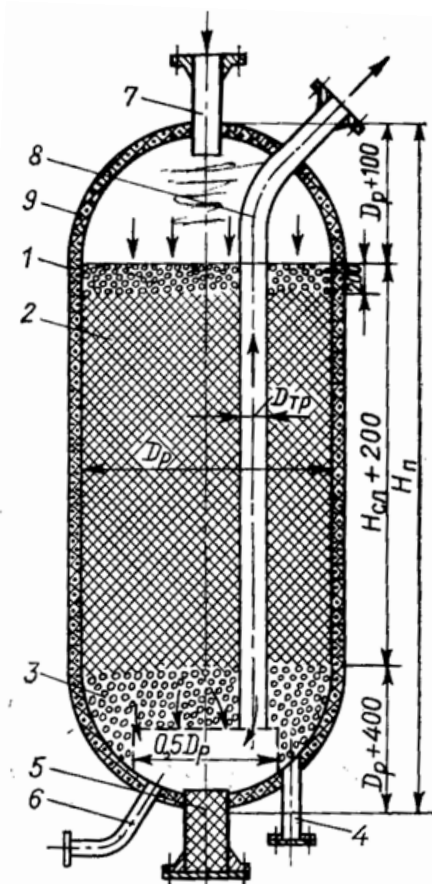
Поскольку катализатор дорогостоящий и нанесен тонким слоем на носитель, то в качестве реакторов целесообразно применение реакторов со взвешенным слоем или подобных им.



- 1 – корпус, 2 – катализатор, 3 – перфорированный стакан с сеткой, 4 – сетка, 5 – шарики фарфоровые, 6 – штуцер для эжекции газов, 7 – перфорированная трубка, 8 – штуцер для входа сырья, 9 – штуцер для выхода продуктов реакции, 10 – футеровка

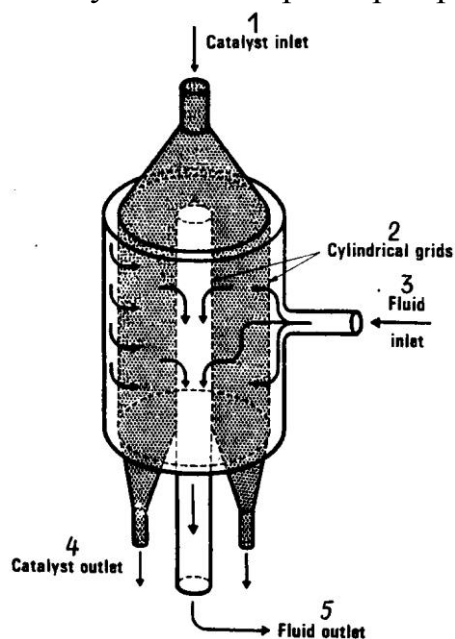
Рисунок 4.19. Схема к расчету основных размеров реактора

На практике возможно применение реакторов, конструкции которых приведены на рисунках 4.19, 4.20 и 4.21.



1 – корпус, 2 – катализатор, 3 – шарики фарфоровые, 4 – люк для выгрузки катализатора, 5 – люк, 6 – штуцер для эжекции газов, 7 – штуцер для входа сырья, 8 – штуцер для выхода продуктов реакции, 9 – футеровка

Рисунок 4.20. Схема к расчету основных размеров реактора



1 – вход, 2 – цилиндрические сетки, 3 – вход потока газа, 4 – выход катализатора, 5 – выход потока газа

Рисунок 4.21. Реактор с движущимся слоем катализатора

Для расчета величины перепада давления в слое катализатора с целью, чтобы перепад не превышал допустимого значения $[\Delta\Pi_{сл}]$ при котором слой становится взвешенным можно воспользоваться формулой [67]:

$$\frac{\Delta\Pi_{сл}}{H} = \frac{255(1-\lambda)^{1,35} \omega^2 \rho_{см}}{\lambda^{0,29} \cdot d_э} \cdot \left(\frac{v_{см}}{d_э \omega} \right)^{0,35}, \quad (4.62)$$

где $\frac{\Delta\Pi_{сл}}{H}$ – потеря напора на 1 м толщины слоя катализатора в реакторе, Па/м;

λ – порозность слоя;

ω – скорость фильтрования, м/с;

$\rho_{см}$ – плотность газов, кг/м³;

$v_{см}$ – кинематическая вязкость, м²/с;

$d_э$ – эквивалентный диаметр частиц катализатора, м.

Исходная смесь (бензин прямой гонки) при подаче в реактор нагревается до рабочей температуры, значение которой для каждой реакции приведено в системе уравнений. Очевидно, что исходя из типа реакции (см. схему) и значений температуры для каждой реакции риформинг бензиновых фракций необходимо осуществлять в блоке из четырех последовательно соединенных реакторов. Катализатор между реакторами распределили в соотношении 1:1:3:4. Если проанализировать конструкции реакторов и распределение потока газа в слое катализатора, то, повидимому, реактор на рисунке 4.21 более предпочтительный, поскольку режим (модель) движения газа через слой катализатора наиболее близка к модели идеального вытеснения. Учитывая ранее принятое допущение, что реакции протекают в гомогенной фазе, то можно принять квазигомогенную модель протекания процесса в реакторах со следующими допущениями и записать в общем виде для любого реактора:

$$\begin{cases} De \frac{\partial^2 C_A}{\partial l^2} + D_k \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_A}{\partial R} \right) - W \frac{\partial C_A}{\partial l} + W_A(C_A) = 0 \\ \lambda_e \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} + \lambda_R \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right) - W \rho g C_p \frac{\partial T}{\partial l} + \Delta H W_A(C_A) = 0 \end{cases}. \quad (4.63)$$

Граничные условия:

$$l = (H_{слоя\ кат.}) = 0$$

$$\begin{cases} WC_{A_0} = WC_A - \frac{\partial C_A}{\partial l} \cdot D_e \\ W \rho g C_p T_0 = W \rho g C_p T - \frac{\partial T}{\partial l} \lambda_e, \end{cases} \quad (4.64)$$

$$l = (H_{сл. кат.}) = \frac{\partial C_A}{\partial l} = \frac{\partial T}{\partial l} = 0$$

r (изменение от оси, при осевом) = 0

$$\frac{\partial C_A}{\partial R} = \frac{\partial T}{\partial R} = 0, \quad (4.65)$$

$r = R$ (размер от оси до внутренней стенки реактора)

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial R} &= 0 \\ \lambda_R \frac{\partial T}{\partial R} &= \pm k_T (T - T_1) \end{aligned} \quad (4.66)$$

Схематично размеры представлены на рисунке 4.22

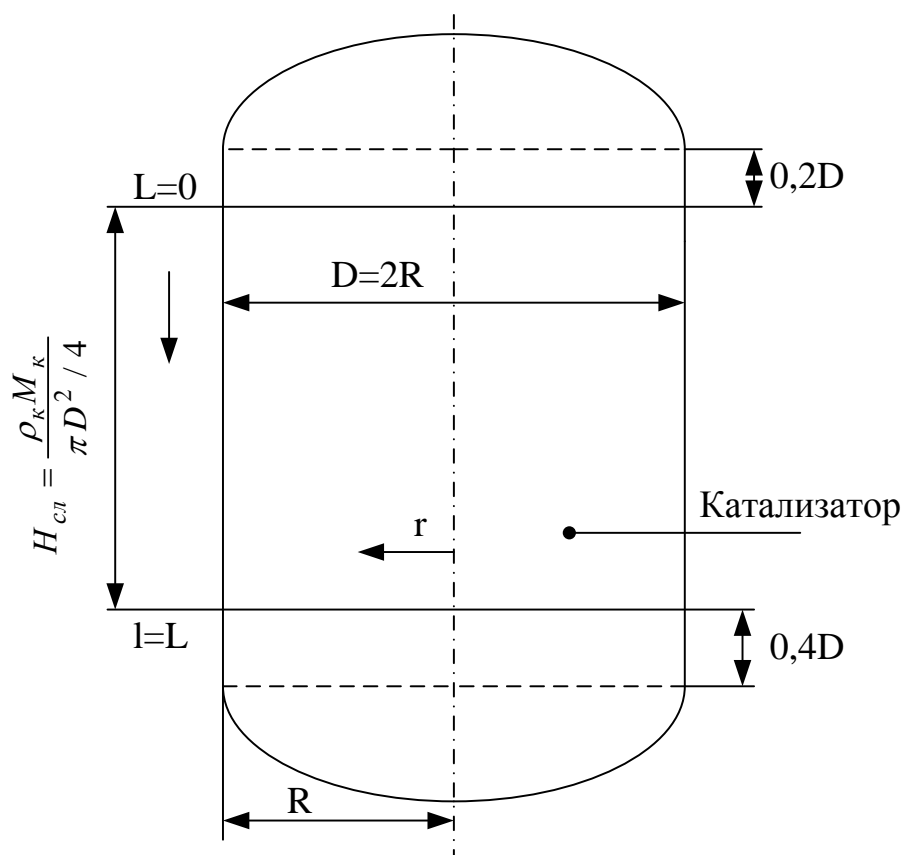


Рисунок 4.22. Схематичное изображение размеров реактора

В выше приведенных уравнениях C_A - концентрация i компонента в смесях; D_e - коэффициент диффузии i компонента; D_R - коэффициент радиальной диффузии i компонента; W - линейная скорость газа вдоль координаты l (скорость фильтрации через слой катализатора); $W_A(C_A)$ - скорость химической реакции превращения i компонента в целевой продукт; ρ - плотность газовой смеси; C_p - теплоемкость газовой смеси при постоянном давлении; λ_e , λ_R - соответственно, коэффициенты теплопроводности; ΔH - тепловой эффект реакции; D - диаметр реактора (внутренний); R - радиус реактора (внутренний).

Если допустить, что продольное перемешивание и поперечное

перемешивание в выбранной конструкции реактора незначительно, то систему основных уравнений можно представить в виде:

$$H_{сл} = \frac{\rho_k M_k}{\pi D^2 / 4}$$

$$-W \frac{\partial C_A}{\partial R} - W_k(C_A) = 0 \quad . \quad (4.67)$$

$$-W \rho g C_p \frac{\partial T}{\partial l} + \Delta H W_A(C_A) = 0$$

Тогда алгоритм (последовательность) расчета реакторного блока можно принять в следующем виде:

1. Принятие необходимых исходных величин и некоторые предварительные определения.

а) На основе промышленных и проектных данных принимаются: давление в начале процесса (первый реактор блока); температура, с которой сырье и циркулирующий газ подаются в первый реактор; объемная скорость подачи сырья; кратность циркуляции водородсодержащего газа и его состав, количество последовательно соединенных реакторов;

б) Рассчитывается мольный состав питания реактора и количества каждого компонента в циркулирующем газе.

в) Рассчитывается необходимое количество алюмоплатинового катализатора с предварительным распределением его по реакторам.

2. Расчет первого реактора.

а) Материальный баланс реактора рассчитывают по следующей схеме:

- определяют константу скорости реакции ароматизации;
- определяют константу химического равновесия реакции ароматизации;
- вычисляют уменьшение количества нафтеновых углеводородов в результате реакции ароматизации;

- определяют константу скорости реакции превращения нафтеновых углеводородов в парафиновые;

- определяют константу химического равновесия реакции превращения нафтеновых углеводородов в парафиновые;

- вычисляют увеличение количества нафтеновых углеводородов в результате реакции превращения парафиновых углеводородов в нафтеновые;

- определяют константу скорости реакции гидрокрекинга нафтеновых углеводородов;

- вычисляют уменьшение количества нафтеновых углеводородов в результате реакции гидрокрекинга;

- вычисляют уменьшение количества парафиновых углеводородов в результате реакции гидрокрекинга;

- рассчитывают материальный баланс реакций в реакторе;

- определяют состав газа, покидающего реактор;

- составляют материальный баланс реактора и определяют выходы продуктов риформинга.

б) Составляют тепловой баланс реактора с целью определения температуры выходящего из него потока.

в) Принимают тип реактора (радиальный или аксиальный) и определяют его диаметр и высоту.

3. Расчет второго реактора.

а) Выбирают температуру в начале процесса, имея в виду во втором реакторе практически полное превращение нафтеновых углеводородов. Давление в этом реакторе должно быть несколько ниже, чем в первом.

б) Материальный баланс второго реактора рассчитывается в том же порядке, как и для первого реактора

в) Расчет теплового баланса второго реактора аналогичен расчету для первого реактора.

г) Определяются диаметр и высота реактора.

4. Расчет третьего реактора.

а) Температуру в начале процесса принимают равной температуре потока, выходящего из второго реактора.

б) Остальные расчеты ведутся так же, как и для первого и второго реакторов.

Рассмотрим пример. Необходимо подвергнуть каталитическому риформингу в 4-х последовательно соединенных в ряд реакторах с неподвижным слоем платинового катализатора 11,56 м³ смеси углеводородов со следующими характеристиками:

Плотность, кг/дм ³	1,05
Средняя молекулярная масса	114,8
Температура кипения, °С	
– начало кипения	84
– 10 %	112
– 50 %	129
– 90 %	155
– конец кипения	180

Состав смеси приведен в таблице 4.3, условия работы – в таблице 4.4. Исходная смесь нагревается (в целом реакция эндотермична) перед каждым реактором до рабочей температуры.

Таблица 4.3 – Состав смеси, подвергаемой каталитическому риформингу

Компонент	Состав смеси, % _{мол}	Молекулярная масса	Количество	
			кг	моль
Алканы	31,0	C _{8,2} H _{18,4} = 116,8	3830	32,9
Циклоалканы	58,3	C _{8,2} H _{16,4} = 114,8	7050	61,5
Ароматические углеводороды	10,7	C _{8,2} H _{10,4} = 108,8	1230	11,3
Всего	100,00		12110	105,7

Таблица 4.4 – Условия работы реакторов

Условия	Реакторы			
	I	II	III	IV
Соотношение катализатора в реакторах	1	1	2,75	3,5
Расход смеси, кг/(ч·кг катализатора)	22,69	22,69	8,25	6,48
Обратное время контакта $1/\tau_s$, кмоль/(ч·кг катализатора)	0,198	0,198	0,072	0,056
Давление (абсолютное) в реакторе, ат	41,4	41,0	40,8	39,7
Температура на входе в реактор, °С	506			
Соотношение циркулирующего потока и потока питания	69			
Количество циркулирующего водорода, % _{мол}	85,3			
Количество циркулирующих молей	6,0			
Давление (абсолютное) на входе в реактор, ат	36,5			

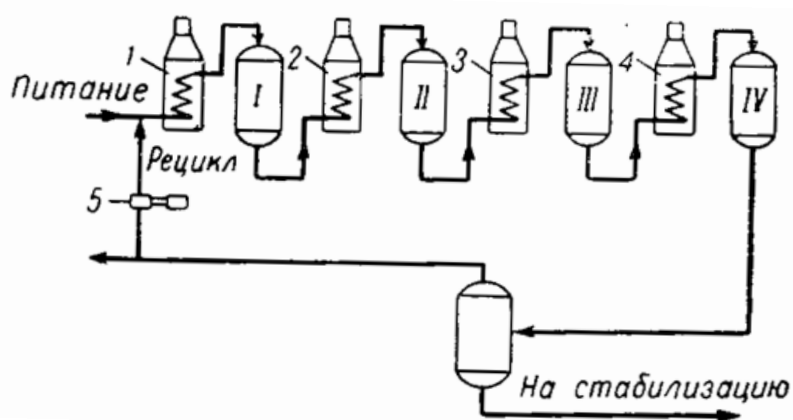
Таблица 4.5 – Расчетные результаты, полученные для каталитического риформинга 12,11 т углеводородов, и результаты, полученные на промышленных установках

Характеристика	Результаты, полученные при расчете реакторов				Результаты, полученные в реакторах на промышленных установках			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Расход смеси, кг/(ч·кг катализатора)	22,69	22,69	8,25	6,48	22,69	22,69	8,25	6,48
Температура, °С: – на входе в реактор – на выходе из реактора	506 436	506 460	506 485	506 509	511 442	511 469	513 489	511 502
Понижение температуры, град	70	46	21	–3	69	42	24	9
C_v +алкан, который вышел из реактора, кмоль	34,4	35,8	34,0	19,2				
C_v +циклоалкан, который вышел из реактора, кмоль	36,2	17,9	5,75	2,22				
Ароматические углеводороды, которые вышли из реактора, кмоль	33,9	49,5	58,5	63,2				
Всего	104,5	103,2	98,25	84,62				
<i>Общие результаты</i>								
Понижение температуры в реакторе, град	134				144			
Количество компонентов, кмоль: – H_2	114				126 кмоль/12,11 т питания			

– C ₁	11,1	
– C ₂	11,1	
– C ₃	11,1	
– изо–C ₄	5,51	
– изо–C ₅	5,51	
– н–C ₅	7,42	
– н–C ₆ +алкан	3,72	
– циклоалкан	19,2	
–ароматические углеводороды	2,2	
	63,5	
Всего, кмоль	254,36	
Количество компонентов, ‰		
– изо–C ₄	–	0,287
– изо–C ₆	0,625	0,287
– н–C ₆	0,312	0,184
– C ₆ +алкан	2,24	2,46
– циклоалкан	0,242	0,23
–ароматические углеводороды	5,75	5,92
Всего	9,17	9,368
Ароматические углеводороды в фракции C ₅ , соответственно дистилату, ‰	62,8	63,2
Полученный чистый октан, ‰	95,4	95,5

Примечание. 1 кмоль изо–C₄ является ½ фракции C₄, а 1 кмоль изо–C₅ является 3/2 фракции C₅.

В таблице 4.5 приведены результаты расчетов на ЭВМ и результаты, полученные при работе в промышленных условиях.



I – IV – реакторы; 1 – 4 подогреватели; 5 – компрессор для рециркуляции газов

Рисунок 4.23. Технологическая схема каталитического риформинга в установке из четырех реакторов

На рисунке 4.24 дана зависимость температуры в реакторах каталитического риформинга от τ_s .

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Вычисленные температуры на входе в реактор намного меньше, чем температуры, полученные в промышленных установках при такой же степени превращения. Это несоответствие обуславливается тем, что константа скорости реакции и константа равновесия были рассчитаны для свежего катализатора. Вследствие дезактивации катализатора температура в промышленном реакторе должна быть более высокой.

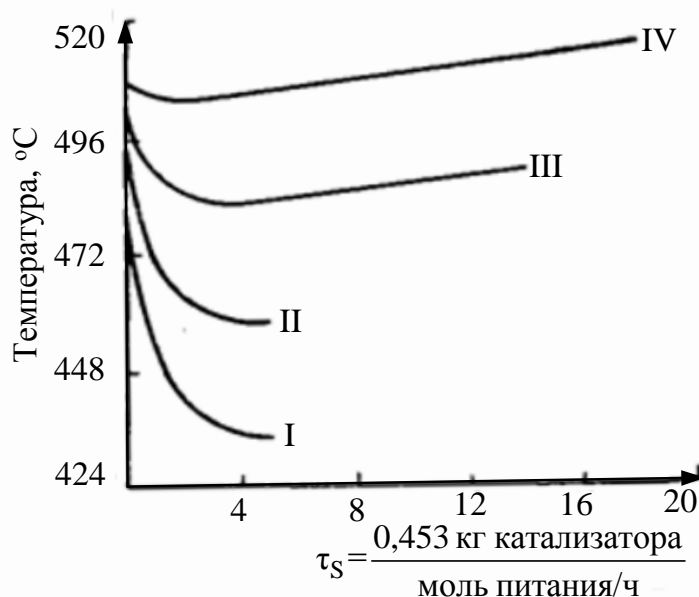


Рисунок 4.24. Зависимость температур в реакторе каталитического риформинга от времени контакта τ_s I – IV – номера реакторов

При понижении температуры дегидрогенизация становится преобладающей реакцией в первом и втором реакторе (реакция гидрогенизации эндотермична). В третьем реакторе, несмотря на понижение температуры по длине слоя катализатора, гидрокрекинг циклоалканов и алканов представлен правой частью температурной кривой. Гидрокрекинг происходит в наибольшей степени в четвертом реакторе.

Этот метод расчета позволяет выбрать условия работы, число реакторов с внутренним теплообменом и толщину слоя катализатора в промышленных реакторах.

Результаты расчета, проведенного по этому методу, совпадают с результатами, полученными в промышленных реакторах.

Таким образом, представленный подход к инженерному расчету к конструктивному оформлению, а также математическое описание процесса (уравнения кинетики, материального и теплового баланса) позволяют проводить прогнозирующий расчет процесса и реактора, результаты которого могут быть использованы при проектировании установки.

5 АНАЛИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ РЕАКТОРА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Любое научное исследование, проектирование или управление действующим производством сопровождается триадой: восприятием, переработкой и передачей информации. Применение ЭВМ значительно облегчает все вышеуказанные этапы, особенно на стадии решения математической модели процесса и ее анализа с целью оптимизации технологического процесса и конструкций реакторов, аппаратов и машин или создания новых технических решений. Математическая модель вторична и всегда основывается на физической и химической моделях. Такие модели в свою очередь являются идеальным отражением совокупности основных, существенных черт натурального объекта, будь то отдельно взятый реактор, аппарат, машина или технологическая операция и кончая производством в целом [68]. На рисунке 5.1 приведена схема этапов восприятия, переработки и передачи информации.



Рисунок 5.1 Схема восприятия, переработки и передачи информации без применения ЭВМ (сплошная линия), при использовании ЭВМ (пунктирная линия) и комбинированная (штрихпунктирная линия)

Большим подспорьем могут служить автоматизированные банки знаний и данных, включающие не только хорошо известные законы и эмпирические зависимости, но и открытия, эффекты и явления, полученные в самое последнее время. Применение их в комбинации с традиционными обычно приводит к созданию качественно новых технических решений способов проведения технологического процесса и конструкций машин и аппаратов.

Математическое моделирование новых решений может быть непосредственным, когда анализ математической модели сразу подсказывает новые технические решения (рис. 5.2 а), и опосредственным, когда из физических и химических моделей логическими рассуждениями показывается принципиальная возможность нового технического решения и затем создается его математическая модель, позволяющая найти оптимальные количественные соотношения (рис. 5.2 б). Эффективна комбинированная схема математического моделирования изобретений, сочетающая непосредственный и опосредственный способы с одновременным анализом физической, химической и математической моделей (рис. 5.2 в).



а) непосредственная; б) опосредственная; в) комбинированная

Рисунок 5.2 Схемы создания технических решений с использованием математического моделирования

Метод математического моделирования новых технических решений особенно важно применять при получении ранее неизвестных в теории и практике результатов или физико-химических эффектов, позволяющих их использовать, прежде всего, в способах измерений и конструкций приборов, а затем и непосредственно в реакторах, аппаратах и технологических процессах.

Вышеотмеченный тезис обосновывается тем, что многие исследователи публикуют полученные теоретические результаты, заявляя, что они касаются только выводов формул, и в них нет описания новых технических решений. Так как практически все периодические научные журналы и сборники научных трудов доступны для иностранных специалистов, то специалистам зарубежных фирм ничего не стоит провести анализ математической модели на предмет создания новых технологий и конструкций.

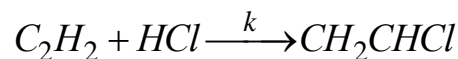
Все рассмотренные выше алгоритмы получения новых технических решений на основе математической модели позволяют проводить анализ последней как без применения ЭВМ так и с применением ЭВМ, что обеспечивает значительное уменьшение затрат времени. Ниже на примере реакции гидрохлорирования ацетилена показаны возможности оптимизации техпроцесса и конструкции реактора при использовании ЭВМ лишь на стадии решения математической модели. Здесь творческие стадии: сбор информации, представление физической и химической картины процесса, составление уравнений, его описывающих, и особенно анализ решения выполняется исследователем, что способствует на наш взгляд лучшему пониманию рассматриваемого метода математического моделирования новых технических решений.

Анализ работы реакторов гидрохлорирования ацетилена показывает, что основной проблемой для них является крайняя неравномерность температуры реакционных газов по длине труб трубного пучка, из-за этого происходит термическая деструкция катализатора – (HgCl₂) сулемы на активированном угле – и возникает необходимость его частой замены.

Реакторы работают по японской лицензии, и каждый из них представляет собой кожухотрубный аппарат, где по трубам с твердым зернистым катализатором движется реакционная газовая смесь, а в межтрубном пространстве кипит вода, отводящая тепло реакции.

Составление физической и математической моделей

Реакция гидрохлорирования ацетилена



Относится к газовым каталитическим экзотермическим реакциям с кинетическим уравнением

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A. \quad (5.1)$$

Из уравнения Аррениуса $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ или после подставлении численных значений $k = 9,55 \exp\left(-\frac{1584}{T}\right)$.

Решение уравнения при замене $dt = \frac{dz}{v}$ после алгебраических преобразований

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{k}{v} C_A, \quad (5.2)$$

и в связи со степенью превращения

$$\chi_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}, \quad \frac{d\chi_A}{1 - \chi_A} = 9,55 \cdot \exp\left(-\frac{1584}{T}\right) \cdot \frac{dz}{v},$$

приводится к виду

$$\chi_A = 1 - \exp\left[-\int_0^z 9,55 \cdot \exp\left(-\frac{1584}{T}\right) \frac{dz}{v}\right]. \quad (5.3)$$

Тогда

$$d\chi_A = \frac{9,55}{v \cdot \exp\left(\frac{1584}{T}\right)} \cdot \exp\left[-\int_0^z \frac{9,55 \cdot dz}{v \cdot \exp\left(\frac{1584}{T}\right)}\right] \cdot dz. \quad (5.4)$$

Таблица 5.1 – Технологические и физико-химические параметры реактора синтеза винилхлорида

№	Наименование параметра	Обозначение	Размерность	Величина
1	Средняя скорость газа в трубе	\bar{u}	м/с	0,16
2	Концентрация ацетилена	C_{A0}	кмоль/А/кмоль	0,085
3	Степень превращения	χ_A	доли	0,97
4	Расход ацетилена на входе в трубу	q_A	кмоль А/с	$1,1 \times 10^{-5}$
5	Тепловой эффект реакции	q_t	кДж/кмоль А	$1,1 \times 10^5$
6	Константа скорости	k	C^{-1}	9,55
7	Массовый расход реакционного газа в трубе	q_m	Кг/с	$3,75 \times 10^{-3}$
8	Теплоемкость газов пиролиза нефти	c_p	кДж/кг град	1,05
9	Давление в трубах	P	ата	6 – 7
10	Давление пара в межтрубном пространстве	P_k	ата	1
11	Коэффициент теплопередачи	p_t	вт/М ² град	42
12	Наружный диаметр трубы	D	м	0,08
13	Внутренний диаметр трубы	d_B	м	0,075
14	Длина трубы	l	м	6,0
15	Температура реакционной массы на входе в трубу	T	°С	100
16	Температура кипящей воды в межтрубном пространстве	T_B	°С	100
17	Энергия активации	E	кДж/кмоль А	13140
18	Катализатор сулема на активированном угле		доли	0,1
19	Газовая постоянная	R	кДж/кмоль А град	8,314
20	Константа скорости реакции при $T \rightarrow \infty$	K_o	1/сек	9,55

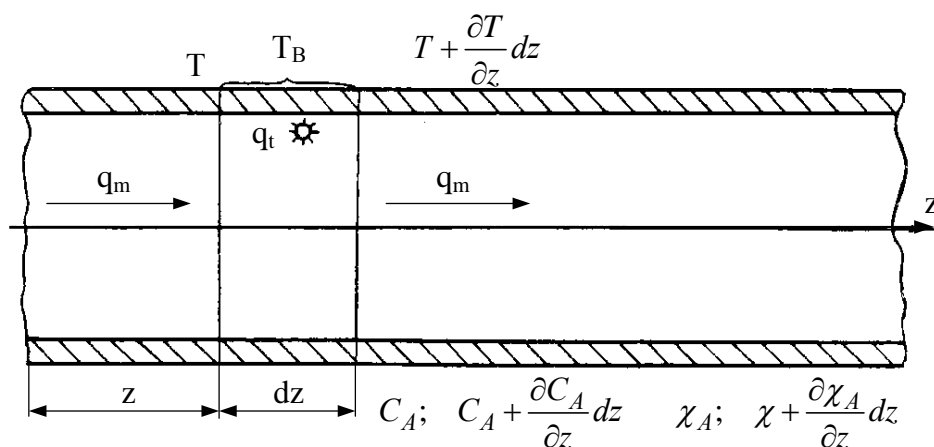


Рисунок 5.3 Схема тепловых и массообменных процессов в политропическом реакторе идеального вытеснения на элементе длины dz

Составим тепловой баланс для элемента длины трубы реактора.

$$q_m C_p dT = q_t q_{A_o} d\chi - k_t \pi d(T - T_B) dz, \quad (5.5)$$

где левая часть – приращение энергии в выделенном объеме; первый член в правой части – выделяющаяся энергия за счет теплопередачи через элементарную поверхность трубы к кипящей в межтрубном пространстве воде.

После подставления в последнее выражение значения $d\chi$ получаем интегродифференциальную зависимость температуры от координаты длины z :

$$q_m C_p dT = q_t q_{A_o} \frac{K_o}{v \cdot \exp\left(\frac{1584}{T}\right)} \cdot \exp\left[-\int_0^z \frac{K_o dz}{v \cdot \exp\left(\frac{1584}{T}\right)}\right] dz - k_t \pi d(T - T_K) dz, \quad (5.6)$$

Заменяя интегрирование суммированием и дифференциалы конечными разностями, приходим к уравнению теплового баланса, удобного для расчета на ЭВМ

$$T_i = T_{i-1} + \frac{q_t \cdot q_{A_o} \cdot K_o}{q_m \cdot C_p \cdot v} \cdot \exp\left[-\frac{K_o}{v} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\Delta z}{\exp\left(\frac{1584}{T_j}\right)}\right] \cdot \frac{\Delta z}{\exp\left(\frac{1584}{T_{i-1}}\right)}. \quad (5.7)$$

Основные допущения, сделанные при выводе уравнений следующие: температура по сечению трубы постоянна $\frac{dT}{dz} = 0$; $T = T(z)$; скорость потока постоянна как по сечению, так и по длине $\frac{dv}{dz} = \frac{dv}{dr} = 0$, то есть структура потока соответствует идеальному вытеснению.

После подставления в уравнение числовых значений параметров получаем расчетную зависимость

$$T_i = T_{i-1} + B \cdot \exp\left[-a \sum_{j=1}^{i-1} \exp\left(-\frac{1584}{T_j}\right) - \frac{1584}{T_j}\right] - b(T_{i-1} - 373), \quad (5.8)$$

где $B = \frac{q_t \cdot q_{A_o} \cdot K_o}{q_m \cdot C_p \cdot v} \cdot \Delta z = 185$, $a = \frac{K_o}{v} \cdot \Delta z = 0,6$, $\Delta z = 0,01$.

Результаты расчетов приведены на рисунке 5.4 (кривая 1а) и практически совпадают с экспериментальной кривой распределения температур длине труб реактора в начальный период работы свежем катализаторе.

Анализ решения

Как видно из графика (рис. 5.4), около полуметра высоты катализатора в

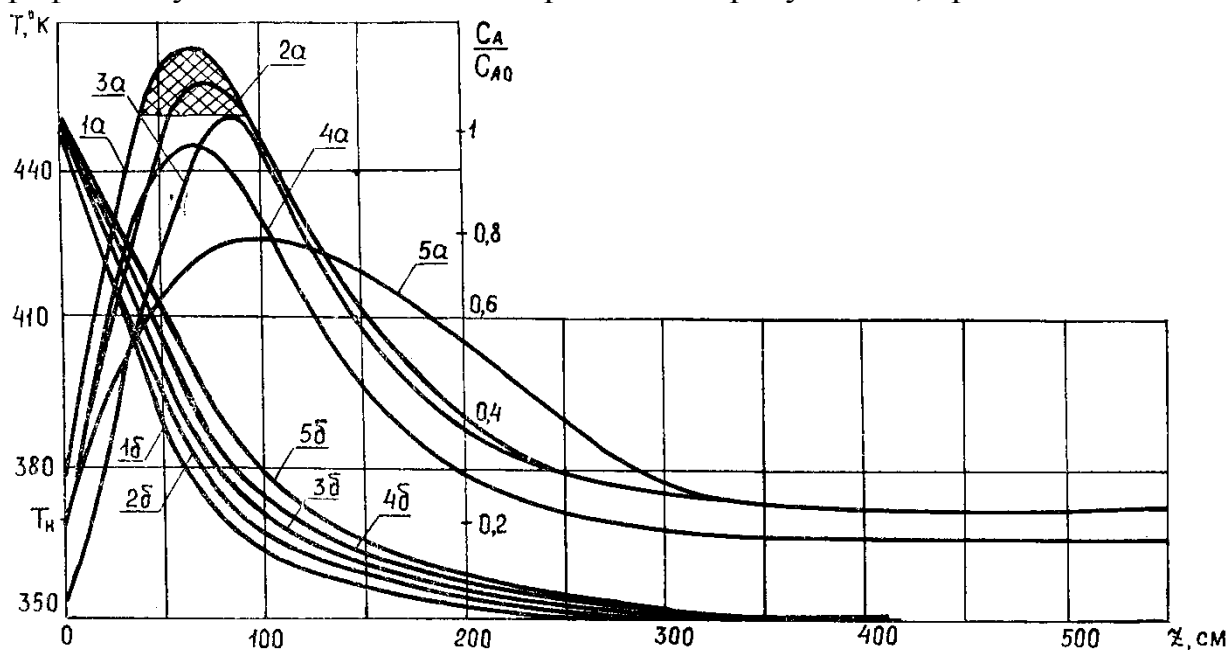
трубах имеют температуру больше 180 °С (на рис. 5.4 эта область заштрихована). По техническому регламенту температура больше 180 °С приводит к быстрой термической дезактивации катализатора, вследствие которой область максимальных температур постепенно перемещается от входа к выходу, катализатор быстро выходит из строя, а степень превращения резко падает.

Необходимо уменьшить максимальную температур реакции, чтобы предотвратить термическую дезактивацию катализатора.

Рассмотрим возможные технологические варианты решения этой задачи, анализируя уравнение.

Простой и хорошо известный технологический прием, сразу бросающийся в глаза, – уменьшение температуры исходных газов на входе в реактор. В программе изменение коснется лишь первой строчки: при $t_H = 60\text{ °C}$ 1 допустим $x = 333^\circ$, $p = 0$.

График полученной зависимости представлен рисунке 5.4, кривая 3а.



1 – $t_H = 100\text{ °C}$ (промышленный реактор); 2 – $t_H = 80\text{ °C}$; 3 – $t_H = 60\text{ °C}$;
4 – $t_H = 100\text{ °C}$ и 80 °C (вакуум в межтрубном пространстве); 5 – два промышленных реактора, соединенных последовательно при увеличении скорости реакционных газов в 2 раза по сравнению с основным реактором

Рисунок 5.4 Распределение температуры и концентрации ацетилена (индексы а и б соответственно) по длине труб реактора синтеза винилхлорида

Как видно из графика, уменьшение температуры реакционных газов на входе со 100° до 60° уменьшает максимальную температуру до 180 °C , то есть соответствует максимально допустимой температуре по техрегламенту. Серьезным недостатком этого способа является снижение температуры по всей высоте реактора и как следствие – уменьшение степени превращения (рис. 5.4, кривые 1б, 2б, 3б).

Несложен для анализа вариант уменьшения температуры кипящей в межтрубном пространстве воды.

В основной программе это отразится в записи третьей строки, где температуру кипящей в межтрубном пространстве воды 373 К (или 100 °С) можно заменить, например, на 353 К (или 80 °С)

Результаты расчетов приведены на рисунке 5.4 кривая 4. Максимальная температура реакционных газов стала меньше 180 °С, но она снизилась по всей высоте труб, а значит упала степень превращения. Кроме того, вариант технически сложен, так как для уменьшения температуры кипения воды нужно создавать в межтрубном пространстве вакуум. Таким образом, рассмотренные простые технологические решения не дают желаемого результата – снижения максимальной температуры и возрастания рабочих температур за точкой максимума.

Дальнейший анализ уравнения показывает, что эффективным средством воздействия на температуру является скорость реакционных газов, причем эта зависимость носит обратный характер (во втором слагаемом в правой части скорость стоит в знаменателе, зависимость теплопередачи от скорости носит прямой характер, но третий член в правой части стоит со знаком минус). Как известно, коэффициент теплопередачи связан с коэффициентами теплоотдачи и теплопроводностью стенки уравнением

$$K_t = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_g} + \sum \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (5.9)$$

Коэффициент теплоотдачи к кипящей воде $\alpha_g = 10^3 \div 10^4$ Вт/м²·град, термическое сопротивление стенки мало, поэтому практически

$$K_t \cong \alpha_2,$$

где α_2 – коэффициент теплоотдачи от реакционных газов к стенке трубы.

Из уравнения Лева для теплоотдачи в зернистом слое

$$Nu = \frac{0,813}{\exp(6d_3 / d_g)} Re^{0,9}, \quad (5.10)$$

где $Nu = \frac{\alpha_2 \cdot d_g}{\lambda_2}$, $Re = \frac{\nu \cdot d_g}{\nu_2}$,

где d_3 – диаметр зерна катализатора.

Получаем:

$$\alpha_1 = \alpha \cdot \left(\frac{\nu_1}{\nu} \right)^{0,9} \quad (5.11)$$

Простое увеличение скорости приводит к уменьшению времени пребывания. Поэтому можно увеличить скорость в 2 раза, если поставить два реактора, работать последовательно (сейчас одновременно работают шесть реакторов параллельно), поэтому уравнение приводится к виду:

$$T_i = T_{i-1} + 92,5 \cdot \exp \left[0,3 \sum_{j=1}^{i-1} \exp \left(-\frac{1584}{T_j} \right) - \frac{1584}{T_{j-1}} \right] - 0,0239(T_{i-1} - 373). \quad (5.12)$$

Результаты расчета приведены на рисунке 5.4, кривая 5. С точки зрения выравнивания температуры по длине труб вариант хорош, но увеличение скорости в два раза приводит к увеличению энергозатрат на продавливание реакционных газов через трубы.

Рассмотрим вариант увеличения скорости путем рецикла части прореагировавшего газа.

Результаты расчетов приведены на рисунке 5.4 кривая 4. Как видно из графика, уже на 10 % рецикл уменьшает максимальную температуру до 177 °С. Патентная проработка показывает, что известны способы проведения каталитических гетерогенных процессов, предусматривающие возвращение части прореагировавших продуктов реакции на смешение с исходным сырьем. Очевидным недостатком этого способа является уменьшение времени пребывания реагирующей массы в трубах реактора и увеличение затрат энергии на продавливание газа через трубы. Основным же недостатком является уменьшение температуры по всей длине труб реактора. Очевидно, чтобы уменьшить максимальную температуру, нужен рецикл в области этих температур. Преимущество такого способа связаны с увеличением времени пребывания и степени превращения и снижением гидравлических сопротивлений.

Практически на действующих производствах, чтобы не изменять конструкцию обычного кожухотрубного реактора, можно перед ним установить так называемый фор-реактор и проводить рецикл только в нем. Так как зона максимальных температур будет в этом фор-реакторе, то катализатор дезактивируется в нем сильнее, чем в основном реакторе. Но замена катализатора в маленьком фор-реакторе проще и может происходить без остановки основного реактора. Для этого достаточно на весь блок основных реакторов (6 штук) установить два – три фор-реактора. После пускового режима реактора (до 1 месяца) на свежем катализаторе его активность падает и можно в дальнейшем вести реакцию только в основном реакторе, а фор-реактор подключить к следующему основному реактору, работающему в пусковом режиме. Один из основных реакторов также, как и один фор-реактор, отключены – на них идет замена катализатора и ремонтно-профилактические работы.

Для рассматриваемого варианта технологического процесса применение рецикла требует для своей реализации установки на линии дополнительного компрессора, чтобы компенсировать разницу в давлении газов на входе и выходе из реактора.

Увеличить скорость газов в фор-реакторе можно и без применения рецикла, а лишь уменьшением площади сечения труб, по которым движутся реакционные газы, из уравнения неразрывности:

$$v = \frac{q_m \cdot 4}{\rho \cdot n \cdot \pi \cdot d_b^2}. \quad (5.13)$$

Так как массовый расход газов и их плотность – не реагируемые параметры, задаваемые техрегламентом, то увеличить скорость v в фоз-реакторе можно путем уменьшения числа труб n или их диаметра d_b , или одновременным уменьшением обоих параметров. Этот вариант приводит к снижению времени пребывания и производительности реактора.

Задачу повышения скорости на выходе в реактор с ее постепенным снижением к выходу можно решить, используя конические трубы.

Диаметр трубы изменяется по формуле:

$$d_x = d_H + \frac{d_k - d_H}{l} \cdot z. \quad (5.14)$$

Чтобы время пребывания реакционной массы в конической трубе было не меньше времени пребывания в промышленном реакторе

$$\bar{t} = \frac{l}{v} = \frac{6}{0,16} = 37,5 \text{ с}. \quad (5.15)$$

Найдем соотношение диаметров конической трубы на входе d_H и на выходе d_k , исходя из условия

$$\bar{t}_l = \int_0^l \frac{dz}{v} \text{ и } v = \frac{4q}{\pi d^2}.$$

Тогда

$$\bar{t} = \int_0^l \frac{dz}{4q} \cdot \pi \cdot \left(d_0 + \frac{d_k - d_H}{l} \cdot z \right)^2. \quad (5.16)$$

Или после преобразований

$$\bar{t} = \frac{\pi}{12q} \cdot l \left(d_k^2 + d_k \cdot d_0 + d_H^2 \right). \quad (5.17)$$

Если скорость изменяется в два раза, то $\frac{d_k}{d_H} = \sqrt{2}$ следовательно

$$\begin{aligned} \bar{t} &= \frac{\pi}{12q} \cdot l \cdot d_H^2 \cdot (3 + \sqrt{2}) \\ d_H &= d \sqrt{\frac{3}{3 + \sqrt{2}}} = 0,8246 \quad d_k = 1,166 \cdot d \end{aligned} \quad (5.18)$$

Скорость реакционной массы в произвольном сечении

$$v_{\chi} = \frac{4q}{\pi \left(d_H + \frac{d_k - d_H}{l} \cdot z \right)^2} = \frac{1,47\nu}{\left(1 + 0,414 \frac{z}{l} \right)}. \quad (5.19)$$

Уравнение теплового баланса для произвольного сечения z на элементарной длине dz запишется в виде

$$q_m C_p dt = \frac{q_t \cdot q_{A_o} \cdot k_o \cdot \left(1 + 0,414 \frac{z}{l} \right)^2}{1,47\nu \exp\left(\frac{1584}{T}\right)} \cdot \exp \left[- \int_0^z \frac{k_o \cdot \left(1 + 0,414 \frac{z}{l} \right)^2 dz}{1,47\nu \exp\left(\frac{1584}{T}\right)} \right] -$$

$$- k_t \left(\frac{1}{0,824 + 0,344 \cdot \frac{z}{l}} \right)^{0,8} \cdot \pi d \cdot (T - T_k) dz \quad (5.20)$$

Расчетная формула реактора с коническими трубами приобретает вид:

$$T_i = T_{i-1} + \frac{B(0,824 + 0,057z)^2}{\exp\left(\frac{1584}{T_{i-1}}\right)} \exp \left[a - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{(0,824 + 0,057z)^2}{\exp\left(\frac{1584}{T_j}\right)} \right] -$$

$$- A(0,824 + 0,057z)^{0,8} \cdot (T_{i-1} - T_k) \quad (5.21)$$

Результаты расчета реактора с коническими трубами при $\frac{d_k}{d_H} = \sqrt{2}$

представлены на рисунке 5.5 кривая 2. Трудности, связанные с изготовлением конических труб, можно компенсировать секционными цилиндрическими трубами с увеличением диаметра от секции к секции.

При установке трехсекционных труб длиной l_c по 2 м каждая и диаметром d_c расчетная формула для каждой секции приобретает вид:

$$T_i = T_{i-1} + 185 \left(\frac{d_c}{d} \right)^2 \cdot \frac{q_{A_c}}{q_{A_o}} \exp \left[-0,6 \left(\frac{d_c}{d} \right)^2 \sum_{j=1}^{i-1} \exp \left(-\frac{1584}{T_j} \right) - \frac{1584}{T_{i-1}} \right] -$$

$$0,0257 \cdot \left(\frac{d_c}{d} \right)^{0,8} \cdot (T_{i-1} - 373) \quad (5.22)$$

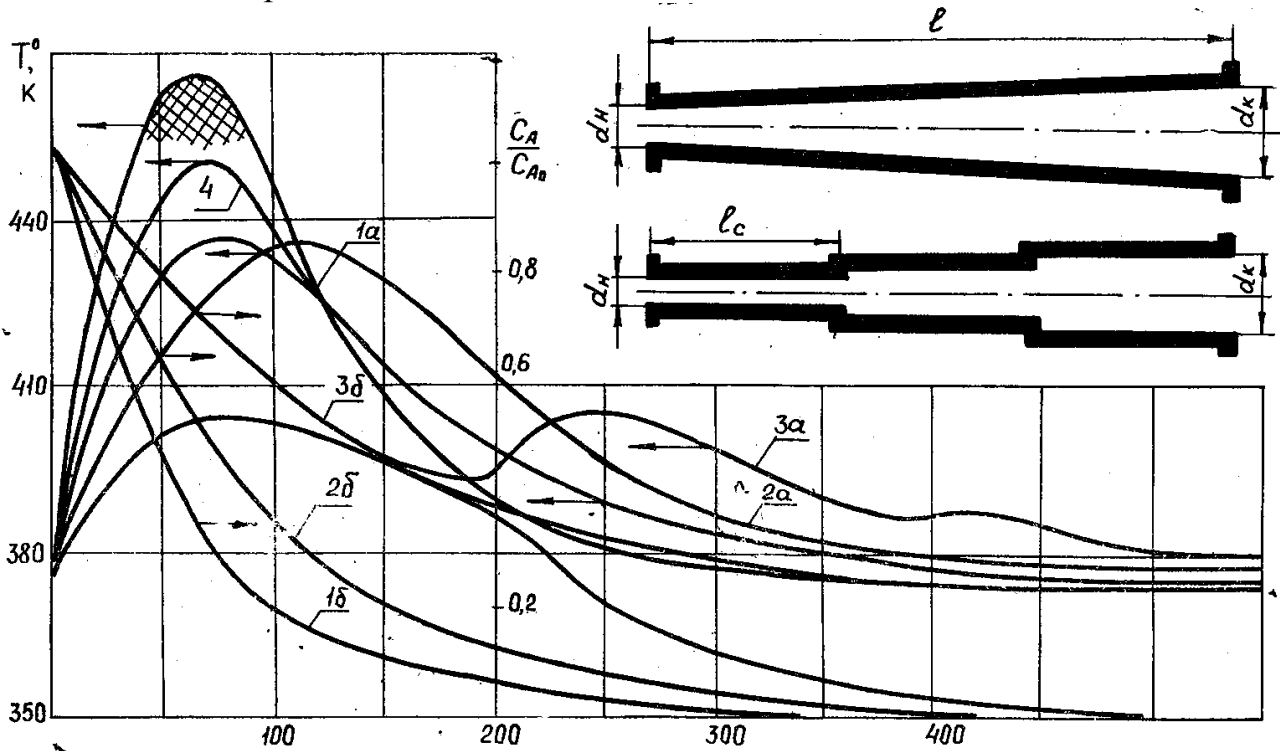
где $q_{A_t} = q_{A_o}$ для I секции;

– для II $q_{A_c} = q_{A_o} \left(\frac{C_{A_i}}{C_{A_o}} \right)$; $p_1 = \frac{C_{A_c}}{C_{A_o}}$ – доля непрореагировавшего ацетилена

на выходе из первой секции;

– для III $q_{A_c} = q_{A_0} \left(\frac{C_{A_i}}{C_{A_0}} \right)$; $p_2 = \frac{C_{A_2}}{C_{A_0}}$ – доля непрореагировавшего ацетилена

на выходе из второй секции.



1 – промышленный реактор; 2 – реактор с коническими трубами при $\frac{d_k}{d_n} = \sqrt{2}$; 3 – реактор с секционными трубами при длине каждой секции 2 м и увеличении диаметра от секции в 1,5 раза; 4 – реактор с рециклом $R_{ц} = 0,1$; 5 – реактор с рециклом $R_{ц} = 0,4$.

Рисунок 5.5 – Распределение температуры и концентрации ацетилена (индексы а) и б) соответственно) по длине труб реактора синтеза винилхлорида

Результаты приведены на рисунке 5.5 кривая 3.

Анализ авторских свидетельств и патентов показал, что конструкции реакторов с коническими и секционными трубами обладают новизной, существенными отличительными признаками и положительным эффектом и является новыми техническими решающими признаками.

1. Кожухотрубный реактор для проведения неизотермических реакций, состоящий из корпуса с пучком труб, закрепленных в трубных решетках, и патрубков для входа и выхода реакционной массы и теплоносителя, отличающийся тем, что с целью повышения качества продуктов реакции за счет выравнивания профиля температур по длине реактора каждая труба трубного пучка выполнена из трех или более трубок равной длины, диаметр которых увеличивается по ходу потока реакционной массы.

2. Реактор по пункту 1, отличающийся тем, что каждая труба трубного

пучка выполнена конически расширяющейся по ходу потока реакционной массы.

3. Реактор по пункту 2, отличающийся тем, что каждая труба трубного пучка снабжена размещенными на ее наружной поверхности ребрами с высотой, уменьшающейся по ходу потока реакционной массы и наружным диаметром, равным диаметру трубы на выходе».

Последний, третий пункт позволяет нивелировать недостаток конических и секционных труб, связанный с уменьшением площади теплопередающей поверхности на входе, где тепловыделение или теплопоглощение за счет химической реакции наибольшее. Целесообразно применение таких оребренных снаружи труб, когда лимитирующей стадией процесса теплопередачи является стадия теплоотдачи от стенки к хладагенту в межтрубном пространстве. В рассматриваемом конкретном случае кожухотрубного реактора винилхлорида, как показано выше, лимитирующей стадией является теплоотдача от реакционных газов взернистом слое внутри трубы к стенкам, поэтому оребрение нецелесообразно.

Общий вид кожухотрубного реактора с секционными трубами и конической оребренной снаружи трубы показан на рисунке 5.6.

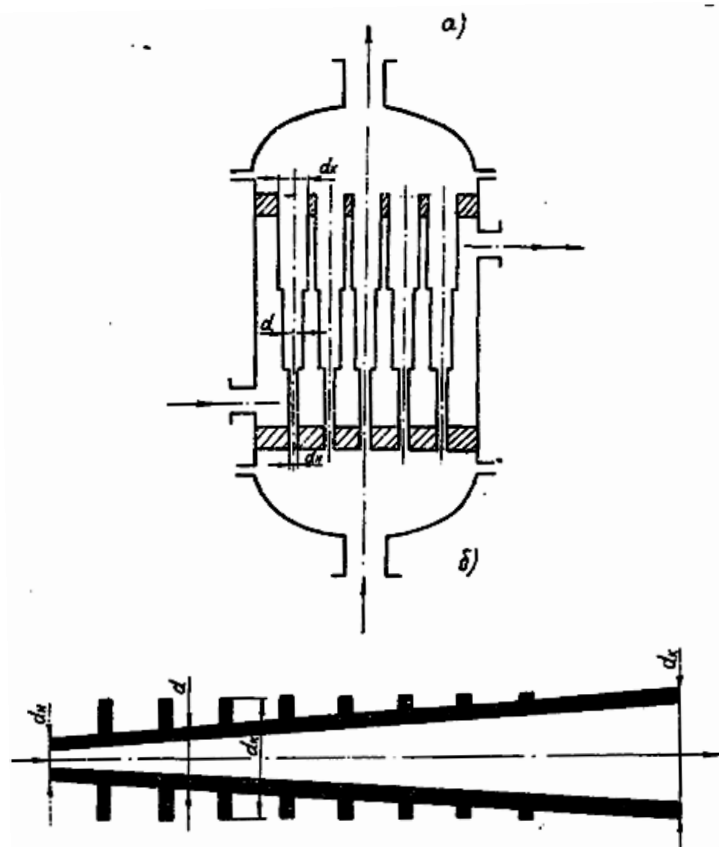


Рисунок 5.6 Общий вид кожухотрубного реактора с секционными трубами (а) и конической оребренной снаружи трубы (б)

Переменная площадь сечения ребер позволяет в области наибольшего тепловыделения или теплопоглощения на входе развить наибольшую площадь теплопередающей поверхности, которая уменьшается по мере продвижения

реакционной массы по трубе и снижения тепла реакции.

Показанная возможность выравнивания профиля температуры по длине труб путем изменения скорости реакционных газов за счет изменения диаметра позволяет спроектировать реактор с постоянной температурой реакционной массы, то есть перейти от политропического реактора идеального вытеснения $v = \text{const}$, $T = T(z)$ к изотермическому реактору реального вытеснения $v = v(z)$, $T = \text{const}$.

Теоретическое решение уравнения должно быть таким, чтобы температура реакционных газов была постоянной, то есть

$$\frac{dT}{d\chi} = 0. \quad (5.23)$$

Тогда

$$\frac{q_t \cdot q_{A_o} \cdot k_o}{q_m \cdot C_p \cdot v \exp\left(\frac{1584}{T}\right)} \cdot \exp\left[-\int_0^z \frac{k_o \cdot dz}{v \cdot \exp\left(\frac{1584}{T}\right)}\right] = \frac{k_t \cdot \pi d}{q_m \cdot C_p} \cdot (T - T_k). \quad (5.24)$$

Из уравнения Лева для теплоотдачи в зернистом слое получаем с учетом уравнения неразрывности потока в трубе переменного сечения

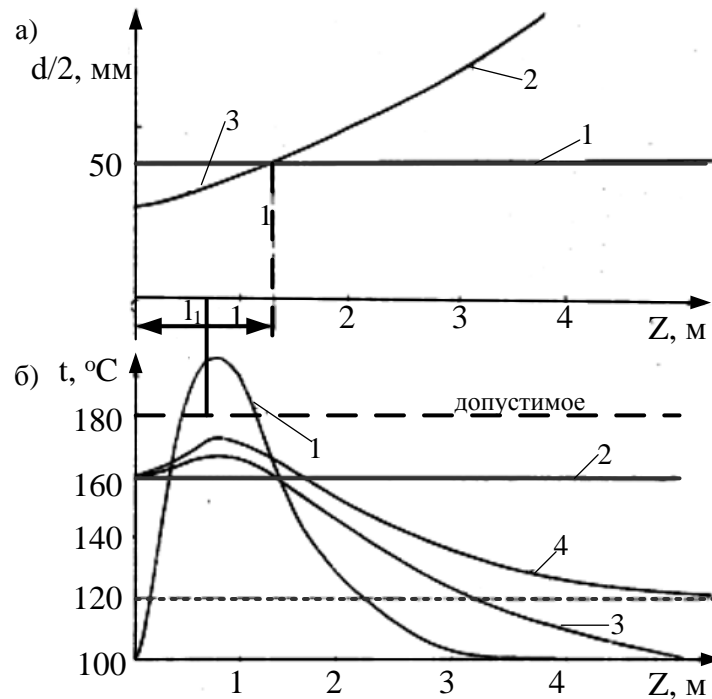
$$k_t \cong \alpha = 42 \left(\frac{d_e}{d}\right)^{2,8} \cdot \exp\left[0,24 \cdot \left(1 - \frac{d_e}{d}\right)\right], \quad (5.25)$$

где d_b – внутренний диаметр трубы промышленного реактора;
 d – текущий диаметр трубы промышленного реактора.

Тогда уравнение зависимости диаметра трубы переменного сечения от координаты длины, при которой сохраняется изотермический режим течения реакционных газов, принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{q_t \cdot q_{A_o} \cdot k_o}{v \exp\left(\frac{1584}{T}\right)} \cdot \exp\left[\frac{k_o}{v \cdot \exp\left(\frac{1584}{T}\right)} \cdot \int_0^z \left(\frac{d_e}{d}\right)^2 \cdot d\chi\right] = \\ & = 42 \cdot \left(\frac{d_e}{d}\right)^{3,8} \cdot \exp\left[0,24 \cdot \left(1 - \frac{d_e}{d}\right)\right] \cdot \pi \cdot d_e \cdot (T - T_k) \end{aligned} \quad (5.26)$$

График этой зависимости приведен на рисунке 5.7, кривая 2а. на этом же рисунке (кривая 2б) показан теоретический профиль температуры по длине трубы переменного сечения 2а. здесь специально приведены расчеты для температуры $t = 150$ °С большей, чем средняя температура $t = 132$ °С в промышленном реакторе (рис. 5.7 кривая 1), так как нет необходимости опасаться локального скачка температуры на входе выше температуры термической стойкости катализатора.



1 – промышленный реактор; 2 – изотермический реактор; 3 – реактор с секционной трубой, первая секция которой коническая, а вторая – цилиндрическая, равная диаметру трубы d_B промышленного реактора; 4 – то же, что и 3, но при повышенной температуре кипящей в межтрубном пространстве воды $d_k = 119,6$ °С, $p_k = 2$ ата.

Рисунок 5.7 Зависимость диаметра (а) и температуры (б) от координаты длины в реакторе гидрохлорирования ацетилена.

Таким образом, уравнение показывает теоретическую возможность перехода от политропических трубчатых реакторов идеального вытеснения $v = \bar{v} = const$; $T = T(z)$ к изотермическим реакторам реального вытеснения $v = v(z)$; $d = d(z)$; $T = const$. Конечно, практически не целесообразно делать трубы переменного сечения (рис. 5.7, кривая 2а). Однако, как видно из рисунка, входной участок такой трубы может быть с достаточной точностью заменен на коническую трубу $l_1 = 1,285$ м и диаметром на входе $d_H = 0,7d_B$, а выходе имеющий диаметр, равный диаметру основной трубы промышленного реактора.

Расчетная формула для определения профиля температуры в такой составной трубе, первая секция которой выполнена конической, а вторая – цилиндрической, имеет вид, аналогичный следующей формуле:

$$\left. \begin{aligned} d_z &= 0,7d_g + \frac{d_g - 0,7d_g}{1,285} \cdot \chi \\ v_z &= \bar{v} \left(\frac{d_g}{d} \right)^2 \end{aligned} \right\} z \leq l_1, \quad (5.27)$$

$$\text{и } d = d_g; \quad v = \bar{v} \quad \text{при } z \geq l_1$$

Результаты расчетов по последней формуле приведены на рисунке 5.7 кривая 3б.

Как видно из рисунка, установка конической секции на входе в основную трубу позволяет резко уменьшить скачок температуры и выровнять ее профиль по длине.

Однако, желательно, уменьшив максимальную температуру, повысить ее на выходе из реактора, где она практически равна температуре кипящей в межтрубном пространстве воды. Таким образом, повысив температуру кипящей в межтрубном пространстве воды, можно увеличить температуру реакционных газов на выходе из реактора.

На рисунке 5.7 кривая 4 приведен профиль температур для реактора с конической секцией на входе в основную трубку, когда давление кипящей в межтрубном пространстве воды повышено с 1 до 2 ата, а температура со 100 °С до 119,6 °С. Как видно из рисунка, в конической секции максимум температуры в этом случае возрастает незначительно, зато средняя температура повышается на 20 °С за счет температуры реакционных газов на выходе из трубы. Этим же приемом повышения температуры и давления кипящей в межтрубном пространстве воды можно применить по мере старения катализатора и потери им каталитических свойств в конце периода работы перед остановкой реактора и заменой отработанного катализатора на свежий.

На действующих реакторах замена цилиндрических труб на конические или секционные невозможна. Здесь выручить может установка фор-реактора, площадь сечения трубного пространства в котором меньше, чем в основном реакторе, за счет меньшего диаметра труб или их числа.

Дальнейший анализ математической модели показывает, что для уменьшения максимума температуры реакционных газов на входе нужно уменьшить количество прореагировавшего ацетилена. Известные решения предлагают в нижнюю часть труб засыпать отработанного и свежего катализатора или свежего катализатора с инертными гранулами. Например, на высоте $l_1 = 1,5$ м при смешении свежего катализатора с инертными гранулами в отношении 1:1 формально можно считать, что константа скорости реакции падает в 2 раза.

Поэтому для 1-й зоны математическая модель описывается уравнением, но $B = 92,5$; $a = 0,3$; b – без изменений.

Для 2-й зоны $B = \left(\frac{C_{a_1}}{C_{a_0}} \right) \cdot 185$, где $\frac{C_{a_1}}{C_{a_0}} = P_1$ – доли непрореагировавшего

ацетилена на выходе из 1-й зоны, остальные коэффициенты $a = 0,6$; $b = 0,0257$.

Известные решения связаны с дополнительными трудностями при приготовлении катализатора и его засыпке в реактор.

Для уменьшения степени превращения на входе нужно, чтобы часть реакционных газов двигалась в трубе, не соприкасаясь с катализатором, то есть осесимметрично с основной трубой установить на входе трубку меньшего диаметра d_1 (рис. 5.8) длиной l_1 . Например, если поток газа через эту трубку равен половине всего потока $q_1 = 0,5q$, то контактировать с катализатором на

длине l_1 будет в 2 раза меньше реакционных газов. При неизменной скорости ν в трубе и вне ее в основной трубе $\bar{\nu} = 0,16$ м/с, а $q_{a1} = 0,5q_{a0}$.

Подставляя численные значения параметров в уравнении получаем для первой зоны уравнение

$$T_i = T_{i-1} + 185 \cdot \exp \left[-0,6 \sum_{j=1}^{i-1} \exp \left(-\frac{1584}{T_j} \right) - \frac{1584}{T_{i-1}} \right] - 0,0514 \cdot (T_{i-1} - 373). \quad (5.28)$$

Для второй зоны $l \geq l_1$. Если $l_1 = 1$ м, то по результатам расчетов 1-й зоны $\frac{C_{a1}}{C_{a0}} = P_1 = 0,2807$ – доля непрореагировавшего ацетилена.

Материальный баланс по ацетилену на выходе из 1-й зоны

$$\begin{aligned} q_A &= q_1 \cdot C_{A_0} + (q - q_1) \cdot C_{A_1} = 0,5q \cdot C_{A_0} \cdot \left(1 + \frac{C_{A_1}}{C_{A_0}} \right) = \\ &= 0,5 \cdot 1,2807 q_{A_0} = 0,64035 q_{A_0} \end{aligned} \quad (5.29)$$

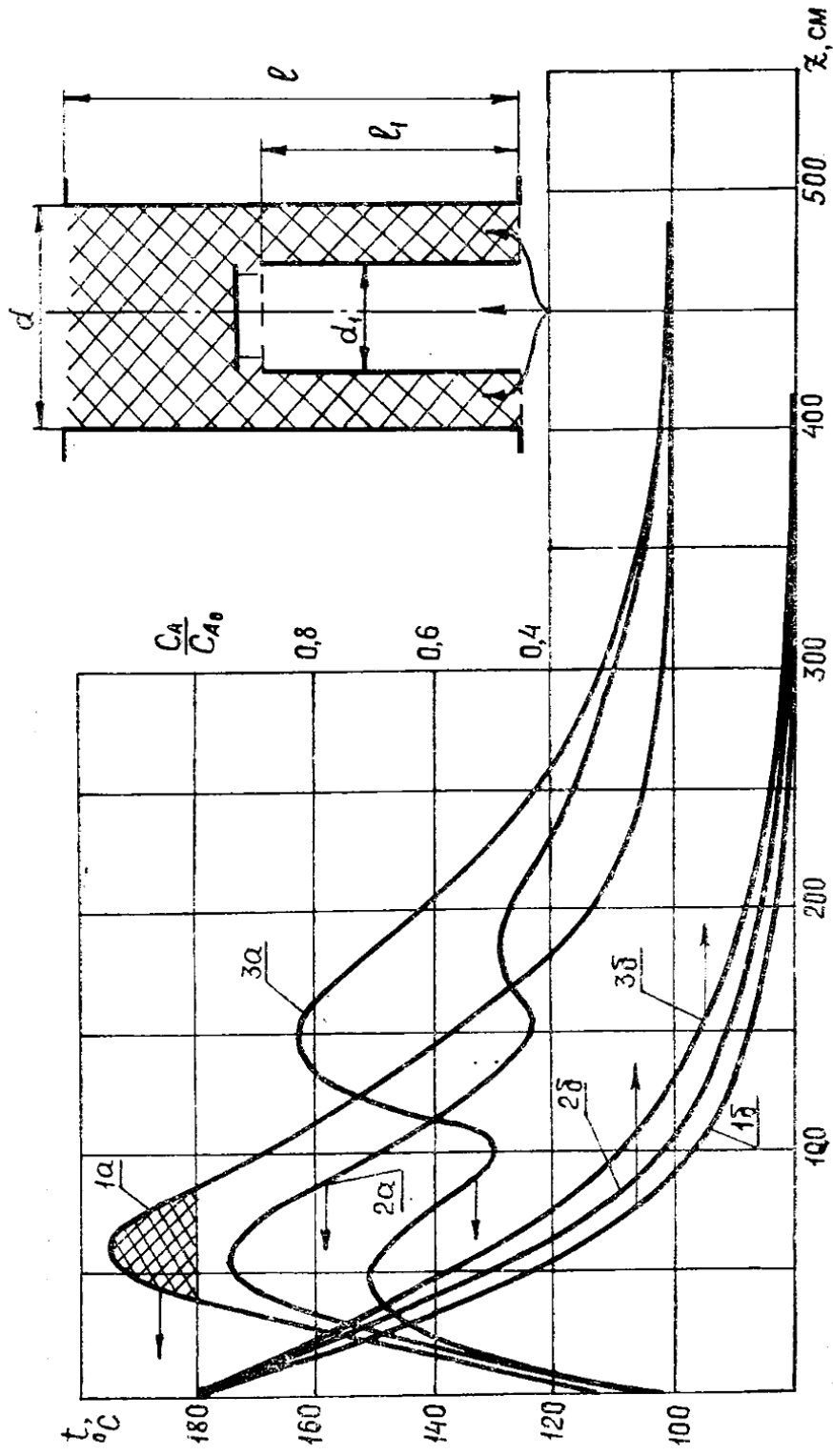
Тогда расчетное уравнение для второй зоны будет аналогично, только коэффициент нужно заменить на $118,4 = 185 \cdot 0,6403$, а $T_{i-1} = 400,3^\circ$ – температуру на выходе из 1-й зоны.

Результаты расчета реактора с центральной распределительной трубкой приведены на рисунке 5.8, криве 2 и 3. Вместо одного максимума кривая имеет два, но оба с температурой меньше, чем в существующем реакторе.

Анализ авторских свидетельств и патентов показал, что установка в трубы кожухотрубного реактора распределительных трубок обладает новизной, существенными отличительными признаками и положительным эффектом.

Установка над каждой распределительной трубкой подвижной регулируемой крышки позволяет регулировать доли потока реакционных газов, поступающих внутрь трубки и между стенками основной трубы и трубки, то есть регулировать скорость и расход реакционных газов в каталитической зоне. При полностью закрытой крышке расход реагирующего компонента в каталитической зоне равен его расходу в промышленном реакторе, но скорости реакционных газов, а значит и теплоотдача увеличивается по пропорции

$$\frac{\nu_1}{\nu} = \left(\frac{d_g}{d_1} \right)^2.$$



1 – промышленный реактор; 2 – реактор с распределительным устройством в трубах $\left(\frac{d_1}{d} = 0,5; \frac{l_1}{l} = 0,25\right)$; 3 – то же,

что и 2, но при $\left(\frac{d_1}{d} = 0,7; \frac{l_1}{l} = 1/6\right)$

Рисунок 5.8 Распределение температуры (а) и относительной концентрации ацетилена (б) по длине реактора синтеза винилхлорида

6 МЕХАНИЗМ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД О ТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В АЭРОТЕНКАХ

Сточные воды являются сложными системами, как по составу, так и по химическим превращениям, происходящим в них. Одним из основных методов очистки хозяйственно-бытовых, а также промышленных сточных вод от установок переработки нефти, пищевой промышленности, белково-витаминных заводов, которые по классификации относятся к первой группе, является биологическая очистка. Как правило, процесс биологической очистки сточных вод осуществляется в аэротенках. Несмотря на то, что аэротенки применяются свыше пятидесяти лет, а процессы, происходящие в них, исследуются еще более длительное время, представления об основных его закономерностях недостаточны. Это приводит часто к неоправданному завышению строительного объема очистных сооружений и относительно низкой степени очистки. Выбор наиболее эффективных решений при проектировании очистных сооружений биологической очистки возможен лишь в результате изучения механизма и выявления основных химических закономерностей этого процесса и его математического описания. Этот подход широко распространен в химической технологии и базируется на методологии системного анализа.

Чтобы реально подойти к оценке механизма и кинетики процесса, необходимо рассмотреть отличия биологической очистки сточных вод от микробиологических процессов, которые характерны при производстве кормовых дрожжей, антибиотиков, ферментов, аминокислот и т.п.

Главной целью различных микробиологических процессов является достижение максимального выхода биомассы или продуктов обмена в единицу времени на единицу субстрата. Эти процессы ведутся при условиях, обеспечивающих возможно более высокую скорость роста микроорганизмов. Микробиологический процесс в каждой фазе состоит из комплекса многообразных биохимических реакций, конечным выражением которых является рост клеток, а началом потребления питательных веществ [69].

Математическое описание процесса для этого случая предложено Моно [70], который показал, что связь между концентрацией веществ «С», находящихся в минимальных количествах, и скоростью роста микроорганизмов можно выразить уравнением, аналогичным по форме уравнению Михаэлиса:

$$C = \frac{C_{\max} \cdot S}{K_s + S}, \quad (6.1)$$

где S – концентрация субстрата.

Развитие модели Моно выполнено в работах Иерусалимского [71], в которой учтено влияние продуктов обмена на рост микроорганизмов. Однако обе модели описывают только рост клеток, в то время, как наряду с этим происходит уменьшение их массы. Последний фактор учитывается в модели Герберта [71]. Исчерпывающее решение задачи математического описания

процесса может быть получено путем применения кинетики ферментативных реакций. Для этих целей рекомендуется классическое уравнение Михаэлиса-Ментена [72]:

$$C = \frac{V_{\max} \cdot S}{K_m + S}, \quad (6.2)$$

где V – скорость реакции;

K_m – константа Михаэлиса-Ментена.

Анализ уравнения показывает, что максимальная скорость реакции может быть получена, если весь энзим соединяется с субстратом. Величина K_m является показателем специфичности энзима по отношению к субстрату.

В отличие от вышеприведенного, цель биологической очистки – получение низких уровней концентрации субстрата в очищенных сточных водах. Это означает, что в большинстве случаев процесс идет в пределах концентраций субстрата, ограничивающих рост биомассы. Кроме того, начальные концентрации органических веществ в сточных водах значительно меньше, чем в микробиологических реакторах. Поэтому в симбиозе активного ила возникает популяция клеток, в которых эндогенный метаболизм занимает большую часть общего метаболизма, чем в микробиологических процессах.

Попытка описания процессов биологической очистки сточных вод с помощью вышеотмеченных моделей была сделана в работах [73, 74]. При анализе результатов, авторы [73, 74] пришли к выводу, что модели [71 – 72] не применимы для описания процесса разложения органических веществ при очистке сточных вод. Авторы [74] в своих работах также показали, что модели не отражают сущность процессов, происходящих в аэротенках и расчеты по моделям, не могут быть использованы даже как первое приближение.

В работах [75, 76] предложена модель биологической очистки сточных вод с учетом активного ила. Автор предложенной модели Наканиси кроме закономерностей изменения субстрата:

$$-\frac{dS}{d\tau} = a_1 k_1 S \cdot \left(\frac{x}{a_{01}} \right) \cdot (k_2 + S + k_3 S^2) - \frac{b_1}{b_{01} k_4 x}, \quad (6.3)$$

предлагает учитывать закономерности изменения концентрации кислорода

$$\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = a_2 k_1 S \cdot \left(\frac{x}{a_{02}} \right) \cdot (k_2 + S + k_3 S^2) + k_4 L_x, \quad (6.4)$$

где x – концентрация активного ила;

L – доля активного ила, способного окисляться при эндогенном дыхании.

Активность определяется в условиях выбранных заранее (a_{01}) и в условиях, соответствующих исследуемому процессу очистки (a_1)

Уравнение, кроме свойств процесса, учитывает ингибирование субстратом, наступающее при его высоких концентрациях ($k_3 S^2$), учитывается также БПК органических веществ, выделяемых единицей концентрации активного ила в результате обмена в окружающую среду (b_{01} условия, выбранные заранее; b_1

условия, соответствующие исследуемому процессу), и пропорциональность общего количества выделяемых органических веществ концентрацией активного ила (k_4). Уравнение показывает, что скорость потребления кислорода подчиняется тем же закономерностям, что и потребление субстрата. Скорость поглощения кислорода определяется в условиях a_{O_2} и в условиях a_2 мг $O_2/(г_{и\text{ла}} \cdot ч)$. Скорость поглощения O_2 при эндогенном метаболизме пропорциональна (k'_4), концентрации активного ила (x) и доле активного ила (L), способного окисляться при эндогенном дыхании.

Данная модель представляет большие возможности при прогнозировании величины скорости поглощения кислорода, однако не дает информации об изменении концентрации активного ила по сухому веществу за счет роста, поскольку активность ила рассчитывается для постоянной величины его концентрации. Кроме того, как следует из проанализированных моделей, при подборе математической модели кинетики процесса биологической очистки предполагается, что этот процесс осуществляется одной микробной культурой. На самом деле активный ил представляет собой определенный симбиоз штаммов различных групп (бактерии, простейшие, грибы, коллатки и т. д.), между которыми существуют сложные физиологические связи. В работах [77 – 78] показано, что основную роль в процессе потребления органических соединений играют бактерии. Функциональная роль простейших заключается в осветлении очищенной воды за счет потребления разрушенных зооглейных скоплений. Эти особенности процесса в определенной мере учитывает модель [79], в которой биологическая очистка представлена в виде цепочки трофической связи:

$$\frac{dS}{d\tau} = \mu_m S \left(\frac{B}{y} \right) \cdot (K_s + B), \quad (6.5)$$

$$\frac{dB}{d\tau} = \frac{\mu_m SB}{K_s + B - \frac{fLBP_r}{W}} + B. \quad (6.6)$$

В уравнении тем же способом, что и в предыдущей модели отражено потребление субстрата (S) бактериями активного ила (B). В уравнении учтено, что количество бактерий увеличивается за счет потребления субстрата и уменьшается вследствие уничтожения бактерий простейшими (P), причем, из единицы количества бактерий образуется определенное количество простейших (W). Удельная скорость роста простейших достигает половины своего максимального значения (f) при концентрации бактерий, равной (L).

Такая модель в значительно большей степени, чем рассмотренные ранее, отражает динамику роста и взаимоотношения основных групп микроорганизмов ила в процессе потребления органических веществ. Однако, эта модель не дает представлений о роли кислорода и его влияния на процесс.

Модели механизма биохимической деструкции сложных органических молекул с участием внеклеточных ферментов до молекул мономеров,

способных проникать через $K-Na$ каналы клетки внутрь клетки для последующих биохимических процессов, предложены в работах [80, 81].

В работе [82] показано, что многостадийный процесс внеклеточного расщепления сложных органических соединений протекает без участия кислорода. Однако, конечный продукт мономер, который затем проникает в клетку и является исходным субстратом для биохимической реакции в самой клетке (синтезе белка), зависит от концентрации кислорода. Авторы работа [83] показала, что в зависимости от концентрации растворенного кислорода формируется определенный симбиоз бактерий. В работе также показано, что наиболее деятельные группы микробного населения биоценоза при очистке сточных вод в количественном и видовом соотношении – это *Pseudomonas* и *Bacterium*. Исходя из вышеизложенного, в работе [84] считают, что внеклеточная деструкция органических веществ является лимитирующей стадией. Для этих условий система кинетических уравнений записывается [84]:

$$\begin{aligned} \frac{dS_N}{d\tau} &= -k_{1 \quad 1} S_N \\ \frac{dS_i}{d\tau} &= -k_{N-1 \quad N-1} S_{i+1} - k_{N+1 \quad N+1} S_i, \\ \frac{dS_0}{d\tau} &= k_{N \quad N} S_i \end{aligned} \quad (6.7)$$

где S_i – субстраты, вступающие в реакцию расщепления на i -той стадии;
 Φ – соответствующие ферменты, катализирующие реакцию ($i + k = N$);
 N – число стадий;
 S_N – исходное соединение;
 S_0 – конечный продукт;
 k – константы скорости реакций.

Представления в работе [81], модель не дает количественных оценок о влиянии концентрации растворенного кислорода на процесс и характер его распределения по объему (размеры газовых пузырей, газонасыщение жидкости и т. д.). В тоже время, как известно из работ [85], последние факторы во многих случаях являются определяющими для интенсификации процессов и выбора конструкции аэротенков. Таким образом, отсутствует четкая формулировка и количественная оценка растворенного кислорода на кинетику биохимического разложения.

В данной работе на основании анализа литературных данных и данных обследования водоочистных сооружений представлены: возможный механизм и математическая модель кинетики процесса биохимического окисления органических веществ в водных системах.

Механизм процесса

Используя фундаментальные представления, механизм процесса очистки сточных вод от органических веществ можно представить в виде следующих этапов трансформирования вещества и энергии:

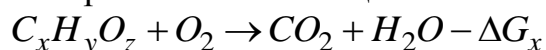
- диффузия соединений субстрата к клеточной поверхности активного ила (к флокулам);
- адсорбция субстрата на клеточной поверхности;
- расщепление адсорбированного субстрата внеклеточными ферментами;
- поглощение расщепленных мономеров клетками;
- внутриклеточные процессы (рост и эндогенное дыхание);
- высвобождение экстретируемых продуктов;
- «выедание» первичной популяции организмов вторичными потребителями (простейшими) и диффузия (отвод) газообразных продуктов.

Клеточная поверхность в аэротенке представлена в основном в виде флокул активного ила со средним размером 200 – 400 мкм.

В работе [86], с использованием эволюционного метода сравнения времен диффузии T_p , и времени биохимической реакции показало, что диффузионные ограничения на стадиях подвода органических веществ к поверхности флокулы активного ила и внутри нее незначительны по сравнению с временем биохимической реакции. Длительность последней в 80 – 100 раз больше, чем время подвода реагентов, то есть процесс лимитируется скоростью биохимических реакции в клетке. Что касается кислорода, то он также сорбируется во флокулы. Область протекания реакции во флокуле по кислороду, согласно [86], можно отнести к диффузионно-кинетической. Это объясняется низкой концентрацией растворенного кислорода и высокой скоростью его потребления. Известно, что растворимость кислорода в воде при 302 К составляет 8,3 мг/дм³, концентрация растворенного кислорода – 2 г/м является оптимальной и отражает усредненные потребности микроорганизмов смешанных биоценозов.

Внутреннее потребление кислорода, то есть процесс трансформации органического вещества и энергии в клетке можно представить в виде схемы:

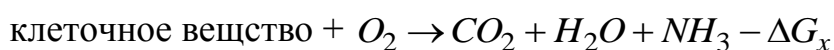
1. Дыхание – окисление органического вещества:



2. Синтез клеточного вещества:



3. Самоокисление:



Потребление кислорода внутри клетки осуществляется с помощью ферментов. Полный состав белков – ферментов, необходимых для очистки сточных вод, неизвестен, однако чисто эмпирически установлено [88], что для процессов деструкции и окисления органических соединений важны ферменты, относящиеся к классам: оксидоредуктазы, трансферазы, гидролазы, лиазы. Например, первая группа ферментов отнимает ион водорода от окисляемого субстрата, а также способствует процессу: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$.

Другие классы ферментов способствуют разрыву связей в органических соединениях, например, негидролитическим путем, переносу атомных групп с одной молекулы на другую и т. п.

Перенос молекул субстрата через цитоплазматическую мембрану

осуществляется благодаря участию молекул переносчиков – специальных конферментов или пермеаз. Молекулы кислорода, согласно [88] беспрепятственно диффундируют через мембрану, и скорость диффузии зависит от скорости потребления кислорода внутри клетки.

Если молекула субстрата имеет большие размеры, чем каналы в мембране, то внеклеточные ферменты аналогичных классов подвергают их деструкции в жидкой фазе, близкой к адсорбционной зоне флокулы ила [88].

Таким образом, можно утверждать, что на микроуровне процесс деструкции и окисления молекул субстрата лимитируется скоростью реакции биохимического окисления. Однако этот факт имеет место, если эффективны стадии 2, 3, а также равномерно поддерживается оптимальная концентрация растворенного кислорода (~ 2 г/м) во всем объеме аэротенка. Известно [89], что адсорбционная и перерабатывающая характеристика активного ила зависят от величины его удельной поверхности и ферментативной активности. Эти величины в свою очередь в значительной мере определяются величиной коэффициента зооглейности, который характеризует соотношение капсульных и безкапсульных штаммов. Коэффициент (k_z) зооглейности обнаруживает хорошо выраженную зависимость от специфических особенностей экологических группировок бактерий. Наиболее высоким k_z обладают аблигатные аэробы ($k_z = 30$), термотолеранты ($k_z = 40$) и мезофилы ($k_z = 18$). У микроаэрофильных и капнетических аэробов, окситолерантных анаэробов значение k_z меньше 10, что, по мнению авторов, указывает на неблагоприятный технологический режим биологической очистки.

В той же работе показано, что в случае использования сточных вод с условно постоянным биохимическим показателем (С), режим аэрации предопределяет биоценоз активного ила и при увеличении интенсивности аэрации возрастает процент аблигатных аэробов и уменьшается количество нитчатых бактерий. Это повышает коэффициент k_z и интенсифицирует процесс очистки.

Таким образом, можно утверждать, что на макроуровне процесс в аэротенке будет определяться следующими условиями:

– скоростью растворения кислорода в сточных водах и равномерным распределением концентрации по всему объему. Эти условия фактически определяются гидродинамикой в аэротенке и величиной объемного коэффициента массопередачи кислорода.

При достижении определенных гидродинамических условий и скорости массопередачи обеспечивается формирование определенного симбиоза бактерий и соответственно получение флокул активного ила с требуемой адсорбционной способностью (удельной поверхностью) и ферментативной активностью, а также поддержание оптимальной концентрации растворенного кислорода в объеме обрабатываемых сточных вод. Для качественного подтверждения вышеизложенных положений было проведено обследование работы промышленных аэротенков на ряде водоочистных сооружений. При исследованиях определялось влияние интенсивности аэрации воздуха на видовой состав симбиоза активного ила, на удельную поверхность активного

ила и ферментативную активность.

Определение вышеупомянутых показателей выполнялись методами, разработанными Институтом микробиологии и вирусологии интенсивность аэрации оценивалась качеством O_2 (m^3), подаваемого на $1m^2$ поверхности аэротенка в единицу времени (час.). Аэрация осуществлялась воздухом, пересчет на O_2 (m^3) осуществлялся по известным соотношениям. На обработку поступала смесь промышленных и хозяйственно бытовых сточных вод в соотношении – (10:1), биохимический показатель C – 0,32, количество органических загрязнений 60:80 мг/л, бихроматная окисляемость (ХПК) стоков составляла в среднем 750 мг O_2 /л, БПК – 86 мг O_2 /л, БПК_{пол} – 245 мг O_2 /л, температура сточных вод была в пределах 291 – 298 К, рН среды было около 7,5. Процесс очистки проводился в двухступенчатом аэротенке, средняя скорость подачи потока воды в аэротенке составляла $1,8 m^3/m^2/час$, гидравлическое время пребывания в аэротенке составляло 5 часов, время удержания (пребывания) активного ила составляло 10 суток. Аэрация жидкой фазы осуществлялась трубчатыми барботерами, уложенными по дну аэротенка. Интенсивность аэрации варьировалась в интервале 2 – 15 m^3 на m^3 стоков.

В таблице 6.1 приведено влияние интенсивности аэрации на величину коэффициента k_z активного ила.

Таблица 6.1 – Влияние интенсивности аэрации на величину k_z и R (усредненные показатели)

№	Интенсивность аэрации	1	3	5	7	9
	Показатель					
1	k_z	4	12	18	21	10
2	$R = ru$	3	10	20	22	9

r – удельная скорость биохимического окисления мг/г акт. ила;

u – доля активного ила в иловой смеси г/л;

R – средняя скорость биохимического окисления; интенсивность аэрации $m^3/(m^2 \cdot ч)$.

В таблице 6.2 приведена зависимость адсорбционной поверхности и ферментативной активности ила от интенсивности аэрации.

Таблица 6.2 – Зависимость $A_{п}$ и Φ_a от интенсивности аэрации

№	Интенсивность аэрации, $m^3/(m^2 \cdot ч)$	1	5	7	9
	Показатель				
1	$A_{п}$ – удельная поверхность, $m^2/г$	50	100	120	70
2	Φ_a – ферментативная активность, ат. ед.	40	90	100	80

Характер соотношения микробного населения биоценоза в проведенных сериях опытов (табл. 6.1 и 6.2) представлены ниже.

В интервале интенсивности аэрации 3 – 7 $m^3/(m^2 \cdot ч)$, достигалась почти оптимальная концентрация O , в воде – 1,72 г/ m^3 , активный ил образован смесью

культур. В этом варианте преобладала наиболее деятельная группа *Pseudomonas* (*Ps. desmoliticum*, *Ps. aeruginosa*, *Ps. zelinskii*, *Ps. dacunhae*) клетки *Pseudomonas* составляли около 65 % всего населения биоценоза, 35 % микробного населения приходится на *Bacterium*, *Bacillus*. При этом капнетические и факультативные формы составляли – 20 % от общей численности бактерий, жгутиковые практически отсутствовали, а преобладали коловратки.

На выходе из аэротенка ХПК снизилось на 90 %, содержание органических примесей на 96 %, БПК₅ на 98%, ВПК на 96%.

При снижении интенсивности аэрации менее 3 м³/(м²ч), концентрация O₂ в растворе снижалась до 0,8 г/м³, а плотность населения *Pseudomonas* уменьшилось на 40 – 50 %. На первое место по биогенности выдвигаются бактерии (*Bact. aliphaticum*, *Bact. paraffinicum*, *Bact. filiforme*). По сравнению с псевдомонадами бактерии накапливали биомассу значительно менее интенсивно, скорость окисления снизилась в 6 – 8 раз, ферментативная активность и удельная поверхность снизилась в 2 – 5 раза (см. табл. 6.1 и 6.2), капнетические и факультативно-анаэробные формы увеличились до 35 % от общей численности бактерий. При этом появились *Amoeba limax*, бесцветные жгутиковые. Повышение интенсивности аэрации более 9 м³/(м²ч) приводит к тому, что несмотря на концентрацию кислорода 4,2 г/м³ соотношение *Pseudomonas* и *Bacterium* с *Bacillus* становится примерно одинаковым, это, по видимому и приводит к снижению удельной поверхности, ферментативной активности и т. п. (табл. 6.1 и 6.2). Как следует из данных, приведенных в таблицах 1, 2, величина коэффициента как и предполагалось, зависит от видового состава и интенсивности аэрации. Наибольшее значение k_z наблюдалось при интенсивности аэрации в интервале 5 – 7 м³/(м²ч) и соответствует вышерассмотренному видовому составу. Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу вышеприведенного механизма биохимической очистки сточных вод. Совершенно очевидно, что гидродинамическая обстановка в аэротенке и, по-видимому, значение объемного коэффициента массоотдачи по O₂ определяют условия, при которых лимитирующей стадией биохимической очистки сточных вод является скорость биохимических реакций внутри клетки. С инженерной точки зрения, для обеспечения вышеупомянутых условий необходимо знать особенности гидродинамики в трехфазном реакторе псевдооживленного слоя, содержащем частицы с низкой плотностью, закономерности массопередачи между газом и жидкостью в этих условиях и предельную величину объемного коэффициента массоотдачи.

Кинетическая модель процесса

Как видно из рассмотренного анализа при проведении процесса биохимической очистки сточных вод в аэротенках вводится ограничение на минимально допустимое значение концентрации кислорода в рабочем объеме аэротенка. При температуре 298 – 308 К равновесная концентрация O₂, составляет (8,3 – 7,5) мг/дм³.

Предпочтительная концентрация растворенного кислорода (O_2) равна 2 г/м^3 , то есть в 3 – 4 раза меньше равновесной концентрации (C_p). Как видно из результатов обследования промышленных аэротенков при этой концентрации достигаются лучшие результаты. Таким образом, можно ввести ограничения на минимально допустимую концентрацию растворенного O_2 (C_{\min}) в рабочем объеме аэротенка, при которой выполняются условия для эффективного протекания процесса. Растворимость кислорода вполне удовлетворительно описывается законом Генри:

$$C = H_e \cdot P, \quad (6.8)$$

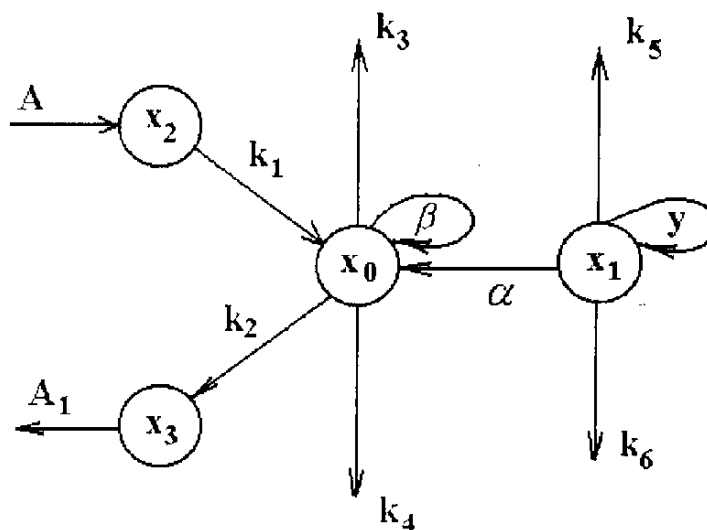
где C – растворимость газа;
 P – парциальное давление газа;
 H_e – константа Генри.

Тогда минимально допустимая концентрация растворенного O_2 определяется как

$$C_{\min} = C_p \cdot 0,3 = 0,3 \cdot H_e \cdot P_p$$

где P_p – равновесное давление.

Структурная модель процесса биохимической очистки сточных вод при C_{\min} может быть представлена в следующем виде (рис. 6.1).



A – поток сточных вод на входе; A_1 – поток сточных вод на выходе; x_0 – численность основной группы микроорганизмов; x_1 – концентрация загрязняющих веществ на входе; x_2 – концентрация промежуточных продуктов; x_3 – концентрация загрязняющих веществ на выходе; $k_0 = k_1$ – коэффициент скорости реакции образования промежуточных продуктов питания основной группы $k_{01} = k_3 + k_2$ – скорость естественной гибели основной группы микроорганизмов; k_2 – скорость потребления загрязняющих веществ основной группой микроорганизмов; $k_{02} = \beta - k_3 - k_4$; β – коэффициент внутренней конкуренции основной группы; k_3 – скорость гибели основной группы микроорганизмов; k_4 – коэффициент скорости выхода из системы основной группы микроорганизмов; $k_{03} = \beta$; $k_{04} = k_3$.

Рисунок 6.1 Структурная модель процесса биохимической очистки в аэротенке (лимитирующая стадия биохимическая реакция при C_{\min})

Согласно (рис. 6.1), математическая модель будет описываться дифференциальными уравнениями материального баланса:

$$\begin{aligned} \frac{dx_0}{d\tau} &= -k_0x_0x_1 + k_{01}x_2 + k_{02}x_0 - k_{03}x_0^2 \\ \frac{dx_1}{d\tau} &= -k_0x_0x_1 + k_{04}x_2 + A \\ \frac{dx_2}{d\tau} &= -k_0x_0x_1 - k_{01}x_2 \end{aligned} \quad (6.9)$$

Первое уравнение фактически описывает прирост биомассы в процессе очистки с учетом естественного отмирания основной и соответствующих групп микроорганизмов и скорости потребления органических загрязнений. Второе уравнение описывает изменение концентрации субстрата в процессе очистки. Полученная модель практически учитывает все недостатки известных моделей, описанных ранее.

В стационарном режиме $\left(\frac{dx_0}{d\tau} = 0; \frac{dx_1}{d\tau} = 0; \frac{dx_2}{d\tau} = 0 \right)$, если ввести безразмерные переменные в виде:

$$e = \frac{k_{01}k_{03}A}{k_0k_{02}(k_{01} - k_{04})}; m = \frac{k_{02}}{k_0}; Q = \frac{k_{02}}{k_{03}}; v = Q \frac{k_{04}}{k_{01}}; \delta = Q \frac{(k_{01} - k_{04})}{k_{01}}; t = k_0\tau, \quad (6.10)$$

$$\varepsilon_k - 1; i = 0, 1, 2$$

уравнение можно представить в линейном виде:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= -(l + m)y_0 - ly_1 + ly_2, \\ \frac{dy_1}{dt} &= -Qy_0 - Qy_1 + vy_2 \\ \frac{dy_2}{dt} &= n(y_0 + y_1 - y_2) \end{aligned} \quad (6.11)$$

Анализ линеаризованной системы с учетом теории устойчивости систем (Ляпунова) показывает, что в диапазоне регулируемых параметров входного потока δ от $\delta = 0,5$ до $\delta = 10,5$, то есть в пределах, которые наблюдаются в промышленных условиях, стационарное состояние устойчиво. Аналогичные результаты получены и для параметра l .

При решении характеристического уравнения системы получены: один корень действительный (λ_0), два других корня (λ_1, λ_2) комплексные для всех корней численные значения меньше нуля.

Таким образом, при C_{min} система аэротенка работает устойчиво.

При условиях непрерывного процесса, ограничения скорости роста биомассы основной группы микроорганизмов по концентрации субстрата, а главное значительных колебаний концентрации растворенного по объему аэротенка необходимо учитывать объемный коэффициент массоотдачи по O_2

В работе [90] показано, что в этом случае средняя скорость роста

микроорганизмов μ может быть определена по уравнению:

$$\mu = \mu_m \frac{x_1}{k_s + S} \cdot \frac{C}{k_c + C}, \quad (6.12)$$

где μ_m – максимальная скорость роста микроорганизмов, ч⁻¹;

S и C – концентрации загрязнений в сточных водах и кислорода, г/л;

k_c и k_s – константы насыщения (константы моно) по кислороду и субстрату, г/л.

Можно составить математическое описание процесса при следующих допущениях:

– среда в аэротенке хорошо перемешивается, режим близок к идеальному смешению;

– входной поток A и выходной поток равны A_1 ; ($A=A_1$);

– процесс протекает при постоянных условиях (рН, давление, температура) и постоянстве экономических коэффициентов по субстрату и кислороду k_c и k_s .

Согласно данным обследования, основные группы микроорганизмов *Pseudomonas*, *Bacterium*, *Bacillus* составляют 70 – 80 %. Исходя из этого, k_s можно принять 70 %. Учитывая ограничения по кислороду, k_s – можно принять 50 %.

Математическое описание процесса может быть представлено в виде системы трех обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dx_0}{d\tau} &= -\frac{A}{V}x_0 + \mu_m \frac{S}{k_s + S} \cdot \frac{Cx_0}{k_c + C} \\ \frac{dS}{d\tau} &= +\frac{A}{V}(x_0 - S) - \frac{1}{Y_s} \cdot \mu_m \cdot \frac{S}{k_s + S} \cdot \frac{Cx_0}{k_c + C}, \\ \frac{dC}{d\tau} &= +k_{La}(C_p - C) - \frac{1}{Y_s} \cdot \mu_m \cdot \frac{S}{k_s + S} \cdot \frac{Cx_0}{k_c + C} \end{aligned} \quad (6.13)$$

где V – объем жидкости в аэротенке, л;

k_{La} – объемный коэффициент массоотдачи по кислороду, ч⁻¹.

Приведем систему к безразмерному виду, введя безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_{La}}{\mu_m}; W = \frac{C}{k_c}; W_p = \frac{C_p}{k_c}; x = \frac{x_0}{(k_s y_s)}; y = \frac{S}{k}; \\ y_0 &= \frac{x_0}{k_s}; m = \frac{A}{\nu \mu_m}; n = \frac{k_c y_c}{k_s y_s}; t = \mu_m \cdot \tau \end{aligned} \quad (6.14)$$

Тогда модель будет иметь вид:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= y - mx + \frac{y}{1+y} \cdot \frac{W}{1+W} x \\ \frac{dy}{dt} &= +m(y_0 - y) - \frac{y}{1+y} \cdot \frac{W}{1+W} x \\ n \frac{dW}{dt} &= +nk(W_p - W) - \frac{y}{1+y} \cdot \frac{W}{1+W} x\end{aligned}\quad (6.15)$$

Решение системы, при $\frac{dx}{dt} = 0$; $\frac{dy}{dt} = 0$; $n \frac{dW}{dt} = 0$, показывает, что может быть два устойчивых стационарных состояния. Первое $x_1 = 0$; $y_1 = 0$; $W_1 = W_p$ соответствует режиму вымывания активного ила из рабочего объема аэротенка. Второе:

$$\begin{aligned}x_2 &= \frac{1}{2} \left[\left(y_0 - \frac{m}{1-m} \right) + \frac{nk}{m} \cdot \left(W_p - \frac{m}{1-m} \right) \right] - \frac{1}{2} \cdot \\ &\cdot \sqrt{\left[\left(y_0 - \frac{m}{1-m} \right) + \frac{nk}{m} \cdot \left(W_p - \frac{m}{1-m} \right) \right]^2 - 4 \frac{nk}{m(1-m)} \cdot (1 + y_0(1 + W_p)(m_B - m))} \\ W_2 &= W_p - \frac{m}{nk} x_2 \\ y_2 &= y_0 - x_2\end{aligned}\quad (6.16)$$

где $m_0 = y_0 W_p \left[(1 + y_0)(1 + W_p) \right]$ – скорость вымывания (минимальная) при которой весь активный ил выносится из аэротенка. Эта скорость определяет границу между режимами образования $m < m_B$ и вымывания биомассы $m \geq m_B$. При анализе решения было принято $W_p = 10,2 \leq y_0 \leq 10$; $nk = 0,07$. Исходные концентрации биомассы, субстрата и кислорода в рабочем объеме приняты в диапазоне $x = 0 - 10$; $y = 0 - 10$; $W = 2 - 10$. Устойчивое динамическое состояние системы определяется тремя переменными: концентрацией биомассы активного ила « x », концентрацией загрязнений « y » и концентрацией кислорода W . Изменение состояний осуществляется с помощью скорости потока « m », концентрацией загрязнений во входном потоке y_0 и интенсивности массопередачи кислорода на границе воздух – сточная вода – nk . Стационарные состояния x , y , W в аэротенке при вариации m , nk представлены на рисунке 6.2.

Анализ данных приведенных на рисунке 6.2 показывает, что при nk_1 в достаточно широком диапазоне m от 0,05 до 0,6 концентрация кислорода снижается ниже допустимого W_{\min} . Повышение nk до значений nk_2 , позволяет удержать концентрацию растворенного кислорода выше, чем W_{\min} также в широком диапазоне m . При дальнейшем повышении значения nk до nk_3 минимум функции $\Phi(x, y, W) = 0$ повышается и движется в сторону больших значений скорости потока m , то есть наблюдается меньшее время пребывания очищаемой жидкости в аэротенке.

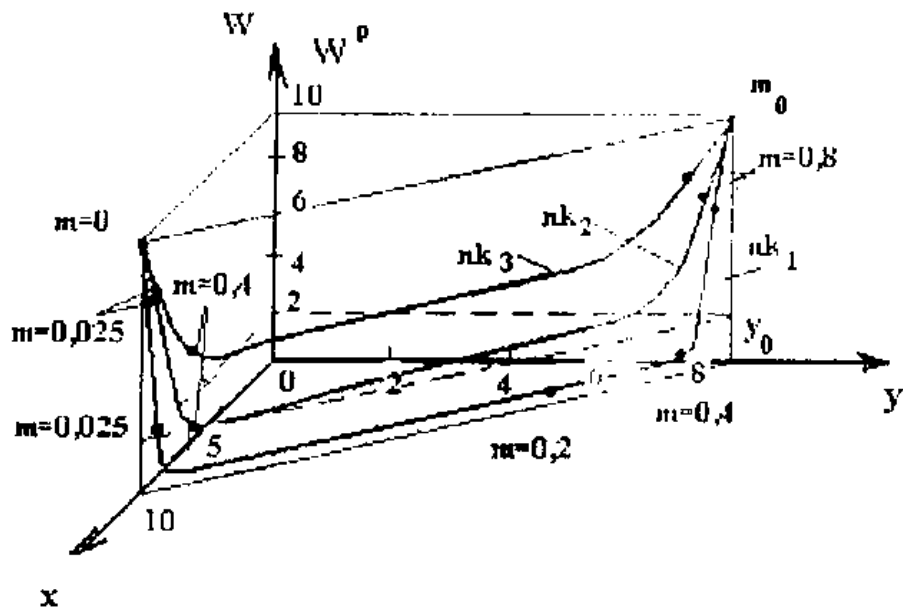


Рисунок 6.2 Зависимости x , y , w в объеме аэротенка от m и nk при $y_0 = 10$; $W_p = 10$; $nk_1 = 0,06$; $nk_2 = 0,45$; $nk_3 = 0,55$. Штриховая линия – нижний предел, ограничивающий допустимую концентрацию $O_2 = W_{\min} = 0,3W_p$.

По видимому, наблюдаемые нами более низкие показатели по очистке сточных вод при обследовании аэротенков за счет увеличения интенсивности аэрации выше $8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ обязаны этому явлению. Анализ данных, приведенных на рис. 6.2 позволяет также утверждать, что W_{\min} достигается при m , соответствующей максимальной продуктивности процесса по биомассе. Таким образом, анализ процесса в аэротенке по модели, описываемой системой уравнений, полностью подтверждает результаты, полученные при анализе модели, относительно устойчивости процесса, стационарности режима и продуктивности процесса.

Оценка величины k_{La}

Система в аэротенке представляет собой трехфазный псевдооживленный слой, содержащий частицы с низкой плотностью (активный ил). Взяв за основу известные исследования по массопередаче между газом и жидкостью для рассматриваемого случая [90] можно прийти к следующим выводам.

В аэротенке стационарные профили растворенного кислорода можно рассчитывать по диффузионной модели. В этом случае уравнение материального баланса по жидкой фазе может быть записано в следующем виде:

$$\frac{1}{Pe_1} \cdot \frac{d^2 C_0}{dz^2} - \frac{dC_0}{dz} + St(C'_0 - C_0) = 0, \quad (6.17)$$

- где C_0 – концентрация растворенного кислорода;
- z – безразмерная продольная координата слоя;
- St – число Стентона;
- Pe_1 – число Пекле по жидкости,

C_0' – равновесная концентрация кислорода на границе фаз газ – жидкость.

Если принять, что мольная доля кислорода (в) газовой фазы – *const*, а профиль давлений в трехфазном слое линейный, тогда C_0' связана с высотой слоя соотношением:

$$C_0' = \frac{y_0 P}{He} = y_0 P_T [(1 + \nu)(1 - z)] / He, \quad (6.18)$$

где P – давление в псевдооживленном слое;

He – константа Генри;

P_T атмосферное давление;

y_0 мольная доля кислорода в воздухе.

Переменная ν – определяется равенством:

$$\nu = (\epsilon_g \rho_g + \epsilon_l \rho_l + \epsilon_s \rho_s) gH / P_T, \quad (6.19)$$

где $\epsilon_{g,l,s}$ – соответственно объемные доли газовой, жидкой и твердой фаз,

$\rho_{g,l,s}$ – соответственно плотности фаз,

g – ускорение свободного падения,

H – высота слоя.

При решении вышеприведенной системы уравнений можно сделать следующие допущения:

– характеристика слоя по его поперечному сечению постоянна. Коэффициент продольного перемешивания по жидкости Z_l и k_{La} по жидкой пленке могут быть найдены в результате подгонки рассчитываемых по модели профилям концентраций с измеренными в аэротенке.

– параметры Z_l и k_{La} не являются функциями от продольной координаты слоя, но учитывают продольное изменение перемешивания жидкости, что фиксируется экспериментально путем измерения электропроводности системы.

Тогда с учетом продольного изменения удерживающей способности по жидкости и ее аппроксимации квадратным уравнением, материальный баланс по растворенному кислороду представляется следующим образом:

$$z_1 \frac{d^2 C_0}{dL^2} - \frac{U_1}{a_2 L^2 + a_1 L + a_0} \cdot \frac{dC_0}{dL} + a \left\{ \frac{1}{a_2 L^2 + a_1 L + a_0} \cdot \left[\frac{U_1 (2a_2 L + a_1)}{a_2 L^2 + a_1 L + a_0} \right] \right\} C_0 + \frac{k_{La}}{a_2 L^2 + a_1 L + a_0} \cdot C_0^* = \frac{y_0 P_T}{He(1 + \lambda)}$$

$$\lambda = \int_L^H (\epsilon_g \rho_g + \epsilon_l \rho_l + \epsilon_s \rho_s) g dz / P_T$$

где L – координаты по высоте слоя H ;

a_0, a_1, a_2 – коэффициенты квадратного уравнения для ϵ_l ;

Z_l – коэффициент продольного перемешивания по жидкости;
 U_1 – линейная скорость жидкости.

Решение уравнений с граничными условиями по Данквертсу можно получить с применением метода конечных разностей. Оценки можно получить с применением метода конечных разностей. Оценки параметров Z_l и k_{La} находятся в результате минимизации суммы квадратов разностей между измеренными и рассчитанными по моделям концентрациями кислорода.

Выводы к разделу 6

1. В результате системного подхода к формализации феноменологических данных по биохимической очистке сточных вод от органических загрязнителей и результатов обследования работы промышленных аэротенков, предложена структурная схема процесса и механизм, разработаны математические модели макро уровня, позволяющие выявить стационарные состояния при управляющих переменных, в качестве которых являются скорости потока, концентрация загрязнений во входном потоке и интенсивности.

2. Представлена модель и алгоритм расчета стационарных профилей растворенного кислорода в аэротенке, методы расчета и определение параметров Z_l и k_{La} .

3. Полученные результаты могут являться основанием для выбора конструкции аэротенков и прогнозирующих расчетов процесса очистки сточных вод от органических загрязнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев, Л. А. (1984). Теоретическая химия. Москва: Высшая школа, 400.
2. Колмогоров, А. Н. (1988). Математика – наука и профессия. Москва: Наука, 288.
3. Фейнман, Р. (1987). Характер физических законов. Москва: Наука, 159.
4. Ландау, Л. Д. Лифшиц, Е. М. (1972). Квантовая механика. Москва: Наука, 263.
5. Казаков, Д. И. (1987). Микромир за пределами воображения. Москва: Знание, 272.
6. Willis, W. (1987). Как расплавить вакуум. Москва: Знание, 272.
7. Шредингер, Э. (1999). Статистическая термодинамика. Москва: Б-ка «Физика. Лекционные курсы», 94.
8. Капица, П. Л. (1981). Эксперимент, теория и практика. Москва: Наука, 417.
9. Шамбадаль, П. (1967). Развитие и приложения понятия энтропии. Москва: Наука, 279.
10. Никопольский, В. П. (1987). Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Ленинград: Химия, 880.
11. Карапетьянц, М. Х. (1981). Введение в теорию химических процессов. Москва: Высшая школа, 334.
12. Даниэльс, Ф., Ольберта, Р. А. (1978). Физическая химия. Москва: Мир, 646.
13. Волькенштейн, Ф. Ф. (1973). Физико-химия поверхности полупроводников. Москва: Наука, 400.
14. Сокольский, Д. В., Друзь, В. А. (1981). Введение в теорию гетерогенного катализа. Москва: Высшая школа, 215.
15. Эткин, В. А. (1991). Термодинамика неравновесных процессов и преобразование энергии. Саратов: Саратовский университет, 167.

16. Жуховский, А. А., Шварцман, Л. А. (1969). Физическая химия. Москва: Металлургия, 520.
17. Кудинов, В.А. (2000). Техническая термодинамика. Москва: Высшая школа, 261.
18. Пригожин, И. Р., Стенгерс, И. (1986). Порядок из хаоса. Москва: Наука, 432.
19. Николас, Дж. (1989). Динамика иерархических систем: эволюционное представление. Москва: Мир, 488.
20. Сукачев В. И. (2001). Основы синергетики. Киев: Оберег, 287.
21. Хакен, Г. (1985). Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. Москва: Мир, 423.
22. Сеидов, Д. Г. (1989). Синергетика геофизических систем. Природа, №9, с. 25 – 34.
23. Гренсдорф, П., Пригожин, И. (1973). Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуации. Москва: Мир, 240.
24. Бенедек, П., Ласло, А. (1970). Научные основы химической технологии. Ленинград: Химия, 377.
25. Ларна, О. (1986). Балансовые модели в АСУ непрерывными технологическими процессами. Таллин: ТПИ, 85.
26. Кафаров, В. В. (1985). Методы кибернетики в химии и химической технологии. Москва: Химия, 415.
27. Мержанов, А. Г., Руманов, Э. Н. (1989). Как устроены процессы. Природа, №2, с. 65 – 73.
28. Царева, З. М., ТОВАЖНЯНСКИЙ, Л. Л., ОР. (1997). Основы теории химических реакторов. Харьков: ХГПУ, 624.
29. Дорохов, И. Н., Кафаров, В. В. (1989). Системный анализ процессов химической технологии. Экспертные системы для совершенствования промышленных процессов гетерогенного катализа. Москва: Наука, 450.
30. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, Л. Л., ШАПОРЕВ, В. П., ПІТАК, І. В. та ін. (2011). Машини та апарати у хімічних, харчових і переробних виробництвах. Харків:

Колегіум, 606.

31. Арис, Р. (1967). Анализ процесов в химических реакторах. Ленинград: Химия, 328.

32. Черевко, О. І., Поперечний, А. М. (2014). Процеси і апарати харчових виробництв. Харків: Світ книг, 495.

33. Тооважнянский, Л. Л., Готлинская, А. П., Лещенко В. А. и др. (2005). Процессы и аппараты химической технологии. Харьков: НТУ «ХПИ», 532.

34. Саиков, Ю. В. (1987). Естествознание в системе культуры. Природа, №1, с. 91 – 97.

35. Адаменко, О. М., Зоріна, Н. О. (2015). Методологія та організація наукових досліджень. Івано-Франківськ: Супрун В. П., 172.

36. Пуанкаре, А. О. (1983). О науке. Москва: Наука, 320.

37. Моисеев, Н. Н. (1988). Экология человечества глазами математика. Москва: Молодая гвардия, 251.

38. Багрінцев, І. І. (2007). Основи наукових досліджень. Северодонецьк: Северодонецький технологічний інститут, 115.

39. Коробцев, С. В., Русанов, В. Д. (1986). Плазменная центрифуга. Природа, №9, с. 23 – 30.

40. Меламед, В. Г., Мухтарова, Т. А., Поляк, Л. С., Хайт Ю. Л. (1965). Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Москва: Наука, с. 12.

41. Полак, Л. С., Гольденберг, М. Я., Левицкий А. А. (1984). Вычислительные методы в химической кинетике. Москва: Наука, 280.

42. Киреев, В. А. (1970). Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Москва: Химия, 520.

43. Грегг, С. (1970). Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Москва: Мир, 380.

44. Розенталь, О. М., Сокольский, М. Я., Вологжанина, С. П. и др. (1988). Коллоидно-химические основы применения магнетиальных гидросуспензий для термостойких покрытий стали. Коллоидный журнал, №2, с. 375 – 378.

45. Шапоров, В. П. и др. (1977). Критерии оценки активности MgO. Неорганические Материалы, т. 13, №9, с. 1630 – 1632.
46. Сердюков, О. Э. (2010). Интенсификация тепло-массообменных процессов и Усовершенствование оборудования для термического разложения гидрокарбонатов магния. Дис. к.т.н. Харьков: НТУ «ХПИ», 203.
47. Третьяков, Ю. Д. (1978). Твердофазные реакции. Москва: Химия, 370.
48. Дзисько, В. А. (1965). Рациональные основы приготовления некоторых оксидных катализаторов. Новосибирск, 43.
49. Сердюков, О. Э., Питак, И. В., Шапоров, В. П. (2009). Исследование процесса термического разложения тригидрокарбоната магния во вращающихся печах. Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 1/4 (37), с. 38 – 41.
50. Исламов, М. Ш. (1986). Проектирование и эксплуатация промышленных печей. Ленинград: Химия, 278.
51. Вайвад, А. Я. (1971). Магнезиальные вяжущие вещества. Рига: Зинатне, 356.
52. Булат, А. Е., Карненко, В. Г., Шапоров, В. П. и др. (05.04.1974) Способ получения оксида магния. А.С. 417012 СССР МПК Н/02.
53. Нечипоренко, Д. И., Сердюков, О. Е., Шапоров, В. П. (2009, ч. 2). Вивчення теплопереносу в хімічно-реагуючому дисперсному шарі. XVII Науково-практична конференція “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я». Харків: НТУ «ХПИ», с. 34.
54. Райко, В. Ф., Консо, В. Х., Шапоров, В. П. (2006). Теплообмен между стенкой и дисперсной системой газ-твердое в процессе сушки. Харьков: НТУ «ХПИ», с. 71 – 83.
55. Yoshida, M., In Coma H., Okazaki H. (1990). Characteristic function for the drying of non hygroscopic porous with a constant body temperature. Jcheur. Eng. Jap. № 1, p. 58 – 63.
56. Лыков, А. В., Михайлов, Ю. А. (1963). Теория тепло и массопереноса. Москва: Госэнергоиздат, 400.

57. Лыков, А. В. (1966). Теоретические основы строительной. Минск: АН СССР, 250.
58. Касаткин, А. Г. (1971). Основные аппараты химической технологии. Москва: Химия, 784.
59. Булат, А. Е., Шапорев, В. П., Воробьева, Р. Д. (1978, №10). К вопросу о влиянии состава газовой атмосферы на кинетику термической диссоциации. Прикладная химия, с. 2393 – 2394.
60. Браун, М., Доллимор, Д., Галвей, А. (1983). Реакции твердых тел. Москва: Мир, 300.
61. Боресков, Г. К. (1986). Гетерогенный катализ. Москва: Наука, 400.
62. Бесков, В. С., Флокк, В. (1991). Моделирование каталитических процессов и реакторов. Москва: Химия, 500.
63. Рогинский, С. З. (1975). Электронные явления в гетерогенном катализе. Москва: Наука, 269.
64. Кобозев, Н. И. (1963, т. 3). Современные проблемы физической химии. Москва: МГУ.
65. Riste, T. (1974). An harmonic lattices structural transitions and melting. Noordhoff Leiden, 385 p.
66. Баландин, А. А. (ч. I 1963; ч. II 1964; ч. III 1970.) Мультиплетная теория катализа. Москва: МГУ.
67. Кузнецов, А. А., Кагерманов, С. М., Судаков, Е. Н. (1974). Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. Ленинград: Химия, 342.
68. Тябин, Н. В. (1983). Теория равновесия и переноса в химико-технологических процессах. Волгоград: ВПИ, 122.
69. Иерусалимский, Н. Д. (1969). О закономерностях роста и развития микроорганизмов. Труды института микробиологии. Москва: АН СССР, с. 6 – 11.
70. Monod, L. (1930). La technique de continuous cultures at application. Annales de in Institute Pasteur v. 79, p. 340 – 394.

71. Иерусалимский, Н. Д. (1965). Теоретические и промышленные аспекты микробиологического синтеза. ДАН АН СССР, с. 1437 – 1440.
72. Гюнтер, Л. И., Зезюлин, Д. М., Ленский Б. П. (1967). Очистка городских сточных вод в аэротенках смесителей. Водоснабжение и санитарная техника № 8, с. 3 – 10.
73. Naito, M., Takamatsy, T., Fan, Z. T., Zee, E. S. (1969). Model identification of the biochemical oxidation processes. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 11. 5, p. 731.
74. Свирдов, И. В. (1976). Интенсификация и разработка методов интенсификации работы сооружений биологической очистки сточных вод. Дис. д-ра техн. наук. Москва: Архив НИИ ВОДГЕО.
75. Nakanishi, H. (1967). Microbial kinetics model in activated sludge process. *J. offer mentation Technology*, V. 45. 9, p. 832.
76. Гюнтер, Л. И., Юдина, Л. Ф., Беляева, М. Л. (1970). Исследование биохимических и микробиологических свойств активного ила. Москва: Архив ЛКХ.
77. Cassel, G. A., Sulrer, F. T., Zamb, I. G. (1966). Population Dynamics and Selection Continuous Mixed Culture. *Sewage and Industrial Wastes*, V. 38. 9, p. 1398.
78. Поруцкий, Г. В. (1975). Биохимическая очистка сточных вод органических производств. Москва: Химия, 253.
79. Canale, R. P. (1969). Predator – Prey relationships a model for activated process. *Biotechnology and Bioenginiring*, V.11. 5, p. 887.
80. Яковлев, С. В., Карюхина, Т. А. (1980). Биохимичекие процессы в очистке сточных вод. Москва: Стройиздат, 257.
81. Гавриков, В. Ф., Пикифорова, Л. О., Щеглов, В. Л. (2003). Математическая модель кинетики процесса биологической очистки сточных вод систем от органических загрязнений. *Химическая технология* №7, с. 35 – 42.
82. Joshi, J. B, Shah, Y. T., Parulekar, S. J. (1986). Engineering aspects of the

treatment of aqueous waste streams. Indian. Chem. Eng. XXVII 2, p. 3 – 37.

83. Шарифуллин, В. П., Зиятдинов, Н. Н. (2001). Процессы сорбции и биоокисления во флокулах активного ила. Химическая промышленность, №3, с.11 – 13.

84. Schugerl, K. (1989). Biofluidization: application of the fluidization technique in biotechnology. Can. J. Chem. Eng., V. 67. 2, p. 178 – 184.

85. Стром, А. Д. (1965). Биохимических метод очистки сточных вод производства СКЖ. Киев: Наукова думка, 20.

86. Allen, I. (1963). Manual on Disposal of Refinery Wastes. V. 4, Part 5, p. 179 – 193.

87. Бертова, О. И. (1967). Микроэлементы и почвенные микроорганизмы. Киев: Наукова думка, 202.

88. Кафаров, В. В. (1986). Методы кибернетики в химической технологии. Москва: Химия, 450.

89. Бейнан Дж., Оллис, Л. (1989). Основы биохимической инженерии. Москва: Мир, Т. 1, 693.

90. Tang W, Fan L. (1990). Gas – liquid mess transfer in a three – phase finalized bed containing. Ind. Eng. Chem. Res., V. 29. 1, p. 128 – 133.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ МИКРО И МАКРОМИРА. ПОНЯТИЕ СИСТЕМЫ. ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	6
2 НЕКОТОРЫЕ НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ И ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	22
3 МЕТОДОЛОГИЯ И ОРГАНИЗАЦИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ИНЖЕНЕРНОЙ ХИМИИ.....	77
3.1 Определение объекта, цели и постановка задач научных исследований	79
4 ИНЖЕНЕРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ.....	83
4.1 Реакторы для проведения реакций в потоке гомогенной газовой фазы...	85
4.2 Результаты решений системы уравнений без учета закалки $[a(t)]$	93
4.3 Проведение некаталитических реакций в системе газ-твердое.....	100
4.4 Реакторы для проведения каталитических реакций.....	127
5 АНАЛИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ РЕАКТОРА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ.....	150
6 МЕХАНИЗМ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В АЕРОТЕНКАХ.....	167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	182

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Монографія

«ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ»

101 «Екологія» и

133 «Галузеве машинобудування»

Авторы: ПИТАК Инна Вячеславовна
ШАПОРЕВ Валерий Павлович
ПИТАК Олег Ярославович
ГРУБНИК Алина Олеговна
КОМАРИСТАЯ Богдана Николаевна

Работу к изданию рекомендовала проф. Самойленко Н. Н.

План 2017 р., поз. 111.

Підписано до друку 27.11.2017р. Формат 60x80 1/16. Папір офсетний.

Друк - ризографія. Гарнітура Times New Roman. Умов. друк. арк. 12.

Наклад 300 прим. Зам №137-2017. Ціна договірна

Видавництво та друкарня "Технологічний Центр"

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи ДК №4452 від 10.12.2012

Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача, 4