

A. A. БЕКАУЛОВА, A. X. МАХАТОВА, Б. Ч. БАЛАБЕКОВ, О. С. БАЛАБЕКОВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМИ ИСТОЧНИКАМИ НЕРАСТВОРИМОЙ ФАЗЫ

Во многих химических реакторах технологический процесс сопровождается образованием нерастворимой фазы. При этом образуются суспензии, в которых начинается процесс коагуляции частиц дисперсной фазы и их осаждение. Этот процесс до настоящего времени слабо исследован применительно к химическим аппаратам. В настоящей статье представлена математическая модель коагуляции в реакционно-диффузионных системах с образованием нерастворимых компонентов.

Эволюция концентрации i -меров в процессах коагуляции описывается кинетическим уравнением Беккера-Дёринга [1, 2]. Для учета источника дисперсной фазы это уравнение должно быть дополнено членом, ответственным за появление i -меров нерастворимого компонента в результате химической реакции [3, 4].

$$S(C_i) = \frac{dC_i}{dt} = J_{i-1}(C) - J_i(C) + \Gamma_i, \quad (1)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -J_1(C) - \sum_{i=1}^{\infty} J_i(C) + \Gamma_1, \quad (2)$$

где вектор $C = (C_i)$.

Для учета процессов агрегации и разрушения глобул составляющие потоков в уравнениях Беккера-Дёринга для всех $i \geq 2$ можно привести к виду [4]:

$$J_i(C) = a_i C_1 C_i - b_{i+1} C_{i+1}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{i-1} a_{s,i-s} C_s C_{i-s} - C_i \sum_{s=1}^{\infty} a_{i,s} C_s + \\ & + \sum_{s=i+1}^{\infty} b_{s,i} C_s - \frac{C_i}{i} \sum_{s=1}^{i-1} s b_{i,s}. \end{aligned} \quad (4)$$

В настоящее время можно считать установленным [5, 6], что наиболее вероятным является механизм бинарной агрегации-фрагментации кластеров. Тогда можно ввести следующие соотношения для коэффициентов уравнений Беккера-Дёринга [7]:

$$a_i = a_{i,1} = a_{1,i}, \quad 2a_1 = a_{1,1}, \quad (5)$$

$$b_{i+1} = b_{i+1,1} = b_{1,i+1}, \quad 2b_2 = b_{2,1}. \quad (6)$$

Функция Γ_i представляет собой химический источник i -меров.

При отсутствии химических реакций матричный оператор столкновения в правой части уравнения (1) определяет локальный закон сохранения количества вещества, заключенного в частицах. В этом случае для конечного числа наборов концентраций справедливо равенство:

$$\sum_i i S(C_i) = 0. \quad (7)$$

При наличии химических реакций балансовое соотношение приобретает вид:

$$\sum_i i S(C_i) = - \sum_i i \Gamma_i. \quad (8)$$

В работах [6, 7] показано, что коэффициенты уравнений (3), (4) являются функциями плотности суспензии:

$$\rho = \sum_{i=1}^{\infty} i C_i(t). \quad (9)$$

Отсюда следует, что в областях постоянной локальной плотности суспензии коэффициенты системы уравнений Беккера-Дёринга можно считать постоянными, а в областях с источниками массы эти коэффициенты определяются интенсивностью химических реакций или фазовых переходов.

Источники i -меров могут иметь различный вид, определяемый порядком и типом химической реакции. В работе проведем численное исследование в простейшем случае реакции первого порядка, в результате которой образуются зародыши-мономеры, а образование более крупных глобул обусловлено только процессами коагуляции. В этом случае источники i -меров химическом реакторе периодического типа можно моделировать функциями следующего вида:

$$\Gamma_1 = A \exp(-kt), \quad (10)$$

$$\Gamma_i = 0. \quad i > 1 \quad (11)$$

Определение элементов матрицы агрегации представляет собой самостоятельную, далекую от разрешения, проблему [1, 2]. Возможен расчет этих элементов с помощью методов неравновесной термодинамики и статистической физики. Однако, такой расчет сопряжен со значительными математическими трудностями. Поэтому в настоящее время большее распространение для целей инженерных расчетов получил модельный подход [1]. В нашей работе используется эвристическая модель, позволяющая оценивать элементов матрицы агрегации и переходить от бесконечной цепочки коагуляционных уравнений к замкнутой конечной системе уравнений, которая может быть эффективно исследована качественными методами и подвергнута вычислительному эксперименту.

В согласии с условием сохраняющейся пространственной однородности распределения i -меров мы предполагаем убывающий вид элементов матрицы агрегации с ростом i -мерности сталкивающихся частиц. В то же время, при малой размерности i -меров основную роль начинает играть возрастание эффективного сечения захвата с ростом характерного радиуса частиц, и, как противоположная тенденция, уменьшение подвижности частиц с увеличением их размера и массы. Поэтому предлагается ввести в рассмотрение специальный управляющий параметр λ и моделировать элементы матрицы коагуляции некоторой четной функцией этого параметра

$$\lambda = \frac{i-j}{i+j}. \quad (12)$$

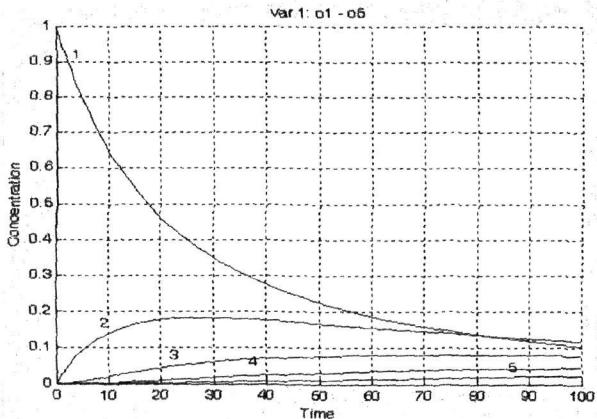


Рис. 1. Изменение концентрации i -меров во времени согласно модели (17) при $k=0,1$; $\beta=1$; $c_2=0$; $\Gamma_i=0$.

Номер кривой соответствует параметру i

Разложения этого параметра в ряд Тейлора в окрестности нуля выглядят следующим образом:

$$a_{i,j} = c_0 + c_2 \lambda^2 + c_4 \lambda^4 + \dots, \quad (13)$$

где $c_s \rightarrow 0$ при $s \rightarrow \infty$.

Однако, при условии $c_0 = \text{const}$ выражение (13) противоречит отмеченному выше существованию двух противоположных тенденций в кинетике коагуляции при возрастании размеров частиц.

Поэтому для согласования двух гипотез предлагается принять коэффициент c_0 в виде убывающей функции ($i+j$):

$$c_0 = \frac{k}{(i+j)^\beta}. \quad (14)$$

Ограничивааясь двумя членами разложения в ряд Тейлора, получаем приближенную модель матрицы агрегации:

$$a_{i,j} \approx \frac{k}{(i+j)^\beta} + c_2 \left(\frac{i-j}{i+j} \right)^2. \quad (15)$$

На базе данной модели нами проведен численный эксперимент при различных значениях параметров. В ходе численного эксперимента решали методом Рунге-Кутта 4-го порядка цепочку уравнений коагуляции с учетом химического источника нерастворимой фазы.

Численные эксперименты проводились при различных значениях параметров модели. На рис. 1, 2 показаны результаты расчетов процесса

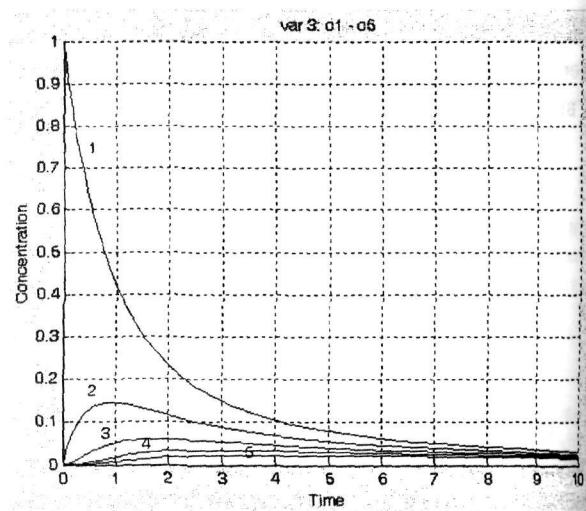


Рис. 2. Изменение концентрации i -меров во времени согласно модели (17) при $k=0,1$; $\beta=1$; $c_2=0,1$; $\Gamma_i=0$.

Номер кривой соответствует параметру i

при отсутствии химического источника. Видно, что в начале процесса идет интенсивное уменьшение концентрации мономеров, и рост концентрации i -меров. Затем начинается стабилизация процесса с преобладанием агрегатов определенной i -мерности. Какова именно эта i -мерность, зависит от параметров модели (15).

На рис. 3, 4 приведены кривые временной динамики концентрации i -меров в суспензии при наличии химического источника мономеров. Видно, что в этом случае появляется характерный временной максимум концентрации мономеров. На рис. 5 приведена иллюстрация расчетов по одной из моделей, рассматриваемых в [1].

По итогам исследования можно, на наш взгляд, сделать вывод, что использование предложенного в настоящей статье подхода к описанию процесса коагуляции с помощью модельных элементов матрицы агрегации является достаточ-

но перспективным, так как открывает возможности управления моделью с помощью набора параметров.

При этом возможна адаптация модели к различным физико-химическим системам и различным режимам протекания процесса. Предлагаемая модель обладает в этом отношении гораздо более широкими возможностями, чем модели, рассмотренные в работах [1-7].

Кластеризация (слияние) частиц является одной из основных причин эволюции пространственно неоднородных дисперсных систем, под которыми понимают механическую смесь среды (газообразной или жидкой) с частицами диспергированной фазы (твердой или жидкой), причем свойства фаз существенно зависят от переноса вещества между различными точками координатного пространства. Кластеризацию можно рассматривать как обобщение коагуляционного

Рис. 3. Изменение концентрации i -меров во времени согласно модели (17) при $k=0,1$; $\beta=1$; $c_2 = 0$; $\Gamma_i = 0,9\exp(-0,1t)$. Номер кривой соответствует параметру i

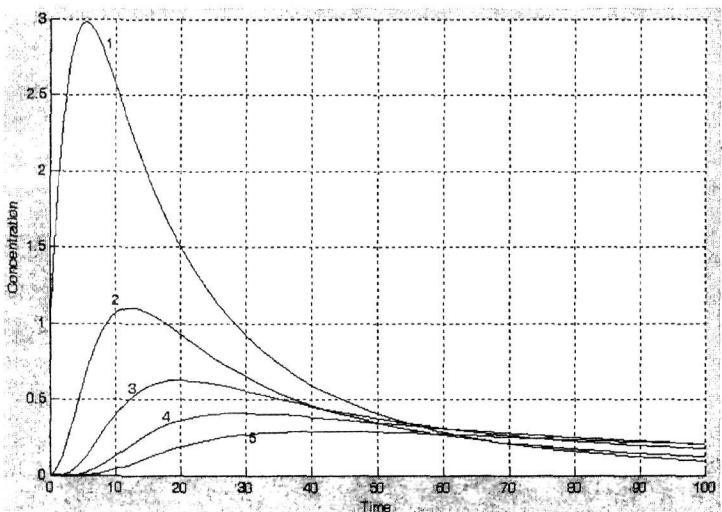
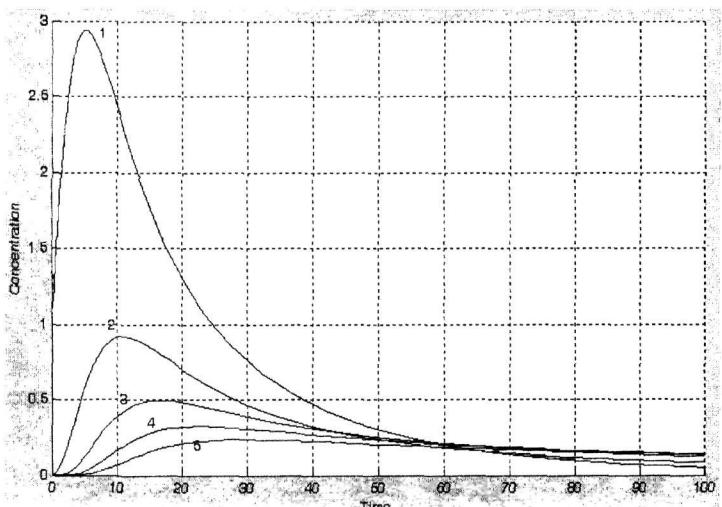


Рис. 4. Изменение концентрации i -меров во времени согласно модели (17) при $k=0,1$; $\beta=1$; $c_2 = 0,1$; $\Gamma_i = 0,9\exp(-0,1t)$. Номер кривой соответствует параметру i



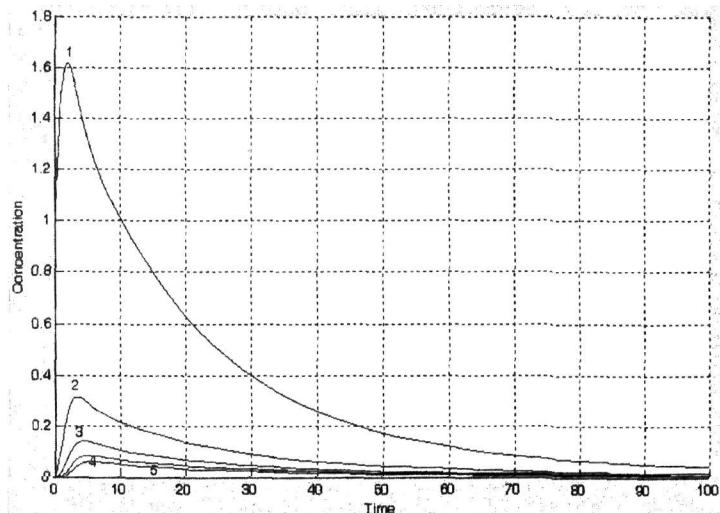


Рис. 5. Изменение концентрации i -меров во времени согласно модели [1]: $a_{ij} = 0,1(i+j)$.
При отсутствии химической реакции

процесса. Коагуляция частиц дисперсной фазы в эмульсиях и суспензиях, образующих реакционно-диффузионные системы, может сопровождаться непрерывным возникновением новой дисперсной фазы вследствие протекания химической реакции с образованием нерастворимого компонента.

Рассмотренные модели агрегации в дисперсной системе химическими источниками при моделировании химического реактора должны дополняться описанием осаждения и временной динамики структуры образующегося осадка. При этом для описания зоны кластеризации в реакторе - зоны диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА), может быть привлечен математический аппарат фрактальной теории [8]. Согласно фрактальной модели осадок малорастворимого вещества в зоне ДОА представляет собой единый кластер. Рост этого кластера происходит путем присоединения к нему первичных частиц и вторичных кристаллов, поступающих к поверхности кластера по диффузионному механизму. Это направление исследований является перспективным и станет в ближайшее время предметом наших дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волоцук В.М., Седунов Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. С. 435.
2. Галкин В.А. Уравнение Смолуховского. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 336 с.
3. Wattis J.A.D. An introduction to mathematical models of coagulation-fragmentation processes: a discrete deterministic mean-field approach // Physica D: Nonlinear Phenomena. 2006. V. 222. N 1-2. P. 1-20.

4. Ball J.M., Carr J., Penrose O. The Becker-Doring Cluster Equations: Basic Properties and Asymptotic Behaviour of Solutions // Commun Math. Phys. 104. 1986. P. 657-692.

5. Bellomo N., Toskani G. On the Cauchy problem for the nonlinear Boltzmann equation: global existence, uniqueness and asymptotic stability // Jour. Math. Phys. 1985. V. 26, N. 2. P. 334-338.

6. DiPerna R.J., Lions P.L. Solutions globales de l'équation de Boltzmann // C. R. Acad. Sc. Paris, 1988. t. 306. P. 343-346.

7. Duncan D.B., Soheili A.R. Approximating the Becker-Doring Cluster Equations // Commun. Math. Phys. 2000. V. 119. P. 1-31.

8. Плишке М., Рац З. Активная зона в модели ограниченной диффузией агрегации и в модели Идена // Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. С. 301- 309.

Резюме

Тұну үрдісінде химиялық реакцияның және жана дисперстік фаза бөлшектерінің агрегатталаудының нәтижесінде ерімейтін фазаның мономерлері пайда бола жүретін реакциялық-диффузиялық жүйедегі дисперстік фаза бөлшектерінің коагуляцияланудының жана математикалық моделі ұсынылды. Агрегатталаудың динамикасы бойынша өндөлген модельде жасалынған эксперименттердің нәтижелері көрсетіліп талқыланған.

Summary

The mathematical model of aggregation and coagulation of particles of a new disperse phase in the reaction-diffusion systems in which the sedimentation processes are accompanied with chemical formatting monomers of insoluble phase has been submitted. The results of numerical experiments on the dynamics of aggregation founding on base of the mathematical model have been submitted too.

МКТУ им. Х. А. Ясави,
ЮКГУ им. М. Ауезова,
г. Шымкент

Поступила 3.02.07г.