А. А. Бекаулова, А. А. Наукенова,

Г. Д. Кенжалиева, Ж. Н. Рахманбердиева, М. Б. Тилеубаева

(Международный казахско-турецкий университет им. Х. А. Ясави, г. Туркестан)

РАЗРАБОТКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОЦЕССАХ АГРЕГАЦИИ НЕРАСТВОРИМЫХ ОСАДКОВ В РАБОЧЕЙ ЗОНЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Для оценки интенсивности агрегации на дисперсной базе в системе химической реакции предлагается кинетическое уравнение на основе уравнения Смолуховского для бинарной коагуляции.

Ключевые слова: дисперсная фаза, интенсивность, уравнение Смолуховского, бинарная коагуляция.

Тірек сөздер: дисперстік фаза, қарқындылық, Смолуховский теңдеуі, бинарлы коагуляция.

Keywords: dispersed phase, intensity, Smoluchowski equation, binary coagulation.

В настоящей статье предлагается 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.

С другой стороны, при малой размерности i-меров основную роль может играть возрастание эффективного сечения захвата с ростом характерного радиуса частиц, а также уменьшение подвижности частиц с увеличением их размера и массы [1, 2]. Поэтому мы предлагаем новую модель матрицы коагуляции, в которой учтены описанные особенности процесса. При этом предполагается, что $\Phi_{i,j}$ является четной функцией параметра

$$\lambda = \frac{i-j}{i+j}. \qquad (1)$$

Разложения ядра коагуляции по этому параметру в окрестности нуля выглядят следующим образом:

$$\Phi_{i,j} = a_0 + a_2\lambda^2 + a_4\lambda^4 + \dots\ , \qquad (1)$$

где $a_s \to 0$ при $s \to \infty$. Поэтому для согласования с условием $a_0 = const$ предлагается принять коэффициент a_0 в виде убывающей функции $(i+j)$, например, в виде:

$$a_0 = \frac{k}{(i+j)^\beta}. \tag{2}$$

Ограничиваясь двумя членами разложения в ряд, получаем следующую модель матрицы агре-гации:

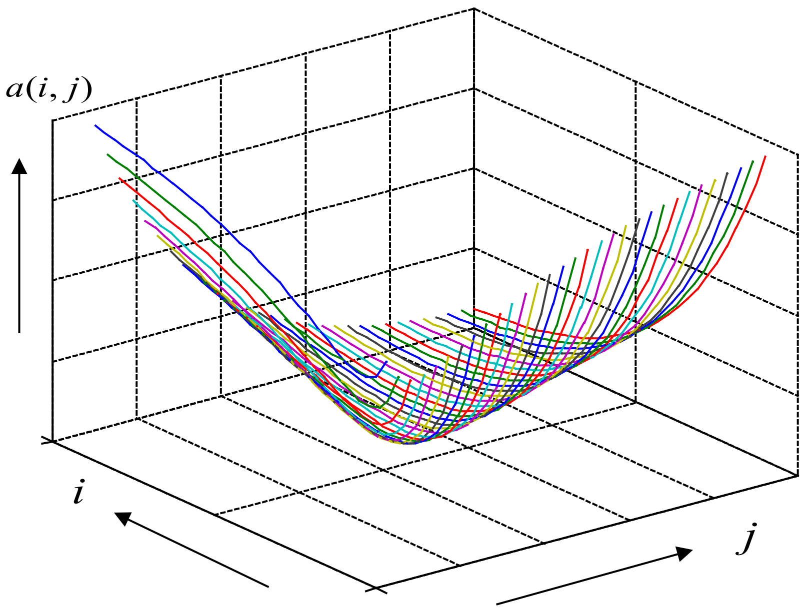
$$\Phi_{i,j} \approx \frac{k}{(i+j)^\beta} + a_2\left(\frac{i-j}{i+j}\right)^2. \tag{3}$$

На рисунке показан характерный вид элементов матрицы коагуляции как функции $\Phi_{i,j} = a(i,j)$. Использование предложенного подхода к описанию процесса коагуляции с помощью модельных элементов матрицы агрегации является достаточно перспективным, так как открывает возможности управления моделью с помощью набора параметров.

Численный эксперимент показал, что предложенная модель дает правильное качественное описание процесса коагуляции, согласующееся с известными экспериментальными данными и анализом модели с помощью методов асимптотических разложений [1].

Действительно, в начале процесса идет интенсивное уменьшение концентрации мономеров и рост концентрации i-меров. Затем происходит стабилизация процесса с преобладанием агрегатов определенной i-мерности.

Однако другая сторона проблемы моделирования процессов коагуляции остается в настоящее время практически неразработанной. Речь идет об учете нелокальности процессов агрегации. Этот пробел в теории коагуляции отмечается и в литературе [1, 5, 6].



Характерный вид элементов матрицы коагуляции

Действительно, без учета нелокальности процесса, в частности, временн*о*го запаздывания агрегации, уравнение Смолуховского является внутренне противоречивым, так как не описывает влияние характерного времени образования агрегата на кинетику процесса [6].

В нашем случае роль времен релаксации играют характерные времена $\tau_{i,j}$ агрегации *i*- и *j*-ме-ров. Тогда предлагается следующая нелокальная модификация уравнения Смолуховского для процесса агрегации в полидисперсной системе [10, 11]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\int dt_1 \Phi_{i-j,j}(t,t_1) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) - \sum_{j=1}^{\infty}\int dt_1 \Phi_{i,j}(t,t_1) C_i(t_1) C_j(t_1). \qquad (4)$$

Модельные уравнения для элементов матрицы коагуляции по аналогии с (6) выглядят сле-дующим образом [3]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Phi_{i,j} + \frac{\Phi_{i,j}}{\tau_{i,j}} f_{i,j}^0 = 0. \qquad (5)$$

Тогда интегро-дифференциальные уравнения приобретают вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\int dt_1 \Phi_{i-j,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) - \\ \sum_{j=1}^{\infty}\int dt_1 \Phi_{i,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) C_i(t_1) C_j(t_1).\end{aligned} \qquad (6)$$

Для случая изотропной и однородной среды соотношения (5) можно рассматривать как обык-новенные дифференциальные уравнения.

Временные производные интегральных членов имеют вид

$$\Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) - \frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}} \Phi_{i,j}^0 \int_0^t dt_1 C_i(t_1) C_j(t_1) \exp\left(-\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right). \qquad (7)$$

Тогда уравнение можно преобразовать к виду:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 C_i}{dt^2} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\Phi_{i-j,j}^0 C_{i-j}(t) C_j(t) - \sum_{j=1}^{\infty}\Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) - \\ -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}}\int dt_1 \Phi_{i-j,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) + \\ + \sum_{j=1}^{\infty}\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}}\int dt_1 \Phi_{i,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) C_i(t_1) C_j(t_1)\end{aligned} \qquad (8)$$

Возьмем еще раз производную по времени:

$$\frac{d^3C_i}{dt^3}=\frac{d}{dt}(\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)-\sum_{j=1}^{\infty}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t))-$$
$$-\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)+$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}(\frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}})^2\int dt_1\Phi^0_{i-j,j}\exp\left(-\frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right)C_{i-j}(t_1)C_j(t_1)+ \qquad (9)$$
$$+\sum_{j=1}^{\infty}\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t)-$$
$$-\sum_{j=1}^{\infty}(\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}})^2\int dt_1\Phi^0_{i,j}\exp\left(-\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right)C_i(t_1)C_j(t_1).$$

Производя раздельное усреднение по группам индексов для членов, описывающих образование и деструкцию i-меров, приходим к системе уравнений

$$\frac{d^3C_i}{dt^3}=\frac{d}{dt}(\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)-\sum_{j=1}^{\infty}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t))-$$
$$-\frac{1}{2}A_1\sum_{j=1}^{i-1}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)+$$
$$+\frac{1}{2}B_1^2\sum_{j=1}^{i-1}\int dt_1\Phi^0_{i-j,j}\exp\left(-\frac{f^0_{i-j,j}}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right)C_{i-j}(t_1)C_j(t_1)+ \qquad (10)$$
$$+A_2\sum_{j=1}^{\infty}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t)-$$
$$-B_2^2\sum_{j=1}^{\infty}\int dt_1\Phi^0_{i,j}\exp\left(-\frac{f^0_{i,j}}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right)C_i(t_1)C_j(t_1)$$

После преобразований получаем более компактный вид системы

$$\frac{d^3C_i}{dt^3}+(B_1+B_2)\frac{d^2C_i}{dt^2}+B_1B_2\frac{dC_i}{dt}=$$
$$=(B_1+B_2+\frac{d}{dt})(\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)-\sum_{j=1}^{\infty}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t))- \qquad (11)$$
$$-\frac{1}{2}A_1\sum_{j=1}^{i-1}\Phi^0_{i-j,j}C_{i-j}(t)C_j(t)+A_2\sum_{j=1}^{\infty}\Phi^0_{i,j}C_i(t)C_j(t).$$

Особенностью уравнения (11) является наличие решений, описывающих распространение возмущений с конечной скоростью [5]. Дальнейшее развитие предложенной модели может заключаться в учете различия характерных времен коагуляции при агрегации глобул различного порядка.

В то же время, анализ полученного уравнения показывает, что при малых значениях параметра τ_n/τ_c использование локальной формы уравнений Смолуховского с агрегационными матрицами вида (3) вполне корректно, так как поправка к локальной форме имеет не менее, чем второй порядок малости [4].

ЛИТЕРАТУРА

1 Kari E.J. Lehtinen1 and Michael R. Zachariah. Self-Preserving Theory for the Volume Distribution of Particles Undergoing Brownian Coagulation // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 242. – P. 314-318.
2 Debby Ianson George A. Jackson, Martin V. Angel Richard S. Lampitt, Adrian B. Burd. Effect of net avoidance on estimates of diel vertical migration // Limnol. Oceanogr. – 2004. – Vol. 49(6). – P. 2297-2303. American Society of Limnology and Oceanography, Inc.
3 Burd A., Jackson G.A. Predicting particle coagulation and sedimentation rates for a pulsed input // J. of Geophysical Research. – 1997. – Vol. 102, N C5. – P. 10.545-10.561.
4 George A. Jackson. Using Fractal Scaling and Two-Dimensional Particle Size Spectra to Calculate Coagulation Rates for Heterogeneous Systems // Journal of colloid and interface science. – 1998. – Vol. 202. – P. 20-29.
5 Белов И.А., Иванов А.С., Иванов Д.А., Паль А.Ф., Старостин А.Н., Филиппов А.В. Распределение частиц по размерам в коагулирующей пылевой плазме // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, вып. 15. – С. 89-95.
6 Воробьев А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетике // Учебное пособие. − М.: МГУ ИХФ, 2003. − 98 с.

REFERENCES

1 Kari E.J. Lehtinen1 and Michael R. Zachariah. Self-Preserving Theory for the Volume Distribution of Particles Undergoing Brownian Coagulation // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 242. – P. 314-318.
2 Debby Ianson George A. Jackson, Martin V. Angel Richard S. Lampitt, Adrian B. Burd. Effect of net avoidance on estimates of diel vertical migration // Limnol. Oceanogr. – 2004. – Vol. 49(6). – P. 2297-2303. American Society of Limnology and Oceanography, Inc.
3 Burd A., Jackson G.A. Predicting particle coagulation and sedimentation rates for a pulsed input // J. of Geophysical Research. – 1997. – Vol. 102, N C5. – P. 10.545-10.561.
4 George A. Jackson. Using Fractal Scaling and Two-Dimensional Particle Size Spectra to Calculate Coagulation Rates for Heterogeneous Systems // Journal of colloid and interface science. – 1998. – Vol. 202. – P. 20-29.
5 Belov I.A., Ivanov A.S., Ivanov D.A., Pal' A.F., Starostin A.N., Filippov A.V. Raspredelenie chastic po razmeram v koagulirujushhej pylevoj plazme // Pis'ma v ZhTF. – 1999. – T. 25, vyp. 15. – S. 89-95.
6 Vorob'ev A.H. Diffuzionnye zadachi v himicheskoj kinetike // Uchebnoe posobie. − M.: MGU IHF, 2003. − 98 s.

Резюме

А. А. Бекаулова, А. А. Наукенова, Г. Д. Кенжалиева,

Ж. Н. Рахманбердиева, М. Б. Тілеубаева

ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫ ӨНДІРІСІНДЕГІ ХИМИЯЛЫҚ РЕАКТОРДЫҢ ЖҰМЫС ЗОНАСЫНДАҒЫ ЕРІМЕЙТІН ШӨГІНДІЛЕРДІҢ АГРЕГАЦИЯ ҮДЕРІСІНДЕГІ ҚАУІПСІЗДІГІН ЗЕРТТЕУ

Химиялық реакциясы бар жүйедегі дисперстік фазаның агрегациясының қарқындылығын бейнелеу үшін бинарлы коагуляцияға арналған Смолуховскийдің теңдеуі негізінде кинетикалық теңдеу ұсынылды.

Тірек сөздер: дисперстік фаза, қарқындылық, Смолуховский теңдеуі, бинарлы коагуляция.

Summary

A. A. Bekaulova, A. A. Naukenova, G. D. Kenzhalieva,

Zh. N. Rahmanberdieva, M. B, Tileubayeva

DEVELOPMENT OF SECURITY IN THE PROCESSES OF AGGREGATION OF INSOLUBLE RESIDUES

IN THE WORKING AREA OF CHEMICAL REACTORS IN THE PRODUCTION OF PHOSPHORIC ACID

The kinetic equations for describing intensity of disperse phase aggregation in systems with chemical reactions based on Smolukhowski equations of binary coagulation have been submitted.

Keywords: dispersed phase, intensity, Smoluchowski equation, binary coagulation.

Поступила 24.10.2013 г.