

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии PhD по специальности 6D072400 – Технологические машины и оборудование

Казенова Айкерим Онгарбековна

Разработка моделей и методов стабилизации фракционного состава термодинамически неустойчивых дисперсных систем в химических аппаратах

Актуальность диссертационного исследования. Технологические процессы, в которых физико-химические превращения сопровождаются процессами агрегации дисперсной фазы, часто составляют основу технологического цикла в химической, фармацевтической, металлургической и других отраслях промышленности. Однако, несмотря на значительное количество работ, многие проблемы в этой сфере остаются слабо изученными, а распространенные модели процессов агрегации и кластеризации дисперсных фаз в сложных физико-химических системах имеют ряд недостатков, снижающих их практическую ценность.

Анализ показывает, что наиболее существенные недостатки известных моделей (уравнения Смолуховского и Беккера-Дёринга) обусловлены недостаточным учетом того, что взаимодействующие в системах динамические кластерные структуры меняют свои характеристики во времени. Особенно важен учет этих явлений в наносистемах, где скорость технологических процессов велика и также велики требования, предъявляемые к однородности фракционного состава получаемых дисперсных систем. В то же время, ресурсы эффективного контроля над быстропротекающими процессами весьма ограничены. Поэтому особенно важно правильно рассчитать и выбрать оптимальные значения определяющих контрольных параметров.

Необходимы новые теоретические подходы, позволяющие учитывать кинетику процессов агрегации на различных иерархиях времен в условиях смешанной кинетики, когда сопоставимо влияние, как диффузионных параметров, так и параметров внутренней кинетики агрегации, т.е. зависимости агрегационной активности кластеров дисперсной фазы от времени жизни кластеров, а также их тонкой внутренней структуры.

Предметом исследований явились процессы агрегации дисперсных кластеров в дисперсных системах и гидродинамики плотных дисперсий.

Цель работы - осуществить критический анализ современных подходов к описанию процессов агрегации дисперсных систем в химических аппаратах и на этой основе предложить новые, физически обоснованные модели, позволяющие учесть явления трансформации структуры кластеров во времени, а также разработать методы кинетического и гидродинамического расчета, применимые при оптимальном проектировании процессов

производства стабилизированных дисперсионных систем с высокой однородностью фракционного состава.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- критический анализ моделей агрегации с позиций учета внутренней структуры кластеров, трансформаций их структуры на различных характерных временах в условиях различных концентраций дисперсных сред; - разработка математических моделей для учета влияния отмеченных выше факторов на кинетику процессов агрегации и фракционный состав дисперсии; - проведение экспериментальных исследований для проверки адекватности предложенных моделей и исследования влияния времени пребывания дисперсии и контрольных параметров в рабочем объеме аппарата на фракционный состав; - разработка методов расчета рабочих параметров для обеспечения стабилизированного фракционного состава дисперсий; - создание моделей формирования густых дисперсий однородного фракционного состава и их течения в узлах аппаратов технологической схемы; - разработка математических моделей и методов расчета процессоразгрузки и транспортирования дисперсий с учетом диссипации энергии в рабочем объеме.

Научная новизна исследования:

- физически обоснована и поставлена задача описания агрегационной активности кластеров дисперсной фазы не только в зависимости от их порядка и диффузионной кинетики, но также с учетом трансформации структуры кластеров и времени их пребывания в рабочем объеме аппарата;

- показано, что в отличие от известных моделей для учета времени пребывания реакционных смесей и степени смешения в реакторах, в случае кластерной агрегации проблема трансформации внутренней структуры частиц может оказывать существенное влияние на агрегационную активность;

- разработаны модели кластерной агрегации в плотных полидисперсных системах, учитывающие отмеченные факторы внутренней структуры и возраста кластеров;

- в результате проведенных экспериментов подтверждено влияние времени процесса агрегации на функцию распределения фракционного состава дисперсии и получены зависимости для расчета функции распределения с учетом временного фактора;

- разработаны модели для расчета времени осаждения коагулирующихся дисперсных смесей и модель для расчета контрольных параметров управления процессом выгрузки и транспортировки густых дисперсий.

Теоретическая значимость исследования заключается в создании научно обоснованной модели агрегации кластеров в дисперсных системах с учетом временной трансформации их структуры, а также модели течения плотной дисперсной системы с учетом объемной диссипации энергии.

Практическая ценность. Разработана методика оценки контрольных параметров процесса агрегации с целью обеспечения стабилизированного фракционного состава; предложена методика расчета энергетических затрат

на транспортировку и выгрузку дисперсных систем с неньютоновской реологией; предложена методика расчета контрольных параметров для оптимизации режима импульсной транспортировки и выгрузки. Полученные результаты внедрены в виде методики расчета выгрузки и транспортировки осадков и шламов в ТОО «КазНИИХимпроект», а также в учебный процесс в Южно-Казахстанском государственном университете им. М. Ауэзова.

Публикации по теме исследования. По теме диссертации опубликовано 12 научных трудов, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 3 статьи в издании, входящем в международную базу научных журналов SKOPUS и имеющим процентиль по CiteScore выше 25, согласно требованиям МОН РК и 6 статей в трудах международных конференций. Содержание статей охватывает основное содержание диссертации.

Во введении дана оценка современного состояния решаемой научной проблемы, основание и исходные данные для разработки темы, обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы, сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки и метрологическом обеспечении диссертации, актуальность и новизна темы, связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами, цель, объект и предмет, задачи исследования, методологическая база, положения, выносимые на защиту, практическая ценность и апробация практических результатов.

Первый раздел работы посвящен литературному обзору проблем описания и моделирования процессов агрегации в дисперсных системах с точки зрения кинетики формирования фракционного состава, а также практической значимости связанных с этими вопросами аспектов. На основе проведенного анализа сформулированы задачи исследований.

Второй раздел работы посвящен разработке новых математических моделей необратимой агрегации дисперсных систем. Разработана модель агрегации, учитывающая трансформацию структуры кластеров дисперсной фазы, и сформулированы концептуальные предпосылки вывода модифицированного кинетического уравнения с учетом времен релаксации и получено соответствующее модифицированное интегро-дифференциальное уравнение:

$$\frac{dC_l}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{J=1}^{l-1} \int_0^t \int_0^{t-t_1} N_{J,l-J} C_J(t_1) C_{l-J}(t_2) dt_1 dt_2 - \sum_{J=1}^{\infty} \int_0^t \int_0^{t-t_1} N_{l,J} C_l(t_1) C_J(t_2) dt_1 dt_2 \quad (2.1)$$

Теоретически описаны аспекты масштабирования ядер скоростей в уравнении агрегации Смолуховского: роль внутренних преобразований внутренней структуры кластеров и изменение их агрегационной активности вследствие предыстории образования. В соответствии с этой концепцией предлагается представлять кинетическую модель агрегации в виде системы двух кинетических уравнений, где ядра агрегации записываются в виде

произведения внутреннего и внешнего факторов, описываемых соответственно, внутренним и внешним кинетическими уравнениями.

$$N_{I,J} = N_{I,J}^{(in)} \cdot N_{I,J}^{(out)} \quad (2.2)$$

Первый фактор описывает влияние трансформации структуры кластера во времени, второй - изменение во времени концентраций кластеров разных порядков.

Введен специальный фактор стабилизации фракционного состава \tilde{W} и обоснован подход к его расчету на основе физических характеристик дисперсной среды:

$$\tilde{W} = \frac{C_{2i}}{C_i} = \frac{(3/2)^\beta}{1+(zi)^\beta} \quad (2.3)$$

где для расчета параметров z и β по табличным значениям физико-химических характеристик среды в диссертации предложены соответствующие соотношения.

Разработанные модели позволяют описывать динамические процессы в дисперсных системах со сложными структурными трансформациями агрегирующихся кластеров дисперсной фазы.

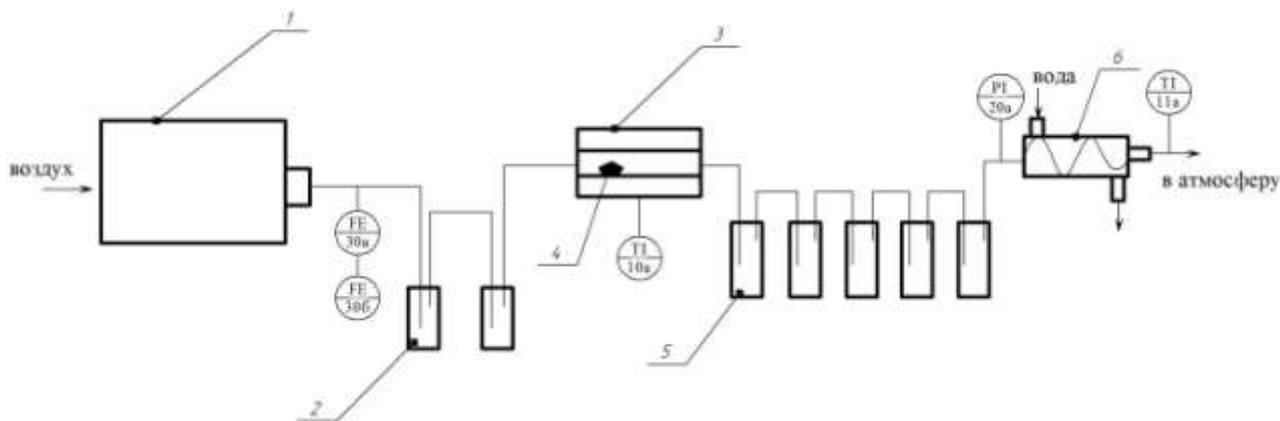
Третий раздел работы посвящен экспериментальным исследованиям режимов образования дисперсий с заданным узким фракционным составом в процессах десублимации. Объектом исследования явился процесс десублимации паров диоксида кремния SiO_2 .

Основная цель экспериментальных исследований - изучение вариаций фракционного состава дисперсии в различных временных стадиях процесса десублимации.

Исследовательская установка содержала два основных узла. Первый узел - узел получения пересыщенного пара диоксида кремния. Технологический процесс на этой стадии был основан на известном способе обогащения высококремниевых фосфоритов Каратау и был опробован нами ранее в различных экспериментах по десублимации. Второй узел - узел десублимации паров в системе последовательных колб Дрекслея.

Всего на основе пяти подготовленных проб было сделано и проанализировано 33 возгона. В каждом случае производили определение функции распределения частиц по размерам, подсчитывая количество частиц в поле микрофотографии наложением сетки с шагом 2 мкм. В качестве оборудования для проведения электронно-микроскопических исследований десублимата использовался растровый электронный микроскоп JSM-6490LV (РЭМ).

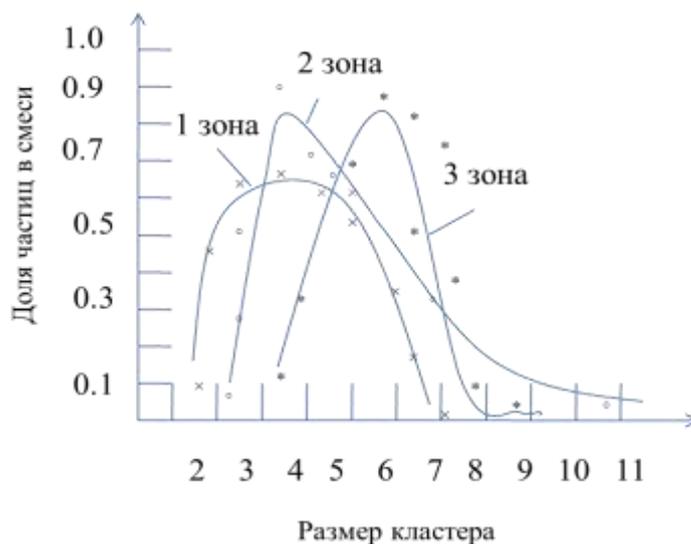
Схема установки показана на рисунке 1.



1- компрессор, 2- узел осушки, 3- электрическая печь, 4- возгоняемый образец, 5- система десублимации и улавливания, 6- теплообменник

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

На рисунке 2 представлены некоторые результаты статистической обработки результатов эксперимента.



- × 1 зона- средний период прохождения 1-й и 2-й колб Дрекслея;
- o 2 зона – средний период прохождения 3-й и 4-й колб Дрекслея;
- * 3 зона – период прохождения 5-й колбы.

Рисунок 2 - Плотность распределения размеров кластеров дисперсии десублиматов мкм в различных временных зонах при температуре на входе в систему колб 450⁰ С

Результаты экспериментальных исследований подтвердили теоретический вывод о наличии стадии быстрого образования первичных нуклеатов и последующей стадии медленного диффузионно-контролируемого роста агрегатов. При большом начальном пересыщении, когда большое количество эмбрионов (мономеров) дисперсной фазы быстро образуется в единице объема аппарата, вклад многочастичных столкновений особенно велик. Затем происходит резкое снижение пересыщения, и процесс агрегации начинает ограничиваться диффузионным сопротивлением в газовой фазе. Это приводит к резкому снижению интенсивности агрегации, и

в результате получается дисперсия довольно однородного фракционного состава.

На основании экспериментальных исследований получены эмпирические зависимости для расчета кривой плотности распределения кластеров по размерам и коэффициентам сферичности в виде:

$$f(i, T) = A \exp(-C_1 iT / T_*) - B \exp(-C_2 iT / T^*), \quad (3.1)$$

Коэффициенты формулы (3.1) по временным зонам: для 1-й зоны $A = 1.52$; $B = 0.62$; $C_1 = 0.54$; $C_2 = 0.74$; для 2-й зоны $A = 2.38$; $B = 0.80$; $C_1 = 0.66$; $C_2 = 0.62$; для 3-й зоны $A = 2.60$; $B = 0.72$; $C_1 = 0.81$; $C_2 = 0.52$; T_* - характерное время зоны

Четвертый раздел работы посвящен разработке моделей и описанию режимов перегрузки и транспортировки дисперсных систем. Теоретически описываются явление формирования осадков и режимы перегрузки и транспортировки дисперсных систем в узлах технологических аппаратов. Разработаны модель гравитационного осаждения бидисперсной суспензии в условиях взаимной агрегации частиц различных фракций; модель для расчета параметров потоков густых полидисперсных суспензий; модель управления перегрузкой дисперсных материалов. В результате моделирования предложены методики построения кривой накопления осадка из различных фракций дисперсии, кривой изменения концентрации исходных кластеров. Разработан подход к задаче описания течения плотных взвесей и отложений, который позволяет рассчитать скорость течения густых суспензий вблизи твердой стенки и скорость истечения из резервуара.

$$V_f = -\gamma(H_0 - H) + \sqrt{\gamma^2(H_0 - H)^2 + 2gH} \quad (4.1)$$

Новая модель демонстрирует хорошее качественное согласие с экспериментальными наблюдениями, но требует более детального анализа массива экспериментальных данных, чтобы уточнить ряд контрольных параметров, применяемых к конкретным физико-химическим системам.

В заключении даны краткие выводы по результатам диссертационных исследований, приведена оценка полноты решений поставленных задач, разработаны рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов, дана оценка технико-экономической эффективности внедрения и уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

Условные обозначения: C_i - объемные концентрации кластеров порядка I в дисперсной фазе, $1/\text{м}^3$; g - ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; H - высота слоя дисперсной среды в резервуаре, м ; $N_{i,j}$ - ядра агрегации кластеров порядков I, J , $\text{м}^3/\text{с}$; t - время, с ; V_f - скорость истечения, $\text{м}/\text{с}$; γ - коэффициент истечения, $1/\text{с}$.