

## 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:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{J=1}^{I-1} \int_0^t \int_0^t N_{J,I-J} C_J(t_1) C_{I-J}(t_2) dt_1 dt_2 - \sum_{J=1}^{\infty} \int_0^t \int_0^t N_{I,J} C_I(t_1) C_J(t_2) dt_1 dt_2 \quad (2.1)$$

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  $\beta$  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.

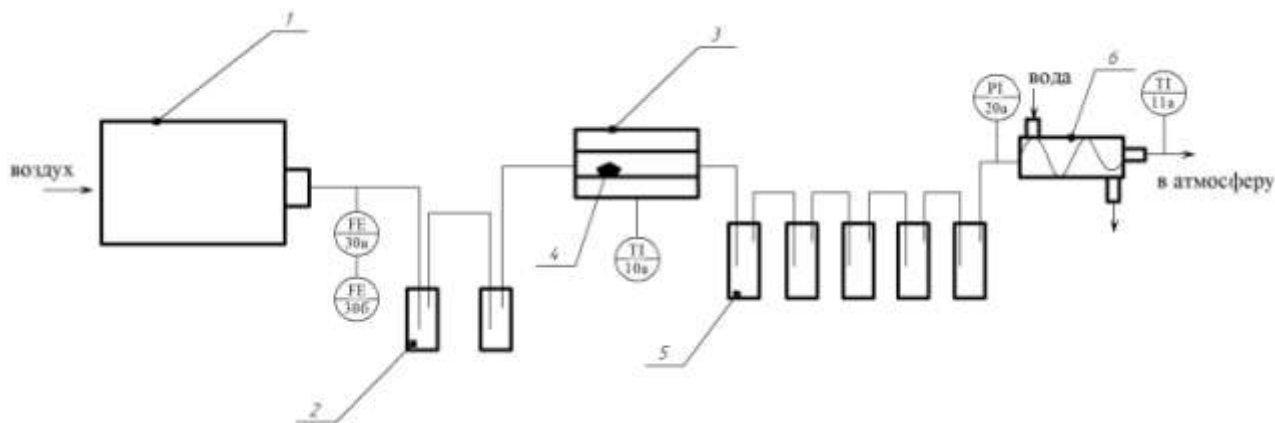
**Третий раздел работы посвящен** экспериментальным исследованиям режимов образования дисперсий с заданным узким фракционным составом в процессах десублимации. Объектом исследования явился процесс десублимации паров диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ .

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).

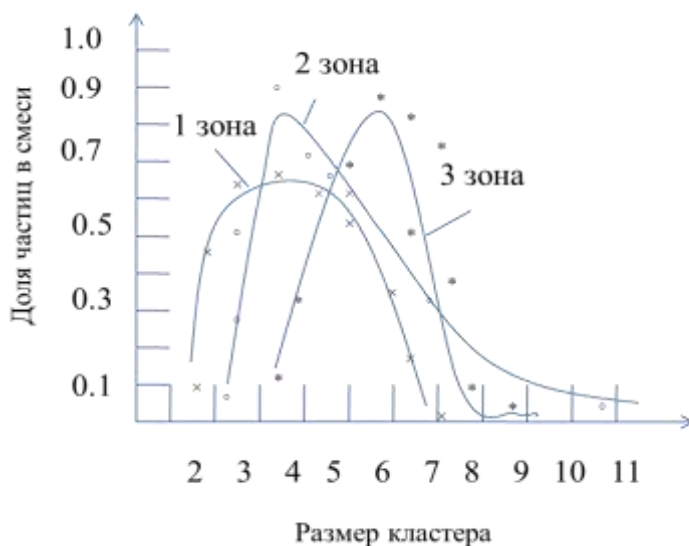
Схема установки показана на рисунке 1.



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;
- 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 450<sup>0</sup> 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,  $\text{м}$ ;  $N_{i,j}$  - ядра агрегации кластеров порядков  $I, J$ ,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $t$  - время,  $\text{с}$ ;  $V_f$  - скорость истечения,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\gamma$  - коэффициент истечения,  $1/\text{с}$ .