

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.АУЭЗОВА

УДК 66.02:542.61 (043.3)

На правах рукописи

КАЗЕНОВА АЙКЕРИМ ОНГАРБЕКОВНА

РАЗРАБОТКА МОДЕЛЕЙ И МЕТОДОВ СТАБИЛИЗАЦИИ
ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕУСТОЙЧИВЫХ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ХИМИЧЕСКИХ АППАРАТАХ

6D072400 Технологические машины и оборудование

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный руководитель
д.т.н., профессор
Голубев Владимир Григорьевич

Зарубежный научный консультант
д.т.н., доцент
Левданский Александр Эдуардович

Республика Казахстан
Шымкент, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	5
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
	ВВЕДЕНИЕ.....	7
1	Актуальные проблемы разработки математических моделей и методов формирования дисперсных систем стабилизированного фракционного состава в химических аппаратах	12
1.1	Математические модели с временной нелокальностью и процессы с запаздыванием.....	12
1.1.1	Нелокальные уравнения с последействием	14
1.1.2	Пример уравнений с последействием, моделирующих изменение численности в агрегирующейся популяционной системе.....	16
1.2	Влияние размерного фактора на свойства наночастиц.....	23
1.2.1	Температура плавления.....	23
1.2.2	Параметры кристаллической решетки.....	24
1.2.3	Теплоемкость.....	25
1.3	Процесс десублимации и особенности его осуществления.....	26
1.4	Проблемы расчета и конструирования аппаратов с образованием, осаждением и течением агрегирующихся полидисперсных систем и суспензий.....	28
	Выводы по разделу 1.....	35
2	Математические модели необратимой агрегации дисперсных систем.....	36
2.1	Анализ физических основ вывода и проблемы обоснования кинетического уравнения Смолуховского для описания необратимой агрегации дисперсий.....	36
2.2	Концептуальные предпосылки вывода модифицированного кинетического уравнения Смолуховского с учетом времен релаксации.....	42
2.3	Моделирование формирования дисперсного состава в агрегирующих дисперсных средах с учетом возрастного аспекта кластеров.....	45
2.3.1	Концепции стабилизации состава в системах с необратимой агрегацией.....	45
2.3.2.	Теоретические соображения и эвристические модели факторов стабильности фракционного состава дисперсии при необратимой агрегации.....	47
2.4	Роль трансформаций внутренней структуры кластеров и их возрастов на агрегационную активность.....	51
2.4.1	Основные предпосылки построения модели.....	51
2.4.2	Влияние внешней активности кластеров на агрегационные ядра...	55

	Выводы по разделу 2.....	58
3	Экспериментальные исследования режимов образования дисперсий с заданным узким фракционным составом в процессах десублимации.....	59
3.1	Теоретические аспекты проблемы.....	59
3.2	Экспериментальная часть.....	61
3.3	Обработка результатов эксперимента.....	64
3.4	Интерпретация результатов и обсуждение.....	68
	Выводы по разделу 3.....	73
4	Режимы перегрузки и транспортировки дисперсных систем.....	74
4.1	Моделирование гравитационного осаждения бидисперсной суспензии в условиях взаимной агрегации частиц различных фракций.....	74
4.2	Методика моделирования и расчета параметров потоков густых полидисперсных суспензий.....	82
4.3	Модель управления перегрузкой сыпучих материалов.....	89
	Выводы по разделу 4.....	96
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	99
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	108

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК 2.25-2013 Государственный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений температуры.

СТ РК 2.28-2001 Государственный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений массы.

СТ РК 2.29-2004 Государственный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений длины в диапазоне от 0,1 до 100 мм

СТ РК 2.4-2017 Поверка средств измерений. Организация и порядок проведения.

ГОСТ 7.32-2017 Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 8.009-84 Нормирование метрологических характеристик средств измерений.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ультрадисперсные материалы – поликристаллические материалы со средним размером зерен 100 – 1000 нм.

Тонкодисперсные материалы – дисперсные системы со средним размером зерен $10^3 - 10^4$.

Фонон – это квазичастица, сопоставимая волной смещений атомов и молекул кристалла из положения равновесия.

Кластеры – многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых лежит объемный скелет из атомов металла, непосредственно связанных между собой.

Максимальное пересыщение – разность между концентрацией раствора, при котором начинают образовываться зародыши, и концентрацией насыщенного раствора.

Наносистема – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, проявляющихся в виде квантово-размерных, «гигантских» эффектов и других явлений и процессов, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

Наноматериалы – вещества и композиции веществ, представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную или неупорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и химического взаимодействия при кооперации наноразмерных элементов, обеспечивающих возникновение у материалов и систем совокупности ранее неизвестных механических, химических, электрофизических, оптических, теплофизических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

Нанотехнология – совокупность методов и способов синтеза, сборки, структуро- и формообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов, включая систему знаний, навыков, умений, аппаратное, метрологическое, информационное обеспечение процессов и технологических операций, направленных на создание материалов и систем с новыми свойствами, обусловленными проявлением наномасштабных факторов.

Нанодиагностика – совокупность специализированных методов исследований, направленных на изучение структурных, морфолого-топологических, механических, электрофизических, оптических, биологических характеристик наноматериалов и наносистем, анализ нанокolicеств вещества, измерение метрических параметров с наноточностью.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В диссертационной работе использованы следующие обозначения и сокращения:

C - концентрация кластеров дисперсной фазы, m^{-3} ;

G - энергия Гиббса, Дж;

I - скорость образования нуклеатов, $m^{-3} c^{-1}$;

K - коэффициент десублимации с учетом скачка температур при межфазном термическом сопротивлении;

m - молекулярная масса десублимата, кг;

n_s - концентрация мономеров при насыщении, m^{-3} ;

N - число Авогадро;

p - давление, Па;

p_v - парциальное давление пара, кПа;

r - радиус диффундирующих молекул, м;

R - газовая постоянная;

t - время, с;

T - температура, К;

u, v - составляющие скорости, м/с;

V - объем раствора, m^3 ;

W - работа образования кластера, Дж;

x_v - мольная доля пара десублимата;

α - средняя скорость потока среды, м/с;

μ - химический потенциал, Дж/моль;

ρ_p - плотность десублимата, kg/m^3 ;

ρ - плотность, kg/m^3 ;

V_s - удельный молекулярный объем десублимата, m^3 .

ν - кинематический коэффициент вязкости, m^2/c ;

ξ - обобщенная координата.

Сокращения

УДП – ультрадисперсный порошок;

РЭМ – растровый электронный микроскоп;

СМ – световой микроскоп;

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп;

РСМА – рентгеноспектральный микроанализатор.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния проблемы. Чтобы правильно рассчитать интенсивность процессов теплопереноса при проектировании производства материалов со сложной внутренней структурой, необходимо учитывать время релаксации и взаимодействие структурных компонентов среды. Аналогичные проблемы возникают и при моделировании процессов «с памятью». Взаимодействующие в системах динамические структуры меняют свои характеристики во времени, что необходимо учитывать в математических моделях процессов переноса. Актуальность этой проблемы связана с ограниченными ресурсами эффективного контроля над такими процессами. Важно правильно рассчитать и выбрать оптимальные значения определяющих параметров.

Все вышесказанное в полной мере применимо к процессам агрегации кластеров в нанодисперсных средах [1-4]. История исследования и анализа уравнения Смолуховского, являющегося моделью бинарной необратимой агрегации, продолжается уже более 100 лет. Однако нет оснований полагать, что эта тема исчерпана.

Хотя предположения, приводящие к выводу кинетического уравнения Смолуховского, довольно прозрачны и в основном следуют концепции, используемой для получения классических уравнений химической кинетики, эти уравнения приводят к некоторым фундаментальным проблемам из-за принципиальной модельной природы констант скорости [3-7].

А именно, исследователи до сих пор не могут закрыть все проблемы, связанные с физической интерпретацией и правильным описанием ядер скоростей в уравнении Смолуховского для агрегации кластеров в макроскопических масштабах. В настоящее время установлена довольно разумная классификация режимов кинетики агрегации в режимы DLCA (агрегация кластеров с ограниченной диффузией) и RLCA (агрегация кластеров с ограниченной реакцией), и этот процесс также может происходить в области смешанной кинетики [8, 9].

Основанием для разработки темы явилась необходимость адаптации известных теоретических моделей коагуляционных процессов и методов расчета кинетики коагуляции к описанию процессов, происходящих в плотных дисперсных средах с источниками зародышей дисперсной фазы (химических реакций и фазовых переходов), т.к. известные ранее теоретические подходы развиты в основном для разреженных, слабо концентрированных, систем [9-12].

Исходными данными к выполнению работы явились классические математические модели коагуляции кластеров дисперсных систем: уравнения Смолуховского и Беккера-Дёринга, а также известные новые экспериментальные данные по агрегации в плотных дисперсных системах [13-18].

Методология работы основана на методах теоретического исследования (системный подход, математическое моделирование и компьютерный эксперимент), современных методах экспериментального исследования и измерения характеристик плотных дисперсных нано-систем.

Обоснованием необходимости проведения научно-исследовательской работы послужила актуальная необходимость решения обозначенных выше задач вследствие быстрого развития современных нанотехнологий, фармацевтической промышленности и тонких технологических процессов.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки. полученные результаты обладают мировой новизной, что подтверждается публикацией результатов в международных журналах и обсуждениях на международных конференциях.

Разработанные в диссертации модели и методы расчета внедрены в учебный процесс и рекомендованы в виде методик расчета интенсивности процессов агрегации дисперсных систем в условиях повышенных требований к однородности фракционного состава продукта.

Сведения о патентных исследованиях. По результатам проведенных патентных исследований был сделан анализ и сформулированы выводы о достоинствах и недостатках известных способов и конструкций аппаратов для производства и технологического транспортирования дисперсных сред, а также необходимых работах по обоснованию оптимальных режимов. В настоящей работе не преследовалась цель по созданию новых конструкций аппаратов и способов производства.

Сведения о метрологическом обеспечении работы. При выполнении экспериментальных исследований для измерения термодинамических параметров использовались современные методы и приборы физико-химического и микроскопического анализа.

Для проведения экспериментов использованы методики выполнения измерений, соответствующие «Закону об обеспечении единства измерений». В графических и расчетных зависимостях использованы единицы измерения, соответствующие системе СИ.

Актуальность темы. 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 [19-22].

В наше время эта проблема приобрела особую актуальность, поскольку развитие нанотехнологий и технологий производства смарт-материалов существенно меняет требования к моделям для адекватного описания

быстропротекающих процессов в полидисперсных средах, а с другой стороны, увеличивает роль именно модельного подхода, т.к. проведение всеобъемлющих экспериментальных исследований становится проблематичным.

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, так и их тонкой внутренней структуры. Только в этом случае возникает возможность теоретического решения проблемы производства тонких дисперсий стабилизированного фракционного состава.

Анализ различных работ показывает, что в настоящее время распространена определенная схема для моделирования ядер агрегации[14-26].

Во-первых, ядра определяются в форме анзаца, который является произведением двух факторов. Первый фактор довольно условно описывает зависимость полного сечения захвата сталкивающихся кластеров от их порядков, а второй - зависимость подвижности кластеров, то есть интенсивности случайного дрейфа перед столкновением, также в зависимости от их порядков. При этом, условные коэффициенты диффузии сложных кластеров, которые присутствуют во втором факторе, в целом нельзя отождествить с коэффициентами молекулярной диффузии. Во-вторых, переход от DLCA к RLCA рассматривается путем анализа иерархии случайных времен дрейфа и захвата, а также путем оценки соответствующих вероятностей этих этапов агрегации кластеров в процессе столкновения. В-третьих, показатели, включенные в модельное уравнение анзаца, предположительно связаны с фрактальными размерами сложных кластеров высокого порядка и выбираются из результатов компьютерного моделирования случайного дрейфа и столкновений частиц над решетками различной конфигурации.

В то же время проблемы зависимости фрактальных размерностей, а также эффективных сечений захвата от порядков кластеров и иерархии кинетических времен не только плохо изучены, но и концептуально не изложены четко. Кроме того, известные на сегодняшний день модели агрегации не учитывают влияние возраста кластеров на их агрегационную активность.

Все это объясняет, почему используемые в настоящее время модели не гарантируют адекватность описания реальных процессов агрегации в полидисперсных средах.

Цель работы. Осуществить анализ применяемых сегодня подходов и на этой основе разработать и предложить новые модели для создания физически обоснованных и более гибких методик расчета, которые будут применяться к технологическому проектированию процессов производства стабилизированных нанодисперсионных систем с высокой однородностью фракционного состава.

Постановка задач исследования:

1. Критический анализ моделей агрегации с позиций учета внутренней структуры кластеров, трансформаций их структуры на различных характерных временах и различных концентраций дисперсных сред.

2. Разработка моделей для учета влияния отмеченных выше факторов на кинетику процессов агрегации и фракционный состав дисперсии.

3. Проведение экспериментальных исследований для проверки адекватности предложенных моделей и исследования влияния времени пребывания дисперсии и контрольных параметров в рабочем объеме аппарата на фракционный состав.

4. Разработка методик расчета рабочих параметров для обеспечения стабилизированного фракционного состава дисперсий.

5. Создание моделей формирования густых дисперсий однородного фракционного состава и их течения в узлах аппаратов технологической схемы.

6. Разработка моделей выгрузки и транспортировки дисперсий с учетом диссипации энергии в рабочем объеме.

Научная новизна исследования:

1. 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.

2. 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.

3. Разработаны модели кластерной агрегации в плотных полидисперсных системах, учитывающие отмеченные факторы внутренней структуры и возраста кластеров.

4. 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.

5. 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 значимость. 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.

Апробация практических результатов. Полученные в диссертационном исследовании результаты внедрены в учебный процесс на кафедре «Технологические машины и оборудование» в лекционные и практические занятия дисциплины «Процессы и аппараты химической технологии». Имеется также внедрение результатов работы в практику проектирования в виде методики расчета и организации режима получения суспензий с высокой однородностью дисперсного состава, которая передана для использования в ТОО КазНИИХимпроект.

Научные положения, выносимые на защиту:

- математические модели агрегации в дисперсных средах, описывающие влияние временного и масштабного факторов на агрегационную активность кластеров;

- математические модели агрегации в дисперсных средах, описывающие динамику трансформаций внутренней структуры кластеров и неизоморфности кластеров одного порядка на разных временных масштабах дисперсной фазы;

- критерий стабилизации фракционного состава формирующейся в процессе агрегации дисперсной среды с учетом влиянием порядка кластеров на агрегационную активность;

- результаты экспериментальных исследований и рекомендации по оптимальной организации режима агрегации на примере процесса десублимации с целью разделения различных фракций дисперсии на разных временных масштабах;

- математическая модель процесса осаждения и формирования осадка полидисперсной смеси в условиях агрегации;

- математическая модель течения полидисперсной среды в промышленных резервуарах и системах транспортировки.

1 АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ И МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА В ХИМИЧЕСКИХ АППАРАТАХ

1.1 Математические модели с временной нелокальностью и процессы с запаздыванием

Для математического моделирования разнообразных природных явлений и технологических процессов, а также для описания техногенного воздействия на природную среду приходится существенно огрублять математическое описание, т.к. учет всего огромного множества параметров, как стационарного, так и динамического характера, не только невозможен для построения сколь-нибудь практически полезной модели, но и даже если таковая модель будет предложена, ее анализ не имеет, как правило, практического значения.

В то же время, правильный, т.е. основанный на понимании физической сущности описываемых явлений, выбор ряда контрольных параметров и отбрасывание множества дает возможность отразить главные характеристики реального процесса. При этом появляется возможность построить модели оптимального управления.

При таком математическом исследовании применяется не непосредственно к реальному объекту, а к его математической модели. Как показал опыт научного исследования и моделирования в различных науках такой подход не только не снижает ценности полученных результатов и выводов, но во многих случаях раскрывает глубокие физические механизмы явлений и позволяет делать практически значимые выводы и прогнозы [27-30].

Таким образом, построение и исследование математических моделей представляется важным для почти всех отраслей знания с учетом их специфики. Здесь важно отметить, что ключевым звеном прикладного математического исследования является правильно выбранная математическая модель, одновременно адекватная изучаемому явлению в отношении наиболее важных аспектов проблемы и не слишком сложная.

Можно сформулировать общие принципы построения и анализа моделей, которые можно применять при исследовании самых различных явлений и процессов [29, 31-33].

Это объясняется тем, что возможность интуитивного описания на основе общих физических соображений и соображений симметрии, а также строгие логические выводы в любом случае обусловлены анализом взаимодействия контрольных параметров, используемых при описании процесса или явления [6, 34]

Использование подобных общих принципов приводит к определенной структуре и последовательности этапов математического описания явления при любой степени сложности модели [35-38].

К ним относятся [38-41]:

1) выбор содержательных гипотез и характерных (управляющих) параметров;

2) исследование математической модели путем общего анализа и асимптотических преобразований с помощью и численного эксперимента, связывающий параметры и основные переменные;

3) анализ полученных результатов и сравнение их с экспериментальными данными.

Можно утверждать, что без математического моделирования вряд ли возможен анализ даже процессов, описываемых малым числом параметров и переменных, не говоря уже о многих процессах в химической технологии, дизайне смарт-девайсов, а также применительно к любым процессам, где число управляющих параметров может достигать тысяч и десятков тысяч [42-46].

При этом построение, анализ данных и исследование большинства математических моделей сопряжено с принципиальной необходимостью использования различных разделов математики, а именно: математического анализа, теории дифференциальных уравнений, теории вероятностей, теории управления и оптимизации, дискретной математики, численных и приближенных методов и других [22, 24-33].

Эта работа осложняется тем, что аналогичные техногенные и природные процессы и явления могут быть описаны различными неэквивалентными математическими моделями, например, непрерывными или дискретными, детерминированными или стохастическими и т.д. [44, 47-51].

При этом представляется, что получение достоверных данных анализа моделей требует сопоставления большого количества неэквивалентных явлений и описывающих их моделей [42, 51, 52].

Такая неоднозначность при разработке модели приводит к тому, что существенным является правильный ее выбор как с точки зрения эквивалентности описываемому явлению, так и с точки зрения простоты исследования и надежности получаемых результатов [43-52].

Понятие эквивалентности при таких построениях понимается в том смысле, что модель должна учитывать все основные интересующие исследователя стороны процесса или явления, но не может обеспечить исчерпывающего описания.

Это открывает возможности для существенного упрощения математических моделей. При этом многие определяющие соотношения (уравнения), которые могут иметь различную природу, также могут быть существенно упрощены [21, 53].

В последнее время чрезвычайно большую роль при математическом моделировании стали играть нелокальные уравнения или уравнения с последействием (именуемые также функционально-дифференциальными уравнениями, дифференциально-разностными уравнениями, дифференциальными уравнениями с отклоняющимся аргументом, уравнениями с запаздыванием и т.д. [54-58]).

К таким моделям приводит необходимость адекватного описания процессов и явлений в средах с памятью, а также при необходимости учета релаксационного воздействия предыстории системы в ситуации, когда полный учет всех управляющих параметров принципиально невозможно вследствие невозможности иметь в распоряжении всю информацию о различных состояниях сложной системы в различные моменты времени.

Анализ литературы убедительно показывает, что на элементарных примерах можно выделить некоторые общие качественные особенности уравнений с последействием и осознать специфику их использования при построении математических моделей и последующем анализе конкретных систем в ситуации неполноты исходной информации о системе [59-61].

1.1.1 Нелокальные уравнения с последействием

Уравнениями с последействием принято называть уравнения относительно неизвестной функции $x(t)$, связывающие скорость

$$\dot{x}(t) = dx(t) / dt \quad (1.1)$$

изменения функции $x(t)$ с ее значениями в текущий момент времени t и некоторый предшествующий момент времени $t - h$, где заданная постоянная $h > 0$. Примером скалярного уравнения с последействием является уравнение [41, 62-67]

$$\dot{x}(t) = f(t, x(t), x(t-h)), \quad t > t_0, \quad (1.2)$$

где t_0 - заданный начальный момент времени.

Факт наличия запаздывающих переменных в уравнении (1.1) приводит, как правило, к резкой качественной модификации решений.

А именно, могут появиться осцилляторные решения, сопряженные решения с эффектом деконструкции, возможно появление точек бифуркации и даже хаотизация поведения системы.

Эти особенности явно проявляются для достаточно простых моделей типа

$$\dot{x}(t) = -x(t-1), \quad t > 0 \quad (1.3)$$

Пусть $x(t; C)$ - решение уравнения (1.2) при $t > 0$ с постоянными начальными условиями

$$x(t; C) = C, \quad -1 \leq t \leq 0, \quad (1.4)$$

где C - произвольная постоянная.

Из данной системы следует равенство решений нулю при $t = 1$ для любой постоянной C :

$$x(1; C) = 0, \quad \forall C. \quad (1.5)$$

В случае, когда модель описываемого физического явления содержит запаздывающие переменные, возникает эффект зависимости скорости изменения динамической функции не только от текущих значений контрольных параметров, но и от предыдущих состояний системы. Проявляется это в виде своеобразного эффекта памяти. Подобные особенности описания не могут быть смоделированы в виде систем линейных обыкновенных дифференциальных уравнений [68-73], т.к. учет запаздывания приводит не только к количественным, но и к качественным изменениям.

Дело в том, что начальные условия для уравнения (1.1) теперь должны учитывать значения искомой функции на некотором интервале $t_0 - h \leq t \leq t_0$. Описание процесса требует учета его предыстории при описании динамики с любого момента, предшествующего принятому начальному.

Кроме того, при заданных начальных условиях уравнение (1.1) можно решать не в обе стороны по t (то есть для $t > t_0$ и $t < t_0$), как для обыкновенных дифференциальных уравнений, а лишь вперед по $t > t_0$.

Явления, моделируемые уравнениями вида (1.2) существенно бесконечномерны, и потому уравнения (1.1) отчасти подобны уравнениям с частными производными. Фактически они приводятся к интегро-дифференциальным уравнениям [13, 14, 74-80].

Возникают также бесконечные цепочки уравнений и системы уравнений с бесконечным числом уравнений [44, 72, 81-86]. Для разрешения таких проблем приходится применять либо приближенное описание с использованием асимптотических схем [87-89], либо методы производящих функций, которые не всегда легко разворачиваются в практически удобные для инженера расчетные зависимости [90-92].

В соответствии с обычной схемой наиболее эффективным при моделировании оказывается применение линейных уравнений с постоянными коэффициентами [5, 44, 93]. Так, например, исследование устойчивости процесса, моделируемого уравнением с запаздыванием, может быть проведено на основе анализа корней соответствующего характеристического уравнения, которое, однако, чаще всего оказывается трансцендентным, а не алгебраическим, как это имеет место для обыкновенных дифференциальных уравнений [94,95].

Зачастую при построении математических моделей различных процессов и явлений с малым запаздыванием оно не принимается во внимание, либо приводится к анализу малых параметров [86-92].

Однако в ряде случаев подобное пренебрежение малым запаздыванием, вообще говоря, некорректно и может привести к неправильным заключениям [93].

Например, скалярная система асимптотически устойчива при отсутствии запаздывания ($h = 0$), но неустойчива при любом запаздывании $h > 0$ [94]. Действительно, рассмотрим систему [94,95]

$$\ddot{x}(t) + \dot{x}(t) = a[x(t-h) + x(t-h)], \quad (1.6)$$

где постоянная $a > 1$ и постоянное запаздывание $h \geq 0$. Если $h = 0$, то система асимптотически устойчива, поскольку соответствующее характеристическое уравнение

$$\lambda^2 + \lambda + 1 = 0 \quad (1.7)$$

имеет оба корня с отрицательной действительной частью.

Если же $h > 0$, то характеристическое уравнение имеет вид:

$$(\lambda^2 + \lambda + 1)(1 - ae^{-h\lambda}) = 0. \quad (1.8)$$

Корни λ_n этого уравнения, имеющие положительные действительные части, даются формулой

$$\lambda_n = \frac{1}{h}(\ln a + 2n\pi i), \quad (1.9)$$

где i - мнимая единица, число n принимает значения $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Наличие корней характеристического уравнения с положительной действительной частью означает наличие неограниченных решений исходного уравнения, то есть неустойчивость.

Можно показать, что подобное поведение систем носит общий характер. При любом малом запаздывании $h > 0$ устойчивое состояние системы может быть разрушено.

Поэтому использование уравнений с последействием позволяет построить наиболее адекватные модели, позволяющие добиться достаточно точного описания технологических процессов с учетом эффектов запаздывания реакции системы на внешнее воздействие или изменение значений контрольных параметров. Такой же вывод справедлив в случае наличия нескольких запаздывающих переменных или запаздываний распределенного типа.

Безусловно, точное решение этих уравнений в виде явной аналитической формулы, даже содержащей интегралы или суммы бесконечных рядов, удастся получить лишь в исключительных случаях [95-100]. В этих ситуациях главная роль отводится методам приближенного или численного построения решения, причем реализация этих способов принципиальным образом связана с применением ЭВМ.

1.1.2 Пример уравнений с последействием, моделирующих изменение численности в агрегирующейся популяционной системе

Очень часто уравнения с запаздыванием необходимым образом возникают в моделях явлений с агрегацией и последействием. Впервые, вероятно, это убедительно показал Вольтера [41, 56, 101].

Поэтому, одно из наиболее актуальных современных применений теории математического моделирования связано с дисперсными системами. Принципиальной особенностью таких систем, к которым относятся, в частности, экологические системы, является то, что их поведение зависит от очень большого числа взаимосвязанных параметров, учет которых в полном объеме представляется невозможным.

Действительно, к этому приводит то уже отмеченное обстоятельство, что получаются системы уравнений высокого порядка, а также и то, что принципиально невозможно иметь полную информацию о значениях контрольных параметров системы.

Поэтому, естественно, при исследовании конкретных задач проводятся различные упрощения [102]. В свою очередь, для разработки упрощенных моделей используют различные типы уравнений: обыкновенные дифференциальные уравнения, уравнения с запаздыванием, уравнения в частных производных, стохастические уравнения и интегро-дифференциальные уравнения. Во многих случаях все они выводятся на основании общих предпосылок, поскольку используются законы сохранения в различных видах и формах [51].

Можно систематизировать общие принципы математического моделирования динамики агрегирующейся системы дисперсного типа на примере эволюции популяции систем.

Несмотря на кажущееся различие динамики популяционных систем в биологии и процессов агрегации дисперсных систем в химической технологии, принципы математического моделирования этих систем имеют много общего.

Во многих таких моделях скорость изменения численности популяции представляется в виде суммы трех слагаемых, первое из которых определяется рождаемостью, второе - смертностью, третье – миграцией [41].

Одна из первых таких моделей, предложенная Т.Р. Мальтусом в 1798 году, имеет вид

$$\dot{N}(t) = \lambda N(t), \quad N(0) = N_0 > 0. \quad (1.10)$$

Здесь $N(t)$ - численность популяции в момент времени t , постоянная $\lambda > 0$ именуется мальтузианским коэффициентом линейного роста.

В модели Мальтуса миграция не учитывается, рождаемость и смертность пропорциональны численности, причем скорость рождаемости больше скорости смертности. Поэтому, в соответствии с законом Мальтуса (1.4) численность популяции должна расти экспоненциально, что не всегда справедливо и очевидным образом не согласуется с реальностью [41].

Для устранения этого недостатка обычно принимаются во внимание иные факторы, что позволяет существенно изменить и соответствующим образом модифицировать модель.

Дж. Кьютелет [41, 56] предположил, в частности, что может иметь место насыщение численности популяции. На основании этого Ферхюльст предложил для описания численности популяции $N(t)$ использовать другое уравнение

$$\dot{N}(t) = \lambda N(t) \left(1 - \frac{N(t)}{K} \right), \quad t \geq 0, \quad N(0) > 0. \quad (1.11)$$

В уравнении (1.11) постоянная K определяет численность стационарного состояния популяции. Постоянную K называют емкостью среды для данной популяции.

Решение задачи (1.12), полученное, например, методом разделения переменных, имеет вид [120, 121]

$$N(t) = \lambda N_0 e^{\lambda t} \left[\lambda + \frac{\lambda}{K} N_0 (e^{\lambda t} - 1) \right], \quad t \geq 0. \quad (1.12)$$

Отсюда следует

$$\lim_{t \rightarrow \infty} N(t) = K$$

Таким образом, в соответствии с моделью (1.12) численность популяции стремится к некоторому конечному значению K . Кроме того, в силу (1.12) производная $\dot{N}(t) < 0$, если $N_0 < K$.

Поэтому из (1.11) следует асимптотическая устойчивость стационарного решения $N(t) \equiv K$ уравнения (1.12), а также неустойчивость нулевого положения равновесия $N(t) \equiv 0$.

Недостатки отмеченной модели заключаются, во-первых, в предположении монотонного изменения полной численности популяции и во-вторых, в итоге получаются решения, стремящиеся к стационарным значениям.

Однако динамика реальных популяционных систем, даже в случаях наличия агрегационных процессов, может иметь осцилляторный характер. Поэтому, несмотря на определенные преимущества перед моделью Мальтуса, адекватность данной модели в большинстве случаев не является удовлетворительной.

Другим существенным недостатком моделей вида (1.12) является предположение о мгновенной реакции популяции на изменение ее численности [56]. В действительности, однако, изменение численности популяции $N(t)$ не мгновенно сказывается на скорости $\dot{N}(t)$. Учет этого приводит к необходимости использовать интегро-дифференциальные уравнения, которые приводят к уравнениям с последействием и необходимости учета иерархии времен релаксации различных кинетических процессов в системе.

Основное содержание данной концепции в том, что производится учет релаксационного воздействия параметров, характеризующих предысторию

системы, но при этом возникает проблема неполноты информации о предшествующих моменту начала описания динамики системы значениях управляющих параметров.

Кроме того, своеобразную роль играет иерархия времен релаксации различных явлений и интерференция разновременных возмущений.

Модель, разработанная Г.Е. Хатчинсоном основана на представлении эффектов последействия с помощью единого времени запаздывания $h > 0$.

Тогда соответствующее дифференциальное уравнение эволюции система приобретает вид

$$\dot{N}(t) = \lambda N(t) \left(1 - \frac{N(t-h)}{K} \right). \quad (1.13)$$

Возникает также вывод о возможности устойчивого сосуществования лишь ограниченного числа представителей данной популяции. Ясно также, что $N(t) > 0$ при $t > 0$, если $N(0) > 0$. Качественное поведение решений этой модели с запаздыванием также существенно разнообразнее и богаче по сравнению со случаем $h = 0$ [70, 71, 85].

В зависимости от значений параметров задачи при положительных возмущениях $N(t) > 0$, $-h \leq t \leq 0$, система обладает следующими свойствами [129]:

1) если $\lambda h < 37/24$, то положение равновесия $N_0 = K$ асимптотически устойчиво в целом;

2) если $37/24 < \lambda h < \neq /2$, то положение равновесия N_0 асимптотически устойчиво, но не в целом;

3) если $1/e < \lambda h < \neq /2$, то все решения стремятся к решению $N(t) \equiv K$, пересекая его бесконечно много раз;

4) если $\lambda h > \neq /2$, то существует периодическое решение, не равное постоянной;

5) если $\lambda h < 1/e$, то не существует колеблющихся решений, у которых при достаточно больших t интервалы между нулями функции $N(t) - N_0$ были бы больше или равны h .

Но, в любом случае, единая модель не может описать всю совокупность релаксационных явлений, т.к. это может привести к чрезмерно сложным и громоздким соотношениям.

При этом, эффективное извлечение надежной информации из них становится весьма проблематичным. Особенно это справедливо с учетом уже отмеченной принципиальной неполноты исходной информации. Иными словами, модель вынуждена учитывать лишь некоторые стороны явления [36].

Приведем далее модели, учитывающие возрастную неоднородность отдельных представителей популяции [13, 37].

Такие модели, учитывающие неоднородность возраста и миграцию, описываются следующим образом.

Если обозначить через $N(t, \tau)$ численность определенной части популяции в момент времени t , то возраст представителей которой в этот момент t не

превосходит τ . Плотность (то есть производную) функции $N(t, \tau)$ по t обозначим через $n(t, \tau)$, то есть

$$n(t, \tau) = \frac{\partial N(t, \tau)}{\partial \tau}. \quad (1.14)$$

Тогда для функции $n(t, \tau)$ справедливо уравнение [127]

$$\frac{\partial N(t, \tau)}{\partial t} + \frac{\partial N(t, \tau)}{\partial \tau} = -\infty(t, \tau)n(t, \tau) + g(t, \tau). \quad (1.15)$$

Здесь через $m(t, \tau)$ обозначен коэффициент смертности, а $g(t, \tau)$ - скорость миграции. За малое время Δt число умирающих представителей популяции в момент t в возрасте t равно $m(t, \tau)n(t, \tau)\Delta t$, а число мигрирующих есть $g(t, \tau)\Delta t$.

Знак функции g зависит от характера миграции: функция g положительна в случае иммиграции и отрицательна в случае эмиграции.

Граничное условие для $n(t, 0)$ определяется числом родившихся представителей популяции в момент времени t . Оно представимо в виде [13, 37]

$$n(t, 0) = u(t) \int_{\tau_1}^{\tau_2} k(t, \tau)n(t, \tau)d\tau. \quad (1.16)$$

Здесь τ_1 и $\tau_2 > \tau_1$ определяют границы возрастов, в пределах которых возможно воспроизводство; функция $u(t)$ характеризует источник, т.е. скорость возникновения новых представителей системы; функция $k(t, \tau)$ отражает неравномерность воспроизводства в зависимости от возраста агрегирующих элементов системы, либо элементов, вступающих в коллизию.

Кроме граничного условия (1.16) для решения уравнения (1.15) необходимо задать начальное условие:

$$n(0, \tau) = n_0(\tau), \tau \geq 0, \quad (1.17)$$

где $n_0(\tau)$ - заданная функция, определяющая распределение по возрастам в начальный момент времени $t = 0$.

Пусть функция $\infty(t, \tau)$ не зависит от t , то есть $\infty(t, \tau) \equiv \infty(\tau)$, а граничное условие (1.15) имеет вид

$$n(t, 0) = u(t)N(t) = \varphi(t), \quad N(t) = \int_0^{\circ} n(t, \tau)dt. \quad (1.18)$$

Тогда для решения задачи (1.14) - (1.17) получаем

$$n(t, \tau) = \begin{cases} n_0(\tau-t) \exp\left(-\int_t^\tau \infty(s) ds\right), & 0 \leq t \leq \tau, \\ \varphi(t-\tau) \exp\left(-\int_0^\tau \infty(s) ds\right), & \tau \leq t \end{cases} \quad (1.19)$$

Эти выражения могут быть использованы при анализе динамики численности системы для модели описываемой уравнением (1.15) [13].

Совершенно другой тип неоднородности возникает тогда, когда популяционная система неравномерно распределена в рассматриваемом объеме.

А именно, наблюдается кооперативный дрейф всех кластеров системы из одной области среды в другую. Такие явления нелегко поддаются математическому описанию, т.к. по своей сути являются режимным переходом. Моделирование же режимных переходов и кооперативных явлений осложнено существенными математическими трудностями.

Некоторый приближенный подход к подобным проблемам может быть опробован на основе использования уравнения Хатчинсона с диффузией и запаздыванием [13, 37]

$$\frac{\partial D(t, x, y)}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 D(t, x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 D(t, x, y)}{\partial y^2} \right) + \lambda D(t, x, y) \left(1 - \frac{1}{K} D(t-h, x, y) \right), \quad (1.20)$$

Здесь α - коэффициент диффузии или дрейфа, $D(t, x, y)$ - плотность популяции.

Видно, что последнее уравнение содержит четыре неизвестных параметра α, λ, K, h , подлежащих идентификации.

Это комплексная задача, существенно усложняющая эффективное использование этой модели.

Другим эффективным способом описания различных типов неоднородностей, а также неполноты информации является моделирование их с помощью случайных величин или процессов [13, 41, 56].

Так, принимается, что коэффициент роста l в уравнении (1.12) определяется в стохастическом процессе.

В тоже время, адекватность использования уравнения (1.12) в этих случаях может вообще быть поставлено под вопрос. Проблема заключается в том, что несмотря на динамическое описание процесса, модель (1.12) обладает свойствами принципиально детерминированной системы.

Поэтому более обоснованным оказывается подход, основанный на стандартном вигнеровском процессе заданной интенсивности σ .

Подобным образом могут быть описаны системы взаимодействующих популяционных дисперсий, эволюция которых сопровождается агрегаций динамических кластеров. Важную роль при модельном описании играет при этом выбор контрольных параметров.

Например, в простейшем случае двух систем, взаимодействие которых носит характер захватывания частиц, например, присоединение мелких частиц к крупным в результате коллизии, модель имеет вид (в безразмерных переменных)

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= x(t)(1 - y(t)), \\ \dot{y}(t) &= ay(t)(x(t) - 1).\end{aligned}\tag{1.21}$$

Система (1.21) иногда называется системой Лотки-Вольтерра.

На плоскости (x, y) решениями системы (1.18) являются замкнутые траектории, содержащие внутри себя точку равновесия $(1, 1)$.

Уравнения (1.18) получены в предположении, что скорость изменения численности каждой популяционной системы пропорциональна ее размеру и числу встреч с другой популяцией, что захват особи приводит к немедленному увеличению числа кластеров, а число мелких кластеров при отсутствии крупных неограниченно возрастает (так называемая модель "хищник-жертва").

Очевидно, что эти предположения явно не соответствуют закономерностям эволюции большинства известных популяционных систем.

Более адекватную модель взаимодействия "хищник-жертва" можно получить, вводя в рассмотрение запаздывание h , представляющее собой осредненный интервал времени между гибелью жертв и соответствующим увеличением числа хищников.

Эта модель имеет вид [13]

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= x(t)(1 - y(t)), \\ \dot{y}(t) &= -ay(t) + ax(t - h)y(t - h).\end{aligned}\tag{1.22}$$

Отметим, что запаздывание в задаче "хищник-жертва" впервые ввел В.Вольтерра.

Основной вывод, которым может быть заключен этот подраздел нашей работы, заключается в том, что при построении модели сложного динамического процесса необходимо учитывать фактор предыстории процесса, особенно, в сложных системах смарт-типа, характеризующихся наличием памяти и сложной иерархией релаксационных времен различных процессов.

Отсюда следуют схема и принципы построения математических моделей для описания сложного динамического процесса моделирования с учетом временной трансформации образующих систему компонентов.

1. Построение огрубленной приближенной модели на основании предпосылки полной детерминированности процесса и заданности информации о его предыстории.

2. Исследование модели и определение управляющих параметров, собирательно описывающих влияние релаксационных воздействий на систему и неполной детерминированности предыстории процесса.

3. Редуцированное описание динамики процесса на основе релаксационного подхода, когда предыстория системы редуцируется и немарковость процесса выражается во введении времени релаксации в сокращенные уравнения с запаздыванием.

1.2 Влияние размерного фактора на свойства наночастиц

Поскольку в данной диссертации ставится, в частности, задача описания влияния порядка и масштаба кластерных частиц в агрегирующей системе на активность процессов агрегации, важно выделить масштабные факторы, влияющие на физические характеристики частиц в наносистемах.

1.2.1 Температура плавления

Развитая поверхность изолированных наночастиц приводит к размерным эффектам термодинамических величин. Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между температурой плавления наночастицы и ее размером.

Известная формула В.Томсона [82, 84] описывает зависимость температуры сферической частицы $T_T = (r)$ от ее размера (радиуса r):

$$T_T = (r) = T_T \left(1 - \frac{2\sigma}{\rho_1 L} \cdot \frac{1}{r} \right), \quad (1.23)$$

где T_T и L - соответственно температура и теплота плавления массивного твердого тела; σ - поверхностное натяжения твердой частицы и своего расплава, окружающего частицу; ρ_1 - плотность твердой фазы.

Формула (1.23) предсказывает понижение температуры плавления частиц, обратно пропорциональное их радиусу.

В соответствии с термодинамическими закономерностями при образовании расплава в первую очередь расплавляются мелкие частицы, т.е. частицы меньшей массы и меньших размеров. Так постепенно формируется расплав всего образца.

Поэтому каждая отдельная частица имеет, так или иначе, условную температуру плавления, находясь в составе массивного тела, более низкую, чем все массивное тело.

Отсюда следует, что говорить о полном термодинамическом равновесии кристалла с жидкостью не вполне корректно.

Дело в том, что поверхностная энергия существенно зависит от размера частиц (в наноразмерной области). Поскольку наночастицы имеют различные размеры, то установление подлинного термодинамически стабильного равновесия не достижимо.

Полученные разными для описания размерного эффекта температуры плавления нанокристаллических частиц можно представить в следующей форме [85, 86]:

$$T_T(r) = T_T(1 - \alpha/r) , \quad (1.24)$$

где α - постоянная величина, зависящая от плотности, теплоты плавления тела и его поверхностной энергии.

Легко видеть, что при $\alpha = 2\sigma/(\rho_1 L)$ зависимость (1.22) совпадает с формулой Томсона.

Экспериментальное понижение температуры плавления наблюдается у наночастиц, размер которых ориентировочно меньше 10 нм. Температуры плавления массивных кристаллов и малых частиц размером более 10 нм почти не различимы.

1.2.2 Параметры кристаллической решетки

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки [86, 87]. Экспериментальные данные не обнаруживают изменение периода решетки при уменьшении размера частиц ориентировочно до 10 нм. В то же время, для частиц меньшего размера сокращение межатомных расстояний по сравнению с массивным веществом достаточно реально.

Методом электронной дифракции обнаружили небольшое (около 0,3%) уменьшение параметра решетки наночастиц Au с размерами 2,5-14 нм. Сжатие параметра решетки ($\Delta a/a$, где a – параметр решетки) примерно на 0,1% было установлено при изучении наночастиц Ag и Au с размерами 40-10 нм [88].

Влияние размера наночастиц на параметр кристаллической решетки отмечено не только для металлов, но и соединений. Уменьшение периода решетки $\Delta\rho$ ультрадисперсных нитридов титана, циркония и ниобия в зависимости от размера частиц отмечено в [89].

В ряде работ [90, 92] показано, что сокращение параметров решетки наночастиц является следствием избыточного давления Лапласа $\Delta v = 2\sigma/r$, создаваемого поверхностным натяжением σ .

В соответствии с феноменологической теории упругости, относительное изменение объема $\Delta V/V$ частицы пропорционально $\Delta\rho$, когда $\Delta V/V = -K(2\sigma/r)$, где K - коэффициент объемной сжимаемости.

Т.к. $\Delta V/V = 3(\Delta a/a)$, то $\Delta a/a = -k/r$, где k -коэффициент пропорциональности.

Коэффициент пропорциональности k весьма нелегко измерить. Поэтому разные исследователи приводят различные значения для одинаковых веществ. Процесс сжатия малых частиц в данных процессах не является универсальным свойством, т.к. возможно и наблюдалось также и расширение малых частиц кластеров.

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц по сравнению с массивным веществом является нескомпенсированность межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри объема частицы [93]. Как следствие этого, в результате поверхностной

релаксации возможно сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы.

1.2.3 Теплоемкость

Теоретический анализ и экспериментальные калометрические исследования показали [90-92], что в интервале температур $10K \leq T\theta_D$ (θ_D - температура Дебая) теплоемкость нанопорошков в 1,2-2 раза больше, чем соответствующих массивных материалов.

Основной причиной изменения термодинамических характеристик нанокристаллов в сравнении с массивным веществом являются изменения вида и границ фононного спектра.

Согласно [92] в фононном спектре малых частиц появляются низкочастотные колебания, отсутствующие в спектрах массивных кристаллов. В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы d , поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой $\omega_{\min} \sim \bar{u}/2d$.

В более массивных образцах такого ограничения нет. Численное значение ω_{\min} зависит от свойств вещества, формы и размеров частиц. Есть прогноз, что уменьшение размера частиц должно смещать фононный спектр в область высоких частот. Однако, достоверно это явление не подтверждено в строгих экспериментах.

Особенности колебательного спектра наночастиц в первую очередь будут отражаться на теплоемкости.

Температура Дебая:

$$\theta_D = \frac{h\bar{u}(6\pi^2n)^{1/3}}{2\pi k}, \quad (1.25)$$

где $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; \bar{u} - усредненная в продольном и поперечном направлениях скорость звука; n - число атомов в единице объема; $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹ - постоянная Больцмана.

При температурах $T \gg \theta_D$ (область классической механики) теплоемкость описывается законом Дюлонга и Пти; при $T \gg \theta_D$ (область квантовой механики) выполняется закон теплоемкости Дебая.

По результатам проведенного анализа литературы можно сформулировать следующие задачи исследований в данной диссертационной работе.

Отмечено также влияние размера наночастиц на поверхностные и объемные свойства некристаллических тел, аморфных кластеров и стекол, составленных из таких наночастиц. Эти явления обусловлены фрактальной структурой аморфных образований со множеством метастабильных состояний.

1.3 Процесс десублимации и особенности его осуществления

Процесс десублимации протекает в целом с теми же закономерностями, что и процесс конденсации. Особенность лишь в том, что при десублимации происходит фазовый переход "газ- твердое тело", тогда как при конденсации - "газ- жидкость".

Десублимация осуществляется на охлаждаемой поверхности пара при термодинамических параметрах в области ниже тройной точки. При этом на поверхности раздела фаз происходит сопряженный процесс тепло-массообмена.

Фазовый переход осуществляется вследствие интенсивного отвода тепла от пара через холодную поверхность.

Аналитическое описание сопряженного процесса гидродинамики, теплопереноса и фазового перехода сопряжено с большими математическими трудностями.

В то же время, известные экспериментальные зависимости не обладают достаточной общностью для описания многообразия условий, при которых осуществляются такие процессы.

Главным контрольным параметром, управляющим процессами такого типа является критерий Кнудсена:

$$Kn = \frac{A}{d}, \quad (1.26)$$

здесь A — средняя длина свободного пробега молекул газа; d - характерный размер аппарата.

Для процессов фазового перехода на поверхности целесообразна следующая классификация гидродинамических режимов:

область молекулярной шкалы, когда средняя длина свободного пробега молекул превосходит характерные размеры области осуществления процесса, $Kn > 1$;

вязкостная область, когда средняя длина пробега значительно меньше характерной шкалы области осуществления процесса, т.е. $Kn < 1$.

Промежуточная область характеризуется смешанным молекулярно-вязкостным режимом течения.

На практике процесс десублимации обычно ведут при давлении пара $p_n = 13,3—66,6$ Па и выше при реализации вязкостного (или близкого к нему) режима состояния газа. В таких условиях состояние газа описывается законами газовой динамики.

Процесс перехода из парообразного в твердое состояние ниже тройной точки равновесия включает три явления:

- диффузионный перенос пара к поверхности фазового перехода из потока;
- процесс молекулярного переноса в слое Кнудсена;
- отвод теплоты фазового перехода посредством теплопередачи.

По физическому смыслу основной процесс десублимации, связанный с отводом теплоты фазового перехода, является нестационарным, так как

десублимация сопровождается непрерывным ростом слоя твердого конденсата (десублимата) на охлаждаемой поверхности.

При этом генерируется переменное во времени промежуточное термическое сопротивление. Для адекватного описания процесса, помимо термического сопротивления десублимата, необходимо учитывать дополнительное сопротивление фазового перехода.

Обычно принимается что охлаждаемая поверхность и поверхность десублимата плоские (или близки к ней). Толщина слоя десублимата, находящегося на стенке, намного больше радиуса действия межмолекулярных сил.

Термическое сопротивление в процессе теплопередачи от пара к охлаждаемой стенке представляется, как обычно, с помощью формулы:

$$\frac{T_i - \dot{O}_N}{q} \equiv \frac{1}{\alpha} = R_A + R_o, \quad (1.27)$$

где T_p , T_c — температуры пара и поверхности стенки; q — плотность теплового потока; α — коэффициент теплоотдачи от пара к стенке.

В уравнении (1.27) первое слагаемое R_d - термическое сопротивление слоя десублимата. Второе слагаемое R_ϕ - термическое сопротивление границы раздела фаз или межфазное термическое сопротивление, обусловленное скачком температуры на межфазной границе.

В результате в поверхностном слое пара толщиной порядка средней длины свободного пробега (слое Кнудсена) осуществляется движение двух потоков молекул разной интенсивности, имеющих также различную температуру (энергию).

Температура пара в слое Кнудсена другая, чем температура поверхности твердой фазы десублимата. Таким образом, наблюдается скачок температуры. За пределами кнудсеновского слоя температура выравнивается, и подобного скачка уже не наблюдается.

Величина скачка температур на границе кнудсеновского слоя тем больше, чем интенсивнее процесс фазового перехода.

Теоретическая оценка интенсивности явления фазового перехода производится с помощью коэффициента конденсации или десублимации, который равен отношению числа захваченных молекул к общему количеству молекул пара, покидающих поверхность возникающего десублимата.

Коэффициент десублимации k изменяется от нуля до единицы, т.е.

$$0 < k < 1.$$

Поскольку плотность потока пара, проходящего через кнудсеновский слой к поверхности десублимата, можно определить как $\rho_p \bar{c}_{y, п}$, то плотность потока пара в направлении от поверхности десублимата составляет $\rho_{пов} \bar{c}_{y, пов.}$,

здесь \bar{c}_y - нормальная к поверхности десублимата составляющая средней скорости молекул.

Плотность потока, отнесенного к единице поверхности описывается следующим соотношением

$$j = (\rho_{\text{п}} \bar{c}_{y, \text{п}} - \rho_{\text{пов}} \bar{c}_{y, \text{пов}}), \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}). \quad (1.28)$$

Даже при малом коэффициенте десублимации величина скачка температуры может достигать больших значений. Этот эффект заметнее при низких давлениях.

При этом эффективное термическое сопротивление $R_{\text{ф}}$ в газовой фазе имеет тот же или больший порядок, что и термическое сопротивление слоя уже образовавшегося десублимата $R_{\text{д}}$.

Причем скачок температуры увеличивается и с увеличением плотности теплового потока q .

Для микроструктуры поверхности десублимата характерно наличие развитой шероховатости, выемок, трещин. Поверхность на макроуровне может характеризоваться с помощью фрактальной размерности, а по отношению к молекулярному пучку такая поверхность близка по своим свойствам к абсолютно черному телу.

В силу этих соображений в уравнении Герца-Кнудсена значение коэффициента десублимации обычно принимают равным единице [107].

Для областей давлений, характерных для сублимационной сушки, $K_{\text{д}} \approx 0,1 \text{ К}^{-1}$. Отсюда следует, что фазовое сопротивление эквивалентно термическому сопротивлению слоя водного льда толщиной примерно 0,1-0,2 мм. Это значение в сопоставлении с толщиной слоя десублимата непосредственно определяет по порядку величины вклад фазового сопротивления.

1.4 Проблемы расчета и конструирования аппаратов с образованием, осаждением и течением агрегирующихся полидисперсных систем и суспензий

Моделирование осаждения полидисперсных суспензий и расчет соответствующей аппаратуры имеют некоторые особенности, которые зачастую не учитываются при инженерных расчетах. В данном разделе приведен обзор и анализ этих особенностей, а также намечены пути решения возникающих при расчете осаждения полидисперсных суспензий проблем применительно к конкретным конструкциям промышленных аппаратов [9, 10, 108].

Для случая малой объемной концентрации частиц вероятность нахождения определенного количества частиц в единице объема можно вычислять из распределения Пуассона. Далее, на основе рассчитанных характеристик распределения концентрации частиц по объему, определяется функция плотности вероятности распределения расстояний между произвольной частицей и ее ближайшими соседями [13].

Существенную роль при осаждении и течении полидисперсных суспензий играют явления возрастания вязкости концентрированных суспензий твердых частиц в жидкости при приложении к ним сдвиговых напряжений.

Этот эффект связывают с переходом от плоской слоистой структуры расположения частиц в суспензии к хаотическому, трехмерному распределению при деформациях [109, 110]. При подобном переходе, имеющем характер структурного фазового перехода, вязкость растет непрерывно и быстро достигает максимума; при дальнейшем росте скорости сдвига она может падать.

Влияние на данный процесс имеют следующие параметры: распределения частиц по размерам, их объемная доля, форма, взаимодействие с другими частицами (не приводящее к объединению частиц в агрегаты), вязкость непрерывной фазы, а также тип, скорость и время деформации.

Основными средствами предупреждения возрастания вязкости в практических ситуациях является уменьшение размеров частиц или увеличение их объемной доли. Из-за узости диапазона скоростей сдвига, в котором происходит повышение вязкости, для характеристики подобных систем можно использовать степенные зависимости вязкости от скорости сдвига [109, 111, 112, 113].

При теоретическом анализе конвективных потоков, которые устанавливаются в плотных дисперсных системах и неразбавленных суспензиях, при осаждении частиц около стенки наклонного отстойника, можно использовать осредненные по ансамблю уравнения количества движения в пренебрежении рейнольдсовыми напряжениями при малых числах Рейнольдса.

При рассмотрении неоднородной системы частиц дисперсной фазы, которые имеют несферическую форму, в рамках гидродинамического подхода была разработана процедура, позволяющая моделировать силу и момент сил, действующих на каждую частицу дисперсной фазы, в виде линейных комбинаций возмущений (градиента температуры, тензора внешних напряжений и т.д.), коэффициенты при которых являются тензорами соответствующих рангов [112].

Для случая, когда частицы дисперсной фазы имеют форму слабо деформированных сфер, разработан метод, позволяющий вычислить конкретный вид данных тензоров с учетом взаимодействия любого числа частиц [111].

В случае, когда смесь состоит из ньютоновской жидкости из взвешенных в ней одинаковых твердых сферических частиц, источниками напряжений, возникающих в диспергированной фазе, являются:

- 1) столкновения частиц между собой,
- 2) хаотическое движение частиц,
- 3) гидродинамическое взаимодействие частиц и жидкости.

При выводе выражения для тензора напряжений предполагается, что напряжения являются силами, действующими на единицу площади поверхности произвольного контрольного объема [112].

Основное внимание уделяется рассмотрению гидродинамического взаимодействия. Результирующее выражение для тензора напряжений, обусловленных наличием твердых частиц, совпадает с выражением, полученным в работе [112] для случая медленного течения разбавленной суспензии твердых частиц при использовании концепции осреднения по объему.

Предполагается, что инерционность частиц достаточно велика, вследствие чего турбулентность потока оказывает лишь слабое влияние на их движение, определяемое балансом силы тяжести, аэродинамической силы и переноса количества движения при соударениях частиц с твердыми стенками, ограничивающими текущую суспензию.

В этом случае, появляется возможность получить замыкающее соотношение второго порядка [113].

После возникающего в резервуаре противоточного течения появляется расчетная сетка, для ячеек которой записываются в конечных разностях уравнения сохранения масс жидкостей. Для расчета используется схема конечных разностей против потока. Используемый метод дает сходящееся, имеющее физический смысл решение, при условии выполнения соответствующего критерия устойчивости [111-113].

В частности, сходимость метода расчета седиментации полидисперсных смесей существенно зависит от того, изменяются или нет по высоте аппарата пористость и проницаемость дисперсии.

Во многих теоретических и экспериментальных исследованиях процесса осаждения под действием силы тяжести узкой фракции полидисперсных суспензий прослеживается изменение по времени толщины зоны в верхней части осадительной колонны, отделяющей чистую жидкость от слоя суспензии, содержащего частицы всех размеров.

Практикуемая сейчас теория учитывает полидисперсности осаждающихся частиц, эффект стесненности осаждения и не учитывает диффузионные процессы. Для описания осаждения используется стоксов режим движения мелких частиц, а броуновское движение практически не учитывается.

Поэтому выводы, получаемые при расчете концентраций распределения частиц различных фракций в различных зонах рабочего объема аппаратов, нельзя считать вполне достоверными.

Еще менее достоверными становятся выводы, полученные при применении таких моделей, для систем, в которых процессы течения и осаждения сопровождаются агрегационными процессами.

Экспериментально изучены процессы седиментации бидисперсной смеси стеклянных шариков диаметрами 61 и 70 мкм, движущихся в ньютоновской органической жидкости.

Суспензию таких шариков просвечивают лучами лазера. По ослаблении интенсивности излучения определяют изменение концентрации частиц по высоте сосуда и времени. Результаты экспериментов показывают, что

измеренные толщины зоны раздела в несколько раз больше их теоретических значений [110,114].

Однако, можно полагать, что не исключена возможность уменьшения этого расхождения посредством учета эффекта самовозбуждения гидродинамической диффузии, являющейся следствием пульсаций скоростей осаждения частиц, возникающих при их гидродинамическом взаимодействии.

В случае гидродинамического взаимодействия двух твердых сферических частиц, погруженных в несжимаемую жидкость, частицы могут иметь различный радиус и структуру.

Течение жидкости описывается линеаризованными уравнениями Навье-Стокса. В результате решения этих уравнений может быть найдено поле скоростей, которое определяет движение частиц и их гидродинамическое взаимодействие.

Для входящей в эти соотношения расширенной матрицы подвижности, разработана эффективная схема расчета элементов в виде разложений в степенной ряд по величине, обратной расстоянию между центрами частиц [115].

Коэффициентов этих рядов можно вычислить с помощью компьютера, причем обеспечивается достаточно высокая точность даже при очень маленьких расстояниях между частицами, где важную роль играет смешанное граничное условие скольжения-прилипания частиц. Изложенная теория применима для анализа гидродинамического взаимодействия проницаемых сферических частиц и сферических капель жидкости.

Динамическое моделирование гидродинамически взаимодействующих дисперсных систем и суспензий основано, как правило, на модели безграничной суспензии твердых частиц, к которым приложены внешние силы. Частицы взаимодействуют между собой на дальних расстояниях, возбуждая специфические потоки жидкости, а на малых расстояниях их взаимодействие определяют непосредственные коллизии или эффект смазки [115].

При этом предполагается, что число Рейнольдса частиц стремится к нулю, и для описания движения системы можно использовать уравнения Стокса.

Для решения этих уравнений, определяющих поле скоростей суспензии, применяется метод Брайэна, в соответствии с которым локальные напряжения и скорости заменяются усредненными величинами.

В результате получаются сходящиеся ряды для скоростей жидкости и частиц [115,116].

При численном моделировании суспензий твердых частиц возникают некоторые теоретические и вычислительные проблемы.

В настоящее время разработан численный метод расчета гидродинамических взаимодействий в суспензиях сферических частиц, основанный на моментном разложении тензора диполь-дипольного трения, применимый для случая периодических граничных условий [70].

В случае, когда осаждение суспензии происходит в произвольном контейнере, в приближении ползущего течения, рассматривается задача об

осаждении разбавленной монодисперсной суспензии твердых сферических частиц внутри контейнера. Для частиц предполагается статистически однородное распределение в пространстве. В выражении для безразмерной средней скорости частиц на оси произвольного резервуара в качестве характерной, принимается стоксовая скорость осаждения одиночной сферы в безграничной жидкости.

В предельном случае, когда стенки резервуара удалены в бесконечность, можно показать, что коэффициент, стоящий в выражении для расчета скорости осаждения, при объемной концентрации зависит только от асимптотики стремления к бесконечности линейных размеров резервуара при использовании процедуры усреднения. Это позволяет получить значение скорости осаждения суспензии внутри контейнера с бесконечно удаленными стенками практически произвольной формы [65].

В случае разбавленных суспензий, аналитически точно решается задача о скорости осаждения одиночных частиц и системы частиц в суспензиях. В этом случае можно использовать известный из теории волн метод множественного рассеивания и уравнении Стокса для движения частиц при малых числах Рейнольдса в поле внешних сил и крутящего момента [65].

Для этого, нужно ввести вероятностную плотность частиц и функцию плотности вероятности для группы частиц. Тогда с их помощью определяются осредненные скорости частиц и жидкости и давления в жидкости. Однако, для практически значимых ситуаций расчета процессов и аппаратов химических технологий возможности такого подхода очень ограничены.

В расчетах коэффициента коллективного трения в разбавленной суспензии твердых сфер было предложено использовать метод графических диаграмм.

В современной науке широко используются статистические характеристики пульсационного движения фаз (псевдотурбулентности) суспензии, возникающие в результате действия флуктуационных сил межфазового взаимодействия.

Особенностью данного подхода является то, что гидравлическое сопротивление слоя мелких взвешенных частиц описывается нелинейной функцией концентрации полидисперсной системы в объеме.

В суспензиях дисперсная фаза имеет обычно большую плотность, чем сплошная, поэтому движущая сила гравитационного осаждения равна $\rho_m = \rho_{ж}$

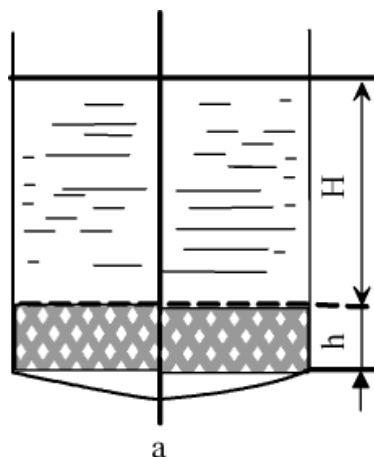
Процессы осаждения осуществляются в аппаратах периодического, полунепрерывного и непрерывного действия, называемых отстойниками [11].

Отстойник периодического действия (рисунок 1.1) представляет собою вертикальный сосуд с конусным дном.

Принцип работы такого отстойника понятен из рассмотрения рисунка. Важно отметить, что осадок может состоять из двух основных слоев.

Нижний слой образуют частицы крупной фракции, которые осаждаются с большей скоростью, а нижний слой состоит из частиц более мелких фракций.

Стандартные методики расчета времени образования осадка, как правило, не учитывают это явление.



H - высота слоя разбавленной суспензии;
 h - высота слоя осадка

Рисунок 1.1 – Схема отстойника периодического действия

На рисунке 1.2 показана схема отстойника полунепрерывного действия для газовзвесей (пылеосадительный аппарат).

Аппарат секционирован последовательностью горизонтальных перегородок.

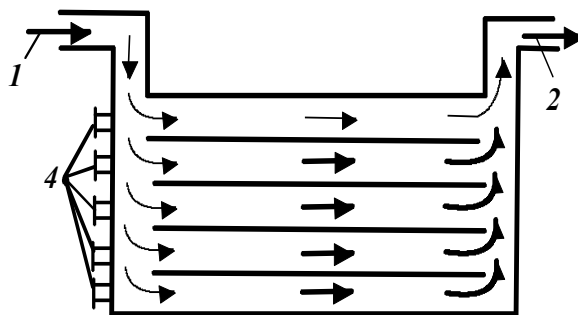
Поток газа с пылью на входе в аппарат распределяется по параллельным камерам. Сепарированные частицы периодически выгружаются с горизонтальных перегородок.

Очищенный газ покидает аппарат по общему каналу.

Также широко распространен отстойник непрерывного действия с гребками, схематический изображенный на рисунке 1.3.

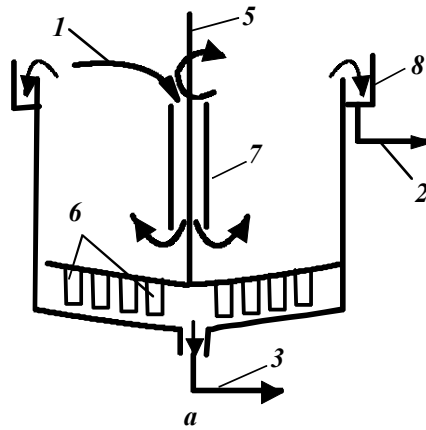
Такой отстойник имеет, как правило, конусное дно для обеспечения стекания осадка под влиянием силы тяжести и преодоления сил трения.

Для предотвращения накопления и слеживания осадка по оси цилиндра располагается вращающийся вал с гребками. С помощью гребков осадок удаляется через нижний штуцер, а осветленная жидкость выходит из аппарата сверху через кольцевой желоб.



1 – газовзвесь; 2 – очищенный газ; 4 – люки для выгрузки пыли

Рисунок 1.2 - Схема отстойника полунепрерывного действия для газовзвесей



1 – суспензия; 2 – осветленная жидкость; 3 – осадок; 5 – вал; 6 – гребки; 7 – труба для входа суспензий; 8 – кольцевой желоб

Рисунок 1.3 - Схема отстойника непрерывного действия с гребками

Расчет аппаратов, показанных на рисунках 1.2 и 1.3, в принципе необходимо производить с учетом влияния вихреобразования в объеме аппаратов. Однако, возможен альтернативный подход с использованием полуэмпирических или эмпирических коэффициентов эффективной диффузии [11].

Применительно к описанию влияния эффекта расслоения и соответственно накопления частиц (пузырьков) в определенных зонах аппаратов с перемешивающими устройствами для суспензии мелких твердых частиц (пузырьков) в жидкости необходимо учитывать движения одиночной частицы во вращающейся вязкой несжимаемой жидкости и динамику возникающих вихрей.

Такие вихри имеют место в различных плоскостях в пространстве над и под размешивающим элементом мешалки. Можно показать, что на частицу в вихре действует подъемная сила, сила аэродинамического сопротивления, перепад давления, обусловленный вращением жидкости.

Из полученного аналитического решения уравнения движения частицы в цилиндрических координатах следует, что частицы движутся по логарифмическим спиральям [111].

При определенных размерах частиц, соотношениях плотностей частиц и жидкости и скоростях вращения мешалки, частицы могут даже находиться в объеме аппарата в состоянии покоя. В этом случае образуются устойчивые скопления частиц, своды и тому подобное. Такие явления существенно снижают эффективность работы технологических установок и требуют дополнительных мер воздействия на дисперсные системы, сопряженные с дополнительными энергетическими затратами [10,11].

В заключение необходимо отметить, что пренебрежение отмеченными в настоящей особенностями чревато серьезными ошибками, которые не только

приводят к возрастанию энергозатрат на процессы разделения суспензий, но и могут приводить к выводу из строя оборудования.

В то же время надежной методики расчета аппаратов с седиментацией полидисперсных суспензий непосредственно в рабочей зоне на сегодняшний день не предложено.

Из осуществленного в настоящем разделе обзора и анализа основных проблем и аспектов расчета процессов с агрегированием дисперсных систем в рабочих объемах химико-технологических аппаратов следует актуальная необходимость решения следующих исследовательских задач.

Постановка задач исследований:

- 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 процессов разгрузки и транспортирования дисперсий с учетом диссипации энергии в рабочем объеме.

Выводы по разделу 1

Процессы агрегации дисперсных систем происходят в сложных условиях и сопровождаются образованием сложных кластеров, структура которых изменяется во времени.

Известные модели и теретические подходы к описанию процессов агрегации практически не учитывают эффекты трансформации структуры кластерных частиц и изменения их энергетического состояния в ходе процесса.

Модели седиментации дисперсий не дают возможности описать ситуации, когда осаждение сопровождается агрегацией частиц с изменением их внутренней структуры.

Отсутствие учета отмеченных явлений не позволяет предложить надежные инженерные методы расчета и оптимизации режимов получения дисперсий со стабилизированным фракционным составом.

2 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕОБРАТИМОЙ АГРЕГАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Технологические процессы, в которых физико-химические превращения сопровождаются процессами агрегации дисперсной фазы, широко распространены в различных областях промышленного производства. Такие процессы часто составляют основу технологического цикла в химической, фармацевтической, металлургической и других отраслях промышленности. Поэтому актуальность исследований в области моделирования и расчета таких систем не ослабевает. Однако, несмотря на значительное количество работ, многие проблемы остаются слабо изученными, а распространенные модели процессов кластеризации дисперсных фаз в сложных физико-химических системах имеют ряд недостатков, снижающих их практическую ценность.

В данном разделе дан подробный критический анализ основных широко используемых моделей агрегации на основе кинетических уравнений Смолуховского [5, 37, 44].

Выделены основные проблемы, с которыми сталкиваются исследователи при описании агрегационных процессов в сложных многофазных дисперсных системах, а также инженеры при расчете интенсивности процессов агрегации дисперсных сред в химических аппаратах.

На основании проведенного анализа предложены перспективные пути преодоления отмеченных при анализе недостатков известных моделей и разработаны соответствующие новые математические модели.

2.1 Анализ физических основ вывода и проблемы обоснования кинетического уравнения Смолуховского для описания необратимой агрегации дисперсий

В данном подразделе дан детальный анализ особенностей необратимой агрегации высокоплотной дисперсии, на основании которого далее разработана новая модель агрегации, учитывающая трансформацию структуры кластеров дисперсной фазы, а также определены критерии стабилизации фракционного состава дисперсии при необратимой агрегации. Проведенный анализ будет использован также в разделе 4 для описания течения высокоплотной дисперсии в узлах технологических аппаратов.

Классическое уравнение Смолуховского для бинарной коагуляции частиц в кинетической зоне с учетом взаимодействия частиц с различными внутренними степенями свободы [22, 115] выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\xi, n, t) + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{d\xi}{dt} f(\xi, n, t) \right) = \int f(\xi_1, n_1, t) f(\xi_2, n_2, t) H(\xi, n / \xi_1, n_1; \xi_2, n_2) d\xi_1 d\xi_2 dn_1 dn_2 + F(\xi, n, t) \quad (2.1)$$

Для функции H справедливо:

$$H(\xi, n / \xi_1, n_1; \xi_2, n_2) = \frac{1}{2} K(\xi_1, n_1; \xi_2, n_2) [\delta(\xi - \theta(\xi_1, n_1; \xi_2, n_2)) \delta(n - n_1 - n_2) - \delta(\xi - \xi_1) \delta(n - n_1) - \delta(\xi - \xi_2) \delta(n - n_2)] \quad , \quad (2.2)$$

где $f(\xi, n, t)$ -нестационарная плотность распределения частиц по степени окристаллизованности ξ и числу первичных частиц n ; $\delta(x)$ - дельта функция Дирака; $K(\xi_1, n_1; \xi_2, n_2)$ - коагуляционное ядро; $\theta(\xi_1, n_1; \xi_2, n_2)$ - степень окристаллизованности частицы, образующейся при объединении частиц с параметрами ξ_1, n_1 и ξ_2, n_2 ; $F(\xi, n, t)$ - функция источника частиц дисперсной фазы (в нашем случае источником служит химическая реакция).

Точное аналитическое решение уравнения коагуляции в полном виде пока не представляется возможным, т.к. слишком сложно по структуре и содержит множество трудно определяемых контрольных параметров и коэффициентов. Определенного продвижения можно достигнуть с помощью методов необратимой термодинамики с привлечением сложных методов статистической механики [33, 116]. Однако, даже приближенный анализ подобной модели может быть осуществлен в настоящее время только для некоторых частных случаев [22].

При этом надо иметь в виду, что методики учета проблем влияния гидродинамической картины потока, в котором происходит процесс агрегации частиц дисперсной фазы, практически не рассматриваются. Единственный обсуждаемый способ - учесть влияние гидродинамических характеристик через эмпирические соотношения для эффективных коэффициентов диффузии [116].

В то же время, с помощью эмпирических соображений [117] можно сделать предположение, что первичные частицы-зародыши мало различаются по размерам, тогда как вторичные кристаллы имеют одинаковую степень окристаллизованности, либо являются аморфными.

В этом случае функция источника имеет вид:

$$F(\xi, n, t) = \varphi(\xi, t) \delta(n - 1), \quad (2.3)$$

а плотность распределения $f(\xi, n, t)$ представляется в виде:

$$f(\xi, n, t) = \varphi(\xi, t) \delta(n - 1) + N(n, t) \delta(\xi - \xi^*), \quad (2.4)$$

где $\varphi(\xi, t)$ - плотность распределения первичных частиц по степени окристаллизованности; $N(n, t)$ - плотность распределения вторичных кристаллов по числу содержащихся в них частиц; ξ^* - степень окристаллизованности вторичных кристаллов.

С помощью подобных допущений уравнение коагуляции (2.1) распадается на два уравнения.

Одно уравнение служит для описания изменения плотности функции распределения $\varphi(\xi, t)$ по уровню окристаллизованности, если процесс агрегации сопровождается кристаллизацией.

Второе уравнение описывает изменение плотности функции распределения $N(n, t)$ по концентрации мономеров в кластере:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi(\xi, t) + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{d\xi}{dt} \varphi(\xi, t) \right] + \varphi(\xi, t) \int_0^1 K(\xi, 1; \xi', 1) \varphi(\xi', t) d\xi' + \varphi(\xi, t) \int_2^{\infty} K(\xi, 1; \xi^*, n) N(n, t) dn - (2.5) \\ - (R(t) / m_0) \delta(\xi) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N(n, t) + \frac{\partial}{\partial n} \left[N(n, t) \int_0^1 K(\xi, 1; \xi^*, n) \varphi(\xi, t) d\xi \right] - \frac{1}{2} \int_2^{\infty} \int_2^{\infty} K(\xi^*, n_1; \xi^*, n_2) \times \\ \times [\delta(n - n_1 - n_2) - \delta(n - n_1) - \delta(n - n_2)] N(n_1, t) N(n_2, t) dn_1 dn_2 - (2.6) \\ - \frac{1}{2} \int_0^1 \int_0^1 K(\xi_1, 1; \xi_2, 1) \varphi(\xi_1, 1) \varphi(\xi_2, 1) \delta(n - 2) d\xi_1 d\xi_2 = 0$$

В полученных уравнениях $R(t)$ - интенсивность возникновения частиц дисперсной фазы за счет наличия в системе источников, m_0 - масса нуклеата возникающей в системе дисперсной фазы.

Полученная система уравнений решается в системе с законом сохранения массы [117,118]:

$$\frac{dM(t)}{dt} - m_0 \int (R(t) / m_0) \delta(\xi) d\xi = 0. (2.7)$$

В проточном аппарате непрерывного действия объем всех трех описанных зон осаждения можно считать динамически постоянным.

Тогда уравнения коагуляции преобразуются к следующему виду:

$$\frac{\partial \varphi(\xi, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{d\xi}{dt} \varphi(\xi, t) \right] + \varphi(\xi, t) \int_1^{\infty} K(\xi, 1; 1, n) N(n, t) dn + \frac{\varphi(\xi, t)}{\tau} - (R(t) / m_0) \delta(\xi) = 0 (2.8)$$

$$\frac{\partial N(n, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n} \left[N(n, t) \int_0^1 K(\xi, 1; 1, n) \varphi(\xi, t) d\xi \right] + \frac{N(n, t)}{\tau} - \varphi(1 - 0, t) \delta(n - 1) \frac{d\xi(1 - 0, t)}{dt} = 0, (2.9)$$

здесь τ - среднее время пребывания реагирующей смеси в реакторе.
Начальные условия выглядят следующим образом:

$$\varphi(\xi, 0) = N(n, 0) = 0. \quad (2.10)$$

Кинетический коэффициент или ядро коагуляции представляется в виде произведения двух функций [119]:

$$K(\xi, 1; 1, n) = cF(n)\lambda(\xi). \quad (2.11)$$

В реакторе периодического действия объем кинетической зоны (и других зон) меняется во времени.

Соответствующим образом меняются и уравнения коагуляции. Они приобретают вид [22, 33]:

$$\frac{\partial \varphi(\xi, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \xi} [\zeta(\xi, t)\varphi(\xi, t)] + c\lambda(\xi)\varphi(\xi, t) \int_1^{\infty} F(n)N(n, t)dn + \varphi(\xi, t) \frac{d}{dt} \ln V(t) = 0, \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial N(n, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n} [v(n, t)N(n, t)] + N(n, t) \frac{d}{dt} \ln V(t) = 0, \quad (2.13)$$

здесь $V(t)$ - объем реактора.

Для функций ζ и v можно использовать приближенные выражения:

$$v(n, t) = cF(n) \int_0^1 \lambda(\xi)\varphi(\xi, t)d\xi, \quad (2.14)$$

$$\zeta = \alpha\xi^p(1 - \xi)^q. \quad (2.15)$$

Рост такого слоя-кластера происходит вследствие движения активной зоны, т.е. области, в которой к поверхности кластера присоединяются новые частицы. Траектории диффундирующих частиц начинаются в области, внешней по отношению к поверхности кластера, и заканчиваются в момент столкновения - коллизии частицы со сложной развитой поверхностью кластера. Этот процесс также может быть описан как случайное блуждание с помощью уравнения Смолуховского следующего вида [44]:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+i+j=k} K_{ij}n_i(t)n_j(t) - n_k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{jk}n_j(t). \quad (2.16)$$

Если моделировать дисперсию высокой плотности в виде единого кластера (что корректно в зоне диффузионно-ограниченной агрегации [75]), рост

которого происходит путем присоединения к нему первичных частиц, поступающих к поверхности кластера по диффузионному механизму, то можно использовать для моделирования плотной суспензии, шлама или осадка с помощью математического аппарата фрактальной геометрии [119].

Здесь $n_k(t)$ - плотность k -частичных кластеров.

Ядро K_{ij} системы уравнений (2.16) учитывает зависимость сечения столкновений от размеров и подвижности кластеров.

Такой подход относительно корректен для решения задач с источниками и стоками, которые возникают вследствие происходящих в системе фазовых переходов и химических реакций с образованием нерастворимых веществ. Т.е., речь идет об особенностях, возникающих при наличии внешнего поля в окрестности точки равновесного фазового перехода.

Образующийся в процессе агрегации кластер представляет собой сложную фрактальную структуру. Причем нужно различать неоднородность структуры кластера в глубине и вблизи поверхности. Диффундирующей частице трудно проникнуть внутрь развитого кластера.

Поэтому наиболее высока вероятность $P_m = \max$ присоединения частицы к «выступам-ловушкам» кластеров. Тогда вероятность захвата частицы кластером в глубине, т.е. под его развитой поверхностью оценивается величиной $1 - P_m$.

В итоге получаем следующее кинетическое уравнение роста кластера при большом количестве частиц N :

$$\frac{d\bar{r}_N}{dN} = P_m(N)a, \quad (2.17)$$

где a - характерный размер присоединяемой частицы.

Растущий кластер характеризуется двумя параметрами[119]: средним радиусом \bar{r}_N и шириной активной зоны ψ .

Выражение для ширины активной зоны также дается фрактальной теорией как среднее расстояние между ветвями кластера $/4/$:

$$\psi \sim \bar{r}_N^{(3-D_F+\chi)/2}, \quad (2.18)$$

где χ - показатель анизотропии осадка.

При больших числах частиц N из фрактальной теории следует соотношение:

$$\bar{r}_N \sim N^\gamma - N^{1/D_F}, \quad (2.19)$$

где D_F - фрактальная размерность кластерной структуры, γ - показатель, зависящий от характерной длины.

В среде с высокой плотностью дисперсной фазы макроскопической характерной длиной в зоне ограниченной диффузией агрегации является диаметр аппарата.

Отсюда следует, что фрактальная размерность кластера будет определяться физико-химическими характеристиками вещества, образующего осадок, и порядком кластера, т.е. количеством образующих его зародышей. Параметры такого кластера, а именно: γ - критический показатель и степень анизотропии χ могут зависеть как от физико-химических характеристик взаимодействующих веществ, так и от геометрических характеристик аппарата.

Для характеристики системы в третьей зоне - зоне уплотнения осадка, может быть использована фильтрационная модель, основанная на обобщенном законе Дарси [6]:

$$w - \frac{m}{1-m} u = - \frac{K(\sigma)}{u} \frac{\partial P}{\partial x}, \quad (2.20)$$

где w - скорость фильтрации на входе в зону плотного осадка; u - скорость стесненного осаждения; m - пористость осадка; $K(\sigma)$ - эмпирическая функция проницаемости плотного осадка от напряжения в слое; $\frac{\partial P}{\partial x}$ - градиент давления в слое осадка.

Описанная математическая модель корректно отражает основные особенности процесса осаждения и может быть предложена для систематической организации экспериментальных исследований и оптимизации режимов работы реактора.

Однако, для описания течения плотной дисперсии необходима разработка специальной модели, учитывающая особенности диссипации энергии во всем объеме трансформирующегося единого кластера осадка при его движении.

Серьезное внутреннее противоречие, присущее кинетическим уравнениям агрегации на основе модели Смолуховского для бинарной коагуляции, заключается в том, что кинетика изменения концентрации кластеров определенного порядка принимается зависящей от концентраций кластеров низших порядков в тот же момент времени.

Тем самым предполагается мгновенное образование кластера при коллизии составляющих его частиц и других кластеров. При этом, на основании каких-либо физических моделей делается расчет времени релаксации процесса.

При таком подходе конкретный механизм агрегационного процесса проявляется только в отношении метода расчета коагуляционных ядер при сохраняющемся виде кинетического уравнения. Такая модель не позволяет рассчитывать эволюцию системы при отсутствии полной информации о начальных концентрациях кластеров. Не удастся также учесть эффекты памяти в системе, т.е. влияние предыстории кластера на его агрегационную активность.

2.2 Концептуальные предпосылки вывода модифицированного кинетического уравнения Смолуховского с учетом времен релаксации

Устранить указанное противоречие можно только путем модификации самого вида кинетического уравнения агрегации с учетом времен релаксации. Причем мы исходим из того, что вид кинетического уравнения может все-таки рассматриваться вне конкретной модели физических механизмов процесса агрегации.

Такой подход предполагает, что основной путь влияния физических процессов агрегации на само кинетическое уравнение – это формирование иерархии времен релаксации. В частности, реализация такого подхода приводит к выводу кинетических уравнений очень общего вида типа классического уравнения Фоккера-Планка [119]. Наиболее важная концепция при этом заключается в учете релаксационных явлений при выводе кинетических уравнений агрегации, что отмечалось многими исследователями [119].

Примером природного процесса, где реализация такого подхода имеет явное физическое оправдание и обоснование, является образование капель дождя в атмосфере. В начальный момент образования капля характеризуется начальным размером исходного зародыша, который можно считать кластером первого порядка. Затем происходит процесс коалесценции капель, и образуются все более крупные капли.

Для описания кинетики процесса агрегации в этом случае необходимо иметь информацию, во-первых, о концентрации капель различных размеров (другими словами, кластеров первого порядка, второго порядка и так далее), т.е. исходных капелек, а также капель, слившихся к моменту начала наблюдения в несколько капель.

Далее модель предполагает наличие методики расчета скорости коалесценции капель разного порядка. При этом кинетические коэффициенты зависят, в частности, от электрического заряда капель. Но электрический заряд капли зависит от времени ее пребывания в атмосфере, т.е. при одинаковых размерах капли могут иметь различную агрегативную активность. Таким образом, важную роль приобретает предыстория каждой капли.

Если капли имеют разную предысторию, они могут агрегироваться с разной скоростью. Детальная информация о предыстории капель в системе принципиально не известна. В то же время, можно оценить характерное время, в течение которого электрический заряд капель изменяется на определенную значимую величину. Тогда с помощью этого интервала времени, который играет роль релаксационного времени, можно сделать оценку того, как вся предыстория, в принципе в деталях не известная, повлияет на кинетику процесса.

Такие же соображения имеют место применительно к описанию агрегационных процессов в системах с химическими источниками дисперсной фазы и в системах с фазовыми переходами [120,121].

Ранее, в статьях [51,73] были рассмотрены вопросы моделирования тепло и массообменных процессов на основе методологии релаксационных ядер

переноса. Вывод кинетических уравнений агрегации в однородных дисперсных системах можно осуществить на основе той же методологии.

В качестве базовой модели используется уравнение Смолуховского для бинарной коагуляции [5,51], но учитываются характерные запаздывания завершения агрегационных процессов при коллизиях кластеров. В моделях эти запаздывания описываются в виде иерархии времен релаксации на разных временных стадиях процесса.

Другой аспект проблемы связан с тем, что кинетическое уравнение Смолуховского записывается для среды, которая предполагается абсолютно однородной в отношении объемной концентрации кластеров различных порядков. Далее в новой модели, развиваемой в настоящем разделе, также принимается это допущение. В гидродинамическом смысле такой подход означает использование модели полного смешения в периодическом реакторе или реакторе проточного типа.

Построим далее модификацию уравнения Смолуховского с учетом временного временной иерархии аргументов запаздывания агрегации, что позволит описывать влияние характерного времени образования агрегата на кинетику процесса [51].

Тогда роль времен релаксации играют характерные времена $\tau_{i,j}$ агрегации i - и j -меров. Предлагается следующая нелокальная модификация уравнения Смолуховского для процесса агрегации в полидисперсной системе [18]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \int dt_1 \Phi_{i-j,j}(t, t_1) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) - \sum_{j=1}^{\infty} \int dt_1 \Phi_{i,j}(t, t_1) C_i(t_1) C_j(t_1) \quad . \quad (2.21)$$

Модельные уравнения для элементов матрицы коагуляции выглядят следующим образом [51]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi_{i,j} + \frac{\Phi_{i,j}}{\tau_{i,j}} f_{i,j}^0 = 0 \quad . \quad (2.22)$$

Тогда интегро-дифференциальные уравнения приобретают вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \int dt_1 \Phi_{i-j,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) - \\ & \sum_{j=1}^{\infty} \int dt_1 \Phi_{i,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) C_i(t_1) C_j(t_1) \quad . \quad (2.23) \end{aligned}$$

Для случая изотропной и однородной среды соотношения (2.21) можно редуцировать к системе ОДУ.

Временные производные интегральных членов имеют вид:

$$\Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) - \frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}} \Phi_{i,j}^0 \int_0^t dt_1 C_i(t_1) C_j(t_1) \exp\left(-\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) . \quad (2.24)$$

Тогда уравнение можно преобразовать к виду:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C_i}{dt^2} &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j,j}^0 C_{i-j}(t) C_j(t) - \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}} \int dt_1 \Phi_{i-j,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) + \\ &+ \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}} \int dt_1 \Phi_{i,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) C_i(t_1) C_j(t_1) \end{aligned} . \quad (2.25)$$

Повторно дифференцируя, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d^3 C_i}{dt^3} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j,j}^0 C_{i-j}(t) C_j(t) - \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) \right) - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}} \Phi_{i-j,j}^0 C_{i-j}(t) C_j(t) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \left(\frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}} \right)^2 \int dt_1 \Phi_{i-j,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) + \\ &+ \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}} \Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) - \\ &- \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}} \right)^2 \int dt_1 \Phi_{i,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) C_i(t_1) C_j(t_1) \end{aligned} . \quad (2.26)$$

Путем усреднения по группам индексов для членов, описывающих образование и последующие коллизии \dot{i} - меров, приходим к системе уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d^3 C_i}{dt^3} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j,j}^0 C_{i-j}(t) C_j(t) - \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) \right) - \\ &- \frac{1}{2} A_1 \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j,j}^0 C_{i-j}(t) C_j(t) + \\ &+ \frac{1}{2} B_1^2 \sum_{j=1}^{i-1} \int dt_1 \Phi_{i-j,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i-j,j}^0}{\tau_{i-j,j}}(t-t_1)\right) C_{i-j}(t_1) C_j(t_1) + \\ &+ A_2 \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) - \\ &- B_2^2 \sum_{j=1}^{\infty} \int dt_1 \Phi_{i,j}^0 \exp\left(-\frac{f_{i,j}^0}{\tau_{i,j}}(t-t_1)\right) C_i(t_1) C_j(t_1) \end{aligned} . \quad (2.27)$$

После преобразований приходим к более компактному виду:

$$\begin{aligned} & \frac{d^3 C_i}{dt^3} + (B_1 + B_2) \frac{d^2 C_i}{dt^2} + B_1 B_2 \frac{dC_i}{dt} = \\ & = (B_1 + B_2 + \frac{d}{dt}) \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j,j}^0 C_{i-j}(t) C_j(t) - \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) \right) - \\ & - \frac{1}{2} A_1 \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j,j}^0 C_{i-j}(t) C_j(t) + A_2 \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i,j}^0 C_i(t) C_j(t) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Особенностью уравнения (2.28) является наличие решений, описывающих распространение возмущений с конечной скоростью. Дальнейшее развитие предложенной модели может заключаться в учете различия характерных времен коагуляции при агрегации кластеров различного порядка.

Анализ полученного уравнения показывает, что при малых значениях параметра τ_n/τ_c использование локальной формы уравнений Смолуховского с агрегационными матрицами, подчиняющимися уравнениям вида (2.22) корректно, т.к. поправка к локальной форме имеет не менее, чем второй порядок малости [51].

2.3 Моделирование формирования дисперсного состава в агрегирующих дисперсных средах с учетом возрастного аспекта кластеров.

2.3.1 Концепции стабилизации состава в системах с необратимой агрегацией.

Современный взгляд на механизм форматирования новой (нерастворимой) фазы в системе заключается в том, что интенсивный переход компонента в нерастворимое состояние термодинамически аналогичен образованию зародышей кристаллов в пересыщенных растворах, хотя, как отмечено в [51], твердые частицы могут быть только частично кристаллизованы.

В этом разделе разрабатывается расширение концепции построения кинетических моделей агрегирования дисперсной фазы в гетерогенных средах, которая была первоначально предложена в статьях А. Бренера и соавторов [51, 73, 74]. Эта концепция агрегирования учитывает влияние возрастов кластеров на их поверхностную агрегирующую активность.

В соответствии с этой концепцией предлагается представлять кинетическую модель агрегации в виде системы двух кинетических уравнений. А именно, в виде внутреннего кинетического уравнения, описывающего эволюцию активности агрегации кластеров, то есть изменение самих ядер агрегации кинетических уравнений во времени в зависимости от возраста кластеров. Кроме того, вводится внешнее кинетическое уравнение, описывающее изменение во времени концентраций кластеров разных порядков на основе уравнений Смолуховского, модифицированных методом ядер переноса релаксации.

Новизна модифицированных моделей, описанных далее, определяется тем, что кинетика внутренних преобразований структуры кластеров включена в

описание процесса агрегации кластеров в целом. Кроме того, представлено влияние этого возрастного аспекта на формирование состава частиц и правильную функцию распределения кластеров порядков по отношению к проблеме стабилизации гетерогенных систем.

Модели учитывают свойства старения агрегатов, которые могут изменяться во времени как для кластеров высокого порядка по причинам, указанным выше, так и для мономеров под влиянием взаимодействия с внешней средой.

Новая модель бинарной агрегации применима к некристаллическим материалам, имеющим ближний порядок (мягкое вещество), суспензиям, эмульсиям и, как мы предполагаем, к водным растворам многих веществ. Современный взгляд на механизм образования нерастворимой фазы в системе чрезмерно заключается в том, что интенсивный переход нерастворимого компонента термодинамически аналогичен образованию затравочных кристаллов в пересыщенных растворах, хотя, как отмечено в [67], твердые частицы могут быть только частично кристаллизованы. В этом случае нерастворимая активная переходная фаза возникает при достижении критической концентрации компонента, образующего нерастворимую фазу.

Ядра новой фазы могут иметь разные размеры и массу, а вероятность образования ядер разных масс различна. Частицы наименьшего возможного размера нерастворимой фазы, соответствующие образованию отрицательного дыхания, могут рассматриваться как 1-мера.

Стабильность дисперсных систем характеризуется постоянством во времени равновесного распределения дисперсной фазы в объеме среды, которое определяется взаимодействием межмолекулярных сил притяжения и сил электростатического отталкивания между частицами. Это означает, что отношение полной энергии взаимодействия между частицами определяется двумя геометрическими параметрами: эффективным радиусом частицы, который зависит от меры порядка, и расстоянием между частицами.

Современный взгляд на механизм необратимого образования нерастворимой фазы в системе заключается в том, что интенсивный переход компонента в нерастворимую фазу термодинамически аналогичен образованию затравочных кристаллов в пересыщенных растворах.

Однако как отмечено в [67], твердые частицы могут быть только частично кристаллизованы. В этом случае нерастворимая активная переходная фаза возникает при достижении критической концентрации компонента, образующего нерастворимую фазу. Ядра новой фазы могут иметь разные размеры и массу, а вероятность образования ядер разных масс различна. Частицы наименьшего возможного размера нерастворимой фазы могут рассматриваться как 1-меры.

2.3.2 Теоретические соображения и эвристические модели факторов стабильности фракционного состава дисперсии при необратимой агрегации

Устойчивость дисперсных систем характеризуется постоянством равновесного распределения фракционного состава дисперсной фазы в объеме среды. При необратимой агрегации стабильность фракционного состава на некотором временном интервале определяется взаимодействием межмолекулярных сил притяжения и сил электростатического отталкивания между частицами [122]. Это подразумевает, что отношение полной энергии межчастичного взаимодействия определяется двумя геометрическими параметрами: эффективным радиусом частицы, который зависит от меры порядка, и расстоянием между частицами [122,123].

В данном подразделе приводится вывод фактора устойчивости дисперсных систем, который детерминирует скорость роста кластеров различных порядков. Эта скорость зависит от знака и величины полной энергии взаимодействия, которая, в соответствии с теорией Дерягина-Вервея-Овербека (ДФО) [122], определяется суперпозицией теории ионно-электростатического отталкивания и силой притяжения дер Ваальс-Лондон.

В настоящее время разработана более или менее точная теория, согласно которой в диполь-дипольном взаимодействии адсорбированных молекул воды или другой жидкости формирование суспензии контролируется фактором флокуляции [122,124].

С точки зрения формальной кинетики моделей можно выделить два основных механизма, контролирующих стабилизацию дисперсионного состава. Во-первых, это баланс между показателями дезагрегации и агрегации и, во-вторых, это снижение активности агрегации с увеличением порядка кластеров и ростом возраста кластера [124,125].

В некоторых случаях первый механизм, по-видимому, доминирует [124]. В других случаях, таких как фазовые переходы и процессы агрегации в пересыщенных или плотных системах, процесс агрегации осуществляется практически в необратимом режиме. В этом случае преобладает второй механизм стабилизации фракционного состава [122,125].

Существуют и нередко также ситуации, когда нужно рассматривать системы с сопоставимой скоростью роста кластеров под влиянием обоих механизмов. Если из-за специальных режимных условий возникает высококонцентрированная дисперсия мономеров-зародышей, то в системе может начаться быстрая агрегация множества частиц, поскольку подвижность мономеров достаточно велика, а диффузионное сопротивление мало. В этом случае использование модели бинарной коагуляции Смолуховского становится не корректным [122].

В таких ситуациях имеется переходный период, когда быстро возникают кластеры высокого порядка. Далее диффузионное сопротивление резко увеличивается из-за уменьшения концентрации частиц в дисперсии.

После этого начального периода процесс агрегации переходит в стадию к диффузионно-ограниченного типа [37]. Вследствие возрастания промежутков времени между коллизиями время жизни крупных кластеров возрастает, они успевают структурироваться с уменьшением их мобильности и активности агрегации. Частота столкновений многих тел в этот период продолжает уменьшаться [37].

Таким образом, процесс добавления новых частиц в кластер высокого порядка может быть существенно замедлен, и через некоторое время он может приобрести псевдостабильную структуру. Эта структура должна характеризоваться абсолютным или локальным минимумом свободной энергии поверхности кластера [125]. Формирование таких устойчивых (экранированных) структур можно описать как процесс уменьшения амплитуд локальных колебаний [122,125]. Каждое восстановление означает переход в новое состояние с собственным уровнем свободной энергии поверхности кластера.

Характерные времена локальных релаксационных процессов значительно меньше глобального времени стабилизации. Более того, наиболее вероятно, что переход к устойчивому глобальному состоянию для кластеров более высокого порядка будет проходить через серию локальной стабилизации, в то время как общее время стабилизации может превышать характерное время для процесса.

Исходя из этих соображений, рассмотрим процесс стабилизации фракционного состава с помощью второго из вышеупомянутых механизмов с использованием хорошо известной модели бинарной коагуляции Смолуховского.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -C_1 \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{1,j} C_j \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j,j} C_{i-j} C_j - C_i \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i,j} C_j \quad (2.30)$$

Приведенные выше эвристические аргументы можно интерпретировать как уменьшение вероятности взаимного захвата частиц при увеличении общего порядка столкновения кластеров. С точки зрения формальной модели это можно описать следующим образом

$$\lim_{i+j \rightarrow \infty} \Phi_{i,j} = 0, \quad (2.31)$$

Такой подход позволяет перейти от бесконечной цепочки уравнений коагуляции к замкнутой конечной системе уравнений, которая может быть эффективно исследована с помощью качественных методов и подвергнута вычислительным экспериментам.

В тоже время, возрастает роль кластеров малых порядков, т.к. они играют основную роль в увеличении эффективного сечения захвата крупных кластеров при увеличении радиуса частиц и уменьшении подвижности частиц при увеличении их порядка.

С другой стороны, сохранение пространственной однородности распределения кластеров по размерам согласуется с уменьшением элементов матрицы агрегации с увеличением порядков сталкивающихся частиц.

Поэтому предлагается использовать элементы матрицы в виде четной функции модельного параметра:

$$\lambda = \frac{i-j}{i+j}, \quad (2.32)$$

Разложение этого параметра в ряд Тейлора дает:

$$\Phi_{i,j} = a_0 + a_2 \lambda^2 + a_4 \lambda^4 + \dots \quad (2.33)$$

Для сопряжения модели предлагается установить коэффициент в виде убывающей функции [122]:

$$a_0 = \frac{k}{(i+j)^\beta}, \quad (2.34)$$

Ограничившись двумя членами разложения в ряд Тейлора, получаем следующую модель матрицы агрегации:

$$\Phi_{i,j} \approx \frac{k}{(i+j)^\beta} + a_2 \left(\frac{i-j}{i+j} \right)^2, \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial \Phi_{i,j}}{\partial i} = -\frac{\beta k}{(i+j)^{\beta+1}} + 4a_2 \left(\frac{i-j}{i+j} \right) \frac{j}{(i+j)^2}. \quad (2.36)$$

По соображениям симметрии процесса агрегации [44,122] для каждого компонента достаточно рассмотреть вопрос о стабилизации дисперсного состава при агрегации кластеров одного и того же порядка, то есть при $i = j$.

Поскольку интенсивность процесса согласно подобной модели и в соответствии с выводами теории диффузионно-ограниченной агрегации [44] уменьшается с увеличением порядков частиц, рассмотрение может быть ограничено двумя членами в правой части уравнения Смолуховского для агрегации двух i -меров:

$$\frac{dC_{2i}}{dt} = \frac{1}{2} \Phi_{i,i} C_i^2 - \Phi_{i,2i} C_i C_{2i} = 0, \quad (2.37)$$

Из условия стационарности процесса получаем соотношение концентраций $2i$ -меров и i -меров, каковое значение будет называться фактором неустойчивости:

$$\tilde{W} = \frac{C_{2i}}{C_i} = \frac{\Phi_{i,i}}{2\Phi_{i,2i}} = \frac{(3/2)^\beta}{1+(zi)^\beta}, \quad (2.38)$$

Здесь

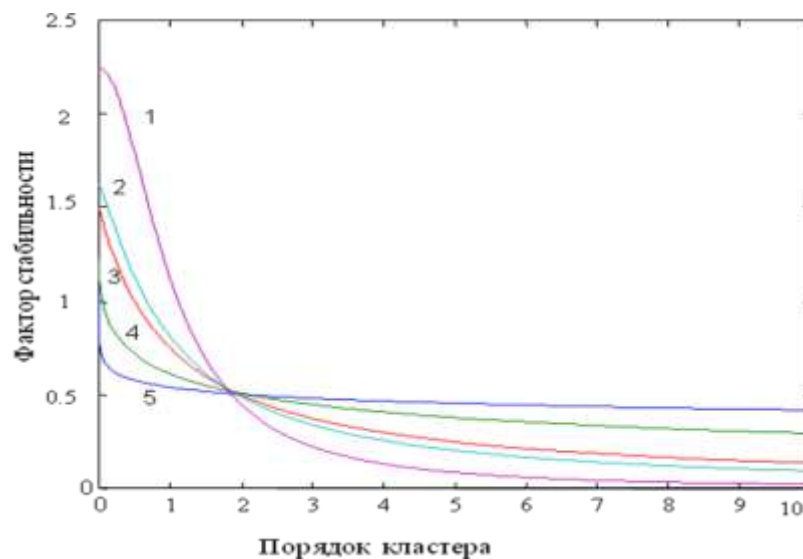
$$z = 3 \left(\frac{a_2}{9k} \right)^{1/\beta}, \quad (2.39)$$

На рисунке 2.1 приведены результаты численных экспериментов для коэффициента неустойчивости в зависимости от порядков столкнувшихся кластеров. Показана особенность поведения кривых, а именно, все кривые пересекаются в небольшой окрестности точки $zi \approx 2$.

Это позволяет рассчитывать на возможность связать два параметра, управляющих устойчивостью дисперсных систем, с двумя параметрами, управляющими масштабом энергии межмолекулярного взаимодействия в теории Ван-дер-Ваальса-Гамакера [8]:

$$V_m = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (2.40)$$

где A^* - константа Ван-дер-Ваальса.



1- $\beta=0,2$; 2- $\beta=0,5$; 3- $\beta=1$; 4- $\beta=1,2$; 5- $\beta=2$

Рисунок 2.1 – Фактор стабилизации при необратимой агрегации

Таким образом, эвристическая модель стабилизации дисперсных систем в процессе агрегации, представленная в этом разделе, приобретает физическое обоснование, поскольку можно рассчитать параметры управления модели для известных физических сред.

2.4 Роль трансформаций внутренней структуры кластеров и их возрастов на агрегационную активность

2.4.1 Основные предпосылки построения модели

Чтобы правильно рассчитать интенсивность процессов теплопереноса при проектировании производства материалов со сложной внутренней структурой, необходимо учитывать время релаксации и взаимодействие структурных компонентов среды [13].

Аналогичные проблемы возникают и при моделировании процессов «с памятью». Взаимодействующие в системах динамические структуры меняют свои характеристики во времени, что необходимо учитывать в математических моделях транспортных процессов. Актуальность этой проблемы связана с ограниченными ресурсами эффективного контроля над такими процессами. Важно правильно рассчитать и выбрать оптимальные значения определяющих параметров [13,125].

Все вышесказанное в полной мере применимо к процессам агрегации кластеров в нанодисперсных средах [3]. История исследования и анализа уравнения Смолуховского бинарной необратимой агрегации продолжается уже более 100 лет [44]. Однако нет оснований полагать, что эта тема исчерпана. Предположения, приводящие к выводу кинетического уравнения Смолуховского, довольно прозрачны и в основном следуют концепции, используемой для получения классических уравнений химической кинетики. В то же время, эти уравнения приводят к некоторым фундаментальным проблемам из-за принципиальной модельной природы констант скорости [122,123].

А именно, исследователи до сих пор не могут закрыть все проблемы, связанные с физической интерпретацией и правильным описанием ядер скоростей в уравнении Смолуховского для агрегации кластеров в макроскопических масштабах [37]. В настоящее время установлена довольно реальная классификация режимов агрегации в виде режима ДФО (агрегация кластеров с ограниченной диффузией) и РФО (агрегация кластеров со скоростью, ограниченной временем захвата и энергетической стабилизации структуры кластеров). Этот процесс также может происходить в области смешанной кинетики [123].

Анализ различных работ показывает, что в настоящее время создана определенная схема для моделирования ядер агрегации, например [122].

Во-первых, ядра были установлены в форме анзаца, который является продуктом двух факторов [123]. Первый фактор довольно условно описывает зависимость полного сечения захвата сталкивающихся кластеров от их порядков, а второй - зависимость подвижности кластеров, то есть

интенсивности случайного дрейфа перед столкновением, также в зависимости от их порядков. [123,125].

Конечно, условные коэффициенты диффузии сложных кластеров, которые присутствуют во втором факторе, в целом нельзя отождествить с коэффициентами молекулярной диффузии [122].

Во-вторых, переход от ДФО к РФО рассматривается путем анализа иерархии случайных времен дрейфа и захвата, а также путем оценки соответствующих вероятностей этих этапов агрегации кластеров в процессе столкновения [13].

В-третьих, показатели, включенные в модельное уравнение анзаца, предположительно связаны с фрактальными размерами сложных кластеров высокого порядка и выбираются из результатов компьютерного моделирования случайного дрейфа и столкновений частиц над решетками различной конфигурации [51].

В то же время проблемы зависимости фрактальных размерностей, а также эффективных сечений захвата от порядков кластеров и иерархии кинетических времен не только плохо изучены, но и концептуально не изложены четко. Кроме того, известные на сегодняшний день модели агрегации не учитывают влияние возраста кластеров на их агрегационную активность [122]. Все это объясняет, почему используемые в настоящее время модели не гарантируют адекватность описания реальных процессов агрегации в полидисперсных средах [4].

Основная цель исследований этого раздела - дать критический анализ применяемых сегодня подходов и представить некоторые новые соображения по поводу упомянутых проблем, которые могут иметь отношение к созданию физически обоснованных и более гибких моделей, которые будут применяться к технологическому проектированию дисперсионные наносистемы.

Агрегационная активность фрактального кластера зависит от количества реактивных центров на его поверхности. Однако поверхность может иметь сложную форму в зависимости от порядка кластера.

Если процесс добавления новых частиц в кластер определенного порядка останавливается, то через некоторое время он может приобрести устойчивую структуру, характеризующуюся абсолютным или локальным минимумом свободной энергии поверхности кластера, если только не существует взаимодействий, которые могли бы преодолеть энергетический барьер данного локального экстремума поверхностной энергии [122].

Структура кластера может быть изменена между столкновениями путем самоорганизации с созданием определенных шаблонов, вплоть до приобретения стабильной или метастабильной структуры, которая может быть нарушена во время нового столкновения. Самоорганизация кластерной структуры в соответствии с законами термодинамики реализуется как дрейф в сторону стабильных или метастабильных состояний. Для кластера более высокого порядка эта самоорганизация может происходить как в глобальном

кластерном масштабе, так и в локальном масштабах с образованием стабильных экранированных доменов, закрытых для внешней реактивности.

Эволюция кластера данного порядка между последовательными столкновениями происходит в соответствии с внутренним кинетическим уравнением и проявляется в изменении свойств кластера. Внутреннее уравнение должно описывать изменение параметров ядер агрегации в зависимости от возраста кластера данного порядка.

Другими словами, внутреннее кинетическое уравнение описывает изменение поверхностной плотности реактивных центров [40] или доли неэкранированной реактивной поверхности кластера [100] как функцию времени жизни кластера данного порядка, в отличие от к внешнему кинетическому уравнению агрегации, описывающему эволюцию концентраций кластеров разных порядков [100].

Внутренний и внешний уровни кинетики можно объединить, представив ядра агрегации как произведение двух факторов, один из которых описывает изменение концентрации кластеров данного порядка с учетом их распределения по времени жизни, а второй - изменение свойства кластера во времени [122].

Для реализации такого подхода вполне приемлемым представляется метод ядер релаксационных переносов для вывода кинетических уравнений, описывающих процесс агрегации кластеров с учетом возможных изменений их свойств в зависимости от возраста.

Соответствующие модифицированные уравнения Смолуховского таковы [44]:

$$\frac{dC_I}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{J=1}^{I-1} \int_0^t \int_0^t N_{J,I-J} C_J(t_1) C_{I-J}(t_2) dt_1 dt_2 - \sum_{J=1}^{\infty} \int_0^t \int_0^t N_{I,J} C_I(t_1) C_J(t_2) dt_1 dt_2, \quad (2.41)$$

Таким образом, в соответствии с представленной идеей, ядра агрегации могут быть записаны в виде:

$$N_{I,J} = N_{I,J}^{(in)} \cdot N_{I,J}^{(out)}. \quad (2.42)$$

Внутренний фактор $N_{I,J}^{(in)}$ должен быть получен путем разрешения некоторого внутреннего кинетического уравнения. Образование стабильных (экранированных) доменов можно охарактеризовать как уменьшение локальных флуктуаций. Каждое восстановление означает переход в новое состояние с собственным уровнем свободной поверхностной энергии кластера (рисунок 2.2).

На рисунке схематически изображено формирование экранированных устойчивых островков в глобальной структуре кластера при реализации переходов между уровнями свободной энергии поверхности кластера [122].

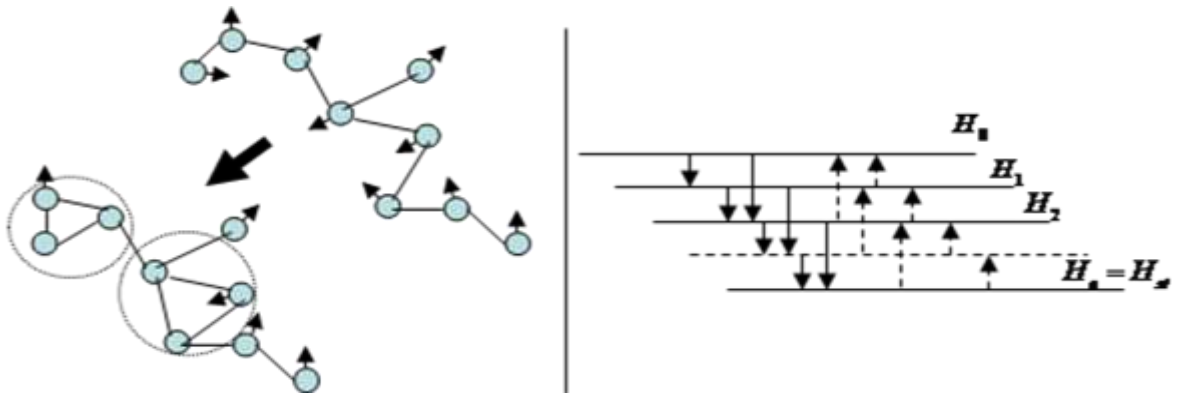


Рисунок 2.2 - Дискретная схема для расчета эволюции концентрации кластеров данного порядка с учетом возрастного распределения

В процессе агрегации конкурируют несколько характерных времен. Это времена диффузионных дрейфов кластеров до столкновения, времена релаксации столкновений с возможными образованиями агрегатов или с последующим отдельным дрейфом кластеров после столкновения и времена релаксации самоорганизации структуры кластеров. Как уже отмечалось во введении, в нескольких работах [13, 51] был проведен приблизительный анализ конкуренции между случайным дрейфом и столкновениями.

Рассмотрим теперь времена перехода из одного состояния кластера в другое, то есть характерные времена превращений структуры кластера между последовательными столкновениями с появлением экранированных «островков устойчивости».

Эти времена преобразования могут быть организованы в «матрицу времен реструктуризации» τ_{ij}^{tr} - где τ_{lm}^{tr} характерное время перехода кластера из одного состояния (l) в другое (m). Если частота переходов между состояниями равна ω_{lm}^{tr} , то матрицу вероятностей локальных преобразований можно определить как

$$p_{lm}^{tr} = \tau_{lm}^{tr} \omega_{lm}^{tr}, \quad (2.43)$$

Соотношение частот столкновений и структурных превращений кластеров в разреженных и плотных дисперсных системах будет, конечно, разным. Однако для достаточно разреженных дисперсных систем, а именно для которых справедливы бинарные уравнения агрегации, справедливость анализа Боголюбова для характерных времен цепочки столкновений в схеме Борна-Боголюбова-Кирквуда-Грина-Ивона (ВВКГИ) [51] может быть допущена. Это предположение гласит:

$$\tau_{lm}^{tr} \ll \tau_c \ll \tau_{dif}. \quad (2.44)$$

Тогда, если процесс преобразования кластера необратим, а времена переходов между различными состояниями сравнимы, можно предположить, что плотность вероятностей одиночных (т.е. на один уровень) переходов между столкновениями не сильно изменяется [13].

Следовательно, для плотности вероятности ряда последовательных переходов закон Пуассона следует:

$$p_k^r = \frac{(\lambda t)^k}{k!} \exp(-\lambda t) \quad (2.45)$$

В общем случае необходимо будет использовать различные схемы для выведения внутреннего кинетического уравнения и оценки временного распределения вероятности переходной цепи на основе матрицы вероятности перехода. Поскольку кинетическое уравнение, описывающее эволюцию состояний кластера в общем случае, должно дать релаксацию равновесному состоянию, вероятно, можно будет использовать уравнение типа Крука-Бхатнагара-Гросса [23] в качестве приемлемой математической модели.

2.4.2 Влияние внешней активности кластеров на агрегационные ядра

Наиболее часто встречающийся в современных работах анзац для моделирования ядер агрегации в случае DLCA имеет следующую структуру [44]:

$$N_{I,J} = k_{11}(R_I + R_J)(D_I + D_J). \quad (2.46)$$

Здесь условный радиус R_I , а D_I есть условный коэффициент диффузии (подвижности) фрактального кластера I-го порядка. Этот анзац восходит к работам Смолуховского. Первый фактор - это условное сечение столкновения и захвата, а второй - для описания подвижности кластеров [51].

Обычно из соображений симметричного масштабирования условный радиус и коэффициент условной диффузии в анзаце (6) записываются как:

$$R_I = I^\mu, \quad D_I = I^\nu. \quad (2.47)$$

Показатели μ и ν представлены как функции фрактальных размерностей кластеров. Однако любопытно, что одни и те же авторы в разных работах используют показатели, выраженные в разных измерениях, без дополнительных комментариев.

Например, в работах Одриозолы с соавторами используются следующие выражения $\mu = 1/d_f$, $\nu = -1/d_h$, and $\mu = 1/d_f$, $\nu = -1/d_f$ [13, 122]. Здесь d_f - геометрическая фрактальная размерность кластера, и d_h гидродинамическая фрактальная размерность. Такая неопределенность встречается и в ряде других работ [89].

Можно сделать вывод, что такая неопределенность обусловлена слишком грубым схематическим характером выражения (2.46), которое полностью

игнорирует тонкую структуру, как сложного фрактального кластера, так и его поверхности. Кроме того, сложно найти убедительное обоснование использования одинаковых фрактальных размерностей для кластеров разных порядков [105].

Далее предлагается несколько начальных положений, на основе которых, вероятно, может быть построено кинетическое уравнение для расчета ядер агрегации с учетом внешней агрегационной активности сталкивающихся кластеров различных порядков, изменяющихся в процессе столкновений.

1. Шкалы «реактивных точек и пятен» и их распределение по поверхности фрактального кластера контролируют агрегационную активность. И эти факторы зависят от порядка кластеров.

2. Активные области на поверхности кластера могут служить потенциальными ловушками для кластеров, имеющих соответствующие порядки, но они не могут обеспечить надежный захват кластеров с порядком, соответствующим размеру, превышающему максимальный характерный размер ловушек. Можно предположить, что хотя такой захват все еще возможен, он не приводит к созданию стабильного кластера. Однако, если сформированный кластер не будет разрушен в течение некоторого времени, он может приобрести стабильную форму путем реструктуризации.

3. Сила связи кластеров в процессе столкновения определяется несколькими факторами, и одним из наиболее влиятельных факторов является корреляция между характерными размерами более крупного кластера (иными словами, кластера более крупного порядка) и размеры его ловушек на активной поверхности. Эти размеры определяют вероятность возможных порядков кластеров, которые могут быть захвачены при столкновении.

4. Еще одним фактором, который играет важную роль в предлагаемой модели, является корреляция между общими поверхностями (и массами) сталкивающихся кластеров и активными поверхностями захвата. Также важно различать ситуации, когда агрегация контролируется центральными или поверхностными силами.

5. Адгезионную прочность кластеров предполагается определять по количеству занятых реактивных центров по схеме «центр к центру».

6. В результате характерное время зацепления зависит от порядков кластеров и плотности активных центров на поверхности зацепления.

Некоторые полезные расчеты для реализации вышеуказанных пунктов в виде математической модели можно найти в ряде довольно старых работ [18, 26]. При анализе процессов проникновения и инвагинации, происходящих при образовании нового кластера в результате агрегации кластеров различных порядков, можно сделать вывод, что его фрактальная размерность и поверхностная реактивность будут зависеть не только от полного порядка кластеров, но и на предыстории его формирования тоже.

Этот фон может влиять на свойства кластера не только через его возраст, как это показано в разделе 2.1, но также и потому, что кластеры, имеющие один

и тот же порядок и даже один и тот же возраст, могут образовываться из k кластеров разных порядков во время агрегации:

$$I = J_0 + \sum_{s=1}^k J_s, \quad (2.48)$$

Здесь J_0 порядок исходного кластера, играющего роль ядра или зародыша.

Оценка фрактальной размерности активной неэкранированной поверхности может быть получена путем подсчета активных центров, возникающих после захвата и проникновения нового кластера в другой кластер [123].

Более того, при образовании агрегатов из кластеров разных порядков могут возникать пространственно неизоморфные кластеры с одинаковым порядком. Рисунок 2.3 изображает этот аспект в условной форме как построение неизоморфных графов. Кластеры одинаковых порядков, но с неизоморфными структурами могут иметь разную плотность реактивных центров и разные характерные радиусы.

Количество возникающих центров N_a можно оценить следующим образом

$$N_a \sim R^{d_f-1} \cdot \lambda, \quad (2.49)$$

где R характерный радиус кластера-получателя, λ характерная глубина проникновения для захваченного кластера [123].

Процесс рассматривается в естественном физическом трехмерном пространстве. С помощью методов теории проникновения была получена следующая рекуррентная оценка изменения фрактальной размерности активной поверхности при захвате нового кластера [18]:

$$d_{f(s+1)} \sim d_{f(s)} + \frac{3-d_{f(s)}}{d_s}, \quad (2.50)$$

здесь $d_{f(s)}$ - фрактальная размерность кластера-получателя после столкновения с номером s и d_s - фрактальная размерность захваченного кластера. Корректная методология для расчета ядер агрегации должна быть разработана на основе оценок (2.49), (2.50).

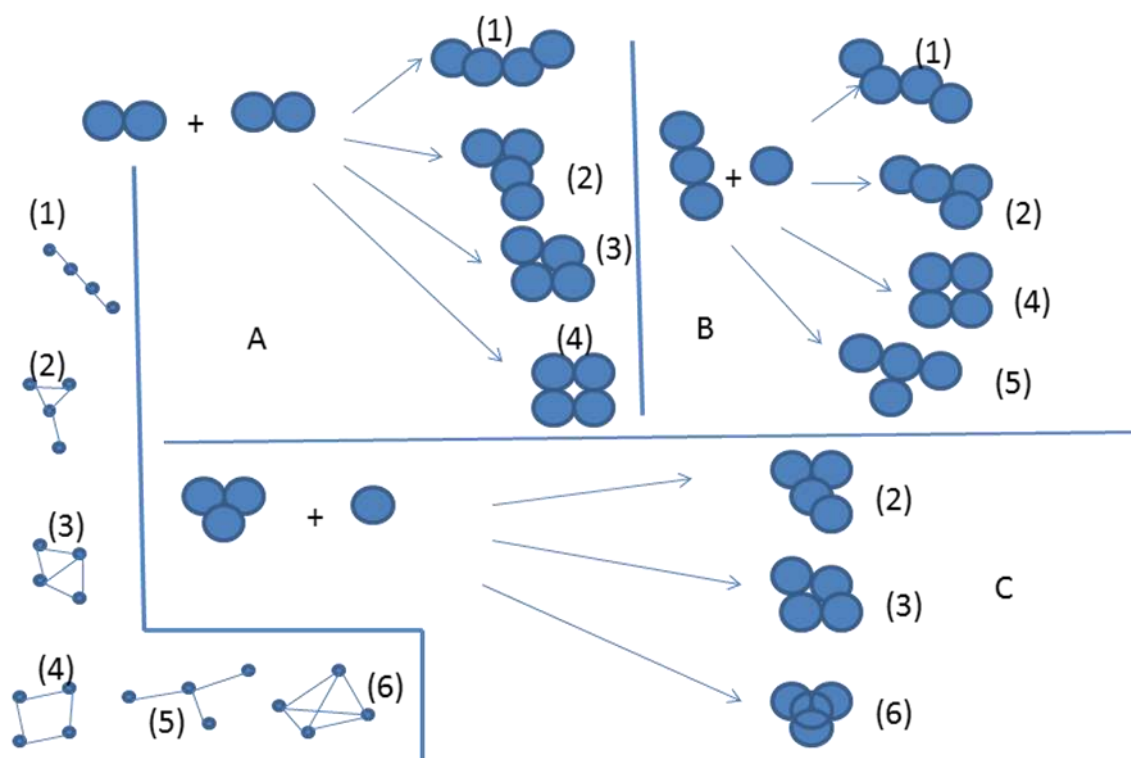


Рисунок 2.3 - Различные неизоморфные структуры кластеров условно четвертого порядка, которые могут возникнуть при агрегации двух кластеров

Выводы по разделу 2

В разделе приведен критический анализ моделей агрегации дисперсной фазы в физико-химических системах. Показана необходимость учета релаксационных явлений и разработана методика вывода кинетических уравнений агрегации с учетом явлений временного запаздывания при образовании агрегированных кластеров дисперсной фазы.

Выведен фактор стабилизации фракционного состава дисперсной системы при необратимой агрегации.

Разработаны модели, которые можно использовать для описания динамических процессов в системах с памятью на основе нелокальных уравнений переноса.

Изучены и теоретически описаны два важных аспекта при расчете и масштабировании ядер скоростей в уравнении бинарной агрегации Смолуховского. К ним относятся: роль внутренних преобразований кластеров и их тонкая структура, а также изменение их агрегационной активности вследствие предыстории образования.

Для решения этих проблем, разработана новая модель, в которой ядра агрегации предлагается представить как произведение двух факторов, один из которых описывает изменение концентрации кластеров данного порядка с учетом их распределения по времени жизни, а второе - изменение свойства кластера с течением времени были представлены.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЖИМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДИСПЕРСИЙ С ЗАДАНЫМ УЗКИМ ФРАКЦИОННЫМ СОСТАВОМ В ПРОЦЕССАХ ДЕСУБЛИМАЦИИ

3.1 Теоретические аспекты проблемы

Производство нанофракционных дисперсных материалов с высокой степенью однородности фракционного состава является одной из важных проблем нанотехнологий [9, 10,12]. Одним из распространенных способов получения нанодисперсий является использование явления десублимации целевого продукта из перенасыщенных паров. Поэтому создание перенасыщенных состояний является важным технологическим приемом для решения этой проблемы [8-12].

В тоже время, хотя создание перенасыщенного состояния сплошной фазы является необходимым условием осуществления фазового перехода первого рода, этого не достаточно, чтобы необходимая степень трансформации фаз произошла в заданное время [13]. Поэтому необходимое для начала процесса пересыщение не дает гарантии того, что процесс осуществится в данном аппарате с необходимой эффективностью.

Естественным путем возникновения новой фазы представляется однородное изменение плотности старой фазы в плотность новой фазы [11]. Если пересыщенный, то есть метастабильный, газ под заданными критическим давлением и температурой занимает некий объем, то согласно уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, чтобы прийти в устойчивое состояние ван-дер-ваальсовой жидкости или в твердое состояние под тем же самым давлением, газ должен уменьшить свой объем до объема, соответствующего плотности новой фазы.

Однако фазовый переход практически никогда в естественных условиях не осуществляется путем пространственно однородного изменения плотности среды из-за высокой энергетической «цены» этого пути [11, 34].

Более вероятным и энергетически выгодным путем фазового перехода является путь неоднородного изменения плотности старой фазы в плотность новой. Действительно, такое изменение начинается и осуществляется в локальном масштабе в результате флуктуаций плотности в системе небольшого количества молекул.

Если $n^* \ll M$ является характерным числом молекул в локальной пространственной области среды с измененной плотностью, то энергетический барьер для осуществления фазового перехода оценивается следующим образом [11, 34]:

$$\Delta E \approx n^* \Delta \mu, \quad (3.1)$$

где $\Delta \mu$ - разность термодинамических потенциалов фаз.

Очевидно, что это намного меньше, чем энергетический барьер порядка [75]:

$$\Delta E_{total} \approx M\Delta\mu, \quad (3.2)$$

для пути, соответствующего однородно изменяющейся плотности.

В результате многочисленных экспериментальных исследований было установлено [11,75], что наиболее вероятный и осуществляющийся в реальных условиях механизм фазового перехода первого рода заключается в формировании наноскопических зародышей новой фазы с плотностью, близкой к плотности новой фазы. Эти зародыши хаотично возникают в старой фазе, причем даже при очень быстром росте этих зародышей новой фазы время фазового перехода на макроскопических масштабах полной системы может быть достаточно большим.

На рисунке 3.1 приведены результаты расчета работы образования кластера-зародыша в зависимости от его порядка (числа молекул в нуклеате). Расчет произведен с использованием пакета прикладных программ МАТЛАБ.

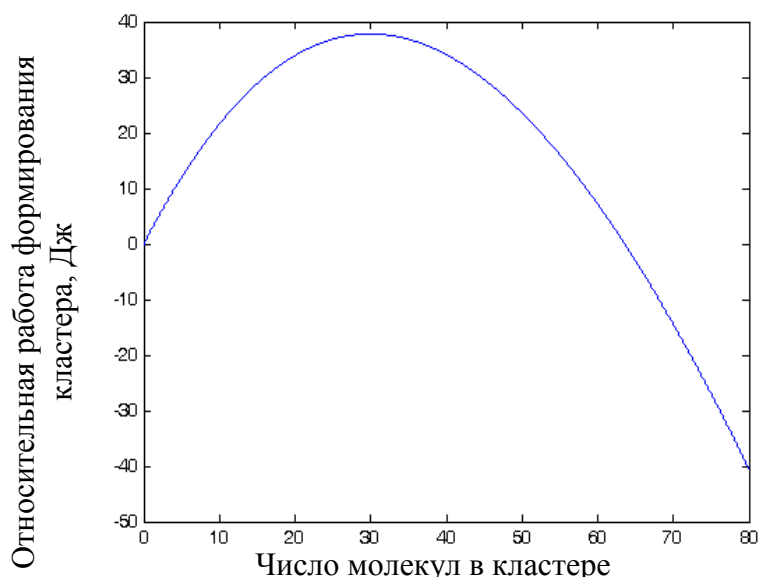


Рисунок 3.1- Обычная зависимость работы образования кластера от числа молекул в кластере

Из проведенного анализа следует, что моменту старта интенсивной гомогенной нуклеации и последующей коагуляции с образованием более крупных кластеров новой дисперсной фазы, должно предшествовать появление в начальный период времени достаточно плотного скопления кластеров некоего порогового размера, что возможно только при коагуляции с множественными коллизиями зародышей.

Здесь снова находит подтверждение вывод о том, что энергетический барьер образования нового кластера при коллизии мелкой частицы и крупного кластера меньше, чем при коллизии двух крупных кластеров, в которых

значительная доля активных центров может быть экранирована сложной формой поверхности кластера.

Известные модели агрегации кластеров основаны на гипотезе о преобладающем вкладе бинарных коллизий в процессе коагуляции [44, 75]. В то же время, как показано в работе [37], на временах процесса агрегации порядка:

$$0 < t \leq \sqrt{1 + 4\alpha^{1/(N-2)}} - 1, \quad (3.3)$$

где $\alpha \approx 10$, вклад бинарных и N -арных столкновений нуклеатов может иметь сопоставимые порядки.

В работе [37], а также в [14], методом динамического масштабирования получены некоторые оценки начальной концентрации нуклеатов, при которой начинается спонтанный процесс множественной агрегации с образованием более крупных кластеров.

Этот вопрос имеет важное практическое значение, т.к. именно в таких условиях можно достигнуть достаточно высокой однородности нанодисперсий.

В связи с этим была поставлена задача экспериментальной проверки вывода о том, что при высокой начальной плотности нуклеатов (т.е., при создании большого пересыщения пара в парогазовой фазе и при быстром его «снятии» путем резкого изменения теплового режима или давления [26]) можно создать условия для получения дисперсий с более высокими характеристиками однородности распределения кластеров по размерам.

3.2 Экспериментальная часть

Описываемые в данном разделе экспериментальные исследования были предприняты для проверки адекватности выводов о существенной зависимости фракционного состава, образующейся в процессе фазового перехода дисперсии, а также для идентификации контрольных параметров, управляющих стабилизацией фракционного состава.

Объектом исследований был выбран процесс десублимации паров диоксида кремния SiO_2 . Этот объект экспериментальных исследований также удобен благодаря наличию опыта работы с подобными системами и отработанной методики проведения эксперимента[2].

Экспериментальные исследования проводились с целью проверки адекватности ранее разработанных теоретических положений [122-125].

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

При этом, в ходе исследований процесса десублимационного получения ультрадисперсного порошка двуокиси кремния изучали влияние степени пересыщения, а также режимных характеристик на кинетику процесса.

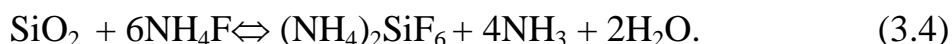
Исследовательская установка содержала два основных узла.

Первый узел- узел получения пересыщенного пара диоксида кремния. Технологический процесс на этой стадии был основан на известном способе

обогащения высококремниевых фосфоритов Каратау [57] и был опробован ранее в различных экспериментах по десублимации [30, 57].

Суть способа заключается в термической обработке сырья фторидом аммония, результатом чего является превращение исходного диоксида кремния, содержащегося в сырье, в кремнефторид аммония с последующей его возгонкой.

С целью получения паров SiO_2 была использована основная реакция отмеченного способа, но в реверсивном режиме. При определенной температуре она осуществляется в обратную сторону с выделением SiO_2 :



Температурный порог, при котором начинает осуществляться выделение SiO_2 , обнаружен нами и составляет 450°C .

Данная реакция осуществлялась на экспериментальной установке, представленной на рисунках 3.2, 3.3.

Последовательность подготовки установки к работе выглядела следующим образом.

В возгонную печь 1 помещалась керамическая трубка 2.

Туда же помещали бюкс 3 с подготовленной пробой.

После включения печи достигали заданную для проведения опыта температуру и затем открывали шибер.

Возгоняющиеся пары доводили до заданной степени пересыщения, а затем направляли в последовательность емкостей 5, в которых осуществлялся процесс десублимации фосфорита, а оставшиеся пары окиси кремния отсасывались в теплообменник 6 конденсатора.

Десублимация происходит при контактировании пересыщенных паров с холодной поверхностью барабана. Температура в печи для возгонки варьировалась от 400 до 800°C .

Десублимат осаждался на стенках пяти стеклянных бюкс. Затем производился анализ его химического и дисперсного состава, а также кристаллической структуры.

Анализ фракционного состава производили путем электронно-микроскопических исследований десублимата на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (РЭМ). Проведение исследований и определение ошибок измерений осуществлялось по стандартным методикам.

Для проведения исследований была осуществлена подготовка пробы:

- речной песок в количестве 1 кг просеивали с целью отделения от крупных посторонних примесей, затем отмывали дистиллированной водой.

- далее его промывали горячей соляной кислотой HCl концентрацией 15-20% в течении 15-20 мин и кипятили в течении 15 мин. После этого смесь отстаивалась в течение 2 часов. Затем жидкость сливалась.

- образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой в течение 30-40 минут для удаления посторонних примесей и следов кислоты.

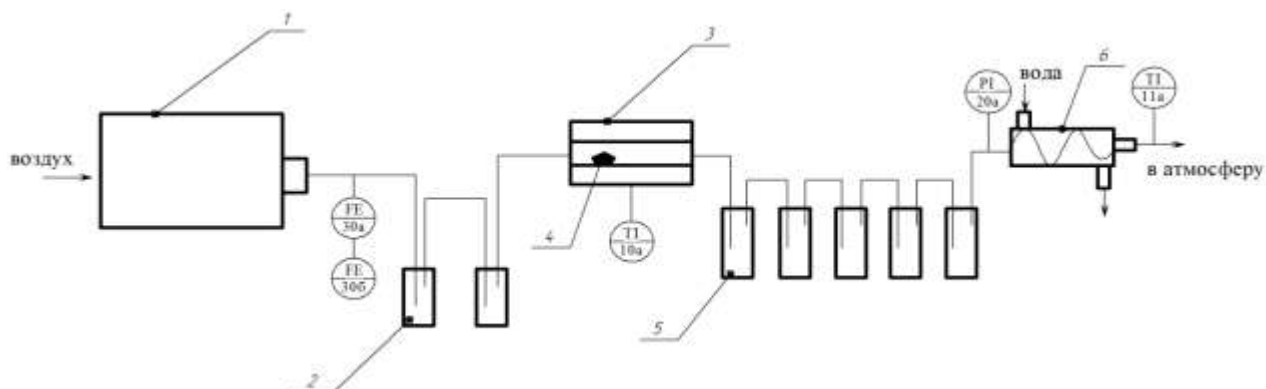
- следующая стадия заключалась в сушке осадка до влагосодержания порядка 0,5-1%.

- после этого смешивали 1 весовую часть с 6-ю весовыми частями NH_4F .

- подготовленную смесь помещали в бюкс, а затем в печь. Возгонку производили при температуре 400-600⁰С. Завершение этой стадии фиксировали по появлению аммиачного запаха.

- пары далее поступали на охлаждаемые поверхности, и происходил процесс десублимации и улавливание десублимата. Эта стадия процесса продолжалась в течение 1,5-2 часов. При этом измеряли температуру возгонки и десублимации.

Каждая серия опытов повторялась 4 раза.



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

Рисунок 3.2 – Схема экспериментальной установки



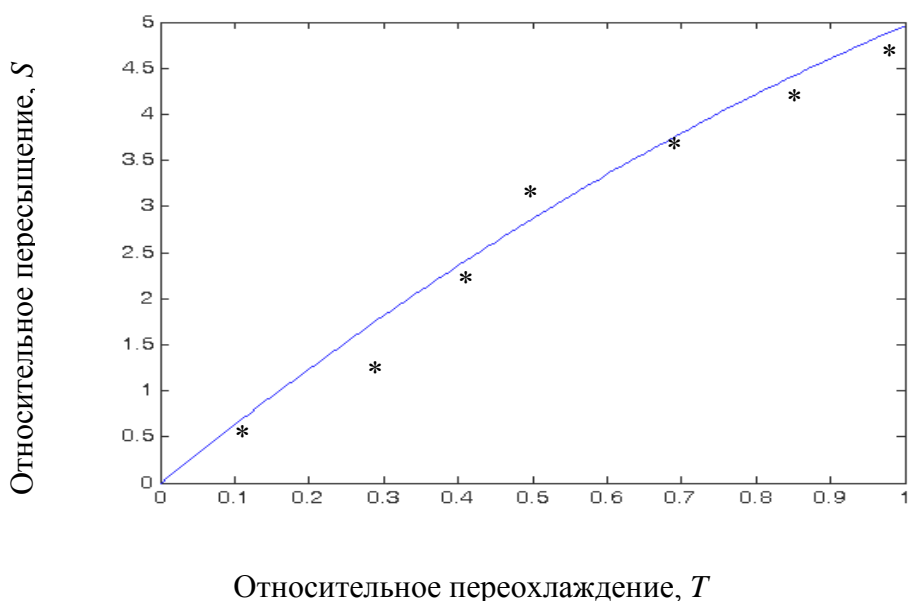
Рисунок 3.3 - Фотография экспериментальной установки

3.3 Обработка результатов эксперимента

Обработке были подвергнуты возгоны проб, полученные при температуре в диапазоне 450-600⁰С. По результатам замеров давления построен график относительного пересыщения показанный на рисунке 3.4.

На рисунке 3.4 показаны также результаты сравнения расчетов по теоретической методике, изложенной ранее и результаты проведенных экспериментов. Видно, что согласование результатов находится в пределах 10%.

На рисунке 3.5 показаны примеры форм представления экспериментальных данных с помощью электронной растровой микроскопии и рентгеноспектральном микроанализе соответственно



Сплошная линия - расчет по модели; точки - экспериментальные данные, усредненные по возгонам

Рисунок 3.4 - Зависимость относительного пересыщения паров диоксида кремния от переохлаждения при десублимации

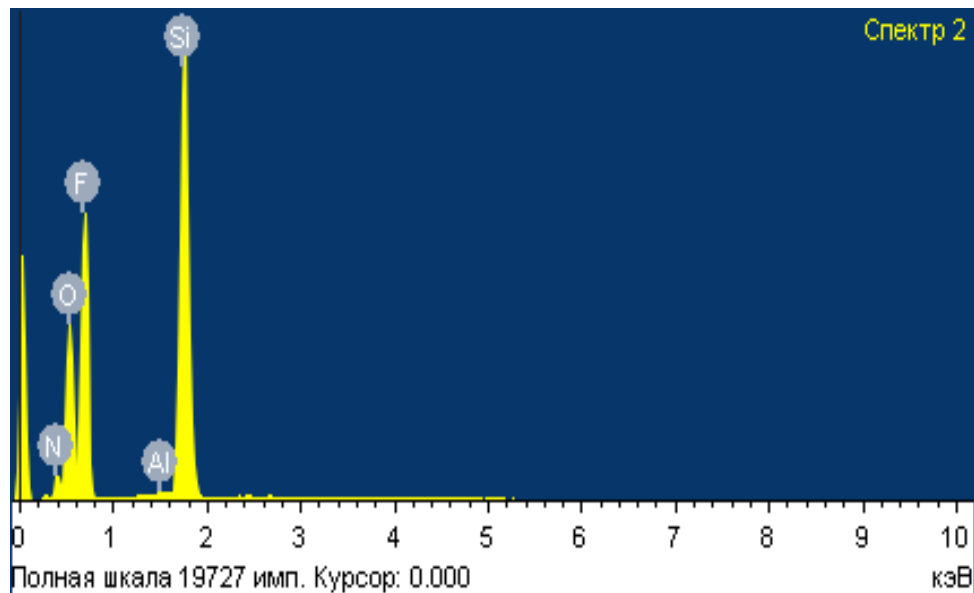


Рисунок 3.5 - Данные рентгеноспектрального микроанализа образцов десублимации возгона

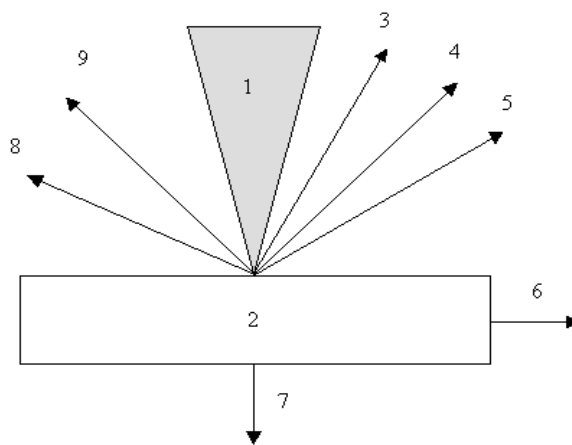
Всего на основе пяти подготовленных проб было сделано и проанализировано 33 возгона. В каждом случае производили определение функции распределения частиц по размерам, подсчитывая количество частиц в поле микрофотографии наложением сетки с шагом 2 мкм.

В качестве оборудования для проведения электронно-микроскопических исследований десублимата использовался растровый электронный микроскоп JSM-6490LV(РЭМ). В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Проведение исследований и определение ошибок измерений осуществлялось по стандартным методикам.

Далее излагается характеристика оборудования, использованного для измерения характеристических параметров эксперимента.

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) широко используется в научно-исследовательских лабораториях. По своим техническим возможностям он сочетает в себе качества как светового (СМ), так и просвечивающего электронного (ПЭМ) микроскопов, но является более многофункциональным.

В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Сигналами для получения изображения в РЭМ служат вторичные, отраженные и поглощённые электроны (рисунок 3.6).



1 – электронный луч; 2 – объект; 3 – отраженные электроны; 4 – вторичные электроны; 5 – Оже-электроны; 6 – ток поглощенных электронов; 7 – прошедшие электроны; 8 – катодолуминесцентное излучение; 9 – рентгеновское излучение.

Рисунок 3.6 - Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом

Принцип действия основан на использовании квантовых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов - зондом.

В результате столкновения пучка электронов 1 с образцом (веществом) 2 генерируются сигнальные потоки. Основными из них являются потоки электронов: отраженных 3, вторичных 4, Оже-электронов 5, поглощенных 6, прошедших через образец 7, а также излучений: катодолуминесцентного 8 и рентгеновского 9.

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации.

Основной характеристикой микроскопа является его разрешающая способность. Она определяется: 1 – площадью сечения или диаметром зонда, 2 – контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой, 3 – областью генерации сигнала в образце [30,57].

Диаметр зонда в основном зависит от конструктивных особенностей и качества узлов микроскопа и прежде всего электронной оптики.

Растровые электронные микроскопы характеризуются высокими показателями качества и прецизионности конструкции и обеспечивают возможность работы с зондами размерами не более 5 нм.

При этом единственным по существу фактором, влияющим на разрешение, является масштаб размеров зоны, в которой осуществляется генерация сигнала в образце.

Схема генерации излучений различных типов при соударении электронного пучка с поверхностью образца показана на рисунке 3.5.

При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются по разным направлениям, а в объеме образца происходит расширение пучка электронов.

Форма зоны торможения пучка первичных электронов грушевидна. При этом поперечное расширение пучка в образце составляет от 1 до 2 мкм при размерах зонда порядка 10 нм.

В итоге эффективная площадь пятна-следа электронного пучка на поверхности образца превышает фокус пучка.

В связи с этим процессы рассеивания электронов внутри образца оказывают большое влияние на разрешающую способность изображений, получаемых в отраженных, вторичных и поглощенных электронах.

Размеры области генерации отраженных электронов довольно велики и зависят от длины пробега электронов в материале образца, а ее протяженность растет при увеличении ускоряющего напряжения и при уменьшении среднего атомного номера элементов, входящих в состав образца. Размеры этой области в большинстве случаев изменяются в пределах от 0,1 до 1 мкм. Замедлившиеся отраженные электроны рассеиваются на большом удалении от места падения на поверхность.

Сечение образца, с которого происходит генерация вторичного сигнала, в несколько раз превышает сечение исследовательского зонда.

Это обстоятельство резко снижает разрешение микроскопа при регистрации отраженных электронов, которое в конечном счете зависит от величины ускоряющего напряжения и молекулярной массы исследуемого материала.

Основным параметром, от которого зависит выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность исследуемого образца.

Изменяя наклон основания, изменяют также наклоны микроучастков поверхности.

При этом происходит резкое изменение интенсивности потока вторичных электронов. Это явление эффективно используется для дополнительной информации о микросостояниях и микронеоднородностях исследуемой поверхности.

В то же время, когда для увеличения эмиссии вторичных электронов исследуемый образец устанавливается под углом к оси зонда, происходит снижение резкости изображения.

Для коррекции этого эффекта в РЭМ существует специальная система компенсации угла наклона.

Часть пучка электронов поглощается в объеме образца, т.к. при энергиях первичного пучка 10...20 кэВ только до 50% от общего числа вторичных и отраженных электронов достигают поверхности образца и отражаются от нее, а остальные электроны образуют ток поглощенных электронов.

Таким образом, поток поглощенных электронов формируется по всему объему образца, а разрешающая способность изображения имеет тот же порядок, что и для потока отраженных электронов

Ток поглощенных электронов является разностью между током зонда и токами отраженных и вторичных электронов. Этот ток формирует сигнал для обработки изображения с учетом топографического и композиционного эффектов.

Данный метод получения изображений используется редко из-за малой разрешающей способности.

3.4 Интерпретация результатов и обсуждение

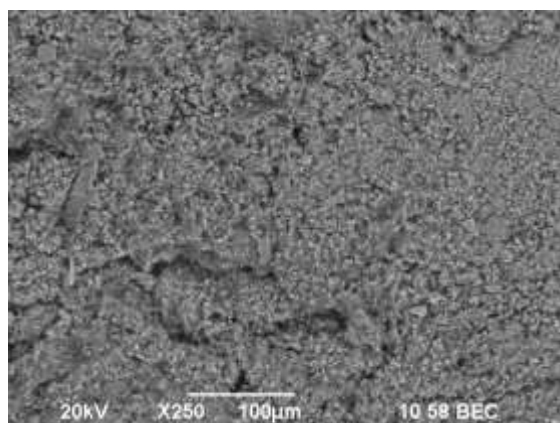
Таблица 3.1 - План отбора проб при экспериментах по сублимации

№	Температура пара (С)	Интервал в минутах				
		Вчислителе - время первого отбора; в знаменателе - время второго отбора проб				
		1	2	3	4	5
1	T1=400	5 20	10 30	15 40	20 50	30 60
2	T2=420	5 20	10 30	15 40	20 50	30 60
3	T3=450	5 20	10 30	15 40	20 50	30 60
4	T4=500	10	20	30	40	60
5	T5=510	10	20	30	40	60
6	T6=520	10	20	30	40	60
7	T7=550	10	20	30	40	60
8	T8=570	10	20	30	40	60
9	T9=600	10	20	30	40	60
10	T10=650	10	20	30	40	60
11	T11=700	10	20	30	40	60

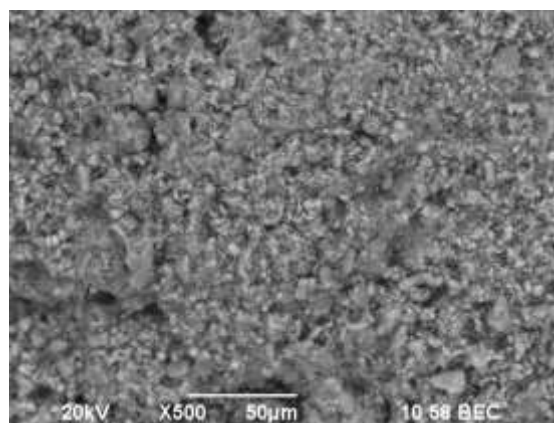
Некоторые из наиболее иллюстративных изображений, полученных в результате исследования образцов с использованием сканирующего микроскопа, показаны на рисунке 3.7 (Приложение А).

Надписи на фотографиях следует понимать следующим образом. Первое число - это температура, при которой проводится процесс отбора проб, следующее число - номер колбы Дрекслея в системе улавливания. Полученные

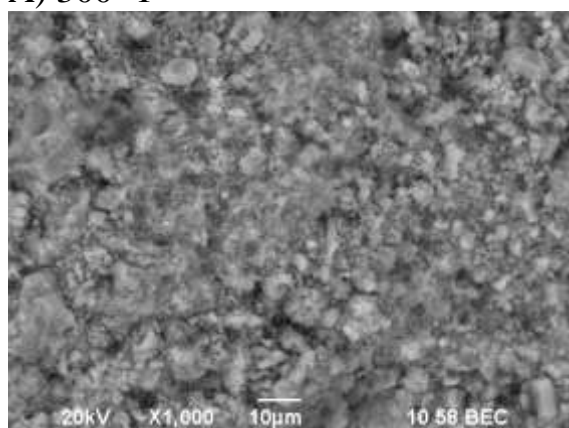
в ходе экспериментов характеристики и параметры фракционного состава дисперсий кремнезема, а также увеличение микроскопа, автоматически записываются в полях фотографий.



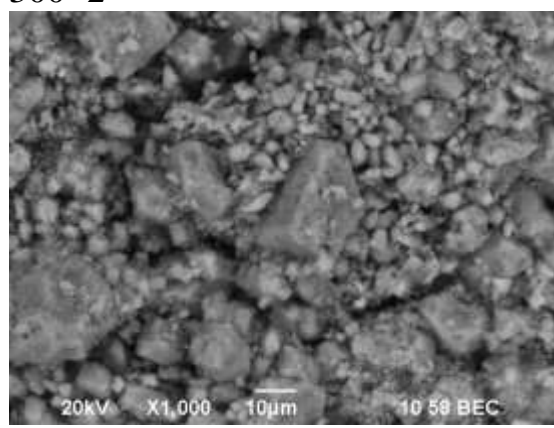
A) 300- 1



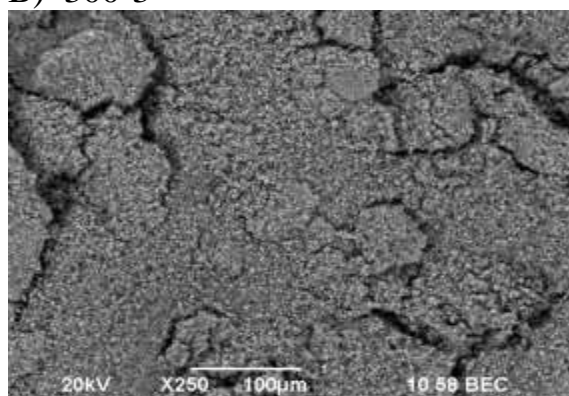
300- 2



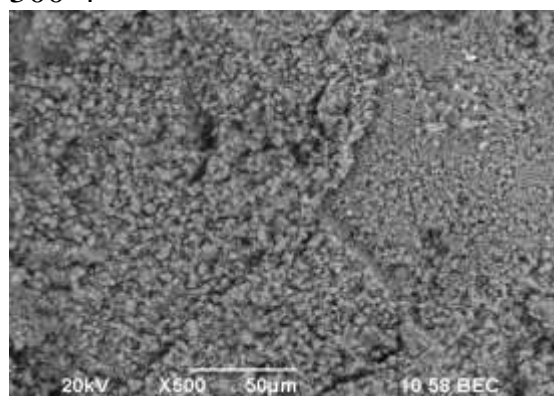
B) 300-3



300-4

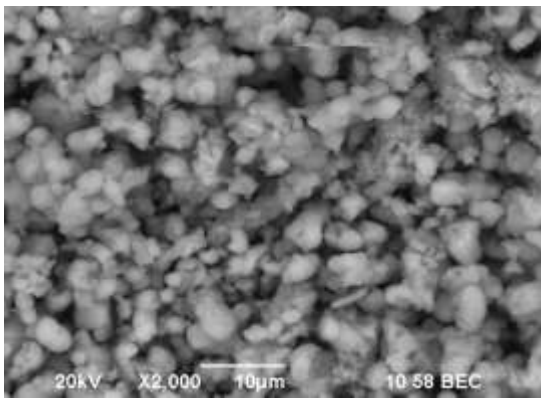


C) 500-1

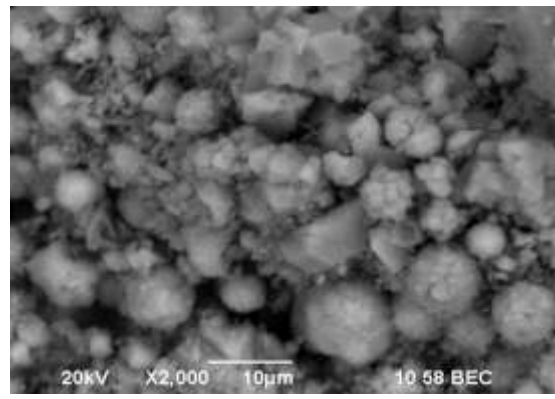


500-2

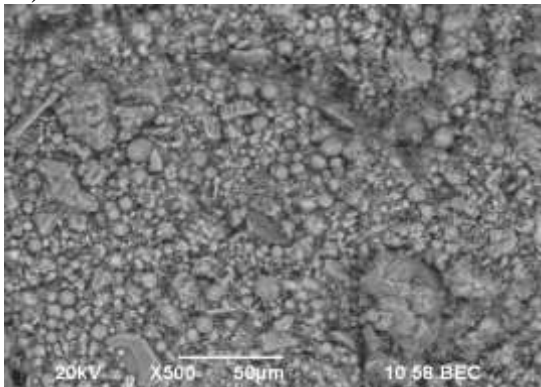
Рисунок 3.7 - Изображения десублимированных образцов, лист 1



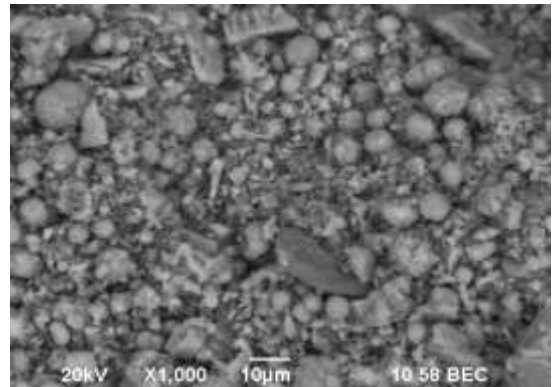
D) 500-3



500-4



E) 500-5(1)



500-5(2)

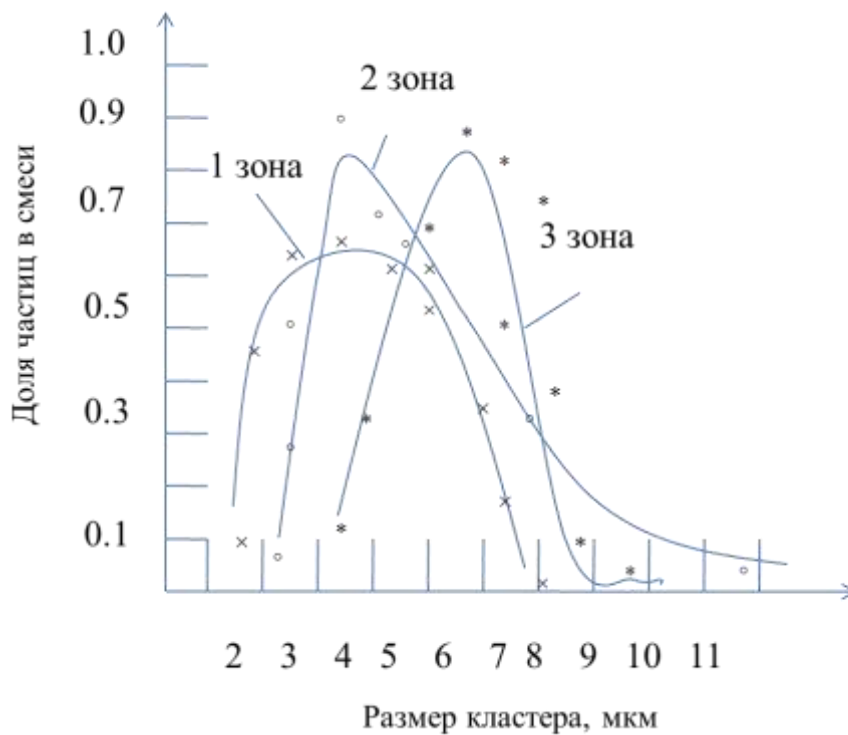
Рисунок 3.7, лист 2

Проведенные исследования убедительно показывают, что при большом начальном пересыщении, когда большое количество эмбрионов (мономеров) дисперсной фазы быстро образуется на единицу объема аппарата, вклад многочастичных столкновений велик. Это хорошо видно на рисунке 3.7, сделанном при большом увеличении. А именно, большие скопления частиц состоят из множества маленьких зародышей. Причем форма крупных скоплений-глобул довольно округлая, что возможно только при одновременном прикреплении множества мелких частиц по всей поверхности более крупных скоплений.

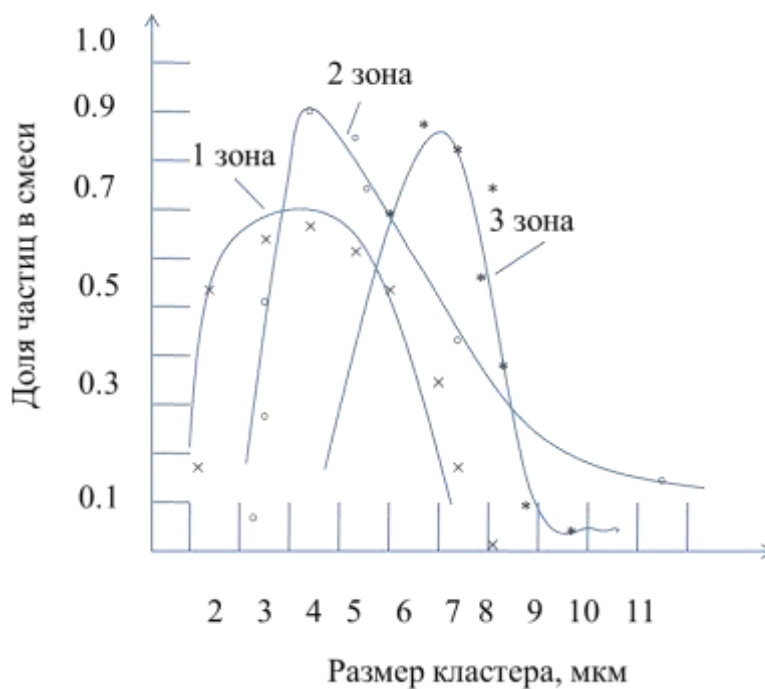
Затем происходит резкое снижение пересыщения, и процесс агрегации начинает ограничиваться диффузионным сопротивлением в газовой фазе. Это приводит к резкому снижению величины ядер коагуляции, интенсивность процесса агрегации резко падает, и в результате получается дисперсия довольно однородного фракционного состава. Дело в том, что характерное время процесса имеет порядок времени, который является оптимальным для многочастичной агрегации.

При низком начальном перенасыщении процесс агрегации «размывается» во времени, так как бинарные столкновения преобладают. Следовательно, фракционный состав получаемой дисперсии очень неоднороден.

На рисунках 3.8 и 3.9 представлены некоторые результаты статистической обработки результатов эксперимента.



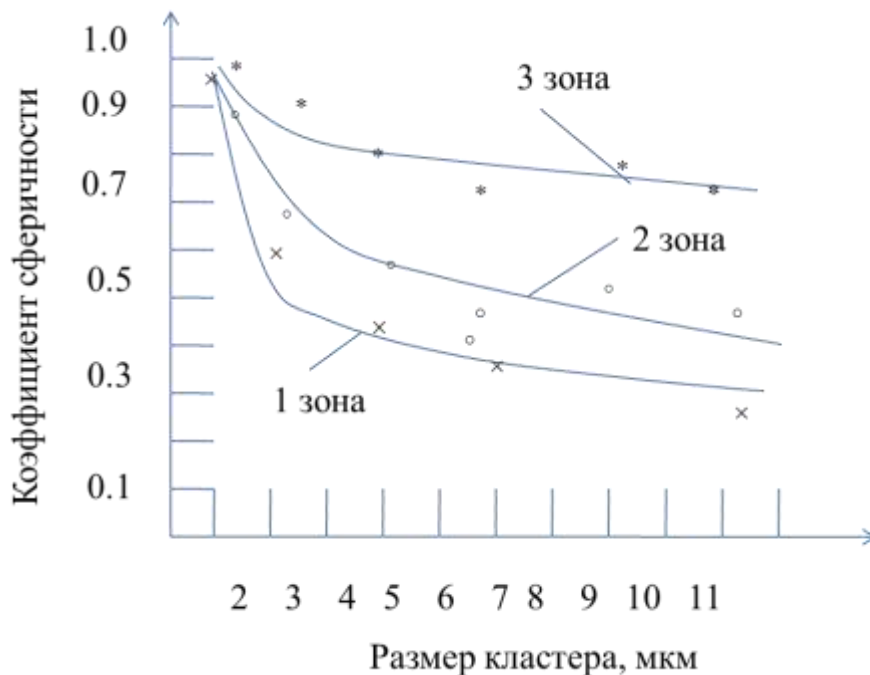
а) при температуре на входе в систему колб 450⁰С



б) при температуре на входе в систему колб 600⁰С

- × 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 3.8 - Плотность распределения размеров кластеров дисперсии десублимата в различных временных зонах



Обозначения зон см. на рисунке 3.8

Рисунок 3.9 - Изменение коэффициента сферичности частиц разных временных зонах

Из графиков видно, что наибольшая однородность достигается в третьей временной зоне при достижении стадии диффузионно-ограниченной кинетики.

Однако, этот вывод справедлив только при высоком начальном пересыщении, которое быстро снимается в первой стадии, когда идет многочастичная коагуляция. Тогда быстро достигается средний размер кластера, далее во второй и третьей временных зонах интенсивность агрегации быстро падает, и оптимальной зоной для получения однородной дисперсии является вторая зона.

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

$$f(i, T) = A \exp(-C_1 i T / T_*) - B \exp(-C_2 i T / T^*) \quad (3.5)$$

Здесь параметры зависят от рассматриваемой временной зоны и характеристик вещества: T_* - характерное время для данной временной зоны.

Для 1-й временной зоны $-T_* = 12$ мин; 2-й временной зоны $-T_* = 30$ мин; 3-й временной зоны $-T_* = 50$ мин.

Коэффициенты формулы (3.5) 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 $A = 2.60$; $B = 0.72$; $C_1 = 0.81$; $C_2 = 0.52$;

Коэффициент сферичности рассчитывали по микроснимкам, используя формулу $\psi = \sqrt{d/D}$, где d – диаметр наибольшей вписанной в контур частицы на снимке окружности, а D – диаметр наименьшей описанной вокруг этого контура окружности. Измерения производили для 10 контуров в разных участках снимка.

Выводы по разделу 3

Результаты экспериментальных исследований хорошо интерпретируются из теоретических соображений. Это может быть основой инженерной методологии для расчета эксплуатационных параметров процесса. Особенно этот вывод важен для агрегации в плотных дисперсных системах и оптимизации этого процесса с целью создания высокооднородных стабильных нанодисперсий высокой однородности и правильного подбора времени процесса.

Результаты экспериментальных исследований десублимации диоксида кремния подтвердили теоретический вывод о влиянии временных стадий на фракционный состав дисперсии в процессах десублимации, а также позволили сформулировать рекомендации по организации процесса.

4 РЕЖИМЫ ПЕРЕГРУЗКИ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

На основании анализа разработанной в предыдущих разделах математической модели агрегации разреженных и плотных дисперсий с образованием стабилизированных дисперсных систем в данном разделе теоретически описываются явление формирования осадков, а также режимы перегрузки и транспортировки дисперсных систем в узлах технологических аппаратов.

4.1 Моделирование гравитационного осаждения бидисперсной суспензии в условиях взаимной агрегации частиц различных фракций

Процессы осаждения густых дисперсий, шламов, осадков и суспензий играют важную роль в индустрии, промышленной экологии и природных явлениях. Несмотря на внимание исследователей к этим процессам, многие вопросы в данной области остаются мало исследованными [114, 126]. При всей распространенности явления осаждения взвесей, как их экспериментальное, так и теоретическое изучение сопряжено со многими трудностями [2,3]. Построение надежных моделей седиментации полидисперсных суспензий даже при отсутствии взаимодействия между частицами представляет собой нетривиальную задачу и до сих пор не завершено [114]. Тем более задача усложняется в ситуациях, когда осаждение сопровождается агрегацией частиц дисперсной фазы. Но это как раз те случаи, которые имеют место при образовании промышленных шламов, а также в системах водочистки и водоподготовки [114].

Поэтому потребности инженерной практики заставляют искать способы разработки упрощенных моделей, которые, тем не менее, адекватно отражают основные закономерности процесса осаждения и течения дисперсных сред, а также позволяют дать верные оценки контрольных параметров для оптимального проектирования необходимой аппаратуры.

В настоящем разделе предлагается новая модель для расчета кинетики осаждения суспензии, состоящей из двух резко различающихся по размерам частиц фракций, в поле силы тяжести при наличии процесса взаимной агрегации (коагуляции) частиц мелкой и крупной фракций. Такие процессы имеют место в промышленности, в природных явлениях, и специально организуются в системах очистки воды от загрязнений [114].

Если в основном реакторе достигнуты условия стабилизации фракционного состава образующейся дисперсии, то в хвостовых узлах можно принять дисперсную систему состоящей из двух основных фракций. Это фракция первичных кластеров-зародышей и фракция дисперсии- продукта реакции или фазового перехода.

Известно, что кинетическая кривая осаждения бидисперсной суспензии при отсутствии агрегации фракций состоит из трех линейных участков. На первом участке выпадают частицы одновременно двух фракций, второй

участок соответствует этапу, когда осаждение крупной фракции завершилось, но продолжается осаждение мелкой фракции. Третий участок описывает этап завершения процесса седиментации в кооперативном режиме осаждения обеих фракций.

При гравитационной седиментации частица в сплошной среде движется под действием силы тяжести и силы сопротивления среды. Сила сопротивления среды, действующая на сферическую частицу, зависит от ее размера, скорости движения, вязкости среды. При этом сила сопротивления зависит от режима движения и, тем самым, от числа Рейнольдса. В стационарном режиме скорость осаждения определяется равновесием силы гидродинамического сопротивления и силы тяжести.

Для мелких частиц можно использовать при расчете скорости стационарного осаждения закон Стокса [124, 126]. Условия его применимости можно кратко резюмировать следующим образом.

1. Частицы предполагаются сферической формы. Т.к. частицы дисперсной фазы в суспензиях часто отклоняются от сферической формы, для них определяется некоторый эффективный радиус частицы той же массы, движущейся с той же скоростью. Такой радиус называют эквивалентным или эффективным.

2. Резервуар, в котором происходит седиментация, должен иметь достаточно большие размеры. Во всяком случае, значительно большие размеры, чем размеры частиц. Тогда можно пренебречь влиянием стенок, так как в окрестности стенок скорость оседания не следует закону Стокса. Но это условие достаточно хорошо выполняется во многих практически значимых случаях.

3. Движущиеся частицы должны быть достаточно твердыми и гладкими, чтобы в процессе движения не происходила их деформация. Для плотных дисперсий эти условия практически равносильны стабильности внутренней структуры кластеров дисперсной фазы. Но формирование осадка происходит в конечной стадии процесса. Поэтому, как правило, характерные времена осаждения значительно превосходят времена релаксации внутренних трансформаций частиц. Поскольку характерные скорости в осадках малы, а концентрация дисперсной фазы велика, то эти условия не являются слишком ограничительными.

4. Предполагается отсутствие проскальзывания между оседающей частицей и средой, т.е. частица хорошо смачивается жидкостью. Для очень плотных дисперсий это условие выполняется с высокой точностью.

5. Скорость оседания не велика, т.к. в противном случае возникает турбулентный режим течения, и условия применимости закона Стокса нарушаются. Для осадков турбулентные режимы движения являются редкими.

В стационарном режиме осаждение каждой фракции происходит с постоянной скоростью, определяемой размером частиц данной фракции [124]. Этот вопрос широко освещен в литературе, и мы не будем его касаться [124].

В данной модели предположим, что происходит агрегация частиц крупной и мелкой фракций суспензии. При этом все остальные оговоренные условия выполняются. Такой подход допустим для суспензий, в которых отсутствует влияние частиц одной фракции на гидродинамические условия осаждения другой фракции, а также и для очень плотных систем, когда влияние сплошной фазы заключается только в формировании псевдовязкости дисперсной системы [59].

При нашей постановке задачи можно записать:

$$\frac{d\rho_3}{dt} = a\rho_1\rho_2, \quad (4.1)$$

$$\frac{d\rho_1}{dt} = -a\rho_1\rho_2, \quad (4.2)$$

$$\frac{d\rho_2}{dt} = -a\rho_1\rho_2, \quad (4.3)$$

где ρ_1 и ρ_2 - частичные объемные плотности двух исходных фракций суспензии, $1/\text{м}^3$; ρ_3 - частичная объемная плотность агрегированных фракций, $1/\text{м}^3$.

Начальные условия:

$$\rho_1(0) = \rho_1^0, \quad \rho_2(0) = \rho_2^0. \quad (4.4)$$

Введем также обозначения:

$$\rho_0 = \rho_1^0 + \rho_2^0, \quad \theta_0 = a\rho_1^0\rho_2^0. \quad (4.5)$$

Тогда, преобразуя систему (4.1-4.3), получаем:

$$\frac{d^2\rho_3}{dt^2} = -a\frac{d\rho_3}{dt}(\rho_1 + \rho_2), \quad (4.6)$$

Поскольку справедливы соотношения:

$$\frac{d}{dt}(\rho_1 + \rho_2) = -2\frac{d\rho_3}{dt}, \quad (4.7)$$

$$\rho_1 + \rho_2 - \rho_0 = -2\rho_3, \quad (4.8)$$

приходим к кинетическому уравнению для частичной плотности фазы агрегированных кластеров:

$$\frac{d^2 \rho_3}{dt^2} = -a \frac{d\rho_3}{dt} (\rho_0 - 2\rho_3). \quad (4.9)$$

Отсюда получаем:

$$\frac{d\rho_3}{dt} = -a\rho_3(\rho_0 - \rho_3) + \theta_0, \quad (4.10)$$

$$\frac{d\rho_3}{dt} = a(\rho_3 - \rho_1^0)(\rho_3 - \rho_2^0). \quad (4.11)$$

Решение уравнения (4.11) имеет вид:

$$\frac{1}{\rho_1^0 - \rho_2^0} \ln \frac{\rho_2^0(\rho_3 - \rho_1^0)}{\rho_1^0(\rho_3 - \rho_2^0)} = at, \quad (4.12)$$

Таким образом, получаем выражение для концентрации агрегатов:

$$\rho_3 = \frac{\rho_1^0 \rho_2^0 (1 - \exp(a(\rho_1^0 - \rho_2^0)t))}{\rho_2^0 - \rho_1^0 \exp(a(\rho_1^0 - \rho_2^0)t)}. \quad (4.13)$$

При $\rho_1^0 = \rho_2^0$ получим:

$$\rho_3 = \frac{\rho_0^2 at}{2(2 + \rho_0 at)}. \quad (4.14)$$

В процессе осаждения будут формироваться два подвижных фронта раздела: фронт осаждения мелкой фракции, отделяющий светлую жидкость от мути, и фронт осаждения смеси мелкой, крупной агрегированной фракций.

Полученные выражения (4.12), (4.13), (4.14) представляют собой по существу методику расчета кривой роста осадка, состоящего мелкой, крупной и агрегированной фаз фракций дисперсии [59].

Если полная высота сосуда равна H , то исходное содержание частиц дисперсной фазы в расчете на единицу поперечного сечения составляет:

$$N_0 = \rho_0 H. \quad (4.15)$$

Будем далее пренебрегать высотой осадка, считая полную высоту сосуда достаточно большой, а исходную суспензию малоконцентрированной. Пусть мелкая фракция обозначается индексом «1». Тогда время движения фронта

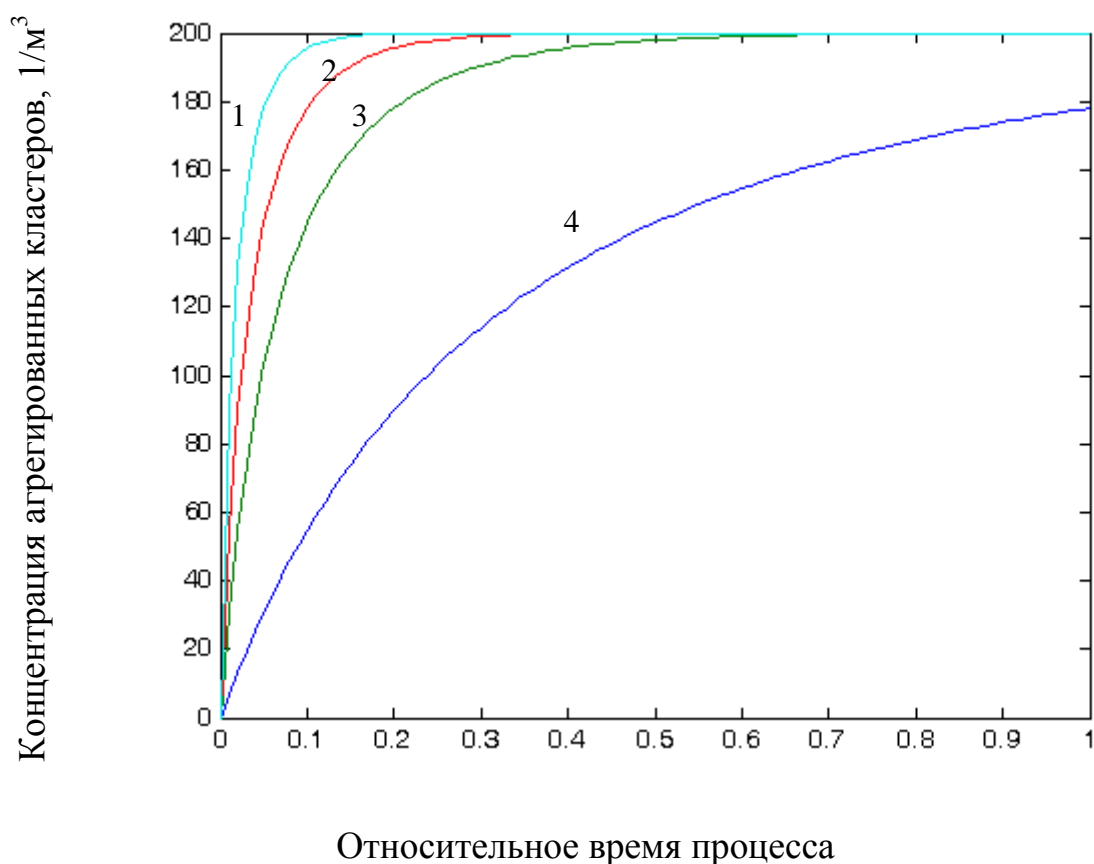
суспензии трех фракций до ее полного осаждения с учетом того, что $W_1 < W_2 < W_3$, составляет:

$$T_2 = \frac{H}{W_2}. \quad (4.16)$$

Время полного осветления суспензии:

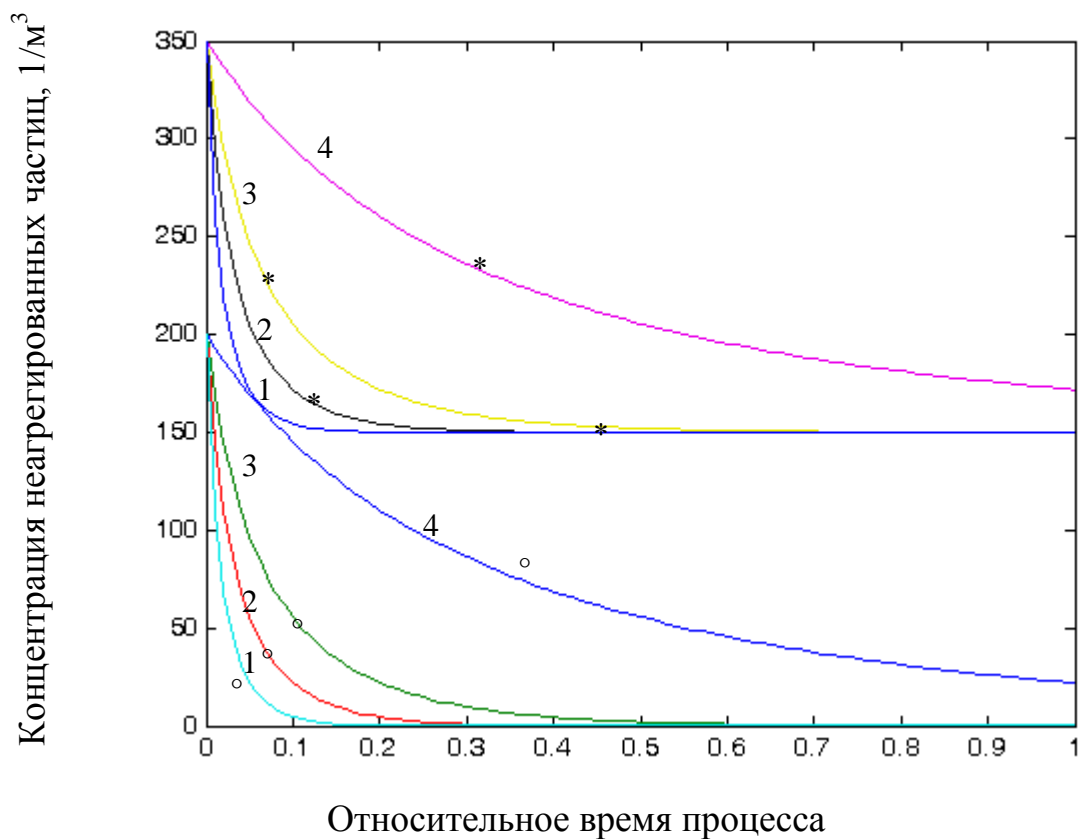
$$T_1 = \frac{H}{W_1}. \quad (4.17)$$

На рисунках 4.1 и 4.2 приведены некоторые графики, иллюстрирующие эволюцию плотности фракций в зоне совместного движения всех трех фракций суспензии.



1- $a = 0.01 \text{ м}^3/\text{с}$; 2- $a = 0.05 \text{ м}^3/\text{с}$; 3- $a = 0.1 \text{ м}^3/\text{с}$; 4- $a = 0.2 \text{ м}^3/\text{с}$

Рисунок 4.1 - Изменение концентрации агрегированных кластеров во времени при осаждении суспензии, изначально состоящей из исходных крупной и мелкой фракций



1- $a = 0.01 \text{ м}^3/\text{с}$; 2- $a = 0.05 \text{ м}^3/\text{с}$; 3- $a = 0.1 \text{ м}^3/\text{с}$; 4- $a = 0.2 \text{ м}^3/\text{с}$
 o - фракция 1; * - фракция 2

Рисунок 4.2- Изменение концентрации исходных кластеров

В соответствии с принятыми выше допущениями скорость осаждения каждой фракции остается неизменной. Если обозначить скорость осадений i -й фракции через W_i , то можно записать для потока i -й фракции через поперечное сечение сосуда:

$$q_i(t) = \rho_i(t)W_i \quad (4.18)$$

Тогда изменение количества вещества в осадке i -й фракции в расчете на единицу поверхности сосуда цилиндрической формы в течение времени $t \leq T_2$ определяется как:

$$Q_i(t) = W_i \int_0^t \rho_i(s) ds \quad (4.19)$$

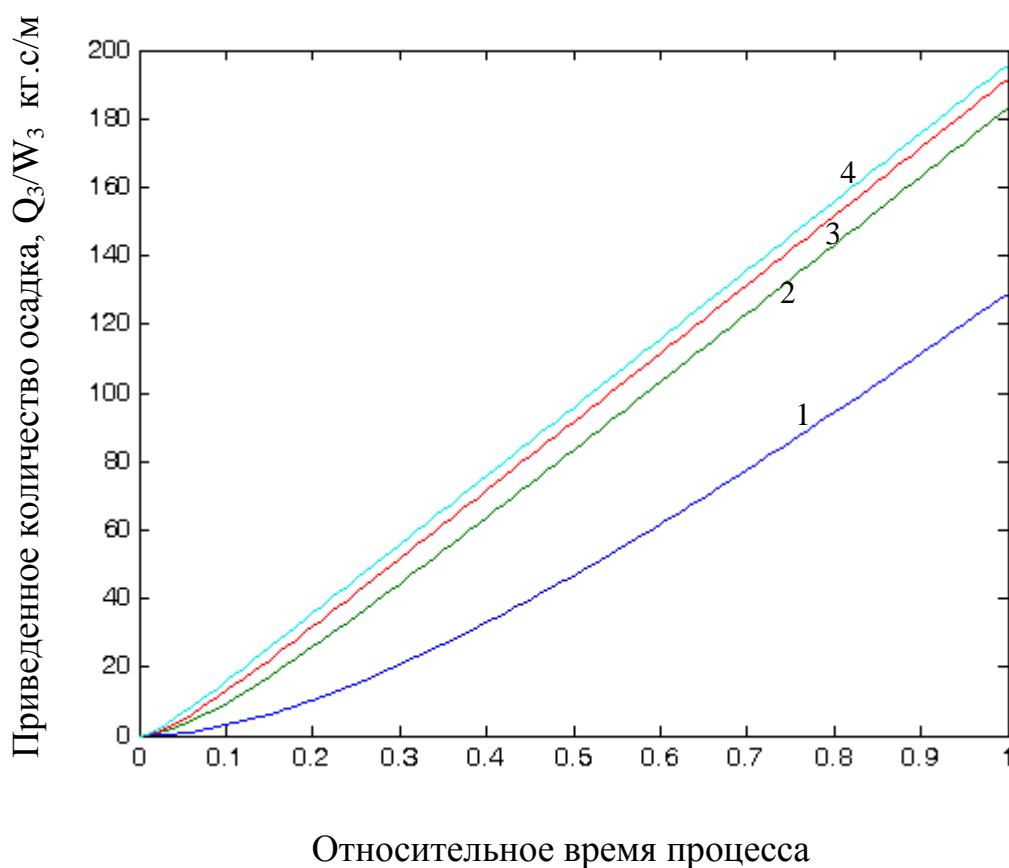
Отсюда получаем:

$$Q_1 = W_1 \frac{1}{a} \ln \left(\frac{\rho_{20} - \rho_{10} \exp(a(\rho_{10} - \rho_{20})t)}{\rho_{20} - \rho_{10}} \right), \quad (4.20)$$

$$Q_2 = W_2 [(\rho_{20} - \rho_{10})t + \frac{1}{a} \ln \left(\frac{\rho_{20} - \rho_{10} \exp(a(\rho_{10} - \rho_{20})t)}{\rho_{20} - \rho_{10}} \right)], \quad (4.21)$$

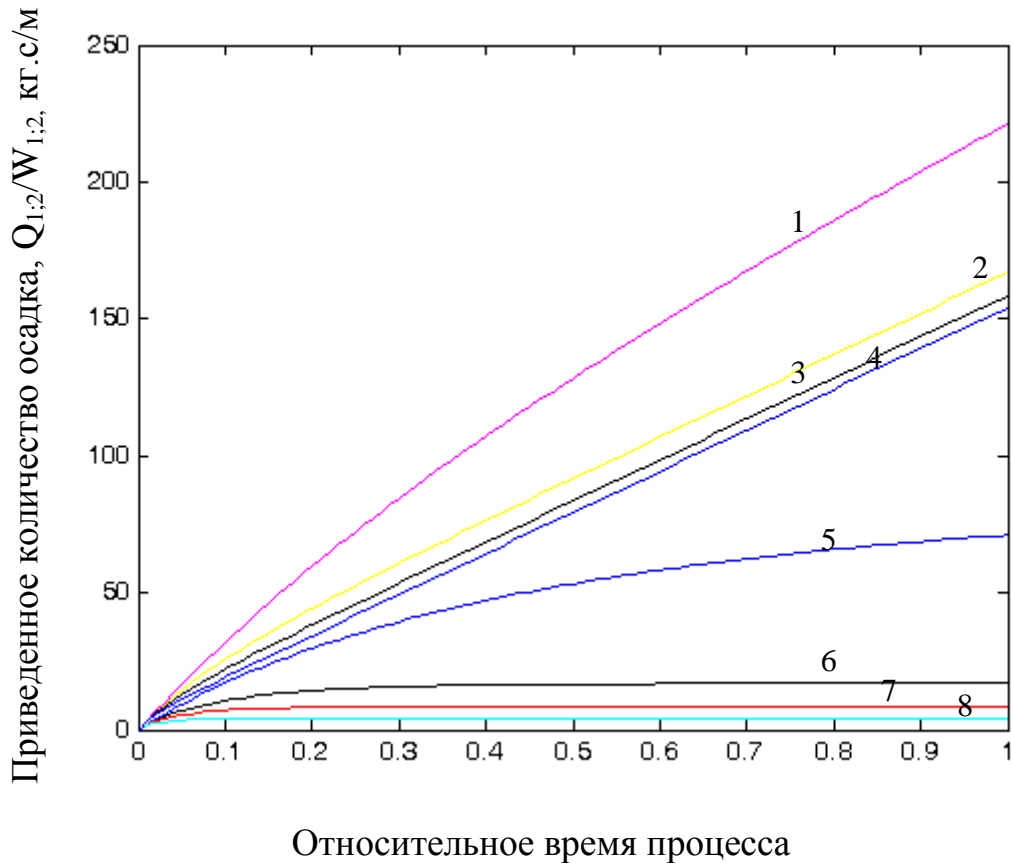
$$Q_3 = W_3 [\rho_{10}t - \frac{1}{a} \ln \left(\frac{\rho_{20} - \rho_{10} \exp(a(\rho_{10} - \rho_{20})t)}{\rho_{20} - \rho_{10}} \right)]. \quad (4.22)$$

На рисунках 4.3, 4.4 приведены графики, иллюстрирующие изменение удельных количеств различных фракций в осадке в течение первого периода осаждения T_2 , т.е. до осаждения густой части суспензии.



1- $a = 0.01 \text{ м}^3/\text{с}$; 2- $a = 0.05 \text{ м}^3/\text{с}$; 3- $a = 0.1 \text{ м}^3/\text{с}$; 4- $a = 0.2 \text{ м}^3/\text{с}$

Рисунок 4.3- Изменение приведенного количества осадка фракции агрегатов в течение первого периода седиментации



Фракция 1: 1- $a = 0.01 \text{ м}^3/\text{с}$; 2- $a = 0.05 \text{ м}^3/\text{с}$; 3- $a = 0.1 \text{ м}^3/\text{с}$; 4- $a = 0.2 \text{ м}^3/\text{с}$
 Фракция 2: 5- $a = 0.01 \text{ м}^3/\text{с}$; 6- $a = 0.05 \text{ м}^3/\text{с}$; 7- $a = 0.1 \text{ м}^3/\text{с}$; 8- $a = 0.2 \text{ м}^3/\text{с}$

Рисунок 4.4 - Изменение приведенного количества осадка исходных фракций в течение первого периода

После завершения первого периода осаждения в сосуде еще остается муть первой фракции в зоне высотой:

$$H_1 = (W_2 - W_1)T_2. \quad (4.23)$$

В этой зоне будет наблюдаться градиент плотности первой фракции. Этот градиент можно рассчитать из следующих соображений.

Т.к. $\rho_1(t) = \rho_{10} - \rho_3(t)$, то временное запаздывание процесса осаждения в области между фронтами раздела можно определить по формуле:

$$t = \frac{z}{W_2 - W_1}, \quad (4.24)$$

где z - текущая координата в направлении осаждения.

Отсюда следует выражение для расчета плотности мелкой фракции в области между подвижными фронтами раздела среды с разной концентрацией дисперсной фазы:

$$\rho_1(z) = \rho_{10} - \rho_3 \left(z / (W_2 - W_1) \right). \quad (4.25)$$

Разработанная модель позволяет рассчитать практически все основные характеристики процесса седиментации суспензии с учетом агрегации крупной и мелкой фракций. Эта модель может быть развита на случай обратимой агрегации, т.е. при наличии процесса частичной фрагментации кластеров дисперсной фазы. Анализ полученных зависимостей и вид графиков хорошо согласуются с известными экспериментальными данными и изученными закономерностями седиментации [59]. В то же время, для надежного практического применения данная модель требует идентификации управляющих параметров для конкретных физико-химических систем.

4.2 Методика моделирования и расчета параметров потоков густых полидисперсных суспензий

Моделирование осаждения полидисперсных суспензий и расчет соответствующих параметров оборудования имеют некоторые особенности, которые часто не учитываются в инженерных расчетных методах. В данном разделе представлен обзор и анализ этих особенностей, а также изложены пути решения проблем, возникающих при расчете осаждения полидисперсных суспензий применительно к конкретным конструкциям промышленных аппаратов [59, 114].

Большую роль в осаждении полидисперсных суспензий играют явления увеличения вязкости концентрированных суспензий твердых частиц в жидкости при приложении к ним сдвиговых напряжений. Этот эффект в литературе описан как переход от плоской слоистой структуры расположения частиц в суспензии к хаотическому трехмерному распределению при деформациях [1, 2]. Во время перехода вязкость быстро растет и достигает максимума, а при дальнейшем увеличении скорости сдвига она может снижаться.

На этот процесс влияют распределение частиц по размерам, их объемная доля, форма, взаимодействие с другими частицами, которые могут сопровождаться процессами агрегации, вязкость непрерывной фазы, а также тип, скорость и время деформации.

Оптимальный способ избежать увеличения вязкости в практических ситуациях - это уменьшить размеры частиц или увеличить их объемную долю. Из-за узости диапазона скоростей сдвига, в которых увеличивается вязкость, для характеристики таких суспензий можно использовать степенные зависимости вязкости от скорости сдвига [114].

При теоретическом анализе течений, создаваемых в неразбавленных суспензиях, при осаждении частиц вблизи стенки наклонного отстойника

можно использовать усредненные по ансамблю уравнения импульса, пренебрегая напряжениями Рейнольдса при малых числах Рейнольдса [59].

Как уже было отмечено, обычно предполагается либо сферическая форма частиц, либо деформация сферических частиц предполагается слабо выраженной. Тогда существует ряд методов для тензоров нормальных и касательных напряжений в потоке [114].

Однако, когда необходимо учитывать не только силы взаимодействия потока с одиночными частицами, но и принимать во внимание обратное влияние частиц на структуру потока, схема расчета существенно усложняется. При этом важную роль начинает играть броуновское движение, имеющее хаотический характер, и требующее для своего описания использования вероятностных и стохастических уравнений.

Кроме того, столкновения частиц между собой, а также их взаимодействия между собой через возмущение поля скоростей сплошной фазы начинают вносить заметные коррективы в динамику движения взвешенных частиц. Особенно существенным становится этот фактор при большой концентрации взвешенной дисперсной фазы.

При этом роль формы отдельных частиц и капель становится еще более значимой.

Обычно основное внимание уделяется рассмотрению гидродинамического взаимодействия. Полученное выражение для тензора напряжений из-за присутствия твердых частиц совпадает с выражением, полученным в [114] для случая медленного течения разбавленной суспензии твердых частиц с использованием концепции усреднения по объему.

Нередко рассматривается разбавленная суспензия идентичных недеформируемых твердых частиц в несжимаемой жидкости, где используется процедура усреднения по объему и времени, основанная на уравнении движения отдельной частицы в турбулентном потоке, уравнениях сохранения импульса и момента импульса для твердой фазы.

Для замыкания уравнений движения необходимо из физических соображений выводить специальные уравнения, позволяющие учесть совокупное влияние турбулентных пульсаций.

Если все же пренебречь инерцией частиц, то решающее значение приобретает результирующая сумма сил тяжести, аэродинамического сопротивления и обмена импульсами при столкновениях частиц со стенками. В этом случае можно получить закрывающее соотношение второго порядка [59].

Во многих теоретических и экспериментальных исследованиях процесса седиментации под действием силы тяжести узкой фракции полидисперсных суспензий, отмечается изменение во времени толщины зоны в верхней части осадительной колонны, отделяющей чистую жидкость от слоя суспензии, содержащей частицы всех размеров. Предполагается, что осажденные частицы, размеры которых подчиняются нормальному закону распределения, движутся в режиме стока.

Инерционные силы и броуновское движение чаще всего не учитываются. Распределение концентрации и размера частиц по времени и частоте осадочной колонны рассчитывается путем численного решения уравнения сохранения массы, дополненного соотношением, определяющим соотношение между скоростями осаждения и локальной концентрацией частиц [9].

В случае, когда осаждение суспензии происходит в произвольном контейнере, в приближении ползучего потока рассматривается проблема осаждения разбавленной монодисперсной суспензии твердых сферических частиц внутри контейнера.

Как правило, принимается статистически равномерное распределение частиц различных фракций по объему аппарата. При расчете средней скорости частицы чаще всего не принимается во внимание взаимное влияние частиц друг на друга. В этих условиях было получено, что распределение концентрации по объему аппарата можно рассчитать на основе асимптотических методов [9].

Это позволяет получить значение скорости осаждения суспензии внутри контейнера с бесконечно удаленными стенками практически произвольной формы [3, 9].

В данном разделе предлагаются новые подходы к математическому описанию потока плотных взвесей и осадков с учетом реальных физических закономерностей потока таких систем и диссипации энергии во всем объеме дисперсии при ее течении.

Течение густых суспензий, как правило, происходит при малых числах Рейнольдса. Так, в частности, отток вязких отложений из резервуаров и бункеров осуществляется в ползучем режиме. В случае мелких твердых частиц, содержащихся в нерасслоенной суспензии в качестве дисперсной фазы, суспензию можно рассматривать как гомогенную жидкость с некоторой эффективной вязкостью [114].

Поэтому для описания течений тонких слоев плотных суспензий можно использовать приближение Нуссельта [9, 114].

Импульсные уравнения тонкого слоя вязкой жидкости в приближении нуссельта можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_s \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \rho_s g \cos \gamma = 0, \quad (4.26)$$

Эффективная вязкость суспензии с учетом влияния твердых частиц, взвешенных в жидкости, определяется из соотношения [127]:

$$\mu_s = \mu_l \mu_r, \quad (4.27)$$

Относительную вязкость суспензии предлагается рассчитывать по формуле [127]:

$$\mu_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-\alpha}, \quad (4.28)$$

Известно [14], что для широкого класса жидкостей с гидрофильными включениями мелкодисперсной твердой фазы в широком диапазоне изменения параметров режима справедливы следующие оценки:

$$\phi_m = 1.68; \quad \alpha \approx 1.82 \quad (4.29)$$

В то же время, как видно из формулы (4.28), эффективная вязкость, рассчитанная по формуле (4.28), стремится к бесконечности, когда $\phi \rightarrow \phi_m$.

Однако такой предел противоречит данным экспериментальных исследований [127]. Фактически, даже очень густые суспензии с максимальным содержанием твердых веществ можно отнести к плотным осадкам, которые имеют текучесть. Например, промышленные шламы, а также естественные селевые потоки сохраняют текучесть вплоть до очень высоких концентраций твердой фазы [13, 127]. Поэтому далее предлагается модификация модели, которая устраняет указанное противоречие.

Во-первых, для малого ϕ , модель должна соответствовать формуле (4.28).

Во-вторых, для $\phi \rightarrow \phi_m$ асимптотическое поведение $\mu_r \rightarrow \mu_m$, где μ_m определенное предельное значение относительной вязкости, должно быть реализовано.

Введем параметр:

$$\beta = \frac{\phi}{\phi_m - \phi} \quad (4.30)$$

В соответствии с отмеченными предположениями, функция должна удовлетворять следующим условиям:

$$\frac{d\mu_r}{d\beta}(0) = \alpha, \quad (4.31)$$

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \mu_r = \mu_m, \quad (4.32)$$

$$\mu_r(0) = 1, \quad (4.33)$$

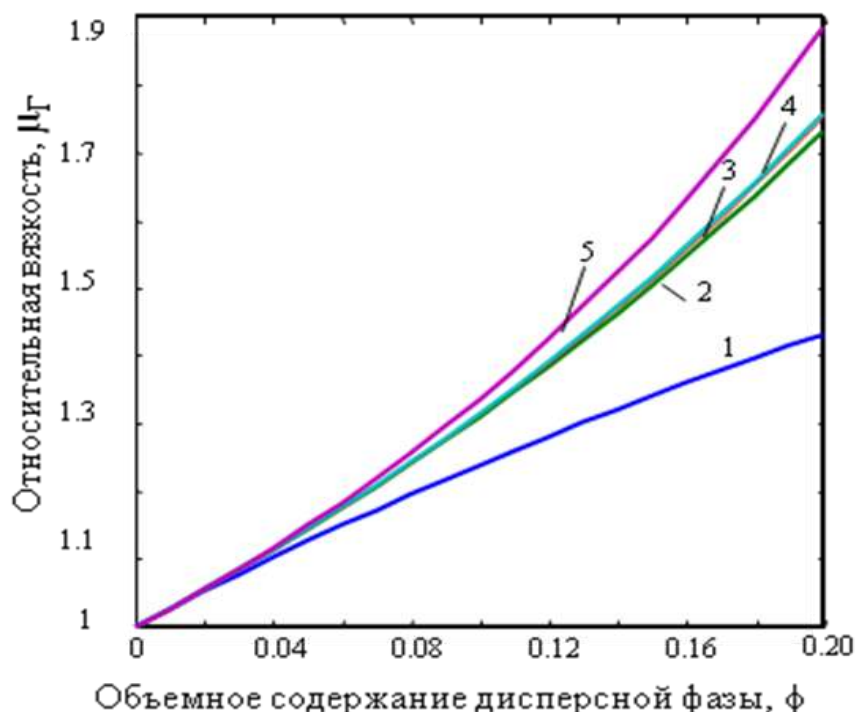
Простейшая аппроксимация такого вида:

$$\mu_r = \frac{\frac{\alpha \mu_m}{\mu_m - 1} \beta + 1}{\frac{\alpha}{\mu_m - 1} \beta + 1}. \quad (4.34)$$

На рисунке 4.5 приведены некоторые результаты расчетов с использованием формул (4.28) и (4.33) для разных значений предельной относительной вязкости.

Из графиков видно, что в диапазоне концентраций твердых веществ в суспензии менее 0,12 разница расчетных значений относительной вязкости по формулам (4.28) и (4.33) не превышает 18%.

Однако в диапазоне концентраций от 0,2 до 0,5 рассчитанные значения уже отличаются более чем на 50% даже для $\mu_m = 1000$.



Объемное содержание дисперсной фазы

Расчеты на основании (4.34): 1- $\mu_m = 2$, 2- $\mu_m = 20$, 3- $\mu_m = 100$, 4- $\mu_m = 1000$; 5- расчеты на основании (4.28).

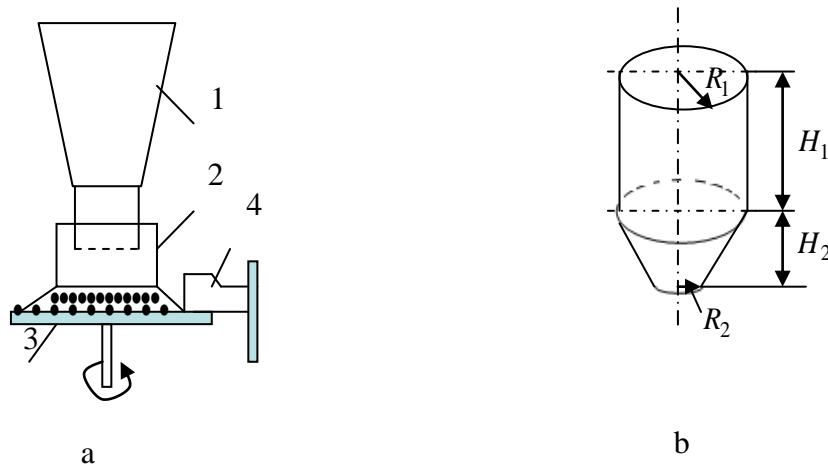
Рисунок 4.5 - Сравнение расчетных вязкостей по моделям (4.28) и (4.34)

Сброс осадка (или шлама) обычно осуществляется в периодическом режиме. В этом случае размеры выпускного отверстия бункера должны быть достаточными для обеспечения необходимой производительности [123, 127]. В то же время они должны исключать накопление (подвешивание) сыпучего груза в бункере. Во избежание внезапного обрушения больших масс сыпучего

груза через отверстия, а также во избежание необходимости большого веса ворот выпускное отверстие не должно быть чрезмерно большим [123].

Основные геометрические параметры буферных емкостей показаны на рисунке 4.6 (Приложение В). Объем бункера цилиндрической формы, состоящего из цилиндра в верхней части и усеченного конуса в нижней части, определяется по следующей формуле:

$$\Omega = \left(\frac{1}{3} \pi H_1 (R_1^2 + R_1 R_2 + R_2^2) \right) + \pi R_1^2 H_1, \quad (4.34)$$



1- корпус бункера; 2- принимающий поддон; 3- фидер; 4- режущий нож

Рисунок 4.6 - Схема бункеров для выгрузки осадков из реакторов

Важнейшими параметрами работы резервуаров являются их пропускная способность и скорость истечения осадка [123]. Скорость истечения осадка может быть рассчитана из следующих соображений. Поскольку течение вязкого осадка происходит в режиме ползучести [21, 22], то общий перепад давления по высоте слоя осадка можно определить на основе среднего рассеяния энергии по формуле:

$$\Delta P = \frac{\lambda}{\text{Re}} \frac{(H_0 - H) V_f^2 \rho}{d_e^2}. \quad (4.35)$$

После преобразований получаем

$$\Delta P = \frac{\lambda}{2} \mu \frac{(H_0 - H) V_f}{d_e^2}. \quad (4.36)$$

Запишем уравнение Бернулли относительно поверхности слоя осадка в

коническом бункере и на выходе:

$$\rho g H + \rho \frac{1}{2} \left(\frac{R_2^2}{R_1^2} \right)^2 V_f^2 = \rho \frac{1}{2} V_f^2 + \Delta P. \quad (4.37)$$

После подстановки формулы (4.36) в соотношение (4.37) уравнение выглядит следующим образом

$$\rho g H + \rho \frac{1}{2} \left(\frac{R_2^2}{R_1^2} \right)^2 V_f^2 = \rho \frac{1}{2} V_f^2 + \frac{\lambda}{2} \mu \frac{(H_0 - H) V_f}{d_e^2}. \quad (4.38)$$

В результате получаем формулу для скорости истечения

$$V_f = -\gamma(H_0 - H) + \sqrt{\gamma^2(H_0 - H)^2 + 2gH}. \quad (4.39)$$

Основные контрольные параметры

$$G = \frac{\lambda}{\rho d_e^2}, \quad \beta = \frac{R_2^4}{R_1^4}, \quad \gamma = \frac{G\mu}{2(1-\beta)}, \quad (4.40)$$

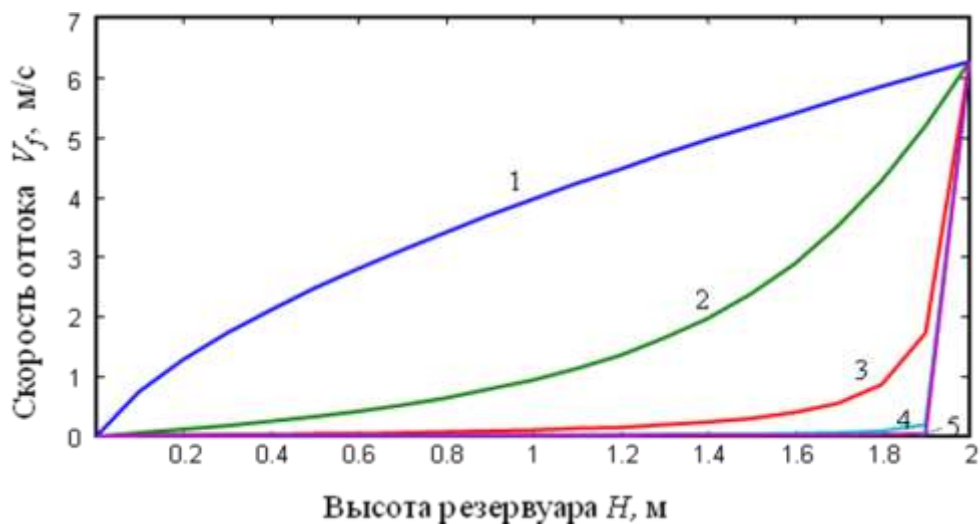
Формула для расчета расхода может быть переписана в безразмерной форме с использованием характерного времени полного опорожнения резервуара T^* :

$$\tilde{V}_f = -S_1(1-h) + \sqrt{S_1^2(1-h)^2 + S_2 h}. \quad (4.41)$$

Здесь

$$\tilde{V}_f = V_f \frac{T^*}{H_0}; \quad h = \frac{H}{H_0}; \quad S_1 = \gamma T^*; \quad S_2 = 2g \frac{T^{*2}}{H_0}, \quad \gamma = \frac{G\mu}{2(1-\beta)}. \quad (4.42)$$

На рисунке 4.7 представлены результаты численного исследования скорости истечения в зависимости от высоты густого осадка в буферной емкости при различных значениях контрольного параметра.



1- $\gamma = 10$, 2- $\gamma = 10^2$, 3- $\gamma = 10^3$, 4- $\gamma = 10^5$

Рисунок 4.7 - Скорость оттока как функция высоты резервуара H

Из графиков видно, что при увеличении управляющего параметра поведение зависимости скорости истечения от высоты слоя осадка радикально меняется (Приложение В). А именно, при определенной вязкости густого осадка опорожнение резервуара через некоторое время происходит с такой низкой скоростью, что оно практически прекращается.

Это явление, предсказанное разработанной в данном разделе простой моделью, действительно наблюдалось в экспериментах и в инженерной практике [123, 127]. Анализ известных моделей и методов расчета, тем не менее, не приводит к другим моделям, которые убедительно описывают это явление [123].

4.3 Модель управления перегрузкой сыпучих материалов

Пневматическое транспортирование и перегрузка дисперсных систем и сыпучих материалов из емкостей и цистерн играет важную роль в технологических схемах в различных отраслях промышленности и на транспорте. Выполнение нормального цикла технологических схем и соблюдение технологического регламента с целью получения конечного продукта необходимого стандарта качества невозможно без оптимальной работы узлов перегрузки, подачи и транспортировки компонентов промышленного производства. При этом соответствующие емкости оборудуются аэрационными системами с газораспределительными перегородками и снабжаются различными устройствами, обеспечивающими регенерацию пор газораспределительных решеток [128-130].

Большинство известных способов очистки газораспределительных решеток используют пневмоимпульсные способы регенерации. Как правило, применение этих способов требует подачи высокого удельного расхода газа постоянного давления. Энергия пневматических импульсов используется для регенерации пор в тканевых газораспределительных перегородках, обрушения

и транспортирования сыпучего материала к разгрузочному отверстию. Энергия обратной волны при этом практически не используется.

В данном разделе описывается предложенный Викторовым [128-130] способ пневмоимпульсной перегрузки сыпучих и порошкообразных материалов из пневмоцистерн с регенерацией газораспределительных перегородок. Дан анализ физического механизма, лежащего в основе этого способа, и разработан подход к математическому моделированию процесса.

Способ основан на использовании энергий прямой и обратной волн пневматического удара для транспортирования сыпучего и порошкообразного материала в горизонтальном разгрузочном трубопроводе и вертикальной транспортной магистрали [128]. Как показали испытания [130], применение нового способа позволяет существенно повысить производительность и надежность работы, снизить удельный расход сжатого газа на перегрузку. Важным качеством предложенного способа является обеспечение быстродействия и расширение диапазона регулирования импульсными пневматическими ударами в условиях максимального давления выхлопа.

В предложенном Викторовым и др. способе помимо потока сжатого газа постоянного давления, воздействующего на материал на наклонных тканевых газораспределительных перегородках, на транспортируемый материал в гибком горизонтальном разгрузочном трубопроводе и вертикальной транспортной магистрали воздействуют дополнительными импульсами сжатого газа.

При этом чередуют подачу прерывистых потоков сжатого газа постоянного давления с определенным периодом, а сами дополнительные импульсные пневматические удары производятся одновременно с импульсными пневматическими ударами под наклонные тканевые газораспределительные перегородки пневмоцистерны.

Путем изменения частоты импульсных пневматических ударов, можно увеличить скорость течения насыщенной воздухом дисперсной смеси по наклонным тканевым перегородкам в пневмоцистерне, горизонтальном разгрузочном трубопроводе и на начальном участке вертикальной транспортной магистрали в режиме резонирования частот.

Принципиальная схема установки показана на рисунке 4.8, взятом из описания патента [129].

Рабочий цикл состоит из следующих стадий.

1. Открывается клапан 1, и начинается подача сжатого газа в полость I, за счет чего происходит передвижение золотника 2 направо до упора. При этом, открываются также отверстия 3, через которые в пространство II поступает газ в сжатом состоянии, который воздействует на мембрану 4 и закрывает выхлопную трубу 5.

2. На следующей стадии происходит открытие крана 6, что обеспечивает подачу сжатого газа в аэрационную систему 7 ж/д цистерны 8 и далее в эжектор 15, расположенный в транспортной магистрали 16. Наличие обратного клапана 9 препятствует резкому росту давления на выходе выхлопной трубы 5.

3. Открывается задвижка 10, и сжатый газ начинает поступать в емкость 11. Вследствие этого, где в объеме III возникает избыточное давление. Увеличение данного давления в пространстве до поршня большего диаметра золотника 2 начинается с регулируемым запаздыванием по отношению к давлению в емкости 11, которое регулируется при помощи игольчатого клапана 12. Через некоторый регулируемый период времени давление на поршень большего диаметра золотника в пространстве III возрастает до величины, позволяющей преодолеть силу давления в объеме I. Регулировка данного этапа осуществляется с помощью пружины 13, которая и создает дополнительное усилие. В результате завершения данной стадии происходит перемещение золотника в крайнее левое положение.

4. После завершения стадии 3 сжатый газ в атмосферу из пространства II посредством отверстий 3 и 14 выдавливается в атмосферу. Далее, за счет давления газа открывается мембрана 4, установленная в емкости 11, и начинается подача газа в выхлопную трубу 5. Затем происходит открытие обратного клапана 9, и начинается и поступление газа в аэрационную систему 7. Данный этап осуществляется в режиме импульсного пневматического удара. Такой режим способствует быстрому разрушению сыпучего материала по пограничному псевдооживленному и аэрированному слою, а полученный импульс придает дополнительное ускорение аэрированной дисперсной смеси в транспортной магистрали 16.

5. В результате стадии 4 происходит резкое падение давления в емкости 11 за счет чего в цистерне 8 возникает обратная волна под воздействием избыточного давления. Воздействие обратной волны на дисперсную смесь генерирует колебательный процесс на газораспределительной перегородке.

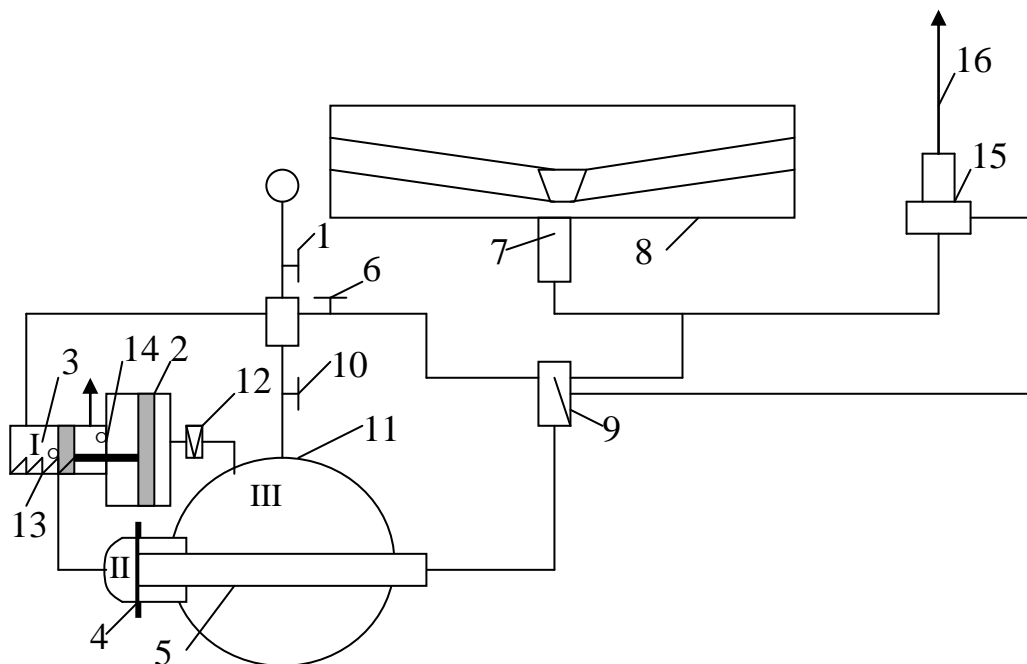


Рисунок 4.8 - Принципиальная схема установки пневмоимпульсной перегрузки дисперсных сред

В рассматриваемой системе можно выделить два основных контрольных параметра.

Первый параметр - частота пневматических ударов - регулируется частотой открытия вентиля 10.

Второй параметр - временное запаздывание роста давления в пространстве III - регулируется клапаном 12.

Колебания в данной системе возникают вследствие параметрического возбуждения, поскольку давление сжатого газа в коллекторе остается постоянным.

Таким образом, возникающие колебания являются параметрическими [3] и могут быть описаны в общем виде с помощью следующего уравнения:

$$\frac{d^2 \Delta P}{dt^2} + \omega_0^2 (1 - \alpha) \Delta P = \beta \Delta P \cos \omega^* t - \gamma \frac{d\Delta P}{dt} + \varepsilon (\Delta P)^3, \quad (4.43)$$

где ΔP - величина импульса давления в системе; t - время; ω_0 - собственная частота колебаний в системе; ω^* - частота «наведенных» колебаний; α - параметр подстройки; β - коэффициент параметрического возбуждения; γ - коэффициент демпфирования; ε - малый параметр, характеризующий степень нелинейности системы.

Как уже отмечалось, из всех перечисленных параметров управляющими могут считаться по существу два параметра: ω^* - частота «наведенных» колебаний, регулируемых с помощью вентиля 10 и α - параметр подстройки, характеризующий интегральное влияние клапана 12 на запаздывание импульса давления над большим поршнем золотника 2 и пружины 13 на баланс сил, действующих на поршни золотника.

Остальные параметры, присутствующие в уравнении (4.43), не могут эффективно регулироваться в процессе работы.

Частота собственных колебаний является функцией множества факторов, связанных с конфигурацией системы. В качестве предварительной, начальной оценки можно предложить следующее соотношение:

$$\omega_0 = k \frac{\sqrt{gh}}{L}, \quad (4.44)$$

где L - характерный продольный размер системы; h - высота слоя материала на перегородке; k - коэффициент, зависящий от насыпной плотности и конфигурации системы.

Оценка величины параметра нелинейности выглядит следующим образом:

$$\varepsilon \sim K \frac{H}{h}. \quad (4.45)$$

Здесь H - амплитуда возмущенного движения слоя материала; K - эмпирический коэффициент, определение которого представляет определенные трудности.

Теоретическая оценка коэффициента демпфирования в такой сложной системе также вряд ли возможна. В то же время, его эмпирическое определение не представляет значительных трудностей.

Действительно, по своему смыслу коэффициент γ равен (или пропорционален) обратной величине периода затухания T_{rel} наведенных в системе колебаний:

$$\gamma \sim \frac{1}{T_{rel}}. \quad (4.46)$$

Аналогичные рассуждения можно провести в отношении коэффициента параметрического возбуждения β . По своему физическому смыслу этот параметр пропорционален ускорению относительного перепада давления в импульсе, т.е. можно записать следующую оценку:

$$\beta \sim \frac{(\Delta P)_{max}}{P_0 T^2}, \quad (4.47)$$

где $(\Delta P)_{max}$ - амплитуда пневмоимпульса; P_0 - давление в коллекторе сжатого газа; T - полупериод импульса.

Отметим, что вывод уравнения (1) основан на разложении уравнения колебаний общего вида:

$$\frac{d^2 \Delta P}{dt^2} + \Phi(\Delta P) = 0, \quad (4.48)$$

в ряд Тейлора в окрестности положения равновесия, где $\Phi(\Delta P)$ - возвращающая сила.

Поэтому анализ подобных моделей проводится обычно с помощью асимптотических методов разложением по малому параметру [131-133].

Применение метода многих масштабов показывает, что при этом в описываемой системе возникают как главный резонанс, наблюдаемый при $\omega^* \approx \omega_0$, так и ряд вторичных резонансов, характерных для нелинейного взаимодействия.

Для упрощения анализа рассмотрим линеаризованную модель ($\varepsilon=0$) и введем ряд замен переменных для приведения уравнения к безразмерному виду:

$$\tau = \omega_0 t; \quad \omega = \frac{\omega^*}{\omega_0}; \quad \Delta \bar{P} = \frac{\Delta P}{P_0}, \quad (4.49)$$

Тогда уравнение (1) приобретет вид:

$$\frac{d^2 \Delta \bar{P}}{d\tau^2} + (1 - \bar{\alpha}) \Delta \bar{P} = \bar{\beta} \Delta \bar{P} \cos \omega \tau - \bar{\gamma} \frac{d\Delta \bar{P}}{d\tau}, \quad (4.50)$$

где \bar{a} , $\bar{\beta}$, $\bar{\gamma}$ - пересчитанные – параметры системы.

К уравнению (4.50) можно применить методы анализа, развитые в работах [134-136]. В результате после ряда преобразований были получены решения первого $\Delta \bar{P}_1$ и второго $\Delta \bar{P}_2$ приближений в следующем виде:

$$\Delta \bar{P}_1 = A \cos \tau + B \sin \tau, \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{P}_2 = & A \cos \tau + B \sin \tau - \bar{a}(A \cos \tau + B \sin \tau) + \\ & + \frac{1}{2} \bar{\gamma} \left[\frac{A \cos(1 - \omega)\tau + B \sin(1 - \omega)\tau}{\delta_{2,\omega} - (1 - \omega)^2} \right] + \bar{\beta}(A \cos \tau + B \sin \tau), \end{aligned} \quad (4.52)$$

где $\delta_{2,\omega}$ - символ Кронекера, т.е.

$$\delta_{2,\omega} = \begin{cases} 1 & \text{при } \omega = 2, \\ 0 & \text{при } \omega \neq 2, \end{cases}$$

Полная амплитуда возникающих в системе колебаний равна

$$\Lambda = \sqrt{A^2 + B^2}, \quad (4.53)$$

Более подробный анализ с учетом параметра нелинейности, также преобразованного с учетом соотношений (4.52), приводит к амплитудному уравнению следующего вида [137]:

$$0,75 \bar{\varepsilon} \Lambda^2 = -\bar{a} + \sqrt{0,25 \delta_{2,\omega} \bar{\gamma}^2 - \bar{\beta}^2}, \quad (4.54)$$

Таким образом, предложенное математическое описание позволяет рассчитывать все основные характеристики процесса и может быть

рекомендовано в качестве базовой модели для проведения численных экспериментов и определения оптимальных значений параметров управления пневмоимпульсной перегрузкой сыпучих материалов.

Вид полученного решения показывает, что нетривиального стационарного решения ($a \neq 0$) в данном случае не существует.

Аналогичным методом можно произвести исследование остальных вторичных резонансов.

Можно предложить характеристику обновления разрыхленного слоя материала. Тогда открывается возможность расчета параметров обновленной структуры слоя материала.

С этой целью предлагается ввести некоторую характеристику диссипации энергии в слое (типа вязкости). При этом будем считать, что порядок вязкостной диссипации оценивается тем же малым параметром δ , что и порядок нелинейности взаимодействия.

Действительно, если вязкая диссипация сильна, то угасание колебательного движения слоя будет быстрым, и существенного обновления структуры также не будет наблюдаться.

Основное уравнение движения слоя тогда преобразуется к виду:

$$\frac{d^2 H}{d\tau^2} + \hat{\mu}\delta \frac{dH}{dt} + H + \delta H^3 = \tilde{F} \cos \omega\tau, \quad (4.55)$$

где $\hat{\mu}$ - приведенная «вязкость», т.е. характеристика диссипации в слое

$$\hat{\mu} = \frac{\mu}{\rho S}, \quad (4.56)$$

здесь ρ - насыпная плотность, S - поперечное сечение слоя.

Подробный анализ уравнения (4.56) производится аналогично анализу уравнения (1) и тем же методом многомасштабных разложений.

Однако теперь возможно исследование стационарных колебательных режимов движения системы

Действительно, получаем систему:

$$\frac{\partial a}{\partial T_1} = -\frac{\hat{\mu}}{2} a - \frac{3}{4} a^2 \Lambda \sin(\eta T_1 - 3\varphi), \quad (4.57)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T_1} = -\frac{\eta}{3} + 3\Lambda^2 + \frac{3}{8} a^2 + \frac{3}{4} a\Lambda \cos(\eta T_1 - 3\varphi), \quad (4.58)$$

Для этой системы из условий стационарности $\frac{\partial a}{\partial T_1} = 0$ и $\frac{\partial \varphi}{\partial T_1} = 0$ получаем амплитудно-частотную характеристику системы:

$$a^2 = \frac{8}{9} \left(\eta - \frac{27}{4} \Lambda^2 \right) \pm \frac{8}{3} \sqrt{\frac{1}{4} \Lambda^2 \left(2\eta - \frac{63}{4} \Lambda^2 \right) - \frac{\hat{\mu}^2}{4}}, \quad (4.59)$$

Полученные соотношения представляют собой приближенную модель, описывающие работу системы пневмоимпульсной перегрузки сыпучих материалов. Несмотря на приближенный характер, разработанная математическая модель позволяет рассчитать резонансные характеристики системы с использованием минимума опытных данных и оценить оптимальные значения управляющих параметров. Развитие этой модели позволит рассчитывать производительность схемы в зависимости от конкретных характеристик транспортируемых веществ и масштабов используемого оборудования.

Выводы по разделу 4.

Разработан подход к задаче описания течения плотных взвесей и отложений. Представленная модель позволяет учитывать текучесть среды вплоть до высоких концентраций дисперсной твердой фазы в суспензии, а также описывать особенности течения толстых суспензий вблизи твердой стенки.

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. После такого анализа предлагаемый подход и соответствующая модель могут быть полезны в качестве основы для техники инженерных расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований.

1. На основе теоретического анализа кинетических моделей агрегации разработаны новые модели агрегации в дискретных системах, которые учитывают влияние внутренних трансформаций кластеров дисперсной фазы и, соответственно, их возрастов, на поверхностную агрегационную активность.

2. На основе специальной модификации уравнений Смолуховского впервые физически и математически обоснован новый анзац для агрегационных ядер.

3. Показано, что разработанные в диссертации модели позволяют предложить организацию технологического процесса необратимой агрегации на основе временного зонирования, что позволяет добиваться высокой фракционной однородности и выделить управляющие параметры для регулирования процесса.

4. Экспериментально подтверждена адекватность моделей и получены эмпирические зависимости для расчета функций распределения фракционного состава дисперсии на разных временных интервалах.

5. Результаты, полученные в диссертации, внедрены в учебный процесс, а также разработаны рекомендации для расчета процессов агрегации в химических аппаратах с образованием высококонцентрированных дисперсных систем, которые переданы в ТОО «КазНИИХимпроект» для использования при проектировании бункеров и систем транспортирования шламов и осадков.

Оценка полноты решений поставленных задач. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований получены результаты, которые можно использовать в качестве научно - обоснованных методов моделирования и расчета процессов агрегации в полидисперсных средах с целью стабилизации фракционного состава и получения дисперсий высокой однородности.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Теоретические и практические результаты работы и сформулированные выводы рекомендуется использовать при постановке задач и проведении научно-исследовательских работ в области химико-технологических процессов, сопровождающихся образованием дисперсных фаз в рабочих объемах аппаратов, а также оптимизации режимов осуществления и инженерном оформлении химико-технологических процессов и аппаратов в производствах с высокими требованиями к качественным показателям и однородности фракционного состава дисперсных сред, в частности в химической, фармацевтической отраслях промышленности, а также в нано-технологических процессах.

Результаты и выводы работы могут быть также полезны для использования в учебном процессе для чтения лекций и проведения практических и лабораторных занятий по процессам и машинам химических

технологий, моделированию технологических процессов, гидродинамике, термодинамике и физической химии.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения и уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. На основании анализа и обсуждения, разработанных в диссертации математических моделей и результатов проведенных экспериментальных исследований разработаны методы расчета и оптимизации технологических режимов осуществления процессов, сопряженных с образованием полидисперсных фаз в химико-технологических аппаратах, и определены контрольные параметры и режимы для стабилизации однородности фракционного состава дисперсий. Полученные результаты обладают научной новизной и конкурентоспособны в сравнении с лучшими достижениями в этой области.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Изд-во: Наука, 1979 – 384с.
- 2 Кнунянц Л.И. Химическая энциклопедия. Изд-во: Советская Энциклопедия, 1990. - 673с.
- 3 Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия, 1984. - 368 с.
- 4 Казенова А.О., Голубев В.Г., Левданский А.Э., Тезекбаева Н.Р. Классификация дисперсных систем и актуализация вопроса их стабилизации и агрегатирования // Тр.межд.науч-практ конф «Ауэзовские чтения -15:Третья модернизация Казахстана-новые концепции и современные решения». Т3,Шымкент 2017.-С.130-134.
- 5 Галкин В.А. Уравнение Смолуховского.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.- 336с.
- 6 Волощук В.М., Седунов Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. - Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 435с.
- 7 Blackman J.A., Marshall A. Coagulation and Fragmentation in cluster-monomer reaction models // J. Phys. A.: Math. Gen. - 1994.- №27. -P.725-740.
- 8 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. - М.: Химия, 1982. - 400с.
- 9 Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1990. - 488с.
- 10 Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. - М.: ГЭОТАР-МЕД, 2001. - 384 с.
- 11 Яргаева В.А., Сеничева Л.В. Дисперсные системы: Учеб.пособие. – Хабаровск: Изд-во Хабар.гос. техн. ун-та, 2003. – 135 с.
- 12 Koch D.L., Cohen C. Turbulent Coagulation of Aerosol Particles, Proceedings of the Fifth Microgravity Fluid Physics and Transport Phenomena Conference // NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH, CP.-2000.-P.1365-1367.
- 13 Brener A.M., Dil'man V.V. Concept of building an aggregation kinetic model taking into consideration the dependence between aggregation activity and cluster ages // Theoretical Foundations of Chemical Engineering.-2016, V.50, No 4.- P.439-443.
- 14 Dairabay D.D., Brener A.M., Golubev V.G. Kinetic Equations of Aggregation Processes in Disperse Systems With Allowance for Age Dependent Clusters Properties // Chemical Engineering Transactions. V.47, 2016. - P.193-198.
- 15 Willaime F., Fu C.C., Marinica M.C., Dalla Torre J. Stability and mobility of self-interstitials and small interstitial clusters in α -iron: ab initio and empirical potential calculations // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.- 2005, V.228(1).-P. 92-99.
- 16 Wang B., Yoon B., König M., Fukamori Y., Esch F., Heiz U., Landman U. Size-selected monodisperse nanoclusters on supported graphene: Bonding, isomerism, and mobility // Nano Letters. - 2012, №12 (11).-P.5907-5912.

17 Дайрабай Д.Д., Голубев В.Г., Досмаканбетова А.А., Серикулы Ж. Экспериментальные исследования и отработка режима процесса получения плотных тонких дисперсий // Международное периодическое научное Научные труды SworldScientificpapers. выпуск №1(42). Иваново, 2016.-С.63-69.

18 Казенова А.О., Корганбаев Б.Н., Голубев В.Г. Структурообразование дисперсных систем и их агрегация // Междунар. науч.-практ. конф. «Взаимосвязь науки, образования и практики». – Шымкент: Международный гуманитарно-технический университет, 2017. – С.182-185.

19 Казенова А.О., Голубев В.Г., Левданский А.Э.,Тезекбаева Н.Р. Получение дисперсных систем и анализ управления ими // Тр.межд.науч-практ конф «Ауэзовские чтения -15: Третья модернизация Казахстана-новые концепциии современные решения».- Шымкент, 2017.- С.126-130.

20 Kari E. J. Lehtinen and Michael R. Zachariah. Self-Preserving Theory for the Volume Distribution of Particles Undergoing Brownian Coagulation // Journal of Colloid and Interface Science.-2001.-№242.-P. 314 –318.

21 Menon, G. and Pego R.L., Kinetics of a precipitation from supersaturated solid solutions / Menon G., Pego R.L. // Comm. on Pure and Appl. Math, vol. LVII, 2004.- P.1197-1232.

22 Якубова Р.Р., Муратов А.С., Бренер А.М Термодинамические аспекты расчета интенсивных процессов переноса тепла и массы в технологических процессах // Труды Межд.научно-практ.конф. «Процессы, машины и аппараты промышленности технологий»- Шымкент: посвященной 50-летию кафедры МАХП ЮКГУ им. М.Ауезова, 2006. -С. 102-105.

23 Joshua B. Plotkin, Jérôme Chave, and Peter S. Ashton. Cluster Analysis of Spatial Patterns in Malaysian Tree Species // The American Naturalist.-2002.- V.160, No 5.-P. 629-644.

24 Peng S., Ding F., Urbanc B., Buldyrev S. V., Cruz L., Stanley H. E. and Dokholyan N. V. Discrete molecular dynamics simulations of peptide aggregation // PHYSICAL REVIEW E.-2004.- V.69.- 041908.

25 Bentz JL., Kozak JJ. Aggregation of dipolar colloidal particles: Geometric effects // Phys. Rev. E.-2006.-V.73.- 011414.

26 De Groot S. R., Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics, Courier Corporation. Doering C.R., ben-Avraham, 1988, Interparticle distribution functions and rate equations for diffusion-limited reactions, Phys. Rev.-2013, A 38 (6), P.3035-3042.

27 Aldous D.J. Deterministic and stochastic models for coalescence (aggregation, coagulation: review of the mean-field theory for probabilists), 1999, Bernoulli, №5. -P. 3-14.

28 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, №1-2.- P. 1-20.

29 Brener A.M. Nonlocal Model of Aggregation in Polydispersed Systems // Theor. Found. Chem. Eng.-2011. - Vol. 45.-P.349-353.

30 Дайрабай Д.Д., Бренер А.М., Голубев В.Г., Балабеков О.С. Термодинамика процессов нуклеации и агрегации кластеров в плотных дисперсных системах // The Way of Science. International scientific journal. Volgograd 2015. - № 9(19).- С. 30-32.

31 Li X., Logan B.E Collision Frequencies of Fractal Aggregates with Small Particles by Differential Sedimentation // Envir. Sci., Techn.- 1997.- №31. - P.1229-1236.

32 Zahnov J.C., Maerz J., Feudel U. Particle-based modelling of aggregation and fragmentation processes: Fractal-like aggregates // Physica D, 2011.- №240.- P.882-893.

33 Kaschiev D. Nucleation. Basic theory with applications. Butterworth Heinemann. Oxford etc., 2000. -529 p.

34 Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1976. - 574 с.

35 Doering C.R. ben-Abraham. Diffusion-limited coagulation in the presence of particle input: exact results in one dimension // Phys. Rev. -1989-. Lett, 62.-P. 2563-2575.

36 Brenner A.M., Balabekov B.Ch., Kaugaeva A.M., Non-local model of aggregation in uniform polydispersed systems, Chem. Eng. Trans. -2009.- V.17.- P.783-789.

37 Brenner A.M. Model of many-particle aggregation in dense particle systems, Chem. Eng. Trans. -2014.- V.38.-P.145-151.

38 Муратов А.С. Эффекты немонотонной релаксации при переносе тепла и массы в многокомпонентных системах // Вестник НАН РК.- 2007.- №6.- С.58-68.

39 Barabasi A-L, Vicsek T. Multifractality of self-affine fractals, 1991, Phys. Rev. A 44, No4.-P. 2730-2733.

40 Leyvraz F., Scaling theory and exactly solved models in the kinetics of irreversible aggregation, Phys. Reports.- 2003.-V. 383.-P. 95-212.

41 Brenner A., Zhumataev N. New non-local models of transfer and aggregation processes // 6th IASME WSEAS International Conference on continuum mechanics (cm '11) February 23-25, 2011. Cambridge, UK.-P.158-163.

42 Рудяк В.Ю. Статистическая теория диссипативных процессов в газах и жидкостях.- Наука: Новосибирск, 1987.- 272 с.

43 Дайрабай Д.Д., Балабеков О.С., Бренер А.М., Голубев В.Г. Особенности образования кластерных дисперсий в условиях высокой концентрации нуклеатов // Доклады Национальной Академии Наук Республики Казахстан.- 2016. -№ 5. -С.132-138.

44 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, No.1.-P. 1-20.

45 Ball J.M., Carr J., Penrose O. The Becker-Doring Cluster Equations: Basic Properties and Asymptotic Behaviour of Solutions // Commun Math. Phys.-1986.- №104.- P. 657-692.

- 46 Wagner Norman J., Russel William B. Nonequilibrium statistical mechanics of concentrated colloidal dispersions: hard spheres in weak flows with many-body thermodynamic interactions. *Surface Sci.* –1989.- № 3. – P. 475-518.
- 47 Brenner A.M., Nonlocal model of aggregation in dispersed systems, *Theoretical Foundation of Chemical Engineering*, 2011.- №45(3).-P. 332-336.
- 48 Stefan Sauer and Hartmut Löwen. Theory of coagulation in charged colloidal suspensions // *J. Phys.: Condens. Matter* 8.-1996.-P. L803–L808.
- 49 M. Kraft. Modelling of Particulate Processes // *KONA*.-2005.- No.23.-P. 18-35.
- 50 Crank J. The mathematics of diffusion // Clarendon press, Oxford.- 1975.- P.415.
- 51 Бренер А.М. Нелокальные уравнения переноса тепла и массы в технологических процессах// *Теор. основ. хим. технологии*. 2006.- Т.40, №6.- С. 564-572.
- 52 Brady John F., Phillips Ronald J., Lester Julia C., Bossis Georges. Dynamic simulation of hydrodynamically interacting suspensions. *J. Fluid Mech.* – 1988. – V.195. – P. 257-280.
- 53 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* 202.-1998.-P. 20–29.
- 54 Волченко В.Ф. Моделирование свойств полидисперсных структур / Волченко В.Ф. Минск: Наука и техника, 1991. - 436 с.
- 55 Stockstill R.L. Implicit moving finite element model of the 2D shallow-water equations // *Moving Boundaries IV*, 1997, *Comp. Mech. Publ.*, Southampton, UK, Boston, USA.- P.199-209.
- 56 Brenner A., Zhumataev N. Kinetic equations of binar aggregation in media having memory // *Poster Session of the International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2011*. Mexico City , 2011. -P.161-175.
- 57 Дайрабай Д.Д., Бренер А.М., Голубев В.Г., Левданский А.Э. Анализ проблем процессов агрегации в плотных дисперсных системах // *The Way of Science. International scientific journal*. Volgograd, 2015. - № 9(19). -С.28-30.
- 58 Слинько М.Г., Дильман В.В., Рабинович Л.М. О межфазном обмене при поверхностных конвективных структурах в жидкости // *Теор. основы хим. технол.* -1983. Т.17, №1. – С.10-15.
- 59 Шакиров Б.С., Тажибаева Б.Т., Жамалова К.А. Особенности расчета эффективности процесса осаждения полидисперсных взвесей // *Труды Межд. науч. конф. “Современные концепции естествознания и информационных технологий” Алматы: КазГАСА*.- 2009. – Ч.1. -С.26-31.
- 60 Мырзахметова Б.Ш., Муратов А.С., Балабеков О.С. Нелинейные модели релаксационных ядер переноса на основе приближения Пригожина в системах с термодиффузией // *Известия НАН РК. Химии и технологии*.- 2003.- №3.-С.103-108.

61 Муратов А.С., Мырзахметова Б.Ш., Балабеков О.С Особенности вывода нелокальных уравнений переноса в нелинейных средах // Вестник НАН РК. - 2003.- №5. - С.89-92.

62 Brenner A.M., Muratov A.S., Tashimov L. Non-linear model of time-dependent relaxation cores for the systems with cross transfer effects // Advanced Computations Methods in Heat Transfer VIII. 2004-WIT PRESS, Southampton, Boston. -P. 323-332.

63 Berdalieva G.A., Tashimov L.T., Al'chinbaeva O., Dil'man V.V., Van Keer.R. Marangoni instability under the non-isothermal absorption in flowing liquid films // Наука и обр.- эффектив. рычаги реализ. стратегии «Казахстан- 2030»: Сб. тр. Межд. науч.- тех. и учеб.- метод. конф.- Шымкент, 1998.- С. 31-34.

64 Pearson J.R.A. On convective cells induced by surface tension // Jour. Fluid Mech., -1958. -V. 4.- P. 489-491.

65 Дильман В.В. Некоторые вопросы моделирования и расчета газожидкостных реакторов // Теор. основы хим. технол. -1975. Т.9, №6. – С.844-850.

66 Weitz D.A., Huang J.S., Lin M.Y. and J.Sung. Dynamics of Diffusion-Limited Kinetic Aggregation // Phys. Rev. Lett. -1984.- V. 53, No17.- P. 1657-1660.

67 Weitz D.A. and Oliveria M. Fractal Structures Formed by Kinetic Aggregation of Aqueous Gold Colloids // Phys. Rev. Lett.-1984.-V.52, No16.-P. 1433-1436.

68 Jysoo Lee, Stefan Schwarzer, Antonio Coniglio, H.Eugene Stanley. Localization of growth sites in diffusion-limited-aggregation clusters: Multifractality and multiscaling // Phys. Rev. E.-1993.-V.48, No 2.-P. 1305-1315.

69 Ташимов Л.Т. Конвективный тепло и массообмен в пленочных процессах химической технологии. Вопросы моделирования и устойчивости. - Алматы, Білім, 1999.- 200с.

70 Kunitsyn A.L., Mamirov G.A., Tashimov L.T. On the stability in the case of non isolated singular point // 7 th Czechosl. Conf. on Differential Equations and their Appl.- Praha, 1989.- P. 12-18.

71 Мамиров Ж.А., Ташимов Л.Т. Обратимые системы с малым параметром // Наука и технология: Сб. научн. тр. ЮКО НАН РК- Шымкент, 1993.- С.11-16.

72 Brenner A.M., Kazenova A.O., Golubev V.G., Tashimov L.T., Shapalov Sh.K., Kenzhalieva G.D., Tortbayeva D.R. Accounting the time delay in the binary coagulation model // Reports of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan.- 2019.- Volume 3, № 325.-P.13-18.

73 Ким Л.А., Бренер А.М. Временная нелокальность уравнений переноса тепла и массы в интенсивных технологических процессах // Теор. основы хим. технологии. 1996, Т. 30, №3.- С. 258-262.

74 Ким Л.А., Бренер А.М. Учет перекрестных эффектов в нелокальных уравнениях переноса тепла и массы // Теор. основы хим. технологии. 1998, Т.32, №3.- С. 247-250.

75 Sonntag H., Strenge K., 1987, Vincent B. Coagulation Kinetics, Coagulation Kinetics and Structure Formation, Springer US.-P. 58-126.

- 76 Mirlin A.D. Statistics of energy levels and eigenfunctions in disordered systems, Phys. Reports.-2000, V.326.-P.259-382.
- 77 Dorodnycyn A.A. Review of methods for solving the Navier-Stokes equations // Lect. Notes Phys. 1973. Vol. 18.- P. 23-47.
- 78 Matgorzata Borówko. Computational methods in surface and colloid science // Marcel Dekker, Inc.- 2000.-P. 942.
- 79 Feinn D., Ortoleva P., Scalf W., Schmidt S. and Wolff M. Spontaneous pattern formation in precipitating systems // J.Chem. Phys.-1978.-V.69, No1.-P.27-39.
- 80 Duncan D.B. Approximating the Becker-Döring Cluster Equations / Duncan D.B., Soheili A.R. // Comm. Math. Phys.- 2000.- Vol. 119.- P.1-31.
- 81 Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. -М.: Наука, 1995.- 462с.
- 82 Бекаулова А.А., Ташимов Л.Т., Балабеков Б.Ч. Особенности моделирования химических реакторов с образованием дисперсной фазы в рабочей зоне // Оралдың ғылым жаршысы.- Уральск,-2009.-С.83-88.
- 83 Муратов А.С. Нелинейные задачи теории переноса тепла и массы в нелокальных системах // Вестник НАН РК.- 2005.- №1. -С. 62-67.
- 84 Ernst M.H. Kinetics of clustering in irreversible aggregation // Pietronero L., Tosatti E. Eds Fractal in Physics.-North-Holland, Amsterdam, 1986.- 457 p.
- 85 Куницын А.Л., Ташимов Л.Т. Некоторые задачи устойчивости нелинейных резонансных систем. - Алма-Ата, Ғылым.- 1990.- 225с.
- 86 Durlofsky Louis J., Brady John F. Dynamic simulation of bounded suspensions of hydrodynamically interacting particles. J. FluidMech. – 1989. – №200. – С. 39-67.
- 87 Бувевич Ю.А., Исаев А.М. Элементарная теория псевдотурбулентности в мелкодисперсных суспензиях. // ИЖФ. – 1989.- № 2. – С. 239-246.
- 88 Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., Klein R.C.B.R., Ball R.C., Meakin P., Universal diffusion-limited colloid aggregation, Journal of Physics: Condensed Matter, 1990.-№2(13).-P.3093.
- 89 Alexander S., Orbach R., Density of states on fractals:«fractons», Journal de Physique Lettres 43, 1982.- No.17.-P. 625-631.
- 90 George A. Jackson and Adrian B. Burd. Aggregation in the Marine Environment // Environmental Science & Technology.-1998.- V.32, No.19.- P.2805-2813.
- 91 Alldredge A.L., Jackson G.A. Aggregation in Marine Systems // Pergamon, Deep-Sea Research II.-1995.-V. 42, No 1.-P. 1-7.
- 92 Фукс Н.А. Механика аэрозолей.-М.: Изд-во АН СССР. Институт научной информации.- 1955.-353с.
- 93 Pablo Jensen, Albert-László Barabási, Hernán Larralde, Shlomo Havlin and H.E. Stanley. Deposition, diffusion and aggregation of atoms on surfaces: A model for nanostructure growth // Phys. Rev. B.-1994-II.-V. 50, No 20.-P. 15316-15329.
- 94 Фукс Н.А. Успехи механики аэрозолей.-М.: Изд-во АН СССР.- Итоги науки: Химические науки.- 1961.-№5.-160с.

95 Ramkisson H., Ramdath G., Comissiong D., Rahaman K. On thermal instabilities in a viscoelastic fluid // International Journal of Non-Linear Mechanics.- 2006.-V.41.-P.18–25.

96 Дайрабай Д.Д., Голубев В.Г. Процесс гомогенной нуклеации при образовании кластера // Шымкент: Научные труды ЮКГУ им, М.Ауэзова. - 2014. -№3(30). –С.14-18.

97 Lifshitz L.M., Slyozov V.V. Kinetics of a precipitation from supersaturated solid solutions // J. Phys. Chem. Sol., 1961, V.19.- P.35-50.

98 Nelson R.D. Jr., "Dispersed Powders in Liquids", in Handbook of Powder Technology, edited by J.C. Williams, T. Allen (Elsevier, Vol.7, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1988), p.250-264.

99 Golubev V.G., Brenner A.M. Film condensation from a dusty vapor-gas mixture // Theoretical Foundation of Chemical Engineering.- 2002.- №36(2).- P.123-128.

100 Дайрабай Д.Д., Бренер А.М., Голубев В.Г., Левданский А.Э. Анализ проблем процессов агрегации в плотных дисперсных системах // The Way of Science. International scientific journal.-Volgograd, 2015. -№ 9(19). -С.2830.

101 Мусабекова Л.М., Жуматаев Н.С. Подходы к анализу устойчивости стационарных состояний динамических систем с учетом неполноты информации об управляющих параметрах // II Международной научно-практической конференции «Эффективные инструменты современных наук – 2011». Чехия, Прага. – 2011.–С.90-97.

102 Кулмырзаев А.А. Совершенствование основных процессов структурообразования пищевых дисперсных систем: Дис. ... д-ра техн. Наук.- М., 2003.- 455 с.

103 Fadda S., Cincotti A., Cao G. Modelling breakage and reagglomeration during fine dry grinding in ball milling device // Chem. Eng. Trans. (CET). -2009.- №17,- P.687-693.

104 Крестов Г.А. Термодинамика процессов в растворах. – Л.: Химия.- 1984. – 272с.

105 Capes C.E. Particle size enlargement // Elsevier scientific publishing company, Amsterdam-Oxford-New York.- 1980.- P.193.

106 Дайрабай Д.Д., Бренер А.М., Голубев В.Г. К вопросу свойств и специфики тонкодисперсных материалов // Международный научно-практической конференции «Сто конкретных шагов.Современное государство для всех»- Стратегический путь индустриально-инновационного развития страны». Шымкент, 2015.- С.70-78.

107 Dairabay D.D., Golubev V.G., Musabekova L., Korganbayev B. Modeling the precipitation of bidisperse suspension with allowance for the aggregation of clusters of various fractions // International journal of systems applications, engineering Et development. Volume 9. Bratislava, 2015.- P.197-200.

- 108 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М. Изд. Высшая школа, 2006.- 445 с.
- 109 Саркисов Ю.С., Вяжущие вещества на основе оксидных систем.– Томск, Вестник ТГАСУ: Изд-во Томск.гос. арх.-стр. ун-та; № 1, 2013.-С.15-23.
- 110 Bardotti L., Jensen P., Hoareau A., Treilleux M., Cabaud B., Experimental observation of fast diffusion of large antimony clusters on graphite surfaces, *Physical Review Letters*, 1995, №74(23).-P.4694.
- 111 George A. Jackson. Effect of coagulation on a model planktonic food web // *Deep-Sea Research I* 48.-2001.-P. 95-123.
- 112 Cheryl A.Brown, George F.Jackson, and David A.Brooks. Particle transport through a narrow tidal inlet due to tidal forcing and implications for larval transport // *J. of Geophysical Research*.-2000.- V.105, No. C10.-P.141-156.
- 113 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.- том 25.- вып. 15.- С. 89-95.
- 114 Немцева М.П., Филиппов Д.В. Реологические свойства коллоидных систем: Метод.указания к лабораторному практикуму.– Иваново: Изд-во Иван.гос. хим.-техн. ун-та, 2006. – 38 с.
- 115 Witheridge Grant M., Wilkinson David L. Density measurement of particle and floc suspensions. *J. Hydraul.Eng.* – 1989. – 115, № 3. – С. 403-408.
- 116 Лушнипов А.А., Негин А.Е., Пахомов А.В., Смирнов Б.М. Аэрогельные структуры в газе // *Успехи физических наук*.- 1991 г.- Том 161, №2.- С. 113-123.
- 117 Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. - Л.: Химия, 1973. – 152 с.
- 118 John Talbot, Sphere Packings. Chuanming Zong // Springer.- 1999.- P.244.
- 119 Божокин С.В., Паршин Д.А. Фракталы и мультифракталы.- Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика».- 2001.- 128с.
- 120 Kazenova A., Brener A., Golubev V., Kenzhalieva G. Modelling the Formation of Particulate Composition in Aggregating Disperse Media with Account of the Clusters Age Aspect // *Chemical Engineering Transactions*.-2017.-V.57.- P.835-840
- 121 Казенова А.О., Бренер А.М., Голубев В.Г. и др. Analysis of mathematical models of technological systems with clustering or aggregation // *Доклады Национальной Академии Наук Республики Казахстан*.- 2018.- №2. – С.31-35.
- 122 Казенова А.О., Голубев В.Г. К вопросу стабилизации дисперсных систем// *Материалы 15 межд науч-практ конф. «Dny vedy-2019»*.Volume 13. Praha. Publishing House «Education and Science».- 2019.-P.45-52
- 123 Kazenova A.O., Brener A.M., Golubev V.G., Leudanski A.E. et. al. Novel approaches to modeling and calculating flows parameters of dense polydispersed suspensions // *Reports of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*.- 2019.- Volume 3, №325.- С. 27-35.

124 Малиновская Т.А., Кобринский И.А., Кирсанов О.С., Рейнфарт В.В. Разделение суспензий в химической промышленности.- М., «Химия».- 1983.- 263с.

125 Brener A., Golubev V., Kazenova A., Sadyrbaeva A., Kenzhalieva G. Novel considerations on the scaling of rate kernels in the equations of cluster aggregation // Journal of Physics: Conference Series, IOPScience.-2019.- Volume 1334.-P.1-8

126 Казенова А.О., Голубев В.Г. Методика десублимационного способа получения ультрадисперсного порошка // Труды межд.науч-практ конф «Ауэзовские чтения 16: Четвертая промышл.революция: Новые возможности модернизации Казахстана в области науки, образования и культуры»-Шымкент, 2018. – С.82-87

127 Kazenova A., Brener A., Golubev V., Bekaulova A., Usipbayev U. Modeling the outflow of thick sediments from buffer tanks and discharge pipelines // AIP Conference Proceedings. Malta, 2018. - V.2022.-P.1-6.

128 Предварительный патент №12930 Республика Казахстан. МПК: В65G 53/04, В08В 5/02, В65G 53/00. Способ пневмоимпульсной перегрузки сыпучих и порошкообразных материалов из пневмоцистерны с регенерацией газораспределительных перегородок / Викторов С.В., Бишимбаев В.К., опубл.: 15.04.2003, Бюл. №4(І).-4с.

129 Патент № 9248 Республика Казахстан. МПК: В65G 53/18. Способ пневмоимпульсной перегрузки сыпучих и порошкообразных материалов из пневмоцистерны с регенерацией газораспределительных перегородок / Викторов С.В., Викторов А.С., опубл.: 15.01.2003, Бюл. №1(І).-4с.

130 Предварительный патент №6366 Республика Казахстан. МПК: В65G 53/00, В08В 5/02. Способ пневмоимпульсной перегрузки порошкообразных и сыпучих материалов из емкостей с регенерацией аэрационных систем и установка для реализации способа / Викторов С.В., Викторов А.С., опубл.: 15.07.1998, Бюл. №7.-3с.

131 Spicer P.T., Pratsinis S.E. Coagulation and Fragmentation: Universal Steady-State Particle-size Distribution // AIChE J.1996.- Vol. 42, №6.-P.1612-1620.

132 Slemrod M. Coagulation-diffusion systems: derivation and existence: derivation and existence of solutions for the diffuse interface structure equations // Physica D. - 1990. - 46. - P. 351-366.

133 Krivitski D.S. Numerical solution of the Smoluchowski kinetic equation and asymptotics of the distribution function // J. Phys.-1995. - A 28. - P. 2025-2039.

134 Krapivsky P.L. Aggregation processes with n -particle elementary reactions.- 1991, J. Phys., A24.-P. 4697.

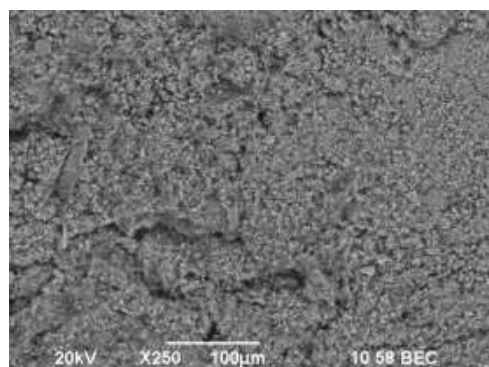
135 Davies S.C., King J.R., Wattis J.A.D. The Smoluchowski coagulation equations with continuous injection // J. Phys. –1999.-A 32.-P.7745-7746.

136 Di Perna R.J., Lions P.L.Solutions globales de l'equation de Boltzmann // C.R. Acad. Sc. Paris.-1988.-№306.-P343-346.

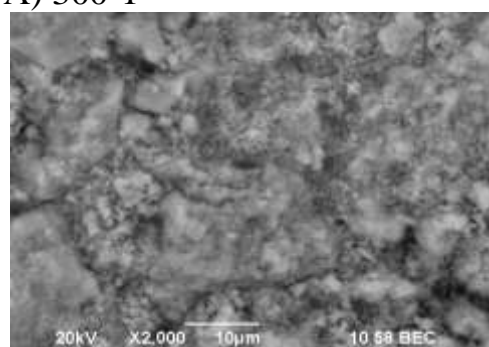
137 Bellomo N., Toskani G. On the Cauchy problem for the nonlinear Boltzmann equation: global existence, uniqueness and asymptotic stability // Jour. Math. Phys. - 1985. - Vol.26, №2.-P. 334-338.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

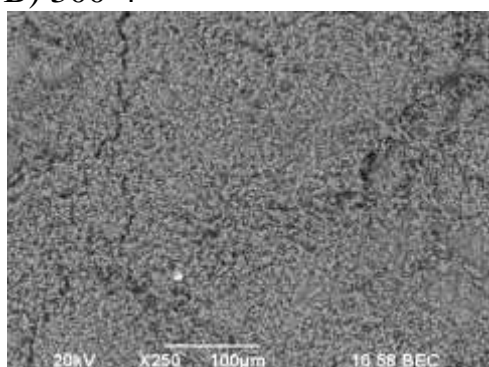
Изображения десублимированных образцов



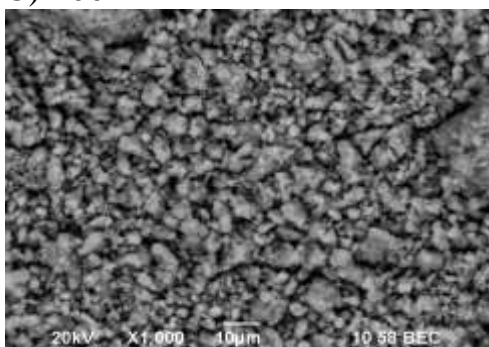
A) 300-1



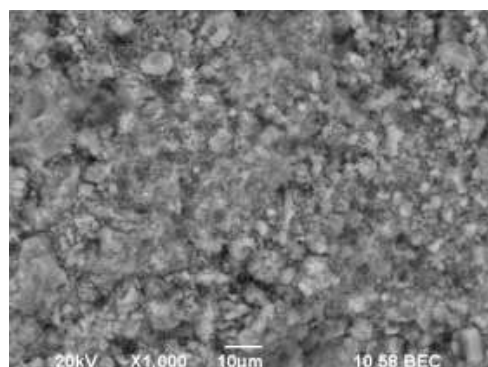
B) 300-4



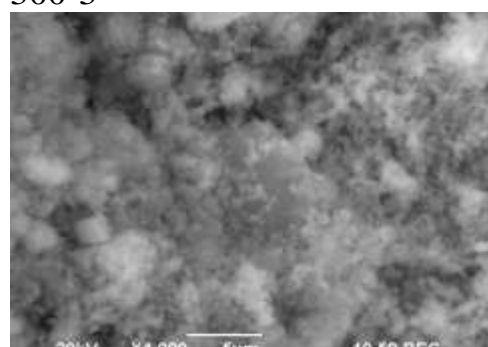
C) 400-1



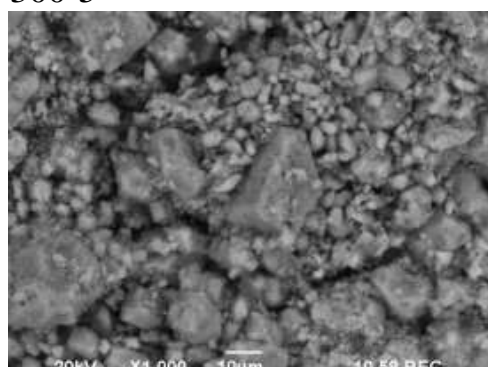
D) 400-3



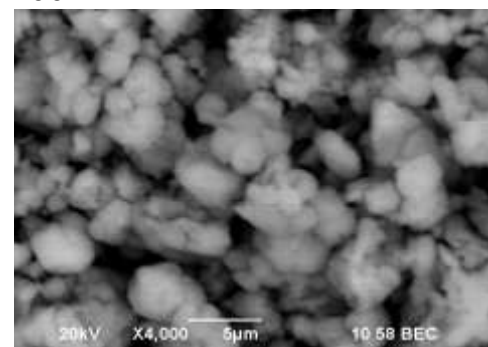
300-3



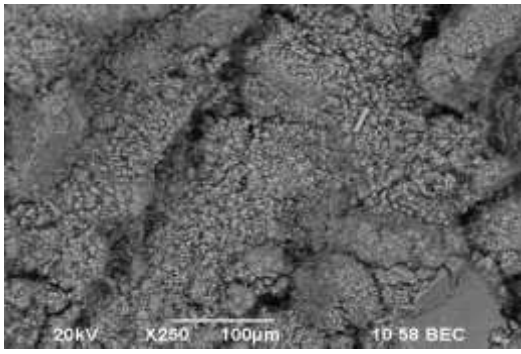
300-5



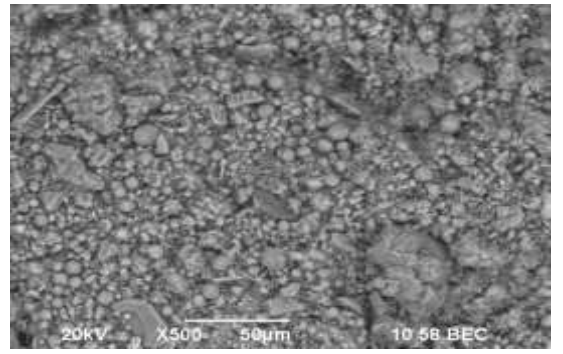
400-2



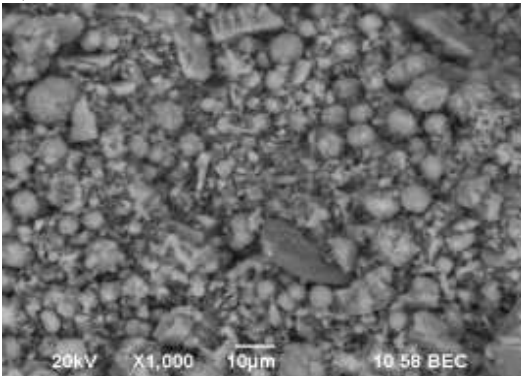
400-4



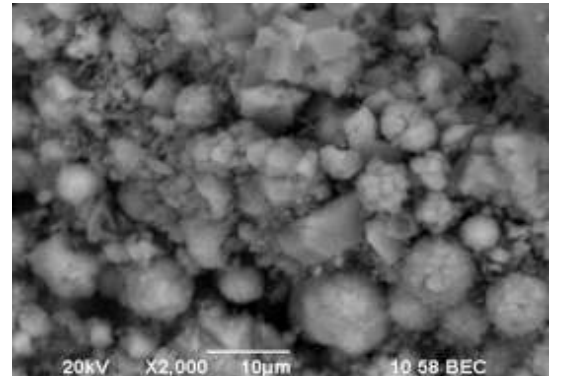
E) 500-1



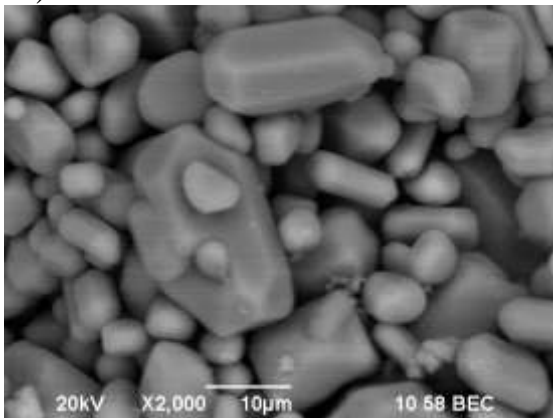
500-2



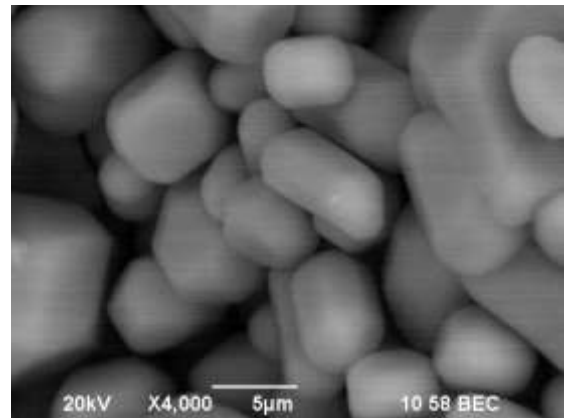
F) 500-3



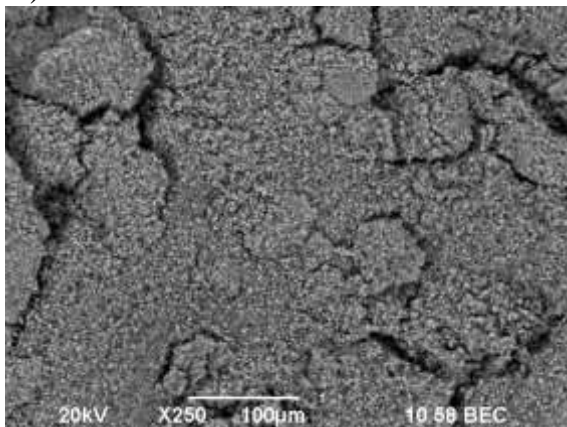
500-4



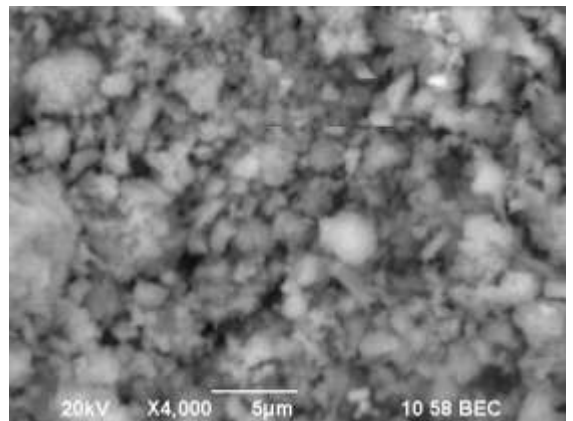
G) 600-1



600-2



H) 600-3



600-4

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ТОО «КАЗНИИХИМПРОЕКТ»
Асилов А.А.
« _____ » _____ 2018 г.

АКТ апробации методики

Мы, нижеподписавшиеся, представители ТОО «КАЗНИИХИМПРОЕКТ» и ЮКГУ им. М.Ауезова руководитель научно-исследовательского комплекса к.т.н. Карпенко В.А., д.т.н, профессор Голубев В.Г., докторант кафедры «Технологические машины и оборудование» Казенова А.О. рассмотрели на рабочем семинаре методику моделирования и расчета процесса течения густых отложений и шламов из бункерных резервуаров и отводных трубопроводов. Авторам были заданы вопросы по практической применимости рассматриваемого материала и оценке преимуществ предлагаемой методики по сравнению с применяемыми в настоящее время способами расчета.

После обсуждения данной методики был сделан вывод о ее научной обоснованности, эффективности и практической значимости, в связи с чем она была одобрена для передачи в проектные отделы ТОО «КАЗНИИХИМПРОЕКТ».

Моделирование и методика расчета процесса течения густых отложений и шламов из бункерных резервуаров и отводных трубопроводов

1. Математическая модель течения суспензий и осадков

Течение густых суспензий, как правило, происходит при низких числах Рейнольдса. Так, в частности, течение вязких осадков из резервуаров и бункеров осуществляется в ползущем режиме. В случае мелких твердых частиц, содержащихся в нестратифицированной суспензии в виде дисперсной фазы, суспензию можно рассматривать как гомогенную жидкость с некоторой эффективной вязкостью. Поэтому вполне корректно использовать приближение Нуссельта для описания потоков тонких слоев плотных суспензий.

Уравнения баланса импульса тонкого слоя вязкой жидкости в приближении Нуссельта можно записать в следующем виде.

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_s \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \rho_s g \cos \gamma = 0. \quad (1)$$

Здесь U - продольная компонента скорости жидкости; g - гравитационная постоянная; γ - угол наклона плоскости течения к горизонту.

Эффективная вязкость суспензии с учетом влияния твердых частиц, взвешенных в жидкости, определяется из соотношения:

$$\mu_s = \mu_l \mu_r, \quad (2)$$

где μ_l - вязкость чистой (несущей) жидкости; μ_r - относительная вязкость, зависящая от содержания твердой фазы в суспензии.

Относительная вязкость рассчитывается по формуле [1, 2]:

$$\mu_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-\alpha}, \quad (3)$$

где ϕ_m - некоторое максимальное содержание твердой дисперсной фазы; α - эмпирический показатель.

Известно, что для широкого класса жидкостей с гидрофильными включениями мелкодисперсной твердой фазы в широком диапазоне изменения параметров режима справедливы следующие оценки [2, 3]:

$$\phi_m = 1.68; \quad \alpha \approx 1.82 \quad (4)$$

В то же время, как видно из формулы (3), эффективная вязкость, рассчитанная по формуле (3), стремится к бесконечности, когда $\phi \rightarrow \phi_m$.

Это обстоятельство противоречит данным экспериментальных исследований [4, 5]. На самом деле даже очень густые суспензии с максимальным содержанием твердых веществ могут быть текучими. Например, промышленные шламы, а также естественные селевые потоки сохраняют текучесть до очень высоких концентраций твердой фазы.

Поэтому мы предлагаем несколько другую модель, которая устраняет указанное противоречие.

Во-первых, для малых значений параметров модель должна соответствовать формуле (3).

Во-вторых, для $\phi \rightarrow \phi_m$ должно выполняться асимптотическое поведение $\mu_r \rightarrow \mu_m$, где μ_m - это определенный лимитирующий фактор [6, 7].

Далее, вводится специальный параметр:

$$\beta = \frac{\phi}{\phi_m - \phi} \quad (5)$$

Кроме того, должны выполняться следующие соотношения:

$$\frac{d\mu_r}{d\beta}(0) = \alpha, \quad (6)$$

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \mu_r = \mu_m, \quad (7)$$

$$\mu_r(0) = 1 \quad (8)$$

Для расчета вязкости предлагается следующий контрольный параметр

$$\mu_r = \frac{\frac{\alpha \mu_m}{\mu_m - 1} \beta + 1}{\frac{\alpha}{\mu_m - 1} \beta + 1} \quad (9)$$

На рисунках 1 и 2 приведены некоторые результаты расчетов с использованием формул (3) и (9) в различных диапазонах предельной относительной вязкости.

Из графиков видно, что в области концентрации твердых веществ в суспензии менее 0,12 разница в вычисленных значениях относительной вязкости по формулам (3) и (9) не превышает 18% при.

Однако в диапазоне концентраций от 0,2 до 0,5 расчетные значения уже отличаются более чем на 50% даже для.

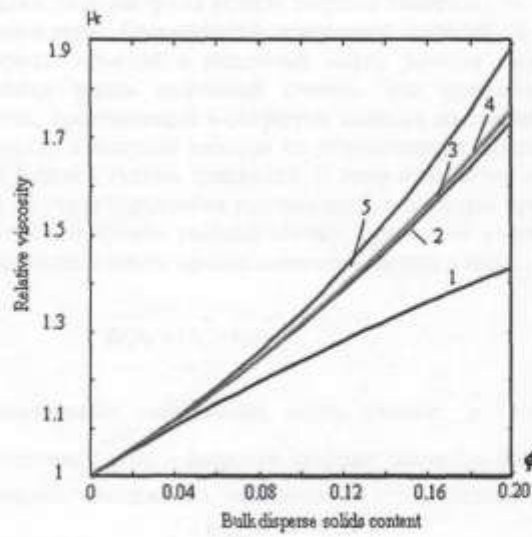


Рисунок 1. Вычисления с использованием формулы (9): 1- $\mu_m = 2$, 2- $\mu_m = 20$, 3- $\mu_m = 100$, 4- $\mu_m = 1000$; 5- расчет по формуле (3).

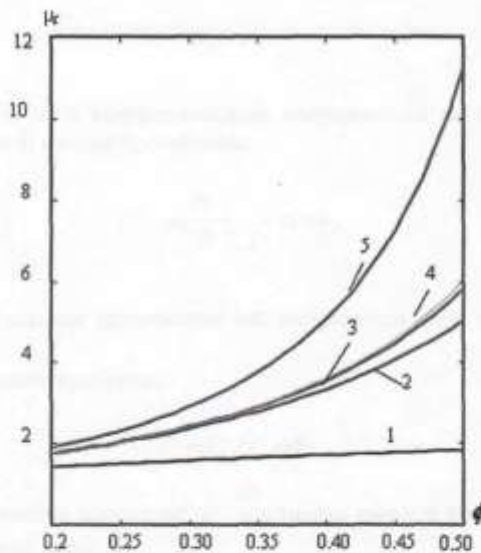


Рисунок 2. Вычисления на основе формулы (9): 1- $\mu_m = 2$, 2- $\mu_m = 20$, 3- $\mu_m = 100$, 4- $\mu_m = 1000$; 5- расчет по формуле (3).

Отсюда можно сделать вывод, что для слабо концентрированных суспензий расчет по упрощенной формуле (4) вполне приемлем. однако при описании потока густых осадков рекомендуется использовать соотношение (9).

2. Особенности течения густой суспензии вблизи твердой стенки

Присутствие частиц твердой фазы вблизи твердой поверхности существенно изменяет характер потока жидкости. Большинство известных моделей, к сожалению, не дают возможности построить простой и надежный метод расчета скорости потока толстой суспензионной пленки вдоль сплошной стенки. Эта проблема особенно важна в отношении суспензий, протекающих в открытых каналах со свободными поверхностями. В то же время хорошо известные методы не обеспечивают достаточной надежности в расчетах для таких потоков густых суспензий. В этом излагается методика решения этой задачи, основанная на учете нарушения условия скольжения для течения вязкой жидкости с твердыми включениями вблизи твердой стенки. Граничное условие на твердой стенке требует рассмотрения возможного проскальзывания частиц в виде:

$$\zeta d_p \tau_w = \left(\vec{U}_p - \vec{U}_l, \vec{e} \right) \quad (10)$$

Здесь τ_w - касательные напряжения вдоль стенки; \vec{e} - единичный вектор в направлении скольжения; \vec{U}_p, \vec{U}_l - скорости твердых частиц и жидкости; d_p - диаметр частиц; ζ - коэффициент скольжения, зависящий от относительной вязкости.

$$\zeta = K_\zeta \mu_r. \quad (11)$$

Граничное условие скорости жидкости вблизи стенки (с учетом проскальзывания твердых частиц можно записать в виде:

$$U = U_w = \phi d_p \zeta \tau_w, \quad (12)$$

При малой скорости газа тангенциальным напряжением на границе раздела между жидкой и газовой фазами можно пренебречь:

$$\mu_s \left. \frac{\partial U}{\partial y} \right|_{y=h} = \tau_s = 0, \quad (13)$$

здесь τ_s - тангенциальное напряжение на поверхности слоя суспензии; h - толщина слоя суспензии.

Эффективная плотность суспензии:

$$\rho_s = \rho_l(1 - \phi) + \rho_d \phi, \quad (14)$$

где ρ_l - плотность чистой жидкости; ρ_d - плотность твердой фазы.

Из граничных условий следует

$$\mu_s \frac{\partial U}{\partial y} + (y - h) \rho_s g \cos \gamma = 0. \quad (15)$$

Решение уравнения (15) с учетом условия скольжения становится следующим:

$$U = \frac{\rho g \cos \gamma}{2 \mu_s \mu_r} y(2h - y) + \phi \mu_s K_\zeta (h d_p \rho g \cos \gamma). \quad (16)$$

В результате получаем следующее рекомендуемое расчетное соотношение для поверхностной скорости потока суспензии

$$U_f = \frac{\rho g \cos \gamma}{2\mu_s \mu_r} h^2 + \phi \mu_s K_s (hd_s \rho_s g \cos \gamma) \quad (17)$$

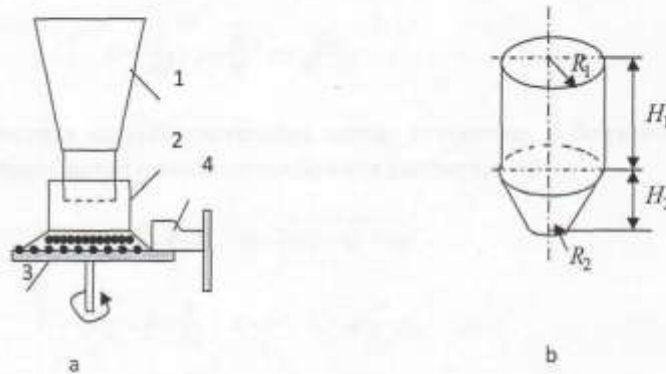
Использование формулы (17) позволяет рассчитать изменение поверхностной скорости слоя густой стабилизированной по фракционному составу суспензии в широком диапазоне изменения концентрации дисперсной твердой фазы и при различных условиях течения вблизи стенки.

3. Истечение из бункерных резервуаров

Разгрузка осадка (или шлама) из бункеров обычно осуществляется в периодическом режиме. В этом случае размеры выпускного отверстия бункера должны быть достаточными для обеспечения требуемой пропускной способности. В то же время они должны исключать накопление (подвешивание) сыпучего или вязкого текучего груза в бункере. Чтобы избежать внезапного обрушения больших масс такого груза через отверстия, а также избежать необходимости в большом весе деталей выгрузных устройств, выпускное отверстие не должно быть также чрезмерно большим.

Основные геометрические параметры буферных резервуаров показаны на рисунке 3. Объем бункера цилиндрической формы, состоящий из цилиндра в верхней части и усеченного конуса внизу, находится по следующей формуле:

$$\Omega = \left(\frac{1}{3} \pi H_1 (R_1^2 + R_1 R_2 + R_2^2) \right) + \pi R_1^2 H_2 \quad (18)$$



1- корпус резервуара; 2- выпускной узел; 3- поддон; 4- скребок.

Рисунок 3. Геометрические параметры бункеров

Основные рабочие параметры бункеров: их производительность Q и скорость истечения из выходного отверстия v_f [1, 2].

Скорость истечения осадка можно рассчитать по следующим соображениям. Поскольку течение вязкого осадка происходит в режиме ползучести, то общее падение давления вдоль высоты слоя осадка в данной методике предлагается определять на основе средней

диссипации энергии по формуле:

$$\Delta P = \frac{\lambda}{\text{Re}} \frac{(H_0 - H) V_f^2 \rho}{d_e} \quad (19)$$

Отсюда следует

$$\Delta P = \frac{\lambda}{2} \mu \frac{(H_0 - H) \psi_f}{d_e^2} \quad (20)$$

Уравнение Бернулли для процесса истечения можно записать в виде:

$$\rho g H + \rho \frac{1}{2} \left(\frac{R_2^2}{R_1^2} \right)^2 V_f^2 = \rho \frac{1}{2} V_f^2 + \Delta P \quad (21)$$

Отсюда получаем

$$\rho g H + \rho \frac{1}{2} \left(\frac{R_2^2}{R_1^2} \right)^2 V_f^2 = \rho \frac{1}{2} V_f^2 + \frac{\lambda}{2} \mu \frac{(H_0 - H) \psi_f}{d_e^2} \quad (22)$$

В результате формула для скорости истечения приобретает вид

$$V_f = -\gamma(H_0 - H) + \sqrt{\gamma^2(H_0 - H)^2 + 2gH} \quad (23)$$

Основные управляющие параметры процесса:

$$G = \frac{\lambda}{\rho d_e^2}, \quad \beta = \frac{R_2^2}{R_1^2}, \quad \gamma = \frac{G \mu}{2(1 - \beta)} \quad (24)$$

Формулу для расчета скорости истечения можно переписать в безразмерной форме, используя характерное время полного опорожнения резервуара T^* :

$$\bar{V}_f = -S_1(1-h) + \sqrt{S_1^2(1-h)^2 + S_2 h} \quad (25)$$

Здесь

$$\bar{V}_f = V_f \frac{T^*}{H_0}; \quad h = \frac{H}{H_0}; \quad S_1 = \gamma T^{*2}; \quad S_2 = 2g \frac{T^{*2}}{H_0} \quad (26)$$

На рисунке 4 показаны некоторые результаты численного исследования скорости истечения в зависимости от высоты толстого осадка в буферном резервуаре при различных значениях параметра управления γ для начальной высоты слоя суспензии в бункере $H_0 = 2$ м.

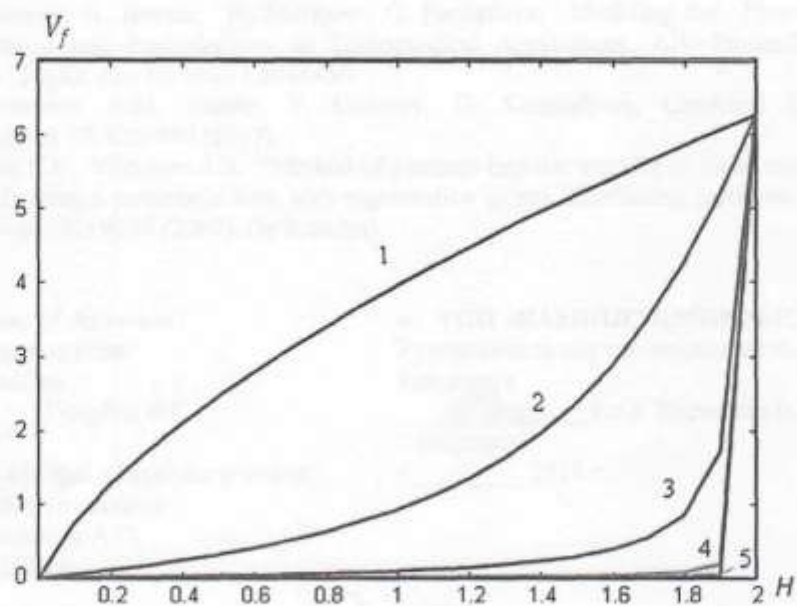


Рисунок 4. Скорость истечения как функция управляющего параметра γ . 1- $\gamma=10$, 2- $\gamma=10^2$, 3- $\gamma=10^3$, 4- $\gamma=10^5$.

Выводы

Из графиков видно, что при увеличении управляющего параметра характер изменения скорости истечения по высоте слоя осадка радикально изменяется. А именно, при определенной вязкости густого осадка опорожнение слоя через некоторое время происходит с такой низкой скоростью, что практически прекращается. Это явление, предсказанное нашей простой моделью, действительно наблюдалось в экспериментах и в инженерной практике [8]. Анализ известных моделей и методов расчета не приводит нас, тем не менее, к другим моделям, которые убедительно описывают это явление.

Для решения этой проблемы рекомендуются специальные пневматически-импульсные режимы транспортировки сыпучего материала из выпускного резервуара в трубопроводы [9].

Литература


1. A.W. Jenike, "Storage and flow of solids", (Bulletin No.123, Utah Engineering Experiment Station, 1970), pp. 1-209.
2. R.D. Nelson, Jr., "Dispersed Powders in Liquids", in *Handbook of Powder Technology*, edited by J.C. Williams, T. Allen (Elsevier, Vol.7, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1988), pp. 1-264.
3. J. Happel, H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics: with Special Applications to Particulate Media*. (Martinus Nijhoff Publishers, Hague, Boston, Lancaster, 1983), p. 553.
4. C. Duprat, H.A. Stone, *RSC Soft Matter* 4, 1-477 (2016).
5. R.Z. Pen, L.V. Chendylova, I.L. Shapiro, *Chemistry of Plant Raw Materials* 1, 11-14 (2004). (In Russian).
6. L.J. Bracken, L. Turnbull, J. Wainwright, P. Bogaart, *Sediment Connectivity: A Framework for Understanding Sediment Transfer at Multiple Scales*. (Durham University, Durham, 2015), p.36.

7. L. Tashimov, A. Brener, A. Muratov, G. Berdalieva. Modeling the Flows of Thick Suspensions and Precipitations in Technological Apparatuses, AIP Proceedings 1982, 020044 (2018); doi: 10.1063/1.5045450.
8. A. Kazenova, A.M. Brener, V. Golubev, G. Kenzhalieva, Chemical Engineering Transactions 57, 835-840 (2017).
9. Viktorov S.V., Viktorov A.S. "Method of pneumo impulse transfer of loose and powdered materials from a pneumatic tank with regeneration of gas distributing partitions", patent of Kazakhstan, No 9248 (2003). (In Russian).


от ЮКГУ им. М.Ауэзова:

Научный руководитель

д.т.н., профессор

 Голубев В.Г.


Докторант кафедры «Технологические
машины и оборудования»

 Казенова А.О.

«19» 11 2018 г.

от ТОО «КАЗНИИХИМПРОЕКТ»:

Руководитель научно-исследовательского
комплекса

 к.т.н. Карпенко В.А.

(подпись)

«19» 11 2018 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Ф.7.07-15



АКТ № 1110

20.12.2018

внедрения результатов научно-исследовательских работ в производство

Мы, нижеподписавшиеся представители TOO «КАЗНИИХИМПРОЕКТ» руководитель научно-исследовательского комплекса к.т.н. Карпенко В.А. настоящим актом подтверждаем, что результаты научно-исследовательской работы по теме: «Разработка моделей и методов стабилизации фракционного состава термодинамически неустойчивых дисперсных систем в химических аппаратах», выполненной на кафедре «Технологические машины и оборудование» докторантом Казеновой Айгерим под руководством профессора Голубева В.Г. внедрены в производство на предприятии TOO «КАЗНИИХИМПРОЕКТ».

Вид внедрения результатов: Методика моделирования и расчета процесса течения густых отложений и шламов из бункерных резервуаров и отводных трубопроводов.

Область и форма внедрения: проектирование технологического оборудования для хранения, разгрузки и транспорта густых дисперсий на предприятиях химической, фармацевтической, металлургической отраслях промышленности и предприятиях строительной индустрии. Форма внедрения - методика оптимального расчета и проектирования.

Эффект внедрения: Снижение энергетических затрат, материалоемкости и решение проблем загрязнения окружающей среды промышленными выбросами.

Выводы и предложения: Предложена новая методика расчета процесса течения густых отложений и шламов по технологическим транспортным системам, которая позволяет учесть физико-химические характеристики транспортируемых дисперсных систем различной физической природы в широком диапазоне изменения управляющих параметров. Тем самым появляется возможность оптимизации конструктивных и технологических параметров при проектировании бункерных резервуаров и систем транспорта густых отложений и шламов.

Приложение: Акт апробации методики

От вуза
Директор НИУ Назарбек У.Б. Назарбек У.Б.

Руководитель НИР: Голубев В.Г. Голубев В.Г.

Ответственный
Исполнитель: Казенова А.О. Казенова А.О.

«___»___2018г.

От предприятия
Руководитель научно-исследовательского
комплекса TOO «КАЗНИИХИМПРОЕКТ»
Карпенко В.А. к.т.н. Карпенко В.А.
(подпись)

«___»___2018 г.

ПРИЛОЖЕНИ Г



Согласовано

И.о. проректора по НР и И

Сулейменов У.С.

(Ф.И.О., подпись)

«22» 01 2019г.



Ф.7.07-14

Утверждаю

Проректор по У и УМР

Байболов К.С.

(Ф.И.О., подпись)

«21» 01 2019г.

АКТ

внедрения результатов научных исследований по диссертации Казеновой А.О. на тему «Разработка моделей и методов стабилизации фракционного состава термодинамически неустойчивых дисперсных систем в химических аппаратах» на соискание ученой степени PhD, выполненной в соответствии с госбюджетной НИР Б-16-05-01 «Разработка методики конструирования и расчета высокоэффективных тепломассообменных аппаратов и устройств общепромышленного назначения» в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Технологические машины и оборудование» в 2017 – 2019г.г.

Настоящим актом подтверждается, что результаты НИР по разработке методики моделирования и расчета процесса течения густых отложений и шламов из бункерных резервуаров и отводных трубопроводов выполненные докторантом Казеновой А.О.

под руководством д.т.н., проф. Голубева В.Г. и д.т.н., доц. Левданского А.Э. внедрены в учебный процесс:

в лекционные занятия по дисциплине «Процессы и аппараты химической технологии» в разделе «Гидромеханические процессы»

(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

в практические занятия по дисциплине «Процессы и аппараты химической технологии» для выполнения расчетов по заданию «Расчет процесса течения густой суспензии вблизи твердой стенки и истечение из бункерных резервуаров»

(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

Зав.кафедрой ТМО

А.А. Волненко Волненко А.А.

Директор ДАВ

Г.Ш. Омашева Омашева Г.Ш.

Научный руководитель темы

В.Г. Голубев Голубев В.Г.

Директор НИУ

У.Б. Назарбек Назарбек У.Б.

Начальник отдела

технических наук НИУ

М.К. Серкебаев Серкебаев М.К.