

УДК 66.02

ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ЧАСТИЦ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ АППАРАТАХ

© 2021 г. Академик РАН В. П. Мешалкин¹, О. М. Флисюк¹,
Н. А. Марцулевич^{1,*}, А. В. Гарабаджиу¹

Поступило 06.08.2021 г.
После доработки 05.11.2021 г.
Принято к публикации 06.11.2021 г.

Разработана математическая модель изменения дисперсного состава частиц твердой фазы, в соответствии с которой скорость изменения распределения частиц по их размеру (массе) для сложного процесса можно представить в виде суперпозиции скоростей для менее сложных процессов, таких как коагуляция, дробление, истирание др. Предложенный подход позволяет определить функцию распределения частиц конечного продукта как для непрерывного, так и для периодического процессов. Приведены примеры использования предложенного подхода для решения конкретных практически важных задач, свидетельствующие о его эффективности.

Ключевые слова: процессы с твердой фазой, дисперсный состав, распределение частиц по размерам
DOI: 10.31857/S2686953521060078

Большое число химико-технологических процессов с участием твердой фазы протекает с изменением размера дисперсных частиц за счет таких процессов, как агломерация, дробление, истирание, растворение и др. Изменение дисперсного состава с течением времени, несомненно, сказывается на протекании тепло-массообменных процессов, что необходимо учитывать при их расчете. В условиях интенсивных гидродинамических режимов указанные процессы имеют стохастическую природу и не могут быть количественно описаны на уровне отдельной частицы. Поэтому при разработке математического описания изменения дисперсного состава частиц представляется естественным использовать аппарат теории вероятностей. Ранее [1–7] такой подход убедительно доказал свою эффективность при моделировании процессов различной физической природы с учетом их специфики. Однако предложенные в этих работах математические модели не являются универсальными и носят частный характер. Как следствие, отсутствуют надежные методики количественной оценки изменения дисперсного состава частиц и его влияния на основной процесс.

В настоящей работе предлагается методология математического моделирования изменения дисперсного состава твердой фазы с учетом специфики явлений (коагуляции, дробления, истирания и др.), влияющих на размер частиц.

Для количественного описания изменения дисперсного состава частиц, обусловленного несколькими явлениями различной физической природы, можно воспользоваться принципом суперпозиции. В этом случае скорость изменения функции распределения числа частиц по их массам равна сумме скоростей отдельных процессов:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_i$$

Такой подход к математическому моделированию процессов, выраженных линейными и квазилинейными дифференциальными и интегродифференциальными уравнениями, позволяет описать сложный составной процесс с помощью кинетических уравнений для отдельных более простых процессов.

На основе такого подхода, в общем случае, изменение дисперсного состава твердой фазы в аппарате непрерывного или периодического действия можно описать уравнением [1]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}(\bar{w} - D_p \bar{\nabla})f + \frac{\partial}{\partial m} \left(u - \frac{\partial}{\partial m} D_m \right) f = I^+ - I^- \quad (1)$$

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия
*E-mail: tohm1950@mail.ru

которое по существу представляет собой уравнение материального баланса, где $\vec{\nabla}f(\vec{r}, m, t)$ – градиент функции распределения частиц по их массе m . По физическому смыслу функции распределения выражение $f(\vec{r}, m, t)dm$ задает среднее число частиц (математическое ожидание) с массой из диапазона $(m, m + dm)$ в единице рабочего объема аппарата в окрестности точки с радиус-вектором \vec{r} в момент времени t . В уравнении (1) \bar{w} – средняя скорость движения твердой фазы, D_p – коэффициент перемешивания твердой фазы, $u(\vec{r}, m, t)$ – суммарная средняя скорость непрерывного роста частиц, который может происходить как за счет налипания мелких частиц на крупные, так и за счет отложения на их поверхности твердой фазы из растворов. Коэффициент D_m (коэффициент диффузии в пространстве масс) учитывает тот факт, что скорость роста отдельных частиц может быть различной. Слагаемые I^+ и I^- в правой части уравнения отвечают за изменение размера частиц за счет коагуляции и дробления соответственно. Если через $k(t, \vec{r}, m, s)$ обозначить плотность вероятности агломерации двух частиц с массами m и s в единицу времени, а через $g(t, \vec{r}, m, m - s, s)$ – плотность вероятности дробления частицы массой m на два осколка с массами $(m - s)$ и s , то величины I^+ и I^- имеют вид [1]:

$$I^+ = \frac{1}{2} \int_0^m k(t, \vec{r}, m - s, s) f(\vec{r}, m - s, t) f(\vec{r}, s, t) ds + \int_m^\infty g(t, \vec{r}, s; s - m, m) f(\vec{r}, s, t) ds, \quad (2)$$

$$I^- = \left[\frac{1}{2} \int_0^m g(t, \vec{r}, m; m - s, s) ds + \int_0^\infty k(t, \vec{r}, m, s) f(\vec{r}, s, t) ds \right] f(\vec{r}, m, t) \quad (3)$$

Уравнения (1)–(3) носят общий характер и могут быть применены для количественного описания изменения дисперсного состава твердой фазы для многих химико-технологических процессов (ХТП) в конкретных условиях их проведения. Проиллюстрируем сказанное на ряде примеров.

Одним из важных технологических процессов, имеющих широкое распространение в промышленности, является гранулирование из растворов и суспензий во взвешенном слое. С точки зрения математического моделирования это сложный процесс, который складывается из более простых, таких как непрерывный рост за счет коагуляции крупных гранул с мелкими каплями раствора, дробления гранул, их истирания. Применим предложенный нами подход к анализу процесса гранулирования в проточном аппарате

идеального перемешивания по твердой фазе. Пусть формирование новых центров образования гранул происходит за счет дробления частиц, обусловленного, например, их столкновением или термическими напряжениями, а коагуляция и истирание практически отсутствуют. Такие условия близки к условиям проведения непрерывного процесса обезвоживания растворов и суспензий в псевдооживленном слое. При этом для стационарного режима уравнение (1) существенно упрощается:

$$\frac{d}{dm} u\varphi + \left[\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \int_0^m g(m, m - s, s) ds \right] \varphi(m) = \int_m^\infty g(s; s - m, m) \varphi(s) ds \quad (4)$$

Здесь $\varphi(m)$ – плотность распределения частиц по массе: $\varphi = \frac{f(m)}{N}$, $\int_0^\infty \varphi(m) dm = 1$, N – число частиц в аппарате; T – среднее время их пребывания в рабочем объеме. Естественно предположить, что вероятность дробления частицы пропорциональна ее массе, поскольку с увеличением размера частицы увеличиваются и неоднородности внутри нее. Тогда плотность вероятности дробления постоянна: $g(t, \vec{r}, m, m - s, s) = g_0 = \text{const}$. В этом случае уравнение (4) можно записать следующим образом:

$$\frac{d}{dm} u\varphi + \frac{1}{T} \varphi(m) + \frac{1}{2} m g_0 \varphi(m) = g_0 \int_m^\infty \varphi(s) ds \quad (5)$$

Экспериментальными исследованиями установлено, что при гранулировании из растворов в псевдооживленном слое скорость $u(m)$ роста частиц может быть аппроксимирована соотношением:

$$u = \frac{dm}{dt} = A m^n, \quad (6)$$

в котором константа A определяется экспериментально, а показатель n в зависимости от организации движения твердой фазы в аппарате принимает значения от 0 до 1. В частности, $n = 2/3$ для кипящего слоя и $n = 1$ – для фонтанирующего. С учетом зависимости (6) уравнение (5) может быть решено численно. Однако оно допускает аналитическое решение для обоих крайних случаев: $n = 0$ и $n = 1$. Явный вид таких решений позволяет судить о предельном поведении функций распределения частиц в реальных процессах. При $n = 0$ решением уравнения (5), удовлетворяющим условию $\varphi(0) = 0$, является функция:

$$\varphi(m) = g_0 T \left(\xi + \frac{\xi^2}{2} \right) \exp \left[- \left(\xi + \frac{\xi^2}{2} \right) \right], \quad (7)$$

где $\xi = \frac{m}{\bar{m}} = \frac{m}{uT}$ – безразмерный параметр, \bar{m} – средняя масса частиц. Соотношение (7) позволяет определить любые параметры распределения частиц твердой фазы на выходе из аппарата, что на практике является основной целью расчета любого технологического процесса.

При $n = 1$, когда скорость роста частиц пропорциональна их размеру ($u = Am$), решение уравнения (5), очевидно, имеет вид:

$$\varphi(m) = \frac{g_0}{2A} \exp\left[-\frac{g_0}{2A} m\right]. \quad (8)$$

Другим показательным примером эффективности уравнения (1) при анализе процессов, сопровождающихся изменением дисперсного состава твердой фазы, может служить использование этого уравнения для изучения коагуляции частиц при обработке порошкообразных материалов. При коагуляции частиц в проточном аппарате идеального перемешивания уравнение (1) упрощается и может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{T} f + f \int_0^{\infty} k(m, s) f(s, t) ds = \\ = \frac{1}{T} f_0(m, t) + \frac{1}{2} \int_0^m k(m-s, s) f(m-s, t) f(s, t) ds, \end{aligned} \quad (9)$$

где $f_0(m, t)$ – плотность функции распределения входящего потока частиц. Если плотность вероятности коагуляции двух частиц считать постоянной $k(m, s) = k_0 = \text{const}$, то решение (9) для установившегося режима может быть представлено в следующей форме:

$$\begin{aligned} f(m) = \frac{N_0}{\sqrt{1 + 2Tk_0N_0}} \times \\ \times \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{2Tk_0N_0}{1 + 2Tk_0N_0} \right)^{i-1} \frac{2\Gamma\left(i + \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi}(2i-1)\Gamma(i+1)} \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь N_0 – число частиц, поступающих в аппарат в единицу времени; $\Gamma(x)$ – гамма-функция. Выражение (10) позволяет вычислить, в частности, число частиц в аппарате в зависимости от среднего времени их пребывания в рабочем объеме, их среднюю массу, а также оценить степень полидисперсности коагулирующей системы частиц. Последняя характеристика определяется относительной дисперсией, которая в рассматриваемом случае равна:

$$\left(\frac{\sigma}{\bar{m}}\right)^2 = \frac{2N_0}{N} - 3 + \frac{N}{N_0} \left[\left(\frac{\sigma_0}{\bar{m}_0}\right)^2 + 1 \right], \quad (11)$$

где индекс “0” относится к потоку поступающих в аппарат частиц. Из этого выражения следует,

что с увеличением вероятности коагуляции частиц (т.е. с уменьшением числа частиц N) степень полидисперсности коагулирующей системы возрастает.

Приведенные примеры иллюстрируют возможность аналитических решений уравнения (1) в тех случаях, когда изменение дисперсного состава частиц твердой фазы обусловлено в основном либо дроблением, либо коагуляцией. Однако многие процессы осложнены коагуляцией и дроблением частиц твердой фазы, происходящими одновременно. Такая ситуация может иметь место, например, в проточном аппарате идеального вытеснения при проведении в нем процесса гранулирования. В этом случае уравнение (1) принимает вид [8]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(m, l, t)}{\partial t} + w \frac{\partial f(m, l, t)}{\partial z} + f(m, l, t) \int_0^{\infty} k(m, s) f(s, l, t) ds + \\ + \frac{1}{2} f(m, l, t) \int_0^m g(m-s, s) ds = \\ = \frac{1}{2} \int_0^m k(m-s, s) f(m-s, l, t) f(s, l, t) ds + \\ + \int_m^{\infty} g(s-m, m) f(s, l, t) ds, \end{aligned} \quad (12)$$

где z – продольная координата. Уравнение (12) необходимо дополнить выражениями для вероятностей коагуляции $k(m, s)$ и дробления $g(m-s, s)$. Выражение для вероятности коагуляции двух частиц с массами m и s в единицу времени должно учитывать тот факт, что образование больших частиц маловероятно, в то время как столкновение двух очень мелких частиц при достаточном количестве связующего вещества, почти наверняка, приведет к их слипанию. С учетом этого предположения ядро интегрального преобразования для коагуляции можно аппроксимировать выражением:

$$k(m, s) = e^{-B(m+s)} \quad (13)$$

Коэффициент B в этом выражении зависит от условий проведения процесса, в том числе от количества связующего. Вероятность дробления частицы, очевидно, возрастает с увеличением ее массы, так как при этом увеличивается число неоднородностей внутри нее, количество микротрещин, локальных внутренних напряжений и т.п. В силу этого ядро интегрального преобразования для дробления $g(m-s, s)$ можно представить следующим выражением:

$$\begin{aligned} g(m-s, s) = s(m-s)(1 - e^{-Cm}), \quad s < m \\ g(m-s, s) = 0, \quad s > m \end{aligned} \quad (14)$$

Коэффициенты B и C при расчете конкретного процесса могут быть найдены экспериментально по результатам специально проведенных опытов.

Решение уравнения (12) относительно $f(m, z, t)$ позволяет определить динамику изменения массы (размера) частиц по ходу движения обрабатываемого материала в условиях конкурирующего действия двух процессов: коагуляции и дробления. При этом для непрерывного установившегося процесса изменения дисперсного состава явный вид зависимости $f(m, z)$ дает возможность

найти сечение аппарата, в котором дробление начинает преобладать над коагуляцией. Для периодического процесса в условиях идеального перемешивания по явному виду зависимости $f(m, t)$ нетрудно определить момент времени, когда установится динамическое равновесие между процессами коагуляции и дробления. При этом производная $\frac{\partial f(m, t)}{\partial t}$ обращается в ноль, и уравнение (12) может быть представлено в виде:

$$f(m) = \frac{\frac{1}{2} \int_0^m k(m-s, s) f(m-s) f(s) ds + \int_m^\infty g(s-m, m) f(s) ds}{\int_0^\infty k(m, s) f(s) ds + \frac{1}{2} \int_0^m g(m-s, s) ds}, \quad (15)$$

который допускает использование метода последовательных приближений при отыскании равновесной функции $f(m)$. Решение этого уравнения позволяет найти конечный дисперсный состав частиц в периодическом процессе и его зависимость от параметров процесса.

Приведенный пример использования уравнения (1) показывает, что оно является приемлемой основой для анализа процессов, в которых одновременно происходят и коагуляция, и дробление твердых частиц. При этом аппроксимации (13) и (14) могут быть использованы для вероятностной оценки коагуляции и дробления частиц в течение всего времени процесса. Зависимость $f(m) = N_p(t) A^2 m e^{-Am}$ является вполне гибкой, чтобы с достаточной точностью соответствовать реальной динамике изменения дисперсного состава в периодическом режиме работы аппарата, либо в непрерывном процессе при условии, что конструкция аппарата обеспечивает режим движения материала, близкий к идеальному вытеснению.

Большой практический интерес представляет моделирование непрерывного роста крупных частиц только за счет частиц мелкой фракции, при отсутствии коагуляции или дробления крупных частиц. Такой случай часто имеет место при гранулировании из растворов, или нанесении покрытия на частицы. В этом случае правая часть уравнения (1) равна нулю и для описания такого процесса оно примет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(\bar{w} - D_p \bar{\nabla}) f + \frac{\partial}{\partial m} \left(u - \frac{\partial}{\partial m} D_m \right) f = 0 \quad (16)$$

Для аппаратов с идеальным перемешиванием твердой фазы это уравнение будет включать среднее время пребывания частиц T в рабочей зоне:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{T} f + \frac{\partial}{\partial m} u f = \frac{1}{T} f_0(m, t) + \frac{\partial^2}{\partial m^2} D_m F \quad (17)$$

В условиях установившегося режима последнее уравнение имеет точное решение

$$f(m) = \frac{1}{Tu(m)} \int_{m_0}^m f_0(\zeta) \exp \left(- \int_{\zeta}^m \frac{d\eta}{Tu(\eta)} \right) d\zeta, \quad (18)$$

которое справедливо в том случае, когда диффузией в пространстве масс можно пренебречь, т.е. считать скорость роста частиц постоянной. Можно показать, что это имеет место при выполнении условия: $Tu \gg m_0$, где m_0 – масса частицы мелкой фракции.

В заключение подчеркнем, что математическое моделирование изменения дисперсного состава частиц твердой фазы на основе интегродифференциального уравнения (1) представляется эффективным для большого класса процессов, в которых изменение размеров частиц заметно влияет на их интенсивность. Адекватность полученных решений для всех рассмотренных случаев подтверждена экспериментально [4, 8].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (проект № 21-79-30029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Гранулирование во взвешенном слое. СПб.: Химиздат, 2007. 279 с.
2. Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И., Мешалкин В.П. // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 2. С. 182–188.
<https://doi.org/10.7868/S0040357115020025>

3. Мешалкин В.П., Бобков В.И., Дли М.И., Ходченко С.М. // Докл. АН. 2017. Т. 477. № 6. С. 667.
<https://doi.org/10.7868/S0869565217360099>
4. Flisyuk O.M., Martzulevich N.A., Krukovskii O.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 5. P. 800–804.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216050189>
5. Abbas A., Farizhandi K., Zhao H., Lau R. // Chem. Eng. Sci. 2016. V. 155. P. 210–220.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.08.015>
6. Vesjolaja L., Glemmestad B., Lie B. // Linköping Electronic Conference Proceedings. 2018. V. 153. P. 95–102.
<https://doi.org/10.3384/ecp1815395>
7. Wildeboer W.J., Litster J.D., Cameron I.T. // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 3751–3761.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.005>
8. Флисюк О.М., Марцулевич Н.А., Шининов Т.Н. // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 4. С. 489–494.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF CHANGE IN THE DISPERSED COMPOSITION OF SOLID PHASE PARTICLES IN PROCESS APPARATUS

Academician of the RAS V. P. Meshalkin^a, O. M. Flisyuk^a, N. A. Martzulevich^{a,#}, and A. V. Garabadjiu^a

^a Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013 Saint Petersburg, Russian Federation

[#]E-mail: tohm1950@mail.ru

A mathematical model has been developed for the change in the dispersed composition of solid phase particles, according to which the rate of change in the density of the distribution function of the number of particles by their masses for a complex process can be represented as a superposition of speeds for less complex processes such as coagulation, crushing, abrasion, etc. The proposed approach allows determine the distribution function of solid phase particles by their masses as a result of one or another process of changing the dispersed composition of the solid phase. Examples of using the proposed approach for solving specific, practically important problems are given, indicating its effectiveness.

Keywords: solid phase processes, dispersed composition, distribution function of particles size