УДК 66.063.8

И.И.БЕЛОГЛАЗОВ, *аспирант, filosofem@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

I.I.BELOGLAZOV, *post-graduate student, filosofem@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining University

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ИНТЕРВАЛЬНОГО МЕТОДА С ЦЕЛЬЮ КОНТРОЛЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ

В статье сформулирован единый подход к вопросу о переносе кинетических уравнений различной степени сложности, которые описывают кинетику гомогенных и гетерогенных химических процессов, происходящих в металлургических установках.

Этот факт имеет большое практическое значение, так как использование уравнений исключает субъективность в определении значений параметров и управления металлургическими процессами.

Ключевые слова: кинетические уравнения, химический процесс, симплексно-интервальный метод.

THE CALCULATION OF THE KINETICS OF CHEMICAL AND METALLURGICAL PROCESSES FOR THE PURPOSE OF THE CONTROL AT USE OF THE INTERVAL METHOD

In the present article is formulated a unified approach to the question of the transposition of the kinetic equations of various degrees complexity which describe the kinetics homogeneous and heterogeneous chemical processes, which take place in the metallurgical equipment.

This situation fact has a considerable practical importance because the use of equations excludes subjectivity in the determination of the values of parameters and control of the metallurgical processes.

Key words: kinetic equations, chemical process, the simplex-interval method.

Для описания закономерностей протекания различных химико-технологических процессов широко используются статистические уравнения (например, уравнения химической кинетики; функций распределения времени пребывания частиц в аппарате; распределения частиц по крупности и т.д.). Значения констант и параметров, входящих в эти уравнения, определяются различными методами, причем наибольший практический интерес представляют методы, в которых значения параметров уравнений можно определить ограниченным числом экспериментальных точек. Применение интервального метода позволяет получить симплексно-интервальные уравнения, которые могут быть эффективно использованы для контроля значений параметров технологических процессов.

Большое разнообразие методов, применяемых для определения параметров, входящих в статистические уравнения, связано с отсутствием единого подхода к решению этой достаточно сложной задачи. Данное положение обусловлено сложным характером уравнений, которые не решаются в общем виде относительно определяемых параметров. Для устранения указанных затруднений широко используются искусственные приемы, позволяющие получать уравнения, в которых каждый из рассматриваемых параметров выражается независимо от других параметров, входящих в исследуемую зависимость. Однако отсутствие

единого подхода к преобразованию статистических уравнений в форму, удобную для определения их констант, ограничивает возможность любого из существующих методов рамками одного конкретного типа химического или металлургического технологического процесса.

С целью устранения указанного недостатка существующих методов в настоящей работе рассмотрено применение симплексно-интервального метода для преобразования статистических уравнений различной степени сложности в удобную форму. Это позволит провести практические инженерные расчеты по определению значений констант и параметров, входящих в эти уравнения, а также организовать эффективный контроль за ходом технологического процесса [1-6].

В соответствии с симплексно-интервальным методом статистические уравнения, описывающие закономерности кинетики химических и металлургических процессов, могут быть преобразованы в безразмерную форму при использовании симплексов подобия, отвечающих нескольким значениям y_i и x_i, выбранным на экспериментальной кривой $y_i = \varphi(x_i)$, описывающей исследуемый технологический процесс. Так, например, для двух любых значений функций c_i и c_{i+1}, соответствующих двум значениям аргумента τ_i и τ_{i+1}, определенных по экспериментальной кривой, $\tau_i = \varphi(c_i)$ и $\tau_{i+1} = \varphi(c_{i+1})$.

Для интервала $\Delta\tau = \tau_{i+1} - \tau_i$ функциональная зависимость $\Delta\tau = f(c)$ и $S_c = f(c)$ имеет вид

$$\Delta\tau = \tau_{i+1} - x_i = \varphi_1(\tilde{n}_i; \tilde{n}_{i+1}), \qquad (1)$$

$$S_{\tilde{n}} = \tau_{i+1} / \tau_i = \varphi_2(\tilde{n}_i; \tilde{n}_{i+1}). \qquad (2)$$

Совместное решение уравнений (1)-(2) позволяет получить симплексно-критериальную зависимость, описывающую закономерности исследуемого технологического процесса.

Рассмотрим возможность применения симплексно-интервального метода для преобразования уравнений, описывающих закономерности металлургических и химических процессов на следующих примерах.

1. Для реакции нулевого порядка, закономерности которой описываются кинетическим уравнением ($n = 0$),

$$\frac{c}{c_0} = 1 - k_0 \frac{\tau}{c_0}, \qquad (3)$$

где c_0 и c – соответственно концентрации целевого компонента в момент времени $\tau = 0$ и τ; k_0 – константа скорости реакции нулевого порядка.

Определим интервальные характеристики $\Delta\tau$ и Δc. Симплексно-критериальное уравнение для рассматриваемого случая будет иметь вид

$$\frac{\Delta c}{\Delta\tau} = k_0. \qquad (4)$$

2. Для реакции первого порядка ($n = 1$)

$$\frac{c}{c_0} = \exp(-k_1\tau), \qquad (5)$$

где k_1 – константа реакции первого порядка.

Значения интервальных характеристик для двух любых точек, лежащих на кинетической кривой,

$$\Delta\tau = (1/k_1)\ln S_c^{-1} \qquad (6)$$

и

$$\Delta c = c_0 = (S_c^{S_\tau/(S_\tau - 1)} - S_c^{1/(S_\tau - 1)}). \qquad (7)$$

Объединяя зависимости (6) и (7), находим

$$\frac{\Delta c}{\Delta\tau} = k_1 c_0 (S_c^{S_\tau/(S_\tau - 1)} - S_c^{1/(S_\tau - 1)})/\ln S_c.$$

3. Для реакций, имеющих порядок $n > 1$, кинетическая функция

$$\frac{c}{c_0} = \left(\frac{1}{1 + (n-1)k_n c_0^{n-1}\tau}\right)^{1/(n-1)},$$

где k_n – константа реакции n-го порядка, имеет вид

$$\Delta\tau = \left[1/(n-1)k_n c_0^{n-1}\right]\frac{(1 - S_c^{n-1})(S_\tau - 1)}{S_\tau S_c^{n-1} - 1}$$

и

$$\Delta c = c_0 \frac{(S_\tau S_c^{n-1} - 1)^{1/(n-1)}(S_c - 1)}{(S_\tau - 1)^{1/(n-1)} S_c}.$$

Соответственно величину $\Delta c/\Delta\tau$ определим по уравнению

$$\frac{\Delta c}{\Delta\tau} = (n-1)k_n c_0^n \frac{(S_\tau S_c^{n-1} - 1)^{n(n-1)}(1 - S_c)}{(S_\tau - 1)^{n(n-1)}(1 - S_c^{n-1})S_c};$$

$$(n-1)k_n \Delta\tau \Delta c^{n-1} = \left(1 - S_c^{n-1}\right)\left(\frac{S_c - 1}{S_c}\right)^{n-1}.$$

Для определения величины c_0 и порядка реакции n используется уравнение

$$c_0 = \Delta c S_c (S_\tau - 1)^{1/(n-1)} / (S_c - 1)\left(S_\tau S_c^{n-1} - 1\right)^{1/(n-1)};$$

$$n = 1 + \frac{1}{\ln S_c} \ln\left[\frac{S_{\Delta\tau}(S_{\tau,i} - 1) - (S_{\tau,j} - 1)}{S_{\Delta\tau} S_{\tau,j}(S_{\tau,i} - 1) - S_{\tau,j}(S_{\tau,j} - 1)}\right],$$

где $S_{\Delta\tau} = \Delta\tau_j / \Delta\tau_i$ – симплекс временного подобия для двух интервалов $\Delta\tau_i$ и $\Delta\tau_j$.

4. Уравнение, описывающее закономерности кинетики гетерогенного процесса растворения твердых частиц, имеет вид

$$c_i / c_0 = (1 - T_i)^n = (1 - \tau_i / \tau_0)^n,$$

где n – показатель степени (постоянная величина); $T = \tau_i/\tau_0$ – относительное время, равное отношению абсолютного времени τ_i к времени полного (или условно полного) завершения процесса с требуемой τ_0; c_0 и c_i – соответственно содержание извлекаемого компонента в моменты времени $\tau_i = 0$ и τ_i.

Симплексно-критериальное уравнение запишем в виде

$$\frac{\tau_0}{\Delta\tau} = \frac{S_\tau - S_c^{1/n}}{(1 - S_c^{1/n})(S_\tau - 1)};$$

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \frac{(S_c - 1)(1 - S_\tau)^n}{\left(S_c^{1/n} - S\right)^n}.$$

Величину $\Delta c/\Delta\tau$ определим по формуле

$$\frac{\Delta c}{\Delta\tau} = \frac{c_0}{\tau_0} \frac{(S_\tau - 1)(1 - S_c)^{n-1}}{\left(1 - S_c^{1/n}\right)\left(S_c^{1/n} - S_\tau\right)^{n-1}}.$$

5. Кинетика широкого класса гетерогенных химических процессов описывается с помощью обобщенного топохимического уравнения Казеева – Ерофеева – Колмогорова:

$$c/c_0 = 1 - \exp(-k\tau n).$$

После определения интервальных характеристик симплексно-критериальное уравнение примет вид

$$k\Delta\tau^n = \frac{(S_\tau - 1)^n}{(S_\tau^n - 1)} \ln S_c^{-1};$$

$$c_0 = \Delta c \left(S_c^{\frac{S_\tau}{S_\tau^n - 1}} - S_c^{\frac{1}{S_\tau^n - 1}} \right)^{-1};$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta\tau} = k^{1/n} c_0 \left(S_c^{\frac{S_\tau^n}{S_\tau^n - 1}} - S_c^{\frac{1}{S_\tau^n - 1}} \right) (S_\tau^n - 1)^{1/n} (S_\tau + 1) \ln^{1/n} S_c^{-1}.$$

6. Уравнение, полученное при использовании теории столкновений,

$$\frac{k_i}{k_0} = T_i^m \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right),$$

где k_i и k_0 – константы скорости реакции для температур T_i и T_0; E – энергия активации; R – газовая постоянная; m – показатель степени.

После нахождения интервальных характеристик получим симлексно-критериальное уравнение

$$\frac{R\Delta T}{E} = \frac{(S_T - 1)^2}{S_T \ln S_k S_T^{-m}}.$$

При $m = 0$ из данного уравнения

$$\frac{R\Delta T}{E} = \frac{(S_T - 1)^2}{S_T \ln S_k}.$$

Таким образом, рассмотренные симплексно-интервальные уравнения могут быть использованы для определения параметров металлургических процессов. Вид получаемой зависимости зависит от характера кинетической кривой и типа математи-

ческого уравнения, применяемого для его описания. Рассмотренные выше уравнения позволяют производить расчеты на бесконечно малом интервале, а также на интервалах, имеющих достаточно большую величину, вследствие чего они могут описывать как дифференциальные, так и интегральные зависимости. Применение симплексно-интервального метода позволяет производить расчет параметров процесса при использовании ограниченного числа точек, в связи с чем симплексно-интервальные зависимости могут быть широко использованы в практике инженерных расчетов для эффективного контроля за ходом проведения исследуемого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Безденежных А.А.* Инженерные методы получения уравнения, описывающего скорость реакций и расчет кинетических констант. Л.: Химия, 1973. 206 с.

2. *Белоглазов И.Н.* Твердофазные экстракторы (инженерные методы расчета). Л.: Химия, 1985. 240 с.

3. *Белоглазов И.Н.* О некоторых особенностях моделирования гидродинамических процессов / И.Н.Белоглазов, Н.К.Белоглазов, М.И.Курочкина // Журнал прикладной химии. 1992. Т.65. № 5. С.1139-1146.

4. *Доброхотов Г.Н.* Процессы и оборудование для гидрометаллургической промышленности / Ленинградский горный институт. Л., 1978. 97 с.

5. *Романков П.Г.* Извлечение из твердых материалов / П.Г.Романков, М.И.Курочкина. Л.: Химия, 1983. 256 с.

6. *Эмануэль Н.М.* Курс химической кинетики / Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. М.: Высшая школа, 1969. 432 с.

REFERENCES

1. *Bezdenezhnykh A.A.* Engineering methods for obtaining the equation describing reaction rates and calculating kinetic constants. Leningrad: Khimiya, 1973. 206 p.

2. *Beloglazov I.N.* Solid-phase extractors (engineering calculation methods). Leningrad: Khimiya, 1985. 240 p.

3. *Beloglazov I.N.*, *Beloglazov N.K.*, *Kurochkina M.I.* Some features of modeling of hydrodynamic processes // Journal of applied chemistry. 1992. Vol.65. N 5. P.1139-1146.

4. *Dobrokhotov G.N.* Processes and equipment for hydrometallurgy manufactures / Leningrad State Mining Institute. Leningrad, 1978. 97 p.

5. *Romankov P.G.*, *Kurochkina M.I.* Extraction from solid materials. Leningrad: Khimiya, 1983. 256 p.

6. *Emanuel N.M.*, *Knorre D.G.* Chemical kinetics course. Moscow: Vyssh. Shkola, 1969. 432 p.