УДК 66.063.8

И.Н. БЕЛОГЛАЗОВ, О.В.ЗИЯЗИТДИНОВА, Д.С.КИРЕЕВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРВАЛЬНО-СИМПЛЕКСНОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрен интервально-симплексный метод преобразования кинетических уравнений различной степени сложности в форму, удобную для проведения практических инженерных расчетов для определения параметров, входящих в эти уравнения. Этот метод позволяет преобразовать кинетические уравнения в безразмерную форму с использованием симплексов подобия. Рассмотрены представления интервально-симплексного метода для преобразования уравнений, описывающих закономерности кинетики гетерогенных и гомогенных химических процессов растворения, выщелачивания, а также сложных автоклавных процессов.

A simplex method has been proposed for determining the parameters of kinetic curves described by the chemical equation and parameters. Analytic equations have been derived for determining *n*, *k*, and also for describing homogeneous and heterogeneous process off kinetics. The method considerably reduces the data volume needed to calculate *n*, *k*, and it also simplifies the calculation without dimension parameter.

Сущность интервально-симплексного метода заключается в том, что статистические, а в некоторых случаях и динамические, уравнения могут быть преобразованы в безразмерную форму при помощи симплексов подобия, отвечающих нескольким значениям y_i и x_i, выбранным на экспериментальной кривой $y_i = f(x_i)$, описывающей исследуемый технологический процесс. Для двух любых значений функций y_i и y_{i+1}, соответствующих двум значениям аргумента x_i и x_{i+1}, определенных по кривой, $x_i = f(y_i)$; $x_{i+1} = f(y_{i+1})$. Далее для интервала $\Delta x = x_{i+1} - x_i$ определим вид функциональной зависимости Δx, S_x, X_a, X_g и др. от y_i и y_{i+1}, где Δx – интервал, на котором производится расчет параметров уравнения; X_a и X_g – соответственно среднеарифметическое и среднегеометрическое значение x_i и x_{i+1}; S_x – симплекс подобия.

Решение полученной системы уравнений позволяет применить симплексно-критериальную зависимость, описывающую закономерности исследуемого технологического процесса в безразмерных величинах.

Симплексно-критериальное уравнение может быть также получено с использованием следующих интервальных характеристик: Δy, S_y, $y_a = (y_i; y_{i+1})/2$, $y_g = \sqrt{y_i y_{i+1}}$, определенных для интервала изменения величины $\Delta y = y_i - y_{i+1}$. А также по характеристикам $\Delta y/\Delta x = f_9(x_i; x_{i+1})$ и $\Delta x/\Delta y = f_{10}(x_i; x_{i+1})$ найдем выражения, которые позволят определить протекание процесса [1-4].

В качестве примеров возможности применения интервально-симплексного метода в практике инженерных расчетов рассмотрим некоторые преобразования уравнений, описывающих закономерности кинетики гетерогенных и гомогенных химических процессов.

1. Для реакций *m*-го порядка кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{1}{\tilde{N}_i^{m-1}} - \frac{1}{C_0^{m-1}} = (m-1)k_m t_i , \qquad (1)$$

где m – порядок реакции, $m = 1,2,3, \ldots$; k_m – константа скорости реакции m-го порядка.

Для любого интервала времени уравнение (1) с помощью интервально-симплексного метода преобразуется к виду

$$M = (m-1)k_m C^{m-1}\Delta t = \frac{(1-S_C^{m-1})(S_t-1)}{S_t S_C^{m-1}-1}. \quad (2)$$

Порядок реакции m может быть определен при помощи уравнения (2). Если для двух любых интервалов времени Δt_i и Δt_j выполняется условие $S_{C_i} = S_{C_j}$, то

$$m = 1 + \left(\frac{1}{\ln S_C}\right)\ln\left[\frac{S_{dt}(S_{t_i}-1)-(S_{t_j}-1)}{S_{dt}S_{t_j}(S_{t_i}-1)-S_{t_i}(S_{t_j}-1)}\right] \quad (3)$$

или

$$m = 1 - \ln\frac{S_{dt}}{S_{dc}}. \quad (4)$$

2. Гетерогенный процесс растворения твердых частиц

$$C_i/\mathrm{C}_0 = (1 - T_i)n = (1-t_i/t_0)n, \quad (5)$$

где n – показатель степени (постоянная величина); $T = t_i/t_0$ – относительное время, равное отношению абсолютного времени t_i к времени полного (или условно полного) завершения процесса с требуемой полнотой t_0; C_0 и C_i – содержание извлекаемого компонента в моменты времени $t_i = 0$ и t_i соответственно.

Для двух любых моментов времени, используя уравнение (5), с помощью интервально-симплексного метода, получим зависимость для расчета параметров n и t_0:

$$t_0\Delta t = \frac{S_t - S_C^{1/n}}{(1+S_C^{1/n})(S_t-1)}, \quad (6)$$

где Δt – интервал времени; S_t и S_C – симплексы временного и концентрационного подобия соответственно.

Показатель степени n может быть определен при помощи зависимости (6), полученной при условии, что для двух любых интервалов времени выполняется равенство $S_{C_i} = S_{C_j} = S_C$

$$n = \ln S_{\tilde{N}} / [(S_{t_j}-1) - S_d(S_{i+1}-1)]\times$$

$$\times \ln[S_{t_j}(S_{t_j}-1) - S_\Delta S_{t_j}(S_{t_j}-1)], \quad (7)$$

где $S_\Delta = \Delta t_t/\Delta t_i$; $S_{t_i} = t_{i+1}/t_{it}$; $S_{t_j} = t_{i+2}/t_{i+1}$ – симплексы временного подобия.

Время полного или условного полного завершения процесса с требуемой полнотой t_0 находится по формуле

$$t_0 = \Delta t\left(\frac{1}{1-S_C^{1/n}} + \frac{1}{S_t-1}\right), \quad (8)$$

а величина C_0 с помощью зависимости

$$\frac{\tilde{N}_0}{\Delta\tilde{N}_i} = \frac{(S_C^n - S_t)^n}{(S_C-1)(1-S_t)^n}. \quad (9)$$

Из уравнений (5) и (8) следует, что время t_0 зависит не от предельной концентрации растворяющегося компонента C_0, а от характера кинетической кривой, что исключает субъективизм в определении значений C_0 и, соответственно, времени t_0.

3. Кинетика процесса выщелачивания, протекающего в диффузионном режиме, определяется зависимостью

$$\tilde{N}_i/C_0 = 1 - \exp(kt_i^n), \quad (10)$$

где k – константа скорости; n – показатель степени (параметр, являющийся функцией механизма реакции и геометрии частиц); C_i и C_0 – соответственно концентрации целевого компонента в моменты времени $t_i = 0$ и t_i.

После определения интервальных характеристик найдем вид симплексно-критериального уравнения

$$k\Delta t_i^n = [(S_t-1)^n(S_t^n-1)]\ln S_C^{-1}. \quad (11)$$

Параметры n, k и C_0 могут быть рассчитаны с помощью приведенных ниже зависимостей. Для нахождения величины n необходимо иметь две пары точек, определенных на экспериментальной кривой для любых интервалов времени, тогда уравнение (11) преобразуем к виду

$$n = \ln\frac{\ln S_{C_i}}{\ln S_{C_j}}\ln S_{\Delta t}, \quad (12)$$

где S_{C_i} и S_{C_j} – соответственно симплексы концентрационного подобия для интервалов времени Δt_i и Δt при $S_{t_i} = S_{t_j} = S_t$.

Величина C_0 может быть найдена при помощи уравнения

$$\tilde{N}_0 = \Delta\tilde{N}(S_{C_i}^{S_t(S_t-1)} - S_{C_j}^{S_t(S_t-1)})^{-1}. \qquad (13)$$

Значение константы может быть определено по уравнению (12).

Приведенные выше интервальные характеристики и симплексно-критериальные уравнения имеют универсальный характер, так как величина ΔC численно равна коэффициенту эффективности технологического процесса с одной стороны, а с другой стороны – движущей силе процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белоглазов И.Н.* Твердофазные экстракторы (Инженерные методы расчета). Л.: Химия, 1982. 165 с.

2. *Белоглазов И.Н.* Интенсификация и повышение эффективности химико-технологических процессов / И.Н.Белоглазов, А.И.Муравьев. Л.: Химия, 1988. 212 с.

3. *Белоглазов И.Н.* Методы расчета обогатительно-гидрометаллургических аппаратов и комбинированных схем / И.Н.Белоглазов, О.Н.Тихонов, В.В.Хайдов. М.: Металлургия, 1995. 223 с.

4. *Habashi F.* The Problems of Complex Ores Utilization / F.Habashi, I.N.Beloglazov, A.A.Galnbek. USA: Gardon and Breach Publishers, 1995. 210 p.