

Л. Б. БЕРЛИНЕР

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОГО ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 7 II 1973)

Общей теории растворения полидисперсного твердого вещества до настоящего времени создать не удалось, поэтому каждый конкретный случай требует специального рассмотрения (¹⁻³). Однако модели, полученные в работах (¹⁻³), не могут быть использованы в условиях изменяющейся концентрации растворителя. Нами предлагается модель периодического процесса растворения полидисперсного вещества в реакторе идеального смешения с учетом изменяющейся концентрации растворителя. Результаты работы могут быть использованы также для описания непрерывного процесса растворения в каскаде реакторов, состоящем из большого числа ступеней равного объема.

Были приняты следующие допущения: 1) скорость изотермического растворения при интенсивном перемешивании раствора пропорциональна концентрации растворителя C в степени α и величине, доступной действию раствора поверхности S ; 2) частицы имеют форму правильного многогранника и сохраняют ее в течение всего времени растворения*. Гранулометрический состав твердой фазы определяется функцией $\rho(R, t)$ распределения частиц по размерам. Суммарные поверхность и объем частиц выражаются формулами

$$S(t) = \beta_s \mu_s(t) \text{ и } V(t) = \beta_v \mu_v(t),$$

где $\mu_n = \int_0^{R_{\max}} R^n \rho(R, t) dR$; β_s и β_v — поверхностный и объемный факторы формы частиц.

Математическое описание рассматриваемого процесса после введения безразмерных переменных

$$C^* = \frac{C}{C_0}, \quad R^* = R \left[\frac{\mu_0(0)}{\mu_3(0)} \right]^{1/3}, \quad t^* = \frac{k C_0^\alpha t}{\gamma^3 \beta_v / \beta_s} \left[\frac{\mu_0(0)}{\mu_3(0)} \right]^{1/3},$$

$$\rho^*(R^*, t^*) = \rho \left[\frac{\mu_0(0)}{\mu_3(0)} \right]^{1/3} / \mu_0(0), \quad \mu_n^*(t^*) = \frac{\mu_n(t)}{\mu_0(0)} \left[\frac{\mu_0(0)}{\mu_3(0)} \right]^{n/3}$$

выглядит следующим образом.

Уравнение материального баланса растворителя

$$dC^*/dt^* = -(3/B) C^{*\alpha} \mu_2^* \quad (1)$$

с начальным условием $C^*(0) = 1$. Уравнение скорости изменения линейного размера частицы

$$dR^*/dt^* = -C^{*\alpha} \quad (2)$$

Уравнение непрерывности в фазовом пространстве размеров частиц (⁵)

$$\partial \rho^* / \partial t^* = C^{*\alpha} \partial \rho^* / \partial R^* \quad (3)$$

* Аналогичные допущения были приняты в (¹⁻⁴).

с начальным и граничным условиями: $\rho^*(R^*, 0) = \rho_0^*(R^*)$, $\rho^*(0, t^*) = \rho^*(t^*)$. Здесь C_0 — исходная концентрация растворителя; k — константа скорости гетерогенной поверхностной реакции, когда процесс протекает в кинетической области, и коэффициент массоотдачи при диффузионном режиме ($\alpha = 1$); γ — плотность твердого вещества; $B = GC_0 / \gamma V(0)\sigma$ — коэффициент избытка растворителя; σ — стехиометрический коэффициент, показывающий сколько килограммов растворителя необходимо для растворения 1 кг твердого вещества; G — масса инертной составляющей жидкой фазы.

Преобразуем интегро-дифференциальную систему уравнений (1)–(3) в эквивалентную систему обыкновенных дифференциальных уравнений пятого порядка. Дифференцируя $\mu_n^*(t^*)$ с учетом (3), получим рекуррентное соотношение

$$d\mu_n^*/dt^* = -C^{*\alpha} \rho^*(0, t^*) \theta(-n) - nC^{*\alpha} \mu_{n-1}^*. \quad (4)$$

Здесь $\theta(x)$ — единичная функция Хевисайда, равная нулю при $x < 0$. Кроме того, из уравнения (2) следует, что кривая распределения $\rho_0^*(R^*)$ по мере растворения смещается вдоль оси R^* , не деформируясь,

$$\rho^*(R^*, t^*) = \rho_0^*(R^* + R_1^*(t^*)). \quad (5)$$

Здесь R_1^* — начальный размер частицы, полностью растворившейся в момент t^* .

Ввиду того, что процесс растворения в данном случае можно сопоставить с симметричным процессом роста частиц, функция $R_1^*(t)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$dR_1^*/dt^* = C^{*\alpha} \quad (6)$$

с начальным условием $R_1^*(0) = 0$. Таким образом, в результате подстановки функционального тождества (5) в (4), получим замкнутую систему дифференциальных уравнений пятого порядка (1), (4), (6), описывающую при начальных условиях $C^*(0) = \mu_0^*(0) = 1$, $\mu_1^*(0) = \int_0^{R_{\max}^*} R^* \rho_0^*(R^*) dR^*$,

$\mu_2^*(0) = \int_0^{R_{\max}^*} R^{*2} \rho_0^*(R^*) dR^*$ и $R_1^*(0) = 0$ процесс растворения полидисперсного вещества в агитаторе периодического действия. Выразим степень извлечения вещества через введенные выше переменные процесса

$$\eta = B(1 - C^*) = 1 - \mu_3^*. \quad (7)$$

Из соотношений (7) получаем, что доля оставшейся нерастворенной массы твердого вещества составляет $\omega = \mu_3^*$.

В работе (4) Доливо-Добровольский предложил эмпирическое уравнение кинетики растворения полидисперсного вещества:

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{KC_0^\alpha S_0}{G_T} \left[1 + \frac{\omega}{B} - \frac{1}{B} \right]^\alpha \omega^\beta, \quad (8)$$

где G_T — первоначальная масса исходного твердого вещества. Уравнение (8) явилось непосредственным обобщением кинетического уравнения растворения монодисперсного вещества, когда $\beta = 2/3$. Покажем, что (8) является частным случаем системы (1), (4), (6).

Действительно, пусть поверхность растворения пропорциональна объему нерастворившегося вещества

$$\mu_2^*(t) = A\omega^\beta(t). \quad (9)$$

Подставив (9) в (4) при $n = 3$ и исключив из соотношений (7) C^* , получим

$$\frac{d\omega}{dt^*} = -3A \left[1 + \frac{\omega}{B} - \frac{1}{B} \right]^\alpha \omega^\beta. \quad (10)$$

Воспользовавшись определениями безразмерных переменных t^* и μ_2^* , легко преобразовать уравнение (10) к виду (8). С другой стороны, соотношение (9), а следовательно, и (8), справедливо тогда и только тогда, когда исходное распределение выражается формулой

$$\rho_0^*(R^*) = 6^{1/3} \frac{(3\beta - 2)}{[\beta(2\beta - 1)]^{1/3}} \times \\ \times \left[1 + 6^{1/3} \frac{(\beta - 1)}{[\beta(2\beta - 1)]^{1/3}} R^* \right]^{(3-4\beta)/(\beta-1)} \\ \text{при } \beta \neq 1, \quad (11)$$

$$\rho_0^*(R^*) = 6^{1/3} \exp[-6^{1/3} R^*] \text{ при } \beta = 1.$$

Максимальный размер частиц определяется из условия нормировки —

$$\int_0^{R_{\max}^*} \rho_0^*(R^*) dR^* = 1 \text{ и равняется } R_{\max}^* = \\ = [\beta(2\beta - 1)]^{1/3} / 6^{1/3} (1 - \beta) \text{ при } \beta < 1 \text{ и } \\ R_{\max}^* = \infty \text{ при } \beta \geq 1. \text{ Справедливость} \\ \text{этого утверждения можно доказать как} \\ \text{непосредственной проверкой, так и под-} \\ \text{становкой формулы (9) в уравнения (4)} \\ \text{при } n = 0; 1; 2; 3. \text{ При этом делается} \\ \text{замена переменного: } t^* \rightarrow T^*, \text{ где } T^* = \\ = \int_0^{t^*} C^{*\alpha} dt^* \text{ и используется уравнение (6)}$$

Таким образом, доказано, что эмпирическое соотношение (8) строго следует из предложенной модели в случае, когда функция распределения $\rho_0^*(R^*)$ описывается выражением (11). Анализ этого выражения показывает, что для показательного распределения $\beta = 1$, для равномерного распределения $\beta = 3/4$ и при $\beta = 2/3$ распределение вырождается в дельта-функцию: $\rho_0^*(R^*) = \delta(1)$ (см. рис. 1). Кроме того, так как $\rho^* \geq 0$, то β не может быть меньше величины $2/3$. Этот результат подтверждается при обработке экспериментальных данных по растворению полидисперсных твердых веществ (*).

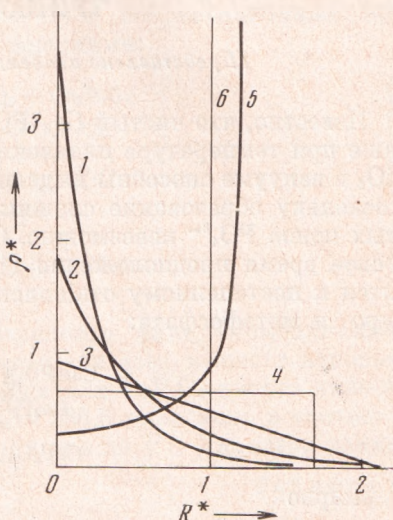


Рис. 1. Безразмерные функции распределения числа частиц по размерам, рассчитанные по формуле (11): 1 — $\beta = 2$; 2 — $\beta = 1$; 3 — $\beta = 0,80$; 4 — $\beta = 0,75$; 5 — $\beta = 0,70$; 6 — $\beta = 2/3$.

Всесоюзный научно-исследовательский и конструкторский институт «Цветметавтоматика»
Москва

Поступило
4 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. V. Mattern, O. Bilous, E. L. Piret, Am. Inst. Chem. Eng. J., 3, № 4, 497 (1957). ² R. W. Bartlett, Metallurgical Transactions, 2, № 11, 2999 (1971). ³ Е. М. Вигдорчик, А. Б. Шейниц, Математическое моделирование непрерывных процессов растворения, 1971. ⁴ В. В. Доливо-Добровольский, Докторская диссертация, 1949, ⁵ В. М. Элиашберг, И. А. Буровой, Изв. физ. журн., 4, № 7, 96 (1961).