

Л.М. Мусабекова, Н.С.Жуматаев

УЧЕТ НЕПОЛНОТЫ ИСХОДНОЙ ИНФОРМАЦИИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. Анализ ситуаций неопределенности исходных данных при расчете химико-технологических процессов

Задача расчета потоков массы и тепла представляет собой чрезвычайно трудную проблему, поскольку промышленные процессы протекают в условиях, весьма далеких от границ устойчивости и осложнены влиянием различных физико-химических факторов. При неполной предварительной информации о кинетике процесса можно предложить следующую последовательность подготовки исходных данных для расчета и проектирования химических реакторов:

- получение корреляций коэффициентов переноса и эмпирических зависимостей от определяющих физико-химических параметров изучаемых систем;
- построение полуэмпирических моделей, описывающих основные наблюдаемые в экспериментах закономерности и содержащих минимальное число эмпирических параметров;
- математическое и компьютерное моделирование а также вычисление характеристик массо- и теплопереноса на примере модельных систем.

Эмпирические параметры, содержащиеся в полученных соотношениях должны определяться для каждой системы с известной структурой кинетических зон и гидродинамическими условиями. Необходимо обеспечить достаточную надежность математического моделирования хотя бы по ключевым характеристикам, определяющим режимные переходы в системе, т.к. ситуация неполноты информации о процессе весьма обычна при проектировании промышленных аппаратов.

Анализ известных литературных данных и результаты проведенных нами исследований [1-4] позволяют предложить следующую классификацию процессов, для расчета которых необходимо учитывать неполноту исходной информации и использовать специальные подходы [5].

1. Сложные многостадийные процессы с неизученной до конца кинетикой. Примеры: автокатализ; перекрестный катализ; ингибирование в проточных и периодических реакторах; системы, содержащие бромат и различные восстановители.

2. Процессы, которые могут протекать по различным схемам в зависимости от ряда случайных факторов. Наличие сложных, разветвленных траекторий процесса. Примеры: прерывистая генерация волновых фронтов в проточных системах иодид-пероксидные системы; системы с зависимостью стехиометрии от изменяющихся в процессе параметров.

3. Процессы, в которых не все управляющие параметры однозначно определены и сильно зависят от изменяющихся в процессе температуры, давления или концентрации. Примеры: термокинетические явления при гомогенном газофазном окислении в проточных реакторах: окисление ацетальдегидов в проточных реакторах; окисление углеводородов. Подобные реакционно-диффузионные процессы могут протекать по нескольким характерным механизмам (рис. 1).

Основные типы возможных систем:

1. Самосопряженные реакции, в которых индуктор-конечный продукт.
2. Цепные реакции, если в исходной смеси присутствует ингибитор. По мере его расходования скорость обрыва цепей уменьшается, возрастает концентрация активных центров, и реакция ускоряется.
3. Цепные разветвленные реакции в условиях нестационарного режима. Самоускорение вызывается увеличением концентрации активных центров в ходе реакции из-за преобладания разветвления цепей над их обрывом.
4. Окисление органических соединений вследствие образования промежуточных веществ (пероксидов, альдегидов), вызывающих вырожденное разветвление цепей.
5. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, когда резко возрастает вязкость среды, замедляется рекомбинация макрорадикалов и вследствие этого увеличивается длина кинетической цепи.

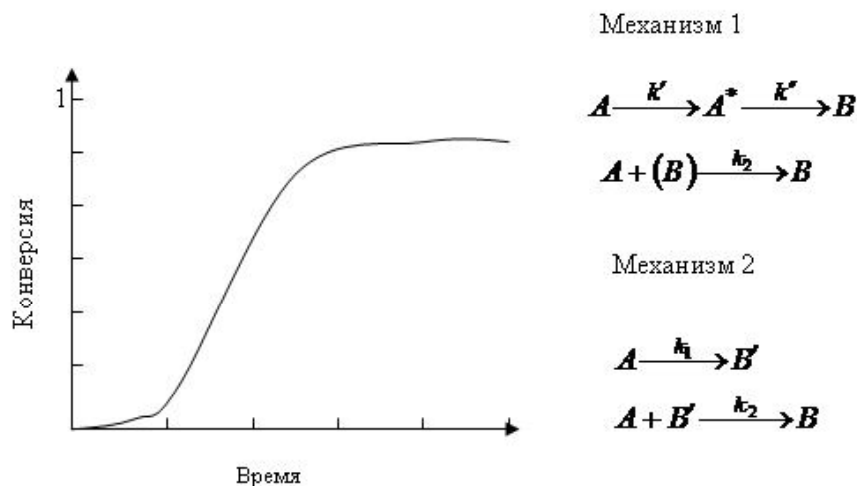


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени по двум механизмам

6. Реакции с участием твердых тел, которые локализуются на поверхности раздела твердых фаз реагента и продукта.

7. Сильно экзотермические реакции, когда в условиях некомпенсированного теплоотвода начинается саморазогрев системы или поверхности катализатора (для каталитических процессов).

Примеры реакционных систем:

1. Окисление шавелевой кислоты перманганатом калия;
2. Хлорит-иодитные системы;
3. Бромат-иодитные системы;
4. Хлорит-тиосульфатные системы.

2. Особенности расчета кинетики процесса при неполной информации на примере производства гуминовых веществ

О всех группах гуминовых веществ (ГВ) обычно говорят во множественном числе (например, гуминовые кислоты), поскольку их состав и свойства меняются в зависимости от источника ГВ, но даже в препаратах, полученных из одного источника (одного типа почв, торфа, угля), они неоднородны, полидисперсны и представлены большим набором сходных по строению, но неидентичных молекул [6, 7].

Все ГВ образуются в результате постмортального (посмертного) превращения органических остатков. Превращение органических остатков в ГВ получило название процесса гумификации. Он идет вне живых организмов как с их участием, так и путем чисто химических реакций окисления, восстановления, гидролиза, конденсации и др.

В отличие от живой клетки, в которой синтез биополимеров осуществляется в соответствии с генетическим кодом, в процессе гумификации нет какой-либо установленной программы. Поэтому могут возникать любые соединения, как более простые, так и более сложные, чем исходные биомолекулы. Образующиеся продукты вновь подвергаются реакциям синтеза или разложения, и такой процесс идет практически непрерывно. В результате многочисленных реакций в природных телах накапливаются только наиболее устойчивые соединения, существующие более длительное время, чем лабильные вещества.

Содержание различных химических элементов в веществах хорошо изучено [6]. В зависимости от происхождения и источника ГВ содержание углерода в массовых долях колеблется от 40 до 60 %. Азот есть всегда, но его мало - 3-5 %. Водорода обычно содержится 3-6 %, а кислорода - 33-37%. Обязательно входят сера - до 0,7-1,2 % и фосфор - до 0,5 %. Всегда есть разные металлы, хотя пока трудно сказать, обязательны ли они для ГВ или просто являются примесью, поскольку очистить ГВ нелегко.

Найдены мелкокристаллический кварц SiO₂, мелкокристаллический гетит FeOOH в препаратах ГВ, что приходится признать явными примесями. Кислород обычно находят по разности, поэтому

сумма четырех элементов в таблице равна 100%. Фульвокислоты отличаются резко пониженным содержанием углерода (до 40 мас. %) и соответственно более высоким содержанием кислорода, они более окислены, чем другие ГВ.

Гуминовые вещества разнообразны в природе, о чем можно судить не только по элементному составу, но и по набору функциональных групп и другим свойствам. Любые ГВ содержат большой набор функциональных групп, они полифункциональны. Их молекулы содержат карбоксильные группы -COOH, фенольные -OH, хинонные =C=O, аминогруппы -NH₂ и др. Их количество велико и они распределены неравномерно по молекулам различного размера. Молекулы одного размера могут различаться по содержанию функциональных групп.

Состав гуминовых веществ различаются по количеству входящих в их состав остатков аминокислот (всего их 17-20), по количеству углеводных остатков и характеру их расположения. Большую роль играют группы -NH₂. Разнообразие кислых функциональных групп столь велико, что Л.И. Глебка предложила их не идентифицировать, а лишь разделить в соответствии с кажущимися константами диссоциации, $pK = -\lg K$, где K - константа диссоциации.

Существует два способа дробления больших молекул на составные части: 1) относительно мягкий - гидролиз растворами кислот или щелочей, 2) жесткий - окисление ГВ растворами марганцево-кислого калия или окисью меди. При гидролизе в раствор переходят, отделившись от молекулы ГВ, низкомолекулярные фрагменты, аминсахара и моносахариды. Аминокислот бывает от 17 до 22, все они альфа-аминокислоты, те же, что есть в растениях, бактериальной плазме, причем примерно в тех же соотношениях.

Гуминовые вещества в своем составе содержат моносахариды: глюкоза, галактоза, манноза, ксилоза, арабиноза, рибоза, рамноза, фукоза, фруктоза и др. Всего они могут составлять до 25% массы ГВ, а в составе моносахаридов на долю глюкозы приходится до 20%. Продуктами окисления ГВ главным образом являются бензолполикарбоновые кислоты. В их составе преобладают 1,2,4-бензолтрикарбоновая (тримеллитовая) - C₆H₃(COOH)₃, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая) C₆H₂(COOH)₄ и пентакарбоновая кислота C₆H(COOH)₅. Можно сделать следующие выводы:

1. В гуминовых веществах белки и углеводы растительных тканей могут стать источниками аминокислот и моносахаридов, тогда обнаружение шестичленных бензоидных циклов указывает на лигнин и флавоноиды как исходные продукты. Все вещества гидролизатов ГВ почти полностью устанавлены, но их сочетание и расположение в молекулах ГВ пока остаются неизвестными.

2. Все полученные данные позволяют говорить о нерегулярности структур молекул ГВ и возможном разнообразии в них взаимного расположения и сочетания известных фрагментов.

3. Гуминовые вещества считают высокомолекулярными соединениями, однако дискуссии о размерах молекулярных масс (ММ) продолжаются до последнего времени.

Вывод. Получение гуминовых веществ производится в условиях неполноты информации о постадийном механизме процесса.

Физико-химический процесс в реакторе (рис. 2) протекает в условиях неполноты информации о постадийной кинетике по механизму 1:



Здесь A – уголь, переходящий в реакции с аммиаком и щелочью в экстрагированную форму A^* . Затем происходит образование гумата B .

$$\frac{dB}{dt} = f_1(A), \quad (2)$$

С учетом автокатализа и частичной обратимости процесса превращения в реакторе представим кинетическое уравнение для скорости превращения вещества A в общем виде [5]:

$$\frac{dA}{dt} = -f_2(A, B). \quad (3)$$

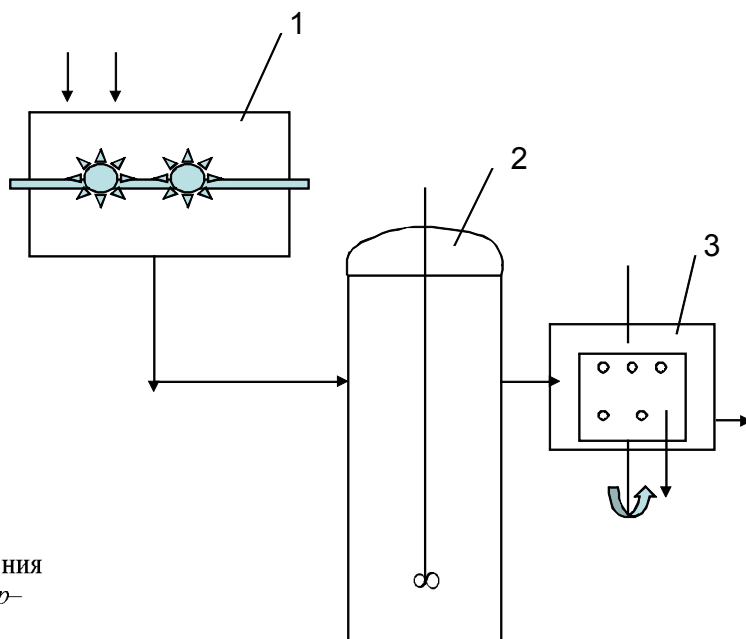


Рис. 2. Схема производства гумата аммония
1 – мельница-активатор, 2 – реактор-смеситель, 3 – центрифуга

Определяем стационарные точки:

$$(A, B)_0 = (0, B^*), \quad (4)$$

где

$$f_2(0, B^*) = 0. \quad (5)$$

1. В соответствии с предлагаемой методикой записываем кинетическое уравнение для продукта B :

Процесс протекает при конкуренции двух факторов. Во-первых, присутствие вещества B в системе может катализировать процесс превращения вещества A . Во-вторых, при достаточной скорости обратного превращения конверсия может уменьшаться. Если первый фактор превалирует, то скорость превращения вещества A является возрастающей функцией, как концентрации A , так и концентрации вещества B . Якобиан данной динамической системы:

$$J = \begin{pmatrix} -\frac{\partial f_2}{\partial A}\bigg|_0 & -\frac{\partial f_2}{\partial B}\bigg|_0 \\ \frac{\partial f_1}{\partial A}\bigg|_0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

В соответствии с механизмом реакции смысл элементов якобиана:

$$\frac{\partial f_2}{\partial A} = k_2; \quad \frac{\partial f_2}{\partial B} = k''; \quad \frac{\partial f_1}{\partial A} = k'. \quad (7)$$

2. При массовом соотношении угля и раствора NaOH менее, чем 1 : 3 и в присутствии более, чем 10 % аммиака от массы сухого угля стадия перехода $A \rightarrow A^*$ протекает необратимо при константе $k' = 2 \cdot 10^2$ 1/с. В то же время при таких условиях стадия перехода $A^* \rightarrow B$ по мере возрастания концентрации гумата B переходит в полностью обратимую реакцию. Поэтому обратное превращение протекает достаточно интенсивно, и справедливо

$$\frac{\partial f_1}{\partial A}\bigg|_0 \frac{\partial f_2}{\partial B}\bigg|_0 < 0. \quad (8)$$

Для этого условия стационарная точка является седловой. Это означает, что процесс превращения в системе носит нестационарный, переходный характер. Поскольку стационарное состояние не

устойчиво, то и не выполняются также условия существования периодического режима. Такой режим проведения процесса не рекомендуется.

Если при массовом соотношении угля и раствора NaOH 1 : 3 и более и в присутствии менее, чем 10 % аммиака от массы сухого угля, то стадия перехода $A \rightarrow A^*$ по-прежнему протекает необратимо при константе $k' = 1.8 \cdot 10^2$ 1/с. Теперь стадия перехода $A^* \rightarrow B$ при возрастании концентрации гумата B протекает с преобладанием необратимой реакции. Таким образом, в этом случае выполняется условие:

$$\left. \frac{\partial f_1}{\partial A} \right|_0 \left. \frac{\partial f_2}{\partial B} \right|_0 > 0, \quad (9)$$

В этом случае тип стационарной точки является центром, и в подобной системе может возникнуть периодическое изменение концентрационного поля. На основании проведенного анализа были предложены следующие рекомендации по организации технологического процесса.

Для повышения технологичности способа и увеличения выхода гуматов аммония выделение гуматов рекомендуется проводить процесс в три стадии, на первой из которых обработку угля раствором аммиака ведут в мельнице-активаторе непрерывного действия - 1 при массовом соотношении твердой и жидкой фаз $t : ж = 1 : 3$ и в присутствии 8 % аммиака от массы сухого угля. После этого необходимо экстрагировать полученный продукт. Для этого к полученной суспензии необходимо добавить воду до достижения соотношения $t : ж = 1 : 8$ (по данным [7]) и проводить далее процесс экстракции в реакторе-смесителе -2 с интенсификацией физико-химических процессов в течение как минимум 15 мин.

Далее жидкую фазу предлагается отделять центрифугированием на центрифуге-3 непрерывного действия, а оставшуюся твердую фазу - остаточный уголь - дополнительно подвергать обработке на второй и третьей стадиях, на каждой из которых его измельчают в мельнице-активаторе, затем добавляют воду до достижения соотношения $t : ж = 1 : 8$ и проводят процессы экстракции и отделения жидкой фазы при тех же условиях, что и на первой стадии.

Для реализации данных методов нами разработаны алгоритмы, которые реализованы в программной оболочке Borland Delphi7.0.

Выводы

Разработана классификация процессов, для расчета которых целесообразно использование подходов, учитывающих неполноту исходной информации. Рассмотрен пример расчета химического реактора в технологической схеме получения низкобалластных и безбалластных гуматов аммония из бурого угля и рекомендации по использованию и внедрению результатов исследований. Применение этой методики позволит согласно нашим расчетам сократить расходы реагентов и уменьшить энергопотребление.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aronson D.G. Density-Dependent Interaction-Diffusion Systems, in Dynamics and Modelling of Reactive Systems//Publ. Math. Res. Cent. Univ. Wis.Madison. – 1980. – Vol. 44. – P. 161.
2. Эпштейн И., Орбан М. Галогенсодержащие колебательные системы в проточном реакторе //В сб. "Колебания и бегущие волны в химических системах", М.: Мир, 1988, С. 285-318.
3. Мусабеева Л.М., Абдураимова Б.К., Оспанова А.О. Ефремов Г.И. Особенности моделирования режимов работы реакторов при неполной информации о процессе //Труды международной научно-практической конференции «Наука и образование на современном этапе». Южно-Казахстанский Гуманитарный институт им. М. Сапарбаева. Шымкент. 2005.-Т1, с.119-124.
4. Абдураимова Б.К., Мусабеева Л.М., Мырзахметова Б.Ш. Особенности расчета неравновесных процессов в хим. аппаратах с фазовыми превращениями// Доклады НАН РК.-2005.-№4.-С.81-85.
5. Мусабеева Л.М., Юнусова А.А. Автоволновые режимы тепло – массопереноса в неизотермических трубчатых реакторах //Труды 6-го Минского международного форума по тепло- и массообмену - ММФ-2008.- Минск.-Т1.-С.350-351.
6. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
7. Горювая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Киев: Наук. думка, 1995. 304 с.

Резюме

Мақалада процестердің кинетикасын есептеудің арнайы тәсілдерін қолдану және бастапқы параметрлерінің толық емес жағдайларының химиялық-технологиялық процестерінің классификациясы жасалған.

Summary

The classification of chemical processes for which we have usually a situation of incomplete information regarding initial parameters has been carried out. The special approaches for calculating kinetic characteristics of such processes and the appropriate calculating scheme have been submitted.

ҚазНТУ им. К.И. Сәтпаева

Поступила 8.06.11

УДК 514.18

Ж. М. Есмұхан, Е. Е. Мәсімбаев

ӘЛ-ФАРАБИ және ГЕОМЕТРИЯ

*Егер барлық халық бақытты болуы үшін біріне-бірі көмектессе,
онда «қой үстіне бозторғай жұмыртқалайтын» заман туар еді.*

Әл-Фараби

Ғұлама ғалым, әлемдік ұстаз Әбунасыр әл-Фарабиді жерлесіміз және бабамыз деп мақтана бастағанымызға да жарты ғасырдан асып кеткен екен. Ұлы мақтанышымыздың 160-тан аса трактаттарымен танысып, сол кездегі ғылымның барлық саласын терең меңгеріп қана қоймай, бүгінгі күнге дейін маңызын жоймаған жаңалықтар ашып кеткеніне таң қалмау қиын [1]. Әсіресе, әл-Фараби еңбектерінің пәлсапалық, тәлім-тәрбиелік маңызы зор. Сондықтан, Қазақстандағы жоғары оқу орындарына арналған оқулықтарды әл-Фарабидің өмірбаянынан, оның ғылымның осы саласын дамытуға қосқан маңызды жаңалықтарынан бастауды ұстанар едік [2,3].

Әл-Фарабидің киелі деп санаған ғылымы – геометрия. Ол барлық ғылымдар тек геометрияның тармақтары, ал геометрияны олардың түп тамыры деп есептейді. Әл-Фарабидің геометрия туралы көз қарасын модельдесек, ол үлкен бәйтерек сияқты болар еді (1-сурет).

Бәйтеректің жер астында көрінбей жатқан бөлігі геометрияны бейнелесе, ал сырығын (бағанасын) табиғаттану, технология, экономика, политология және т.б. ілімдердің ірге тасы болып есептелетін математика, физика және химия ғылымдары анықтайды. Ағаштың бұтақтарына жасыл жапырақтар өсіп, олардың күзге қарай алтын түске боянып, сарғаятыны белгілі. Әсіресе, жеміс ағаштары гүлдеп, түрлі жемістер: алма, алмұрт, өрік, шие, ... бергенде сәбиден бастап қарияға дейін қуанатыны жасырын емес. Біздің Қ.И. Сәтпаев атындағы ҚазҰТУ бәйтерегінде өсетін жемістер (мамандар): геологтар, тау-кен инженерлері, маркшейдерлер, металлургтар, машинажасау мамандары, мұнайшылар, сәулетшілер, құрылысшылар, т.б. Ағаш бұтақтарындағы әдемі жемістердің дәмді, тәтті және көп болуы үшін қандай технология қолданылатыны баршаға аян. Ол үшін ең бастысы – мезгілімен ағашты суарып, тиісті тыңайтқыштарды пайдаланады. Күн ыссы болып, тамырларға пайдалы минералдармен ылғал жетіспей қалса, ағаш көктемейді, гүл шашпайды, тіпті қуарып қалуы да мүмкін. Сол сияқты мамандықтардың оқу жоспарларында сызба геометрияға жеткілікті кредит бөліп, оны студенттердің ынта-ықыластарымен оқып меңгеруіне жағдай жасау керектігі анық, басы ашық мәселе. Техникалық мамандықтардың оқу жоспарларынан сызба геометрияны алып тастау немесе бөлінетін кредитті азайту – ол өсіп тұрған бәйтеректің тамырын кесіп тастаумен пара-пар. Тамырсыз ағаш сияқты геометриясыз жас өспірімдерге сапалы білім береміз деп талпынушылық – босқа уақыт өткізу, бекер әуре болу. Тамырсыз ағаш әуелі құрайды, содан кейін құлап жоқ болады. Сондықтан әл-Фараби: «егер ғылымды меңгергің келсе, алдымен һандисатпен (геометриямен) таныс бол» – дейді. Бұны аруақты бабамыздан қалған өсиет деп біліп, оған нұқсан (кір) келтірмейік.