

Кинетика на реакциите в промишлени процеси

Хр. Бояджиев

*Институт по инженерна химия, Българска академия на науките
ул. „Акад. Г. Бончев“, блок 103, 1113 София
Ел. поща: chr.boyardjiev@gmail.com*

В статията е представен теоретичен анализ на ролята на кинетиката на реакции за решаване на основни проблеми в химическата промишленост (биотехнологии, топлинна енергия), т.е. оптимално проектиране на нови устройства и оптимално управление на активни процеси. Представени и анализирани са термодинамични и хидродинамични приближения за моделиране на скоростите на промишлени процеси. Посочена е връзка между коефициента на линейност на Онзагер и коефициента на масопренос.

Увод

Основните проблеми в химическата промишленост (биотехнологии, топлинна енергия) са оптималното проектиране на нови устройства и оптималният контрол на активните процеси, т.е. минимизиране на инвестициите и оперативните разходи. В статията ще бъде представен теоретичен анализ на ролята на кинетиката на реакциите за решаване на тези основни проблеми. Те се решават от инженерната химия чрез методи за моделиране и симулация.

Математическите модели на процеси в химическата промишленост [1] съдържат уравнения, включващи променливи и параметри. В зависимост от разрешения проблем променливите могат да станат параметри и обратно. Те са променливи на режима на въвеждане (X), променливи на режима на изход (Y) и структурни параметри (A):

$$F(X, Y, A) = 0, \quad (1)$$

където F е „вектор“ (подредено множество), съдържащ всички уравнения в модела, $X(Y)$ са векторите на входните (изходните) променливи, които съдържат скоростите на потоците и температурите на входните (изходните) фазови потоци и концентрациите на техните компоненти, A е векторът на структурните параметри, който съдържа конструктивните параметри на апаратите.

Решенията за оптималните конструктивни проблеми на нови апарати използват алгоритми, при които се

задават променливи на входния режим (X) и променливи на изходния режим (Y) като параметри и трябва да се получат оптимални структурни параметри като променливи:

$$A = F_1(X, Y). \quad (2)$$

Задачите за оптимално управление на текущите процеси използват алгоритми, където се задават променливи на изходния режим (Y) и структурни параметри (A) като параметри и се търсят оптималните променливи (X) на входния режим:

$$X = F_2(Y, A). \quad (3)$$

В случай на обновяване (оптимална реконструкция) се задават част от променливите на входния режим и структурните параметри. Оптималният дизайн и контрол в химическата промишленост са в уникална връзка със скоростите на процесите, така че всички математически описания на процесите са свързани с алгоритми за определяне на тези скорости.

Скорост на процесите в химическата промишленост

Процесите в химическата промишленост (биотехнологии, топлинна енергия) са резултат от отклонението на системите от тяхното термодинамично равновесие [2]. Една система не е в термодинамично равновесие, когато концентрациите на компонентите (веществата) и температурата в отделните точки във фазовите обеми са различни. Тези разлики са резултат от реакции, т.е. от процеси, които създават или консумират вещество и/или топлина.

Представеният анализ показва, че процесите в химическата промишленост са резултат от реакции, които протичат във фазовия обем (хомогенен) или на границата между две фази (хетерогенен). Хомогенните реакции обикновено са химични, докато хетерогенните реакции са химически, каталитични, физисорбция и хемисорбция, междуфазов масопренос в системи газ-течност и течност-течност (на междуфазовата по-

върхност веществото изчезва от едната фаза и съществува в другата).

Скоростта на промишлените процеси се определя от кинетиката на реакцията и нейното моделиране и симулация [1,2], което позволява решаване на основните проблеми в химическата промишленост (биотехнологии, топлинна енергия).

Моделиране и симулация

Основите на моделирането и симулацията в инженерната химия, като част от човешкото познание и наука, са свързани с комбинацията от интуиция и логика, която има различни форми в отделните науки [3]. В математиката интуицията е аксиома (безусловни твърдения, които не могат да бъдат доказани), докато логиката е теоремата (логическите последици от аксиомата), но логиката надделява над интуицията. В естествените науки (физика, химия, биология) „аксиомите“ (принципи, постулати, закони) не винаги са безусловни, но логиката надделява и над интуицията.

В инженерната химия процесите протичат в промишлени апарати, където газовите, течните и твърдите фази се движат заедно или самостоятелно. Те се описват от променливи величини, които са екстензивни или интензивни. В случай на сливане на две еднакви системи, екстензивните променливи се удвояват, докато интензивните се запазват.

Механизъм на влияние на кинетиката на реакциите

В химическата промишленост (биотехнологии, топлинна енергия) процесите протичат в подвижни фази (газ, течност, твърдо вещество). Реакциите (реакционните процеси) водят до различни концентрации (и температури) във фазовите обеми и фазовите граници. В резултат на това към реакционните процеси се присъединяват хидродинамични процеси, дифузионен масопренос и топлопроводимост. При тези условия съществуват различни форми на масопренос (пренос на топлина), които са конвективни (в резултат на фазови движения) и дифузионни (в резултат на концентрационни/температурни градиенти във фазите).

Конвективният масопренос (пренос на топлина) може да бъде ламинарен или турбулентен (в резултат на мащабни турбулентни пулсации). Дифузионният масопренос (пренос на топлина) може да бъде молекулярен или турбулентен (в резултат на малки турбулентни пулсации).

Математическите модели на промишлени процеси имат за цел да определят концентрацията на веществата (температурите на потока) във фазите. Математическите модели представляват масов (топлинен) баланс в елементарен (малък) фазов обем, който е еквивалентен на математическа точка. Компонентите в този баланс са конвективен масопренос (пренос на топлина),

дифузионен масопренос (пренос на топлина) и хомогенни реакции (топлинен ефект на реакциите). Хетерогенните реакции участват в граничните условия на уравненията в моделите за масопренос (пренос на топлина). На тази основа са създадени модели на класическата теория на масопреноса.

Теория на масопреноса

Ако фаза (газ, течност) се движи по отношение на нейната подвижна или неподвижна фазова граница, наличието на разлика в концентрацията на компонент (вещество) във фазовия обем и на фазовата граница води до пренасяне на вещество от по-висока към по-ниска концентрация за постигане на термодинамично равновесие [4] (равенство на концентрациите). Резултатът е промяна в концентрацията в тънкия слой около фазовата граница, така наречения дифузионен граничен слой.

Съвременната теория на масопреноса се основава на теорията за дифузионния граничен слой (Landau, Levich) [4,5]. Този подход замества физически обосновани елиптични диференциални уравнения с параболични частични диференциални уравнения, което улеснява тяхното математическо решение и предлага математическо описание на физическите процеси със свободни (предварително неопределени) краища. Теорията за дифузионния граничен слой се развива в случай на капки и мехурчета (Levich, Krylov) [5], потоци от течни филми (Levich, Krylov, Boyadjiev, Beschkov) [6], нелинеен масопренос и хидродинамична стабилност (Boyadjiev, Babak) [7].

Моделирането на инженерно-химически процеси има две нива на приближение - термодинамично и хидродинамично.

Термодинамично приближение

Процесите в инженерната химия са резултат от отклонение от термодинамичното равновесие между двуфазни обеми или фазовия обем и фазовите граници на една фаза и представляват стремежа на системите за постигане на термодинамичното равновесие. Те са необратими процеси и тяхната кинетика използва математически структури, получени от принципа на линейност на Onsager [2]. Според него средните стойности на производните по време на екстензивните променливи зависят линейно от средните отклонения на спрегнатите интензивни променливи от техните равновесни състояния. Принципът е валиден в близост до равновесие и коефициентите на пропорционалност са кинетичните константи. Когато процесът се извършва далеч от равновесие (процеси с висока интензивност), кинетичните константи се превръщат в кинетични комплекси, в зависимост от съответните интензивни променливи.

В инженерната химия принципът на линейност на Onsager се използва за определяне на скоростта на масопреноса в една фаза или между две фази, където масата на веществото е екстензивна величина, а концентрацията му е интензивна величина. Моделите за термодинамично приближение покриват целия обем на фазата или част от нея.

Хидродинамични приближения

Хидродинамичното ниво използва приближенията на механиката на континуумите, където математическата точка е еквивалентна на елементарен физически обем, който е достатъчно малък по отношение на обема на апаратурата, но в същото време достатъчно голям по отношение на междумолекулните обеми в средата. На това ниво молекулите не се виждат, както е направено в следващото ниво на детайлност на Boltzmann.

Моделите на хидродинамично приближение е възможно да бъдат създадени въз основа на теорията на масопреноса (преноса на топлина), чиито модели са създадени от моделите на хидродинамиката, дифузията, термичната дифузия и кинетиката на реакцията, използвайки логическите структури на три основни „аксиоми“, свързани с импулса, масата и топлообмена:

- постулатът на Stokes за линейната връзка между напрежението и скоростта на деформация, която е в основата на нютоновите модели на динамиката на флуидите;

- първият закон на Fick за линейната връзка между масовия поток и градиента на концентрацията, който е в основата на линейната теория на масопреноса;

- първият закон на Fourier за линейната връзка между топлинния поток и температурния градиент, който е в основата на линейните теории за преноса на топлина.

Това са законите на импулса, масопреноса и преноса на енергия.

В кинетичната теория на идеалния газ на Boltzmann това са три „теореме“, които произтичат от аксиомата на „еластичния удар“ (при удар между две молекули посоката и скоростта на движението се променят, но сумата от техните кинетични енергии се запазва, т.е. няма загуба на кинетична енергия) и скоростните коефициенти се определят теоретично от средната скорост и средния свободен пробег на молекулите.

Скорост на термодинамичните процеси

В инженерната химия принципът на линейност на Onsager се използва за определяне на скоростта на масообмен в една фаза или между две фази, където масата на веществото е екстензивна величина, но концентрацията му е интензивна величина. Масата m [kg-mol] на едно вещество, разтворено във фазовия обем, и нейната производна по времето (скоростта на промя-

на във времето) $J_0 = dm/dt$ [kg-mol.s⁻¹] зависи линейно от средното отклонение от термодинамичното равновесие $(c_0 - c^*)/\delta > 0$ [kg-mol.m⁻⁴], където c_0 [kg-mol.m⁻³] е концентрацията на разтвореното вещество в една точка във фазата, c^* е равновесната му концентрация на фазовата граница, δ [m] е разстоянието между тази точка и фазовата граница, т.е.

$$J_0 = k_0(c_0 - c^*)/\delta \quad (4)$$

е масовия поток през повърхността s [m²], където k_0 [m⁴.s⁻¹] е коефициента на линейност на Onsager.

Масовият поток на единица повърхност $J = J_0/s$ [kg-mol.m⁻².s⁻¹] се получава директно.

В теорията на дифузионния граничен слой масовият поток I през единица повърхност представлява скоростта на масообмен през слой с дебелина δ_0 , който зависи от механизма на масопреноса, и има формата:

$$I = k(c_0 - c^*), \quad (5)$$

където k е коефициента на масопренос, c_0 и c^* са концентрациите на границите на дифузионния граничен слой δ_0 .

Това е фундаментален резултат, представящ връзката между термодинамичната кинетика (принцип на линейността на Onsager) и кинетиката на масопреноса, където коефициентът на масопренос е пропорционален на коефициента на линейност на Onsager.

В двуфазна система (газ-течност, течност-течност) концентрациите във фазовите обеми са c_i ($i = 1, 2$) а на границата на фазата винаги има термодинамично равновесие на разтвореното вещество в двете фази $c_1^* = \chi c_2^*$, където c_i^* ($i = 1, 2$) са равновесните концентрации на разтвореното вещество. Това е законът на Хенри, а χ е коефициента на разпределение в течно-течни системи. В този случай скоростта за достигане на термодинамичното равновесие (принцип на линейността на Onsager) е

$$J_0 = k_{01}(c_{10} - c_1^*)/\delta_1 = k_{02}(c_2^* - c_{20})/\delta_2 > 0. \quad (6)$$

В хидродинамично приближение масовият поток в този случай е

$$I = k_1(c_{10} - c_1^*) = k_2(c_2^* - c_{20}), \quad (7)$$

където $k_i = k_{0i}/s\delta_i$ ($i = 1, 2$) [m.s⁻¹] са коефициентите на скоростта на масопреноса.

По подобен начин може да се изрази скоростта на междуфазовия масопренос:

$$J = K_1(c_{10} - \chi c_{20}) = K_2[(c_{10}/\chi) - c_{20}], \quad (8)$$

където K_i ($i = 1, 2$) [m.s⁻¹] са коефициентите на скоростта на междуфазовия масопренос:

$$K_1^{-1} = k_1^{-1} + \chi k_2^{-1}, \quad K_2^{-1} = \chi^{-1} k_1^{-1} + k_2^{-1}. \quad (9)$$

Аналогичен резултат може да се получи и в случай на топлопроводимост при наличие на температурни разлики.

Принципът на линейност на Onsager е термодинамично сближаване на математическото описание на кинетиката на сложните необратими процеси, но не показва начина за достигане на равновесие (механизма на процеса) и в резултат коефициентите на скоростта са неизвестни. Очевидно това „термодинамично ниво“ не позволява реално количествено описание на кинетиката на реакции на необратими процеси в инженерната химия и използването на следващото ниво на описание, така нареченото „хидродинамично ниво“, при което определянето на коефициентите на масообмен (като се има предвид механизма на процеса) позволява определянето на линейните коефициенти на Onsager.

Връзка между термодинамичното и хидродинамичното приближение

Трите основни „аксиоми“ на хидродинамичното приближение са логично следствие („теорема“) от аксиомата на термодинамичното приближение (принципа на линейност). Това може да се докаже чрез молекулярна дифузия.

Наличието на разлики в концентрациите във фазовите обеми в резултат на реакциите води до молекулярна дифузия и потокът на дифузионния масопренос I [$\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] се определя от първия закон на Fick:

$$I = -D \text{grad}c, \quad (10)$$

където D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] е коефициента на молекулярна дифузия.

В случая на едномерна дифузия

$$I = -Ddc/dx, \quad (11)$$

където c е решението на уравнението:

$$d^2c/dx^2 = 0; x = 0; c = c^*; x = \delta; c = c_0. \quad (12)$$

В резултат се получава:

$$c = c^* + [(c_0 - c^*)/\delta]x; dc/dx = (c_0 - c^*)/\delta; I = -D(c_0 - c^*)/\delta < 0; I = -D(c_0 - c^*)/\delta < 0. \quad (13)$$

Условието $I = -J$ дава възможност да се определи коефициентът на дифузионен масопренос $k = D/\delta$. Това е фундаментален резултат, който свързва термодинамичното и хидродинамичното приближение при определяне на разчитането на промишлените процеси, т.е. връзката между принципа на линейност на Onsager и първия закон на Fick, където първият закон на Fick е следствие от принципа на линейност на Onsager в дифузионните процеси. Аналогична връзка може да се получи и с първия закон на Fourier.

Този подход ще бъде илюстриран в случаите на масопренос в течни филмови потоци и едnofазни и двуфазни дифузионни гранични слоеве.

Течни филмови потоци

Нека разгледаме абсорбцията на леко разтворим газ в ламинарен течен филмов поток върху вертикална равна повърхност. Уравнението на конвекция-дифузия има вида [1]:

$$g/2v(2h_0y - y^2)\partial c/\partial x = D(\partial^2c/\partial x^2 + (\partial^2c/\partial y^2)); \quad (14)$$

$$x = 0, c = c_0, x \rightarrow \infty, c = c^*, y = 0, \partial c/\partial y = 0, y = h_0, c = c^*.$$

На повърхността на филма има термодинамично равновесие ($y = h_0$) и c^* е равновесната концентрация. Твърдата повърхност ($y = h_0$) е непрониклива за дифундиращото вещество, чиято концентрация на входа е $c_0 < c^*$ (абсорбция). Ще бъде разгледан филм с дължина l . Дебелината на дифузионния граничен слой δ е по-малка от дебелината на течния филм h_0 , което позволява да се използва приближението на дифузионния граничен слой. Като следствие от този подход могат да бъдат въведени следните обобщени променливи:

$$x = lX, y = h_0 - \delta Y, c = c_0 + (c^* - c_0)C, \quad (15)$$

където $\delta \ll h_0$ и $h_0 \ll l$.

Въвеждането на обобщените променливи води до

$$(1 + Y^2\delta^2/h_0^2)\partial C/\partial X = Dl/u_{av}\delta^2[(\delta^2/l^2)(\partial^2C/\partial X^2) + \partial^2C/\partial Y^2], \quad (16)$$

където

$$u_{av} = gh_0^2/3v, \delta = \sqrt{Dl/u_{av}}, \delta^2/h_0^2 = Dl/u_{av}h_0^2 = Fo < 10^{-1}, \delta^2/l^2 = D/u_{av}l = Pe^{-1} < 10^{-2}. \quad (17)$$

В тези уравнения u_{av} е средната скорост на филма, Fo - число на Fourier и Pe - число на Péclet. При тези условия задачата трябва да бъде решена в приближение на дифузионния граничен слой ($10^{-2} \gg Pe^{-1} = 0$), т.е.

$$(1 + FoY^2)\partial C/\partial X = \partial^2C/\partial Y^2; X = 0, C = 0; Y = 0, C = 1; Y \rightarrow \infty, C = 0. \quad (18)$$

Скоростта на масопренос във един филм с дължина l е средната стойност на локалния масов поток през повърхността на филма $D(\partial c/\partial y)_{y=h_0}$. Той може да бъде представен и с коефициента на масообмен k , т.е.

$$I = D/l \int_0^1 (\partial c/\partial y)_{y=h_0} dx = k(c^* - c_0). \quad (19)$$

Полученият израз позволява определянето на коефициента на линейност на Onsager след решаване на уравнението на конвекция-дифузия (18).

Въвеждането на обобщените променливи води до:

$$Sh = kl/D = -\sqrt{Pe} \int_0^1 (\partial C/\partial Y)_{Y=0} dX. \quad (20)$$

В уравнение (18) Fo е малък параметър и трябва да се използва методът на пертурбациите. В резултат се получава:

$$Sh = \sqrt{6Pe/\pi(1-Fo/6-19Fo^2/120)}, \quad (21)$$

където Sh е числото на Sherwood и представлява безразмерната форма на коефициента на масопренос.

Дебелината на дифузионния граничен слой варира по дължината на филма $\delta_0(x) = \sqrt{Dx/u_{av}}$ и в резултат принципът на линейност на Onsager има формата:

$$J_0(x) = k_0(c_0 - c^*)/\delta_0(x), \quad \delta_0(x) = \sqrt{Dx/u_{av}}, \\ J(x) = (c_0 - c^*)k_0 S^{-1} \sqrt{u_{av}/Dx}. \quad (22)$$

В резултат на това средната стойност на масопотока през повърхността на филма е:

$$\bar{J} = 1/l \int_0^l J(x) dx = (c_0 - c^*) 2k_0 S^{-1} \sqrt{u_{av}/Dl} = I = k(c_0 - c^*), \quad (23)$$

от където се получава връзката между коефициента на линейност на Onsager и коефициента на масопренос:

$$k_0 = ks/2\sqrt{Dl/u_{av}}. \quad (24)$$

Еднофазни дифузионни гранични слоеве

Междуфазовият масопренос в системите газ (течност) - твърдо вещество се осъществява при фиксирана фазова граница. Ще бъде разгледан потокът върху гладка полубезкрайна плака на потенциален поток с постоянна скорост u_0 . Веществото на твърдата фаза протича с концентрация c_0 и върху твърдата повърхност $y = 0$ равновесната му концентрация е c^* . В зависимост от знака на разликата в концентрацията ($c^* - c_0$) има процес на отлагане (кристализация) или разтваряне. В този случай скоростта и концентрацията удовлетворяват уравненията на ламинарния граничен слой и дифузионния граничен слой [1]:

$$u\partial u/\partial x + v\partial u/\partial y = v\partial^2 u/\partial y^2, \quad \partial u/\partial x + \partial v/\partial y = 0, \\ u\partial c/\partial x + v\partial c/\partial y = D\partial^2 c/\partial y^2; \\ x = 0, u = u_0, c = c_0; y = 0, u = 0, v = 0, c = c^*; y \rightarrow \infty, \\ u = u_0, c = c_0. \quad (25)$$

Скоростта на масопренос в дифузионния граничен слой с дължина l е средната стойност на локалния масопоток през твърдата повърхност ($y = 0$). Той може да бъде представен и с коефициента на масопренос k , т.е.

$$I = D/l \int_0^l (\partial c/\partial y)_{y=0} dx = k(c^* - c_0). \quad (26)$$

Решението на уравнение (25) позволява да се получи числото на Sherwood:

$$Sh = kl/D = -Pe^{0.5} \psi'(0) \approx 2/3 \sqrt{Re \sqrt{Sc}}, \quad (27)$$

където $\psi'(0)$ е решение на:

$$\psi''' + \varepsilon^{-1} \psi \psi'' = 0, \quad \psi'' + \varepsilon \psi \psi' = 0; \\ \psi(0) = 0, \quad \psi'(0) = 0, \quad \psi(\infty) = 1, \quad \psi'(\infty) = 2\varepsilon^{-1}, \quad \psi(\infty) = 0. \quad (28)$$

Дебелината на дифузионния граничен слой варира по твърдата повърхност и в резултат принципът на линейност на Onsager има формата:

$$J_0(x) = k_0(c_0 - c^*)/\delta_0(x), \quad \delta_0(x) = \sqrt{Dx/u_0}, \\ J(x) = (c_0 - c^*)k_0 S^{-1} \sqrt{u_0/Dx}. \quad (29)$$

В резултат на това средната стойност на масопотока през твърдата повърхност е:

$$\bar{J} = 1/l \int_0^l J(x) dx = (c_0 - c^*) 2k_0 S^{-1} \sqrt{u_0/Dl} = I = k(c_0 - c^*), \quad (30)$$

от където се получава връзката между коефициента на линейност на Onsager и коефициента на масообмен:

$$k_0 = ks/2\sqrt{Dl/u_0}. \quad (31)$$

Двуфазни дифузионни гранични слоеве

Междуфазовият масообмен в системите газ-течност и течност-течност се осъществява на движеща се междуфазна граница. В приближенията на теорията за граничния слой процесите се описват от следния набор от уравнения [1]:

$$u_j \partial u_j / \partial x + v_j \partial u_j / \partial y = \nu_j \partial^2 u_j / \partial y^2, \quad \partial u_j / \partial x + \partial v_j / \partial y = 0, \\ u_j \partial c_j / \partial x + v_j \partial c_j / \partial y = D_j \partial^2 c_j / \partial y^2. \\ x = 0, u_j = u_{j0}, c_j = c_{j0}; y = 0, u_1 = u_2, \mu_1 \partial u_1 / \partial y = \mu_2 \partial u_2 / \partial y, \\ c_1 = \chi c_2, D_1 \partial c_1 / \partial y = D_2 \partial c_2 / \partial y, v_j = 0, j = 1, 2; \\ y \rightarrow \infty, u_1 = u_{10}, c_1 = c_{10}; y \rightarrow -\infty, u_2 = u_{20}, c_2 = c_{20}. \quad (32)$$

Индексът за първата фаза ($j = 1$) е за газ или течност, а за втората фаза ($j = 2$) е за течност. На фазовата граница има термодинамично равновесие и χ е числото на Ненгу (в системи течност-течност е коефициентът на разпределение).

По подобен начин се определя средната скорост на междуфазовия масопренос през фазова граница с дължина l :

$$I = K_1(c_{10} - \chi c_{20}) = 1/l \int_0^l I_1 dx = k_1(c_{10} - c_1^*) = \\ K_2(c_{10}/\chi - c_{20}) = 1/l \int_0^l I_2 dx = k_2(c_2^* - c_{20}), \quad c_1^* = \chi c_2^*, \quad (33)$$

където K_j , $j=1,2$ са коефициентът на междуфазов масопренос, а k_j , $j=1,2$ са коефициент на масопренос във фазите.

Местните масови потоци са

$$I_j = -D_j (\partial c_j / \partial y)_{y=0}, \quad j = 1, 2 \quad (34)$$

и числата на Sherwood са:

$$Sh_j = K_j l / D_j = \chi^{j-1} (c_{10} - \chi c_{20})^{-1} \int_0^l (\partial c_j / \partial y)_{y=0} dx, j = 1, 2. \quad (35)$$

От уравнения (33) и (35) е възможно да се получи:

$$K_1^{-1} = k_1^{-1} + \chi k_2^{-1}; \chi = 0, K_1 = k_1; K_2^{-1} = (\chi k_1)^{-1} + k_2^{-1}; \chi \rightarrow \infty, K_2 = k_2. \quad (36)$$

Накрая за числата на Sherwood се получава:

$$Sh_j = -\sqrt{Pe_j} \psi_j'(0), Pe_j = u_{j0} l / D_j, j = 1, 2, \quad (37)$$

където $\psi_j'(0)$, $j=1,2$ е решението на групата уравнения:

$$\begin{aligned} \varphi_j''' + j \varepsilon_j^{-1} \varphi_j \varphi_j'' &= 0, \psi_j'' + j \varepsilon_j \varphi_j \psi_j' = 0; \\ \varphi_j(0) &= 0, \varphi_j'(\infty) = 2/j\varepsilon, \psi_j(\infty) = 0, j = 1, 2; \\ \varphi_1'(0) &= 2\theta_1(\varepsilon_2/\varepsilon_1)\varphi_2'(0), \varphi_2''(0) = -0.5\theta_2(\varepsilon_1/\varepsilon_2)^2 \varphi_1''(0), \\ \psi_1'(0) &= (\chi/\varepsilon_0)\psi_2'(0), \psi_1(0) + \psi_2(0) = 1. \end{aligned} \quad (38)$$

Дебелината на дифузионните гранични слоеве се променя по междуфазната повърхност и в резултат принципът на линейност на Onsager има вида:

$$\begin{aligned} J_0(x) &= k_{0j}(c_{j0} - c_j^*)/\delta_{0j}(x), \delta_{0j}(x) = \sqrt{D_j x / u_{0j}}, \\ J(x) &= (k_{0j}/s)(c_{j0} - c_j^*)\sqrt{u_{0j}/D_j} x, j = 1, 2. \end{aligned} \quad (39)$$

В резултат на това средните стойности на масовите потоци през междуфазните повърхности са:

$$\bar{J} = 1/l \int_0^l J(x) dx = (2k_{0j}/s)(c_{j0} - c_j^*)\sqrt{u_{0j}/D_j} l = I = k_j(c_{j0} - c_0^*), j = 1, 2, \quad (40)$$

откъдето се получава връзката между коефициентите на линейност на Onsager и коефициентите на масопренос:

$$k_{0j} = (k_j s / 2) \sqrt{D_j l / u_{0j}}, j = 1, 2. \quad (41)$$

Изводи

В статията е представена ролята на кинетиката на реакциите за решаване на основните проблеми в химическата промишленост (биотехнология, топлинна енергия), т.е. оптимален дизайн и оптимален контрол на промишлените процеси.

Индустриалните процеси са резултат от реакции, т.е. създаване или изчезване на вещество и (или) топлина в резултат на химични и (или) физични процеси и скоростта им се определя от кинетиката на реакцията.

Реакциите отклоняват системите от термодинамичното равновесие и в резултат възникват процеси, които

се опитват да възстановят това равновесие. Скоростта на тези процеси може да се определи чрез „принципа на линейност“ на Onsager, където скоростта на процеса зависи линейно от отклонението от термодинамичното равновесие.

Хидродинамичното приближение определя скоростта на промишлените процеси въз основа на техния механизъм, т.е. комбинацията от хидродинамика, дифузия и топлопроводимост с реакционни процеси, в теорията на масопреноса и топлопrenaсянето.

Коефициентът на линейност на Onsager може да се определи след решаване на уравненията за хидродинамика, масопренос и пренос на топлина, където той е пропорционален на коефициента на масопренос (пренос на топлина).

Литература

1. Chr. Boyadjiev, Theoretical chemical engineering. Modelling and simulation, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010.
2. J. Keizer, Statistical thermodynamics of non-equilibrium processes, Springer-Verlag, New York, 1987.
3. Chr. Boyadjiev, Open Access Library Journal, (6), (2014) 1.
4. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Fluid mechanics, Pergamon, Oxford, 1989.
5. V. G. Levich, Physicochemical hydrodynamics, Prentice Hall, New York, 1962.
6. Chr. Boyadjiev, V. Beschkov, Mass transfer in liquid film flows, Publ. House Bulg. Acad. Sci., Sofia, 1984.
7. Chr. B. Boyadjiev, V. N. Babak, Non-linear mass transfer and hydrodynamic stability, Elsevier, New York, 2000.

Reactions kinetics in industrial processes

Chr. Boyadjiev

*Institute of Chemical Engineering
Bulgarian Academy of Sciences
Acad. G. Bonchev St., Bldg. 103, 1113 Sofia, Bulgaria
E-mail: chr.boyadjiev@gmail.com*

The paper provides a theoretical analysis of the role of reaction kinetics for solving principal problems in the chemical industry (biotechnology, heat energy), namely an optimal design of new devices and an optimal control of active processes. Thermodynamic and hydrodynamic approximations for industrial process rate modelling are presented and analysed. A relation between Onsager's linearity coefficient and mass transfer coefficient is put forward.