

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянуто особливості розподілу йонів купруму, цинку, плумбуму та кадмію в ґрунті та їх накопичення рослинами природного фітоценозу. Виявлено характер розподілу елементів у ґрунті та поглинання катіонів металів ґрунтовим поглинаючим комплексом. Розраховано коефіцієнти накопичення, що відображає кореневе надходження елементів у рослини з ґрунту. Єдиним об'єктивним показником наявності доступної для рослин кількості елементів є лише конкретний вид рослини. За накопиченням у фітомасі рослин того чи іншого важкого металу можна судити про екологічно значущий його вміст у ґрунті.

РЕЗЮМЕ

В работе рассматриваются особенности распределения ионов меди, цинка, свинца и кадмия в почве и накопление их растениями естественного фитоценоза. Выявлен характер распределения элементов в почве и поглощения катионов металлов почвенным поглощающим комплексом. Рассчитаны коэффициенты накопления, отражающие корневое поступление в растения элементов из почвы. Единственным объективным показателем наличия доступного для растений количества элементов является только конкретный вид растения. По накоплению в его фитомассе того или иного тяжелого металла можно судить об экологически значимом его содержании в почве.

SUMMARY

The paper deals with the peculiarities of the distribution of ions of copper, zinc, lead and cadmium in soil and with the accumulation of these ions by plants of natural phytocenosis. The character of the distribution of elements in soil and the absorption of metal cations by the soil absorbing complex. The coefficients of accumulation, reflecting root penetration of the elements from soil into plants, were calculated. The only objective indicator of the presence of the number of elements available for plants is the particular type of plant. According to the accumulation of a heavy metal in its biomass we can judge about its ecologically significant level in the soil.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кудряшова В. И. Изучение содержания тяжелых металлов в дикорастущих растениях с целью дальнейшего использования в фиторемедиационном методе очистки почв / В. И. Кудряшова, Н. Ф. Санаев, Л. Т. Сашкаева // Биотехнология на рубеже двух тысячелетий: материалы междунар. науч. конф. – Саранск: изд-во Морд. ун-та, 2001. – С. 235, 236.
2. Русин В. Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / В. Г. Русин. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 с.
3. Головатый С. Е. Тяжелые металлы в агросистемах Республики Беларусь / С. Е. Головатый; под ред. Т. В. Левитана. – Минск: унитарн. предпр. Институт почвовед. и агрохим., 2002. – 235 с.
4. Хаданович А. В. Особенности распределения и иммобилизации ионов тяжелых металлов в системе почва – растения (на примере Гомельского региона): автореф. дис. ...канд. хим. наук: 03.00.16 / А. В. Хаданович; Гом. гос. ун-т. – Гомель, 2008. – 22 с.
5. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве (валовое содержание, мг/кг почвы) (ГН 2.1.7.2511-09). Зарегистрировано в Минюсте РФ 23.06.2009 г., рег. № 14121. <http://vsesnip.com/Data1/55/55917/>

Поступило до редакції 03.03.2012 р.

І. Д. Лучейко

Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя

УДК 66.023:519.86

РЕГУЛЮВАННЯ ШВИДКОСТІ ПОТОКУ В СИСТЕМІ «КАТАЛІТИЧНА РЕАКЦІЯ $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ЗМІШУВАННЯ» ПРИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА

Умовні позначення

Розмірні величини

C_1^{ex} , C_{01}^{ex} , C_i , C_{0i} – концентрації реагентів миттєві та номінальні на вході і виході, моль/м³;

k_i , k_{0i} – константи швидкостей прямої та зворотної реакцій, (моль/м³)^{1-n_i} · с⁻¹;

$k_{0(i)}$ – константи швидкостей дезактивації каталізатора, (моль/м³)^{(n_i-1)(d_i-1)} · с^{d_i-2};

V , V_0 – реакційні об'єми, м³;

v^{ex} , v , v_0 – об'ємні швидкості потоку на вході та виході, м³/с;

w_i , w_{0i} – швидкості реакцій, моль/(м³ · с);

τ , τ_0 – час і номінальний середній час перебування реагентів в апараті, с.

Безрозмірні числа та комплекси

$c_i = C_i / C_{01}^{ex}$, $c_{01} \equiv c_0$, $c_{02} = \alpha x_0$ – відносні концентрації;

$\bar{k}_i = k_i \tau_0 (C_{01}^{ex})^{n_i-1}$, n_i – комплекси миттєвих констант швидкостей і порядки реакцій;

$\bar{k}_{o(i)} = k_{o(i)} \tau_0 k_{0i}^{d_i-1}$, d_i – комплекси констант швидкостей і порядки дезактивації каталізатора;

$\bar{v} = v / v_0$ – миттєва відносна об'ємна швидкість потоку;

$\bar{w}_i = \bar{k}_i c_i^{n_i}$ – миттєві швидкості реакцій в апараті;

$x_0 = 1 - c_0$ – номінальний ступінь перетворення реагенту;

$\gamma_0 = \bar{k}_{01} / \bar{k}_{02}$ – симплекс номінальних констант швидкостей реакцій;

$\delta_0 = (\bar{w}_{01} / \bar{w}_{02}) - 1$ – відносна різниця номінальних швидкостей реакцій;

$\varepsilon_i = (c_i / c_{0i}) - 1$ – миттєві відносні відхилення концентрацій від номіналів;

$\bar{\tau} = \tau / \tau_0$, $\bar{\tau}_{max}^{pec} = \tau_{max}^{pec} / \tau_0$ – відносний час і максимально-можливий час регулювання;

$\Phi_i = \bar{k}_i / \bar{k}_{0i}$ – миттєві фактори дезактивації;

$\chi = (\bar{k}_{o2} / \bar{k}_{o1}) - 1$ – відносна різниця констант швидкостей дезактивації каталізатора.

Індекси

$i = 1, 2$ – фізичні величини, віднесені до прямої та зворотної реакцій (або реагенту і продукту) відповідно;

0 – стаціонарні (номінальні) значення величин;

* – рівноважні значення.

Вступ. Математичне та чисельне моделювання неперервних технологічних процесів у нестационарних умовах їх проведення – актуальна проблема, суттєвою частиною якої є «врахування малих збурень і розрахунок локалізованих у просторі та часі ефектів» [1]. Числові розв'язки порівняно легко забезпечують адекватність моделі оригіналу, але така відповідність має, як правило, формальний характер: фізична сутність залишається нерозкритою. Тому в цьому аспекті перевага аналітичних розв'язків безперечна [1-17].

Неперервні хіміко-технологічні процеси реалізуються в проточних апаратах із математичним описом на базі двох абстрактних моделей (витиснення та змішування), які дозволяють виявити основні закономірності протікання реального процесу. При цьому негативною властивістю гетерогенного каталізу в системі «рідина (газ) + тверде тіло» є зниження з часом активності твердого каталізатора – його дезактивація. Для складних реакцій одночасно має місце зниження і селективності процесу, що веде до значних економічних збитків [2, 3].

Стаття є розвитком [4-17], в яких детально вивчені нестационарні процеси в ідеальних реакторах витиснення (РІВ) і проточному змішування (РІЗ), викликані збуреннями вхідної концентрації реагенту. Фактор дезактивації каталізатора [2], як суттєва причина нестационарності, розглянений в [11] для РІВ і в [12, 15] – для РІЗ.

Мета роботи – аналітичне дослідження закономірностей підтримування стаціонарного режиму функціонування системи «реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + твердий каталізатор + проточний РІЗ» в умовах дезактивації каталізатора за рахунок регулювання об'ємної швидкості потоку реагентів; доведення наявності ефекту саморегуляції режиму.

Постановка задачі. Загальний закон регулювання швидкості потоку. При постійній температурі реакційної суміші математична модель нестационарного режиму даної технічної системи зводиться до системи нелінійних диференціальних рівнянь миттєвих балансів для кількостей інгредієнтів, моль/с [5, 8]

$$\begin{cases} d(C_1V)/d\tau = C_1^{ex}v^{ex} - C_1v - V\Delta w \\ d(C_2V)/d\tau = -C_2v + V\alpha\Delta w \\ \tau = 0, C_1 = C_{01}, C_2 = C_{02}, \end{cases} \quad (1)$$

де $\Delta w = k_1C_1^{n_1} - k_2C_2^{n_2}$ – миттєва різниця швидкостей прямої та зворотної реакцій відповідно витрачання та накопичення A_1 (формальна кінетика).

Початкова умова відповідає «жорстко-стаціонарному» [13] режиму роботи з незалежною від часу множиною параметрів $\{C_{01}^{ex}, v_0^{ex} = v_0, V_0, \alpha, n_i, k_{0i}\} \notin f(\tau)$, внаслідок чого система звичайних диференціальних рівнянь (1) перетворюється в алгебричну для «змінних» вихідних концентрацій c_{0i}

$$\left. \begin{aligned} \bar{k}_{01}c_{01}^{n_1} - \bar{k}_{02}c_{02}^{n_2} + c_{01} - 1 = 0 \\ c_{02} = \alpha(1 - c_{01}) \equiv \alpha x_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow x_0(\alpha, n_i, k_{0i}, \tau_0, C_{01}^{ex}) \quad (c_1^{ex} = \bar{v} = 1), \quad (2)$$

де $\tau_0 = V_0 / v_0$, C_{01}^{ex} – регульовані параметри. Рівноважне значення x_0 визначається з рівняння: $\tau_0 \rightarrow \infty \Rightarrow (\alpha^{n_2} / \gamma_0)^{1/n_1} x_{0*}^{n_2/n_1} + x_{0*} - 1 = 0 \Rightarrow x_{0*} \equiv x_{0 \max}^{meop} \notin f(\tau_0)$.

Обмежимося «стандартним» випадком рівності миттєвих об'ємних швидкостей на вході та виході РІЗ [$\bar{v}^{ex}(\bar{\tau}) = \bar{v}(\bar{\tau}) \Rightarrow V = V_0$, тут не врахований реальний інерційний ефект: при достатньо швидких змінах $\bar{v}^{ex}(\bar{\tau}) \Rightarrow V \in f(\bar{\tau})$] за довільних залежностей $c_1^{ex}(\bar{\tau})$, $\bar{w}_i(\bar{\tau})$. Тоді задача Коші (1) набере вигляду

$$\begin{cases} dc_1/d\bar{\tau} = (c_1^{ex} - c_1)\bar{v}(\bar{\tau}) - \Delta\bar{w}(\bar{\tau}) \\ dc_2/d\bar{\tau} = -c_2\bar{v}(\bar{\tau}) + \alpha\Delta\bar{w}(\bar{\tau}) \\ \bar{\tau} = 0, \quad c_1 = c_0, \quad c_2 = \alpha x_0. \end{cases} \quad (3)$$

Сумарний баланс концентрацій є характеристикою проточного РІЗ як апарата, іншими словами не залежить явно від присутності реагентів і каталізатора. Справді, після додавання рівнянь (3) одержимо

$$\begin{cases} d(c_1 + \alpha^{-1}c_2)/d\bar{\tau} + \bar{v}(\bar{\tau})(c_1 + \alpha^{-1}c_2) = \bar{v}(\bar{\tau})c_1^{ex}(\bar{\tau}) \\ \bar{\tau} = 0, \quad c_1 + \alpha^{-1}c_2 = 1. \end{cases} \quad (4)$$

Розв'язок (4) при $c_1^{ex} = \text{const}$ не залежить і від $\bar{v}(\bar{\tau})$, зумовлюючи «м'яку» – по відношенню до суми концентрацій – стаціонарність режиму

$$c_1(\bar{\tau}) + \alpha^{-1}c_2(\bar{\tau}) = 1 \Leftrightarrow c_0\varepsilon_1(\bar{\tau}) + x_0\varepsilon_2(\bar{\tau}) = 0 \quad (c_1^{ex} = 1), \quad (5)$$

який за умови $|\varepsilon_i| \ll 1$ протягом деякого проміжку часу буде практично стаціонарним ($c_i \approx c_{0i}$), завідомо і при малих збуреннях $|\varepsilon_1^{ex}| = |c_1^{ex} - 1| \ll 1$ початкової концентрації реагенту [4-17].

Із другого боку, для забезпечення жорсткої стаціонарності щодо кожного кінцевого значення $c_i \notin f(\bar{\tau})$ при зміні різниці $\Delta\bar{w}(\bar{\tau})$ (осібно за рахунок дезактивації каталізатора), як впливає з (3), залежність $\bar{v}(\bar{\tau})$ повинна задовольняти наступну систему рівнянь

$$c_i \equiv c_{0i} \Rightarrow dc_i/d\bar{\tau} \equiv 0 \Rightarrow \begin{cases} \bar{v}(\bar{\tau}) = \Delta\bar{w}(\bar{\tau}) / [c_1^{ex}(\bar{\tau}) - c_0] \\ \bar{v}(\bar{\tau}) = \Delta\bar{w}(\bar{\tau}) / (1 - c_0), \end{cases} \quad (6)$$

звідки її сумісність здійснима при $c_1^{ex} = 1$, що ідентично умові (5) реалізації «м'якого» режиму.

Таким чином, загальний закон регулювання швидкості потоку у випадку жорстко-стаціонарного режиму роботи системи «реакція $A_1 \square \alpha A_2$ + проточний РІЗ»

$$\bar{v}^{pez}(\bar{\tau}) = \frac{\Delta\bar{w}(\bar{\tau})}{x_0} = \frac{\bar{w}_1(\bar{\tau}) - \bar{w}_2(\bar{\tau})}{\bar{w}_{01} - \bar{w}_{02}} \geq 0 \quad (\varepsilon_1^{ex} = \varepsilon_i = 0), \quad (7)$$

де враховано, що $x_0 = \Delta\bar{w}_0 < x_{0*}$ [див. (2)]; $\bar{v}^{pez}(0) = 1$ – початкове значення швидкості, рівне номінальному; знак « \geq » нерівності відповідає факту припинення функціонування системи: $\bar{w}_1 = \bar{w}_2 \Rightarrow \bar{v}^{pez} = 0$, тобто в певний момент часу може наступити хімічна рівновага, за якої система повністю втрачає дієздатність.

При цьому

$$\Delta\bar{w}(\bar{\tau}) = \bar{k}_1(\bar{\tau})c_0^{n_1(\bar{\tau})} - \bar{k}_2(\bar{\tau})(\alpha x_0)^{n_2(\bar{\tau})}, \quad (8)$$

отже зміна різниці швидкостей реакцій допустима внаслідок дезактивації каталізатора [$\bar{k}_i(\bar{\tau}) = k_i(\bar{\tau})(C_{01}^{ex})^{n_i(\bar{\tau})-1} \tau_0$] зі ймовірною зміною в часі порядків $n_i(\bar{\tau})$ реакцій.

Відмітимо, що в рівняннях (3)-(8) реальні особливості пуску РІЗ і виходу на стаціонарний, усталений режим знехтувані: час, протягом якого ступінь перетворення реагенту досяг номіналу x_0 , прийнятий рівним нулю.

Формальна кінетика процесу дезактивації. Сама проста двопараметрична модель дезактивації – акцентуємо підсистеми «каталізатор + реакція» – ґрунтується на рівнянні, тотожному за формою до кінетичного рівняння для концентрації реагенту [2]

$$\begin{cases} dk_i/d\tau = -k_{\partial(i)}k_i^{d_i} \\ \tau = 0, k_i = k_{0i}, \end{cases} \quad (9)$$

де $\{d_i, k_{\partial(i)}\} \notin f(\tau)$ – формальні (спостережувані) порядок відповідної «реакції дезактивації» та «її» константа швидкості.

Зокрема, нами було встановлено, що кінетика промислової реакції деалкілювання 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолу (іонолу) в присутності твердих каталізаторів до 2-трет-бутил-4-метилфенолу – напівпродукту у виробництві широко використовуваних 2,2'-метиленбісфенольних антиоксидантів – добре описується рівнянням 1-го порядку з константою швидкості дезактивації також 1-го порядку [3].

Розв'язки (9) для факторів дезактивації $0 \leq \Phi_i \leq 1$ – сімейство елементарних кривих спадного в часі характеру ($d\Phi_i/d\bar{\tau} < 0$) [11, 12]

$$\begin{aligned} \Phi_i &= [1 - (1 - d_i)\bar{k}_{\partial(i)}\bar{\tau}]^{1/(1-d_i)} \notin f(\tau_0) & (d_i \neq 1), \\ \Phi_i &= \exp(-\bar{k}_{\partial(i)}\bar{\tau}) & (d_i = 1), \end{aligned} \quad (10)$$

де $d_i = 0$ – пряма; $d_i = 1/2$ – парабола; $d_i = 1$ – експонента; $d_i = 2$ – гіпербола. Другий параметр $\bar{k}_{\partial(i)} = k_{0i}^{d_i-1}k_{\partial(i)}\tau_0$ є загальною дезактиваційною характеристикою системи взаємодіючих елементів (реагентів, каталізатора й апарата).

Як впливає з формул (10), при $d_i < 1$ дезактивація зупинить ($\Phi_i = 0$) формально «ізолювану» реакцію через скінчений проміжок часу $\bar{\tau}_i = [(1 - d_i)\bar{k}_{\partial(i)}]^{-1}$, а при $d_i \geq 1$ – теоретично нескінченний (практично $\Phi_i \ll 1$ через $\bar{\tau}_i \gg 1/\bar{k}_{\partial(i)}$).

Для відносно слабкої [12, 15] дезактивації $[(1 - \Phi_i) \ll 1]$ після розкладу (10) в ряд Тейлора дістанемо лінійну залежність, яка справедлива при довільному порядку дезактивації,

$$\Phi_i \approx 1 - \bar{k}_{\partial(i)}\bar{\tau} \quad (\bar{k}_{\partial(i)}\bar{\tau} \ll 1), \quad (11)$$

де приблизна рівність (11) точна при нульовому порядку: $d_i = 0 \Rightarrow$ швидкість дезактивації $|d\Phi_i/d\bar{\tau}| = \bar{k}_{\partial(i)} = \text{const}$, $\bar{k}_{\partial(i)}\bar{\tau} \leq 1$.

Видно, що в рамках моделі (9) лінійний «закон» (11) зменшення фактору $\Phi_i(\bar{\tau})$ вірний для будь-якого каталізатора у максимальному відрізку часу $\bar{\tau} \ll 1/\bar{k}_{\partial(i)}$, у тому числі для промислового «повільно» дезактивуємого ($\bar{k}_{\partial(i)} \ll 1/\bar{\tau}_{\text{max}} \ll 1$) – впродовж порівняно тривалого, економічно вигідного, часу роботи $\bar{\tau}_{\text{max}} \gg 1$ [11, 12].

Розрахунок закону регулювання швидкості потоку у випадку дезактивації каталізатора. Для забезпечення жорсткої стаціонарності, як було зазначено вище, в принципі є один практично просто регульований зовнішній параметр $\bar{v}(\bar{\tau})$, тобто змінюючи відповідним чином об'ємну швидкість, можна – впродовж певного максимального відрізку часу $\bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}}$ – добитись виконання рівності $c_i = c_{0i} \Leftrightarrow \varepsilon_i = 0$. При швидкості, меншій за номінальне значення $[\bar{v}(\bar{\tau}) < 1]$, недолік такого характеру регулювання очевидний: зниження продуктивності апарата [15].

Так як після елементарних перетворень

$$\varepsilon_i = 0 \Rightarrow \bar{w}_i/\bar{w}_{0i} = \Phi_i(1 + \varepsilon_i)^{n_i} = \Phi_i, \quad (12)$$

то закон (7) регулювання $\bar{v}(\bar{\tau})$ з метою «штучного» підтримування стаціонарного режиму функціонування системи при дезактивації каталізатора прийме вид [15]

$$\bar{v}^{\text{pez}} = \frac{\Delta\bar{w}}{\Delta\bar{w}_0} = \frac{\bar{w}_{01}\Phi_1 - \bar{w}_{02}\Phi_2}{\bar{w}_{01} - \bar{w}_{02}} \equiv \Phi_1(\bar{\tau}) + \frac{\Delta\Phi(\bar{\tau})}{\delta_0} \quad (\varepsilon_1^{\text{ex}} = \varepsilon_i = 0), \quad (13)$$

де $\bar{w}_{01} > \bar{w}_{02} \Leftrightarrow \delta_0 > 0$; $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$. При $\bar{w}_{01}\Phi_1(\bar{\tau}_{\max}^{pez}) = \bar{w}_{02}\Phi_2(\bar{\tau}_{\max}^{pez}) \Rightarrow \bar{v}_{\min}^{pez} = 0$ – фізично допустимий мінімум швидкості потоку в точці рівності швидкостей реакцій. При $\Phi_1 \equiv 1$, $\Phi_2(\bar{\tau}_{\max}^{pez}) = 0 \Rightarrow \bar{v}_{\max}^{pez} = 1 + (1/\delta_0) > 1$ – глобальний максимум на всьому можливому проміжку часу регулювання. Тут $\Phi_i \notin f(\delta_0)$ – неперервно контрольовані (або наперед запрограмовані) параметри при автоматичному керуванні $\bar{v}(\bar{\tau})$; вочевидь, що доцільність регулювання повинна мати техніко-економічне обґрунтування.

Для стаціонарного режиму в умовах, близьких до хімічної рівноваги ($\tau_0 \rightarrow \infty$), регулювання $\bar{v}(\bar{\tau})$ не тільки нераціональне ($\Delta\bar{w}_{0*} = 0 \Rightarrow$ система непрацездатна, тобто вичерпала весь свій потенціал: $x_{0*} = x_{0\max}^{meop}$), але й неможливе

$$\bar{v}_* = \lim_{\delta_0 \rightarrow +0} \frac{\Phi_2}{\delta_0} \left[\frac{(1+\delta_0)\Phi_1}{\Phi_2} - 1 \right] = \left(\frac{\Phi_1}{\Phi_2} - 1 \right) \lim_{\delta_0 \rightarrow +0} \frac{\Phi_2}{\delta_0} \Rightarrow \bar{v}_*(\Phi_1 > \Phi_2) = +\infty, \bar{v}_*(\Phi_1 < \Phi_2) = -\infty, \quad (14)$$

отже $\delta_0 = 0$ – точка розриву 2-го роду; знак «-» фізичного змісту взагалі не має.

Відзначимо справедливість формул (12)-(14) і подальших при будь-яких функціональних залежностях $\Phi_i(\bar{\tau})$, у тому числі (10).

Зокрема, для «промислової» лінійної моделі (11) дезактивації каталізатора закон регулювання $\bar{v}(\bar{\tau})$ – теж лінійний

$$\bar{v} = \frac{(1+\delta_0)\Phi_1 - \Phi_2}{\delta_0} \approx 1 + \frac{\chi - \delta_0}{\delta_0} \bar{k}_{\delta 1} \bar{\tau} \quad (\bar{\tau} \ll 1/\bar{k}_{\delta(i)}), \quad (15)$$

де наближена рівність точна при $d_i = 0$.

Ефект саморегулювання стаціонарного режиму. Із (13) випливає, що область $\bar{v}(\bar{\tau}) \geq 0$ регулювання об'ємної швидкості можна умовно розбити на три зони (лише оборотна реакція) в рамках таких обмежень

$$\begin{aligned} \bar{v} \leq 1 &\Leftrightarrow \bar{w}_{01}\Phi_1(\bar{\tau}) - \bar{w}_{02}\Phi_2(\bar{\tau}) \leq \Delta\bar{w}_0, \\ \bar{v} \equiv 1 &\Leftrightarrow \bar{w}_{01}\Phi_1(\bar{\tau}) - \bar{w}_{02}\Phi_2(\bar{\tau}) \equiv \Delta\bar{w}_0, \\ \bar{v} \geq 1 &\Leftrightarrow \bar{w}_{01}\Phi_1(\bar{\tau}) - \bar{w}_{02}\Phi_2(\bar{\tau}) \geq \Delta\bar{w}_0, \end{aligned} \quad (16)$$

де знак рівності відноситься, зокрема, до $\bar{\tau} = 0$.

Для моделі дезактивації (11) вирази (16) суттєво спростяться, так як відсутній явно вплив часу [див. (15)]

$$\begin{aligned} \bar{v} \leq 1 &\Leftrightarrow \chi < \delta_0 \Leftrightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{\delta 2} < \bar{w}_{01}\bar{k}_{\delta 1}, \\ \bar{v} \equiv 1 &\Leftrightarrow \chi \equiv \delta_0 \Leftrightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{\delta 2} \equiv \bar{w}_{01}\bar{k}_{\delta 1}, \\ \bar{v} \geq 1 &\Leftrightarrow \chi > \delta_0 \Leftrightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{\delta 2} > \bar{w}_{01}\bar{k}_{\delta 1}, \end{aligned} \quad (17)$$

де при $d_i > 0 \Rightarrow \bar{k}_{\delta(i)}\bar{\tau} \ll 1$, $d_i = 0 \Rightarrow \bar{k}_{\delta(i)}\bar{\tau} \leq 1$.

У першій зоні швидкість $\bar{v}(\bar{\tau} > 0)$ менша за номінальне значення. В другій – існує специфічний шанс саморегульованої [15] підтримки стаціонарного режиму без зміни номіналу $\bar{v}_0 \equiv 1$ (теоретично нескінченно вузька зона регулювання між першою та третьою). У третій – ідеальній з хіміко-технологічної точки зору – при «дезактивації» прямої реакції, повільнішій від зворотної [$\Delta\bar{w} > \Delta\bar{w}_0 \Rightarrow (1+\delta_0)\Phi_1 > \Phi_2 + \delta_0$], швидкість $\bar{v}(\bar{\tau})$ більша за номінальне значення, продуктивність проточного РІЗ буде вищою.

Зрозуміло, що в принципі можливі як ріст ($d\bar{v}/d\bar{\tau} > 0$) чи зниження ($d\bar{v}/d\bar{\tau} < 0$) швидкості в першій, третій зонах, так і перехід між ними через уявний «місток» другої. Математичні умови очевидні [див. (13)]

$$\begin{aligned} d\bar{v}/d\bar{\tau} < 0 &\Rightarrow \bar{w}_{01}\Phi'_1 < \bar{w}_{02}\Phi'_2 \Rightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{\delta 2} < \bar{w}_{01}\bar{k}_{\delta 1}, \\ d\bar{v}/d\bar{\tau} = 0 &\Rightarrow \bar{w}_{01}\Phi'_1 = \bar{w}_{02}\Phi'_2 \Rightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{\delta 2} = \bar{w}_{01}\bar{k}_{\delta 1}, \\ d\bar{v}/d\bar{\tau} > 0 &\Rightarrow \bar{w}_{01}\Phi'_1 > \bar{w}_{02}\Phi'_2 \Rightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{\delta 2} > \bar{w}_{01}\bar{k}_{\delta 1}, \end{aligned} \quad (18)$$

де $\Phi'_i \equiv d\Phi_i / d\bar{\tau} < 0$; рівність установлює локальні точки екстремумів $\bar{v}(\bar{\tau})$ при нелінійній залежності $\Phi_i(\bar{\tau})$.

Останні формули у (18) відносяться до моделі дезактивації (11) і повністю співпадають із (17), отже значення \bar{v}_{extr} знаходяться на кінцях проміжку часу регулювання. По-іншому, в промислових умовах необхідна лише плавна – без локальних екстремумів – зміна швидкості потоку, що є незаперечним позитивом.

Аналіз часткових випадків. Розрахунок максимально-можливого часу регулювання швидкості потоку. Як видно з (13), (15), для необоротної реакції ($\delta_0 \rightarrow \infty$), еквівалентній у даному аспекті оборотній при $\Delta\Phi \equiv 0 \Leftrightarrow \Phi_1(\bar{\tau}) \equiv \Phi_2(\bar{\tau})$, закон $\bar{v}(\bar{\tau})$ і теоретично максимальний час регулювання визначаються згідно формул

$$\left. \begin{aligned} \bar{v} = \Phi_1(\bar{\tau}) \leq 1 &\Rightarrow \bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}} = \bar{\tau}(\Phi_1 = 0), \\ \bar{v} \approx 1 - \bar{k}_{o1} \bar{\tau} &\Rightarrow \bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}}(d_1 = 0) = 1 / \bar{k}_{o1} \end{aligned} \right] \quad (A_1 \rightarrow \alpha A_2), \quad (19)$$

тобто об'ємну швидкість слід логічно тільки зменшувати за законом дезактивації каталізатора.

Регулювання можливе до моменту часу $\bar{\tau} \rightarrow \bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}}$, коли $\bar{v} \rightarrow 0$; це відповідає переходу неперервного режиму в періодичний зі зниженням до нуля продуктивності. При $\bar{\tau} \geq \bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}}$ внаслідок припинення реакції та надходження реагенту матиме місце просте перемішування суміші без зміни номінальних концентрацій інгредієнтів.

При відсутності дезактивації прямої реакції ($\Phi_1 \equiv 1$), як слідує з (13) і (15),

$$\left. \begin{aligned} \bar{v} = \frac{\bar{w}_{o1} - \bar{w}_{o2} \Phi_2}{\bar{w}_{o1} - \bar{w}_{o2}} &\equiv 1 + \frac{1 - \Phi_2(\bar{\tau})}{\delta_0} \geq 1, \\ \bar{v} \approx 1 + \frac{1}{\delta_0} \bar{k}_{o2} \bar{\tau} &\quad (\bar{k}_{o2} \bar{\tau} \ll 1) \end{aligned} \right] \quad (k_{o1} = 0), \quad (20)$$

отже швидкість потоку $\bar{v}(\bar{\tau})$ необхідно з часом лише збільшувати стосовно номіналу для своєрідної компенсації вагомої «переваги» [$\Phi_1 = 1 \geq \Phi_2(\bar{\tau})$] прямої реакції над зворотною; при цьому продуктивність апарата підвищуватиметься.

Максимально можливий час регулювання

$$\left. \begin{aligned} \bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}} &= \bar{\tau}(\Phi_2 = 0), \\ \bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}}(d_2 = 0) &= 1 / \bar{k}_{o2} \end{aligned} \right] \quad (k_{o1} = 0). \quad (21)$$

У момент часу $\bar{\tau} = \bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}}$ реакція стане необоротною; подальше регулювання $\bar{v}(\bar{\tau})$ не потрібне, так як система «автоматично» ($\Phi_1 = 1, \Phi_2 = 0$) перейде в стаціонарний режим. Продуктивність зросте, теоретично в $v/v_0 = (1 + \delta_0) / \delta_0 = \bar{v}_{\text{max}}^{\text{pez}}$ разів; великий «позитивний» ефект спостерігатиметься при $\delta_0 \ll 1 \Rightarrow v/v_0 \approx 1/\delta_0 \gg 1$, проте його «негативна» сторона очевидна: $\delta_0 \rightarrow 0 \Rightarrow \tau_0 \rightarrow \infty \Rightarrow v_0 \rightarrow 0$.

За відсутності дезактивації каталізатора зворотної реакції ($\Phi_2 \equiv 1$)

$$\left. \begin{aligned} \bar{v} = \frac{\bar{w}_{o1} \Phi_1 - \bar{w}_{o2}}{\bar{w}_{o1} - \bar{w}_{o2}} &\equiv \frac{(1 + \delta_0) \Phi_1(\bar{\tau}) - 1}{\delta_0} \leq 1, \\ \bar{v} \approx 1 - \frac{1 + \delta_0}{\delta_0} \bar{k}_{o1} \bar{\tau} &\quad (\bar{k}_{o1} \bar{\tau} \ll 1) \end{aligned} \right] \quad (k_{o2} = 0), \quad (22)$$

звідки існує єдина можливість зменшення $\bar{v}(\bar{\tau})$ до моменту часу, коли швидкості реакцій зрівняються ($\bar{w}_{o1} \Phi_1 = \bar{w}_{o2} \Rightarrow \bar{v} = 0$ – припинення функціонування системи).

Максимальний інтервал часу регулювання

$$\left. \begin{aligned} \bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}} &= \bar{\tau}(\Phi_1 = \bar{w}_{o2} / \bar{w}_{o1}), \\ \bar{\tau}_{\text{max}}^{\text{pez}}(d_1 = 0) &= \Delta \bar{w}_0 / (\bar{w}_{o1} \bar{k}_{o1}) \end{aligned} \right] \quad (k_{o2} = 0). \quad (23)$$

У кінці зазначимо, що при наявності дезактивації обох підсистем « i - реакція + каталізатор» ($k_{o(i)} > 0$) за довільних залежностей $\Phi_i(\bar{\tau})$ подібний аналіз порівняно складний і може стати предметом окремого дослідження.

Висновки

1. Аналітично встановлено загальні умови підтримування стаціонарного ($\varepsilon_i = c_i / c_{0i} - 1 = 0$) режиму роботи системи «реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + твердий каталізатор + проточний РІЗ» при дезактивації каталізатора за рахунок регулювання об'ємної швидкості $\bar{v}(\bar{\tau})$ потоку реагентів.

2. Обчислено закон $\bar{v}^{pez} = f(\Phi_i)$ і теоретично максимальний час регулювання $\bar{\tau}_{max}^{pez}$ для окремих випадків різного характеру зменшення факторів дезактивації $\Phi_i(\bar{\tau}) \leq 1$ каталізатора прямої та зворотної реакцій: $\bar{v}^{pez}(\Phi_i) \Rightarrow \varepsilon_i(\bar{\tau} \leq \bar{\tau}_{max}^{pez}) = 0$.

3. Реальне значення часу регулювання визначатиметься допустимим відносним зниженням продуктивності реактора, пропорційного величині $\bar{v}(\bar{\tau})$.

4. Доведено, що для оборотної реакції протягом певного відрізка часу фігурує теоретична можливість саморегулювання ($\bar{v}^{pez} \equiv 1$) стаціонарного режиму за умови «жорсткого» зв'язку між номінальними \bar{w}_{0i} та миттєвими $\bar{w}_i = \bar{w}_{0i} \Phi_i(\bar{\tau})$ швидкостями реакцій: $\bar{w}_{01} \Phi_1 - \bar{w}_{02} \Phi_2 = \Delta \bar{w}_0 = \text{const}$.

РЕЗЮМЕ

Аналітично встановлено загальні умови підтримування стаціонарного режиму роботи системи «каталітична реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + проточний РІЗ» при дезактивації твердого каталізатора за рахунок регулювання об'ємної швидкості потоку реагентів. Обчислено закон і теоретично максимальний час регулювання для окремих випадків різного характеру зменшення факторів дезактивації каталізатора прямої та зворотної реакцій. Доведено, що лише для оборотної реакції протягом деякого відрізка часу існує теоретична можливість саморегулювання стаціонарного режиму за умови конкретного зв'язку між номінальними та миттєвими швидкостями реакцій.

РЕЗЮМЕ

Аналитически установлены общие условия поддержания стационарного режима работы системы «каталитическая реакция $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + проточный РИС» при дезактивации твердого катализатора за счет регулирования объемной скорости потока реагентов. Вычислено закон и теоретически максимальное время регулирования для отдельных случаев различного характера уменьшения факторов дезактивации катализатора прямой и обратной реакций. Доказано, что только для обратимой реакции в течение некоторого отрезка времени существует теоретическая возможность саморегулирования стационарного режима при условии конкретной связи между номинальными и мгновенными скоростями реакций.

SUMMARY

Common conditions of maintenance of a stationary operating mode of the system «catalytic reaction $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + perfect-mixing continuous reactor» at deactivation of the solid catalyst due to regulation of volumetric speed of a stream of reagents are analytically established. The law and theoretically maximum time of regulation for separate cases of various character of decrease of factors of deactivation of the catalyst of direct and reverse reactions are calculated. It is proved that only for reversible reaction during the some interval of time there is a theoretical possibility of self-regulation of a stationary operating mode under condition of concrete connection between nominal and instantaneous reaction rates.

ЛІТЕРАТУРА

1. Евдокимов Д. В. Анализ тенденций развития современного математического и численного моделирования / Д. В. Евдокимов, А. А. Кочубей, Н.В. Поляков // Вісник ДНУ. Серія «Модельвання». – 2009. – № 8. – С. 3–17.
2. Жоров Ю. М. Кинетика промышленных органических реакций / Ю. М. Жоров. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
3. Лучейко И. Д. Разработка реакторов для каталитических процессов в системе жидкость – твердое тело, сопровождающихся газовой выделением / И. Д. Лучейко / Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.08, 05.17.04 / Гос. ун-т «Львовская политехника». – Львов, 1993. – 16 с.
4. Лучейко И. Д. Малі збурення концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (реакція $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2$) / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2005. – № 9. – С. 57–65.
5. Лучейко И. Д. Хімічний реактор як перетворювач сигналу концентрації / І. Д. Лучейко // 10 наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя: Тези доп. – Тернопіль, 2006. – С. 180.
6. Лучейко И. Д. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$) / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко, Я. М. Гумницький // Вісник ТДТУ ім. І. Пулюя. – 2006. – Т. 11, № 3. – С. 195–204.

7. Лучейко І. Д. Особливості перехідного режиму роботи проточного реактора ідеального змішування при гармонічному збуренні концентрації реагенту у випадку оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко, В. І. Гетманюк // Вісник ТДТУ ім. І. Пулюя. – 2007. – Т. 12, № 1. – С. 103–111.
8. Лучейко І. Д. Розрахунок статичних параметричних чутливостей системи «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » як перетворювача сигналу концентрації / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2007. – № 11. – С. 43–45.
9. Лучейко І. Д. Стійкість системи «проточний реактор змішування + паралельна реакція $A_1 \rightarrow \alpha_i A_{i+1}$ » щодо збурення вхідної концентрації реагенту / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 13. – С. 59–64.
10. Лучейко И. Д. Параллельная реакция $A_1 \rightarrow \alpha_i A_{i+1}$ в проточном реакторе смешения при гармоническом возмущении концентрации A_1 на входе / И. Д. Лучейко // IV Всеукр. научно-техн. конф. «Актуальные вопросы теорет. и прикл. биофизики, физики и химии»: Тезисы докл.– Севастополь, 2008. – С. 111–113.
11. Лучейко І. Д. Дезактивація каталізатора в системі «реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + реактор ідеального витиснення» / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 14. – С. 58–65.
12. Лучейко И. Д. Аналитический расчет рационального срока эксплуатации дезактивирующего твердого катализатора реакции $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ в проточном реакторе идеального смешения / И. Д. Лучейко // V Международная научно-техн. конф. «Актуальные вопросы теорет. и прикл. биофизики, физики и химии»: Тезисы. докл. – Севастополь, 2009. – С. 232–235.
13. Лучейко І. Д. Гармонічні збурення концентрації реагенту в проточному реакторі ідеального змішування (послідовна реакція $\nu_1 A_1 \rightarrow \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3$) / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2009. – № 15. – С. 59–64.
14. Лучейко І. Д. Збурення початкової концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (послідовна реакція $\nu_1 A_1 \rightarrow \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3$) / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2009. – № 16. – С. 47–52.
15. Лучейко І. Д. Ефект саморегулювання стаціонарного режиму роботи системи «каталітична реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + проточний реактор змішування» при дезактивації каталізатора / І. Д. Лучейко // Міжнар. наук.-техн. конф. «Фундаментальні та прикл. проблеми сучасних технологій»: Тези доп. – Тернопіль, 2010. – С. 420, 421.
16. Лучейко І. Д. Система «проточний реактор змішування + оборотна послідовна реакція $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3$ » як перетворювач сигналу концентрації / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2010. – № 17. – С. 40–47.
17. Lucheyko I. D. Analysis of amplitude-frequency characteristics of system «perfect-mixing continuous reactor + consecutive reaction $\nu_1 A_1 \rightarrow \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3$ » / I. D. Lucheyko // XIX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Vol. 1: abstracts. – Volgograd, 2011. – P. 532.

Поступило до редакції 05.06.2012 р.