

approach was based on Eddy-Dissipation combustion model with the single kinetic rate devolatilization model for calcination reaction.

The comparison of the calculation results with the experimental data shows that the simplified approach based on CFD simulation of the calcination reaction described in the article can be used to optimize design of cyclonic furnace in chemical engineering.

References

1. *Havryliv R.* Development of a numerical model for gas-solid flow in the industrial cyclone-calciner furnace [Text]/ R. Havryliv, V. Mastruk, V. Biliak // EEJET.- 2015.- vol. 3/8 (75).- p.14-21.
2. *Benko R.* CFD-modeling of gas combustion process in the industrial cyclone-calciner furnace [Text]/ R. Benko, R. Havryliv, V. Mastruk // Proceedings of 5th International Youth Science Forum «LitterisEtArtibus» – 2015. – p.26–28.
3. *Oates J.*, Lime and Limestone Chemistry and Technology, Production and Uses. [Text]/ J. Oates.- WILEY-VCH Verlag GmbH, 1998. – 440 p.
4. *Sattereld C. H.* Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate [Text]/ C. H. Sattereld, F. Feakes// A.I.Ch.E. J.- 1959.- vol. 5.- pp. 115-122.
5. *Мирзаев Д.* Особенности кинетики декарбонизации CaCO₃ [Текст]/ Мирзаев Д.А., Копцев В.В.// Вестник МГТУ им. Г.И. Носова.-2012.-Выпуск №2.- с.79-81.
6. *Fluent Manual* (2013). Chap. 19: Discrete Phase Models [Electronic resource]// www.fluent.com

УДК 661.43+66.088

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ В РЕАКТОРЕ НА ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ ПЛАЗМОРЕАКТОРНЫХ СИСТЕМАХ

Захаров Р.И., Миснянкин Д.А.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ТИСКУ У РЕАКТОРІ НА ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ВОДНО-СОЛЬОВИХ ПЛАЗМОРЕАКТОРНИХ СИСТЕМАХ

Захаров Р.І., Міснянкін Д.О.

COMPUTER SIMULATION THE EFFECT OF PRESSURE IN THE REACTOR TO CHEMICAL REACTIONS IN AQUEOUS-SALT PLASMA-REACTOR SYSTEMS

Zakharov R., Misnankin D.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепропетровск, Украина
r_zakharov88@mail.ru

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

Методом математического моделирования и экспериментально изучено влияние давления в плазмохимическом реакторе на процесс синтеза смесей H_2O_2 и ClO_2^- . В качестве параметров оптимизации рассматривали выход целевых продуктов, скорость процесса синтеза и его энергозатраты. Показано, что процесс синтеза окислителей способом плазменной обработки растворов хлорида натрия оптимально проводить при атмосферном давлении.

Ключевые слова: хлорит, плазма, давление, перекись водорода

Методом математичного моделювання та експериментально вивчено вплив тиску в плазмохімічному реакторі на процес синтезу сумішей H_2O_2 і ClO_2^- . Як параметри оптимізації розглядали вихід цільових продуктів, швидкість процесу синтезу і його енерговитрати. Показано, що процес синтезу окислювачів способом плазмової обробки розчинів хлориду натрію оптимально проводити при атмосферному тиску.

Ключові слова: хлорит, плазма, тиск, перекис водню

The method of mathematical modeling and experimentally was studied the effect of pressure in the plasma-chemical reactor for the synthesis of mixtures of H_2O_2 and ClO_2^- . As optimization parameters was considered the yield of desired products, the speed of the synthesis process and energy consumption. It has been shown that the synthesis method of oxidizing plasma treatment solutions of sodium chloride are optimally carried out at atmospheric pressure.

Keywords: chlorite, plasma, pressure, hydrogen peroxide

Достоверно установлено, что в процессе обработки водных растворов NaCl разрядом контактной неравновесной плазмы (КНП) протекает комплекс химических реакций с участием радикальных частиц и свободных электронов. Основными продуктами таких взаимодействий в конечном итоге являются кислород, водород, H_2O_2 , гипохлориты, хлориты и хлораты, которые придают растворам определенные окислительные и бактерицидные свойства [1-5]. Такие растворы востребованы, например, при отбеливании целлюлозы, дезинфицировании поверхностей аппаратов пищевых производств и т.п.

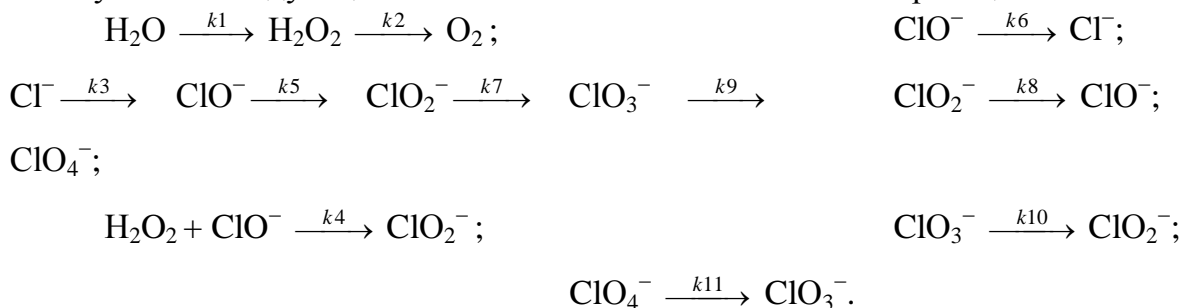
Достоверно доказано, что оптимизирующими факторами плазмохимического способа синтеза окислителей являются сила и плотность тока плазменного разряда, давление в реакторе, продолжительность воздействия плазмы, концентрация растворов NaCl, температура и кислотность растворов. Ранее нами было экспериментально показано, что с ростом давления в реакторе увеличивается содержание H_2O_2 и кислородных соединений хлора. Также было установлено значимое влияние давления на константы скорости реакций окисления молекул воды и хлорид-ионов [3,5]. Однако вопрос выбора оптимального давления в плазмохимическом реакторе остался нерешенным в связи с неопределенностью выбора доминирующего фактора оптимизации плазмохимического процесса.

Таким образом, целью настоящей работы являлось определение оптимального давления в реакторе и его влияния на составы получаемых смесей окислителей – H_2O_2 и кислородных соединений хлора. На основании математической модели плазмохимического процесса рассчитаны кривые распределения содержания основных компонентов реакционной среды в зависимости от продолжительности воздействия КНП и давления в реакторе. Обоснован выбор факторов оптимизации плазменной обработки растворов NaCl и определены оптимальные величины

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

давления и продолжительности процесса. Результаты теоретических расчетов подтверждены экспериментальными исследованиями химического состава растворов.

Согласно данным наших исследований [3], схема химических превращений в плазменно-растворных системах в упрощенном виде может быть рассмотрена как совокупность следующих окислительно-восстановительных реакций:



В приближении кинетики псевдопервого порядка представленные химические превращения возможно описать системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}C_A &= -k_1C_A, & \frac{d}{dt}C_E &= k_3C_D + k_8C_F - k_6C_E - k_5C_E - k_4C_B C_E, \\ \frac{d}{dt}C_B &= k_1C_A - k_2C_B - k_4C_B C_E, & \frac{d}{dt}C_F &= k_5C_E + k_{10}C_G - k_8C_F - k_7C_F + k_4C_B C_E, \\ \frac{d}{dt}C_C &= k_2C_B, & \frac{d}{dt}C_G &= k_7C_F - k_9C_G - k_{10}C_G + k_{11}C_H, \\ \frac{d}{dt}C_D &= k_6C_E - k_3C_D, & \frac{d}{dt}C_H &= k_9C_G - k_{11}C_H. \end{aligned}$$

где A – H_2O , B – H_2O_2 , C – O_2 , D – Cl^- , E – ClO^- , F – ClO_2^- , G – ClO_3^- , H – ClO_4^- .

Граничные условия модели: $C_A^0 = 55,6$ моль/л, $C_D^0 = 0,051$ моль/л, $C_B^0 = C_C^0 = C_E^0 = C_F^0 = C_G^0 = C_H^0 = 0$. Решение системы дифференциальных уравнений проводили методом Рунге-Кутты с фиксированным шагом интегрирования.

Численные значения констант скорости рассматриваемых стадий химических превращений представлены в [3]. Они были определены на основании экспериментальных данных при $C(\text{NaCl}) = 0,05$ моль/л, $\text{pH} = 9\div 11$, плотности тока – 250 mA/cm^2 , температуре 40°C и давлении в реакторе 19,6 и 45,1 кПа. На рис.1 показаны результаты сопоставления констант скорости ряда стадий окисления пероксида водорода и кислородных соединений хлора с величинами давления в плазмохимическом реакторе. Как следует из представленных данных, при условии аппроксимации зависимостей $k(p)$ линейной функцией все прямые проходят через начало координат, т.е. $k = 0$ при $p = 0$. Этот результат хорошо объясняется тем, что при $p = 0$ (т.е. в условиях полного вакуума) в газовой фазе реактора не генерируются катион-радикальные частицы и поэтому невозможны процессы окисления, т.е. $k = 0$.

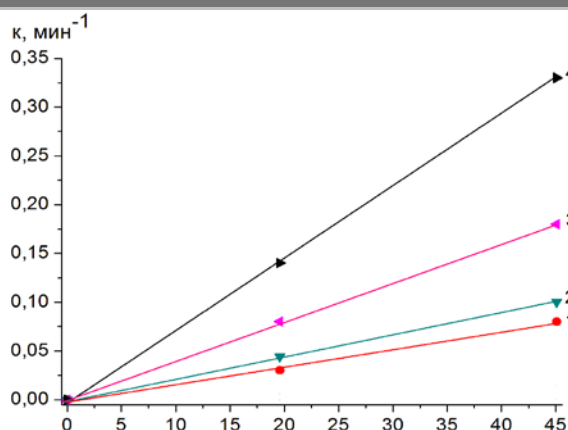


Рис. 1. Сопоставление констант скорости стадий окисления H_2O_2 (1), ClO^- (2), ClO_2^- (3) и ClO_3^- (4) при различных давлениях в плазмохимическом реакторе

Линейные зависимости $k(p)$ использованы нами для аппроксимации значений констант скорости в широком диапазоне давлений для тех стадий плазмохимических превращений в солевом растворе, которые инициируются катион-радикальными частицами. В таблице 1 представлены результаты таких аппроксимаций для давлений 0,1, 1, 1,5 и 2 атм.

Таблиця 1

Значения констант скорости стадий окисления в водных растворах NaCl при различных давлениях в реакторе

p, кПа	Константы скорости, мин ⁻¹					
	k ₁	k ₂	k ₃	k ₅	k ₇	k ₉
10	4,68 × 10 ⁻⁶	0,016	0,003	0,024	0,041	0,080
101	4,48 × 10 ⁻⁵	0,173	0,032	0,225	0,397	0,736
152	6,76 × 10 ⁻⁵	0,250	0,047	0,335	0,593	1,108
203	8,99 × 10 ⁻⁵	0,348	0,063	0,447	0,792	1,469

На рис. 2 представлен пример расчетных данных по содержанию суммы H_2O_2 и ClO_2^- в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе. H_2O_2 и ClO_2^- в рассматриваемых плазменно-растворных системах на основе растворов NaCl являются целевыми продуктами, так как они имеют наиболее высокую окислительную способность по сравнению с другими продуктами плазмохимического процесса – хлоратами и перхлоратами [3].

Согласно данным рис. 2, содержание окислителей в растворе в процессе его плазменной обработки непрерывно возрастает как при увеличении продолжительности процесса, так и с ростом давления в реакторе. Полученные закономерности объясняются тем, что концентрация катион-радикальных частиц (C_{R+}) в плазменно-растворной системе прямо пропорциональна давлению газовой фазы [3]:

$$C_{R+} = \frac{k_i k_p S}{k_m} p,$$

где k_i – константа скорости ионизации молекул газовой фазы под действием плазменного разряда; k_p – константа плазмохимического реактора, определяемая межэлектродным расстоянием и объемом раствора в реакторе; S – площадь катодного «пятна» плазмы на поверхности раствора; k_m – константа скорости миграции катион-радикальных частиц из газа в раствор.

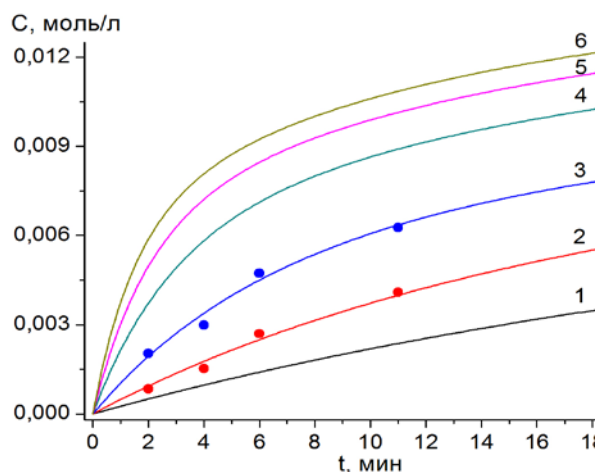


Рис. 2. Содержание суммы H_2O_2 и ClO_2^- в жидкой фазе плазмохимического реактора в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе 1 – 10, 2 – 20, 3 – 45, 4 – 101, 5 – 152, 6 – 203 кПа. (Точками показаны экспериментальные данные)

В приближении кинетики псевдопервого порядка для реакции с участием катион-радикальных частиц ($\text{A} + \text{R}^+ \rightarrow \text{B}$) уравнение скорости для реагента А:

$$\frac{d}{dt}C_A = -kC_{R^+}C_A = -k \frac{k_i k_p S}{k_m} p C_A = -k_1 p C_A.$$

где k – константа скорости реакции; k_1 – наблюдаемая константа скорости.

Очевидно, что с ростом давления должны увеличиваться скорости всех реакций, протекающих с участием катион-радикальных частиц. Справедливость этого уравнения хорошо подтверждается данными рис.1.

Как известно, оптимальные условия для сложных реакций должны обеспечивать достижение заданного выхода целевого продукта при обязательном условии сохранения относительно высокой скорости процесса. На рис. 3 и 4 показаны расчеты величин концентраций для H_2O_2 и ClO_2^- в зависимости от продолжительности процесса и давления в реакторе.

Согласно данным рис. 3, содержание H_2O_2 в растворе в процессе его плазменной обработки непрерывно возрастает и с ростом давления в реакторе также увеличивается.

Более сложный характер концентрационных кривых наблюдается для ClO_2^- . Согласно данным рис. 4, содержание хлоритов в процессе плазменной обработки растворов сначала увеличивается, достигая практически одинакового максимального значения при любых значениях давления в реакторе, а затем относительно быстро снижается. Скорость уменьшения концентрации зависит от давления в реакторе: чем выше давление, тем быстрее ионы ClO_2^- расходуются в последующих реакциях окисления-восстановления.

По нашему мнению, концентрационные зависимости рис.4 возможно использовать для определения условий оптимального проведения процесса плазмохимического синтеза смеси – H_2O_2 и ClO_2^- . Как известно, оптимальные условия для сложных реакций должны обеспечивать достижение заданного выхода целевого продукта при сохранении относительно высокой скорости процесса. Поэтому очевидно, что оптимальный режим плазмохимического синтеза H_2O_2 требует проведения процесса при максимально допустимом давлении. В случае ClO_2^- оптимальным режимом их синтеза следует рассматривать такой режим, когда реакция будет проводиться также при максимальном допустимом давлении, но при такой

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

продолжительности процесса – t^* , при которой достигается максимальный выход ClO_2^- .

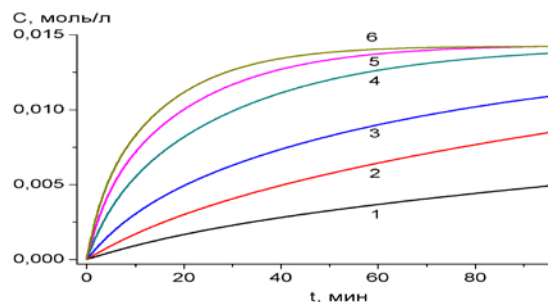


Рис. 3. Содержание H_2O_2 в растворе в зависимости от времени плазменной обработки растворов NaCl и давления в реакторе 10 (1), 20 (2), 45 (3), 101 (4), 152 (5) и 203 (6) кПа

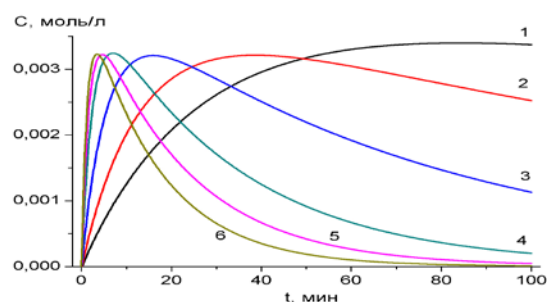


Рис. 4. Содержание ClO_2^- в растворе в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе 10 (1), 20 (2), 45 (3), 101 (4), 152 (5), 203 (6) кПа

Следует отметить, что условие минимизации продолжительности процесса плазменной обработки раствора до $t = t^*$ противоречит условию получения максимально большой концентрации другого окислителя – H_2O_2 , так как согласно данным рис. 3, чем больше продолжительность плазменной обработки, тем выше содержание H_2O_2 . Для определения оптимального режима плазмохимического процесса по обоим целевым продуктам был построен график в координатах $C(t)$ для их суммарного содержания (рис.5).

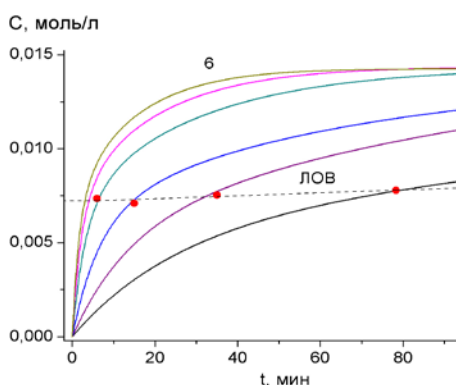


Рис. 5. Содержание суммы H_2O_2 и ClO_2^- в жидкой фазе плазмохимического реактора в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе 10 (1), 20 (2), 45 (3), 101 (4), 152 (5), 203 (6) кПа. (ЛОВ – линия оптимального времени воздействия КНП на растворы NaCl при условии максимального выхода хлоритов. Точками показаны экспериментальные данные)

Установлено, что зависимость $C(t)$ для суммарной концентрации H_2O_2 и ClO_2^- имеет вид, аналогичный кривой $C(t)$ на рис.2 для пероксида водорода. Интересным представляется тот факт, что при условии $t = t^*$ суммарное содержание H_2O_2 и ClO_2^- для всего исследуемого диапазона давлений оказалось приблизительно одинаковым и потому может быть аппроксимирована прямой, которая представляет собой, по сути, линию оптимального времени воздействия КНП на растворы NaCl.

Также согласно полученным данным для уменьшения величины t^* необходимо увеличивать давление в реакторе. Поэтому следует отметить, что выбор любого оптимального параметра технологического процесса требует достижения определенного компромисса между его техническими и экономическими показателями. В нашем случае себестоимость целевых продуктов плазмохимического

синтеза будет во многом определяться затратами электроэнергии, которая необходима для создания плазменного разряда в течение времени t^* , а также для работы электродвигателя насоса, используемого для поддержания требуемого давления в реакторе. Поэтому наименьшие затраты электроэнергии возможны при использовании атмосферного давления.

Таким образом, проведенные исследования показали, что давление в плазмохимическом реакторе является значимым фактором процесса синтеза окислителей при плазменной обработке растворов хлорида натрия. Впервые определена функциональная зависимость оптимального времени плазменного воздействия на растворы NaCl от давления в реакторе по такому параметру как выход хлоритов. Показано, что процесс синтеза окислителей способом плазменной обработки растворов хлорида натрия оптимально проводить при атмосферном давлении, так как обеспечивается достаточно высокий выход суммарной концентрации окислителей при наибольшем количестве хлорита натрия, как наиболее ценного продукта синтеза. При этом сохраняется относительно высокая скорость процесса при минимальных затратах электроэнергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nikolenko, N.V.* Chemical transformations in sodium chloride aqueous solutions under the action of low-temperature contact glow-discharge plasma / N.V. Nikolenko, A.A. Pivovarov, R.I. Zakharov, A.N. Kalashnikova // High Energy Chemistry. – 2013. – Vol. 47. – № 5. – P. 264–269.
2. *Пивоваров, А.А.* Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние силы тока на состав жидкой фазы / А.А. Пивоваров, Р.И. Захаров, Н.В. Николенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С 174-178.
3. *Николенко, Н.В.* Кинетический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.Н. Калашникова, А.А. Пивоваров // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. № 5. – С 138-146.
4. *Пивоваров, А.А.* Термодинамический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.П. Тищенко, А.В. Кравченко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – №3. – С.127-133.
5. *Захаров, Р.И.* Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние давления в плазмохимическом реакторе на состав и свойства жидкой фазы / Р.И. Захаров, А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Г.В. Молева // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 6. – С 104-108.