

Для увеличения скорости химического процесса часто применяется пропитка гранул веществами (флегматизация), изменяющими эту скорость. Процесс пропитки идет от периферии к центру или вглубь элемента. Процесс флегматизации осуществляется эмульсией флегматизатора в водной среде при перемешивании в изобарно-изотермических условиях. Характерный диапазон варьирования температур составляет 80-900С. Для флегматизации используются как однокомпонентные флегматизаторы, так и комбинированные. Механизм процесса эмульсионной флегматизации предполагает следующие стадии:

- разрушение эмульсии и образование на поверхности гранул слоя адсорбированного жидкого флегматизатора;
- диффузия флегматизатора в поверхностные слои гранул;
- перераспределение флегматизатора в объеме гранулы.

В данной работе рассматриваются последние две стадии, моделирование которых проводилось при следующих допущениях: гранулы имеют форму цилиндра и плотную структуру (пористость не более 5%), что позволяет пренебречь капиллярной диффузией; толщина адсорбированного слоя флегматизатора на поверхности гранул находится в пределах 10^{-6} – 10^{-4} м. Анализ протекающих массообменных процессов при флегматизации и принятые некоторые допущения позволяют построить математическую модель в цилиндрической системе координат. Математическая модель процесса флегматизации строилась на уровне всего аппарата (макрокинетика процесса) и на уровне отдельного зерна (микрокинетика процесса).

- Внутренний радиус трубки – 0,1 мм; Внешний радиус трубки – 0,18 мм;
- Длина трубки – 0,8 мм;
- Температура процесса – 80 °С
- Плотность нитроцеллюлозы – 1680 кг/м³;
- Конечная концентрация флегматизатора в порохе – 0,01%;

В рамках решения задачи макрокинетики концентрация флегматизатора для зерна определялась как: (1) где m – масса флегматизатора, которая адсорбируется на зерне; M – масса зерна с адсорбированным флегматизатором. Масса зерна с адсорбированным флегматизатором определяется по следующей формуле: , (2) где ρ_f – плотности флегматизатора и пороха соответственно; V_f – объем флегматизатора, V_p – объём порохового зерна. Общий объём пороха определяется следующим образом: , (3) где Δl – толщина слоя осевшего флегматизатора по высоте зерна; Δr – толщина слоя осевшего флегматизатора по радиусу зерна; R – радиус зерна, l – высота зерна. С другой стороны $V_p = V_f + V_r$ и $m = \rho_f V_f$. Следовательно выражение 1 примет следующий вид: (4) После некоторых преобразований и допущения равномерности осаждения флегматизатора на основаниях цилиндра и его боковой поверхности $\Delta r = \Delta l$ и $l = k r$ получим: (5) С другой стороны: (6) Таким образом, модель макрокинетики описывается следующим уравнением: (7) Решая данное алгебраическое уравнение, определяем Δl – толщину слоя флегматизатора адсорбированного на зернах пороха. Уравнение (7) применимо для оценки толщины адсорбционного слоя соединений различных классов на гранулах твёрдых веществ в процессе их

осаждения из водных эмульсий в гидродинамическом поле аппаратов с мешалками. Для описания микрокинетики процесса выберем цилиндрическую систему координат с началом в середине высоты и на оси цилиндра. В этом случае уравнение для определения концентрационного профиля флегматизатора в зерне имеет вид: (8) где $D_{эф}$ – коэффициент молекулярной диффузии. В данном случае предполагается, что $D_{эф} = \text{Const}$. Так как $D_{эф}$ – является функцией температуры T и текущей концентрации U , то уравнение (8) запишется в виде: (9), (10) где D_0 , и – константы; U – концентрация; E – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура процесса (К). Получено уравнение микрокинетики. Сформулируем для него начальные и граничные условия. Поскольку в начальный момент времени флегматизатор внутри цилиндрического элемента отсутствует, то в качестве начального условия примем: , при (11) на внешней границе должны быть выполнены условия: ,, (12) Дополнительными граничными условиями к уравнению (8) являются условия: ,, (13) что предполагает симметрию процесса диффузии относительно границ с равными значениями концентрации флегматизатора. Начальное (11) и граничные условия (12) и (13) выполняются для уравнения (9), пока слой флегматизатора, адсорбированного на поверхности цилиндрической гранулы . Зная массу флегматизатора, диффундировавшего в зерно, определим момент, когда : , (14) где M_j – масса проникшего флегматизатора; U_i – концентрация флегматизатора на i -ом слое. Как только M_j становится равным массе флегматизатора, который осаждается на зерно, расчёт останавливается, и переходим ко второй подзадаче. Начальное условие запишется следующим образом: , (15) где U_i – концентрация флегматизатора на i -ом слое. На внешней границе должно быть выполнено условие: , (16) Начальное (13) и граничное (14) условия выполняются для уравнения (7), пока U_i не будет постоянна (примерно 0,001 масс. %). Итак, микрокинетика процесса описывается следующим образом:

а) Пока решение уравнения с начальным условием , при и граничными условиями , б) Если , то решение уравнения с начальным , и граничными условиями В силу нелинейности аналитически уравнение (9) не решается, поэтому решения были найдены численно (методом конечных разностей и методом прогонки). Для сведения дифференциального уравнения в частных производных к уравнению с обыкновенными производными применяется метод переменных направлений и дополнительный вводится временной $\frac{1}{2}$ слой. Использование неявной схемы позволяет избавиться от ограничения по временному шагу, хотя при решении многомерных задач преимущества неявной схемы снижаются. При идентификации математической модели для конкретной марки пороха с указанным фракционным составом методом наименьших квадратов были получены следующие значения: $= 5,645$; $= 5,45$; $= 7,077 \cdot 10^{-4}$ кг/(м*с). Предварительно на основе экспериментальных данных, изображенных на рис.1, и уравнения массопередачи: (17) выразим коэффициент диффузии при

некоторых допущениях через известные величины: (18) По формуле (18) получены приблизительные значения коэффициента диффузии для кривых 1-3 рис.1, которые изменяются от $2 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-11}$ кг/(м*с). Рис. 1 - Зависимость толщины флегматизированного слоя от продолжительности при различных температурах и составах: 1 - ВТМ(900С, ДНТ - 5.3%, централит №1 -5.0%); 2 - ВТМ(900С, ДНТ - 2.0%, централит №1 -3.0%); 3 - ВТМ(800С, ДНТ - 5.3%, централит №1 -5.0%) Таким образом, эффективный коэффициент диффузии имеет вид: (19) На основе описанной модели была создана программа в среде Делфи и осуществлен расчет, некоторые результаты которого изображены на рисунках 2 и 3: Рис. 2 - Распределение концентрации по времени процесса Рис. 3 - Распределение концентрации по радиусу