

4. МАКРОКИНЕТИКА

Обсуждение закономерностей гетерогенного катализа, в частности его аппаратной реализации, вплотную подводят к изучению макрокинетики, т. е. кинетически химических реакций в условиях неоднородного распределения концентраций веществ и температуры в реакционном пространстве. Изложение материала ограничено процессами массопереноса и теплопереноса и построено таким образом, чтобы подвести к аналогии законов Фурье и Фика (а также Ома) и, тем самым, к общим идеям линейной неравновесной термодинамики. Расчет скорости приращения энтропии в необратимых процессах конкретизирует представления об энергосбережении, обсуждавшиеся в водном разделе. Вводятся понятия локального термодинамического равновесия, характерных пространственных и временных масштабов, кинетического и диффузионного режимов процесса. Кинетика диффузионно-контролируемых реакций проиллюстрирована процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также фильтрационного горения, находящего все более широкое применение в различных областях химической технологии. Элементы гидродинамики изложены в минимальном объеме, необходимом для анализа типовых структур потоков (уравнение Навье-Стокса и уравнение непрерывности). Макрокинетические расчеты реальных химико-технологических производств сложны, громоздки и требуют привлечения сложного математического аппарата. С учетом этого обсуждаются и иллюстрируются на примерах возможности теории подобия для получения простых качественных оценок. Намного сложнее изложить задачи и возможности концептуального моделирования. Это сделано на конкретном примере процесса полимеризации изобутилена. Главное достоинство выбранного примера – возможность показать, как детальное понимание химического механизма может быть использовано для принципиального совершенствования производства. Проиллюстрирована роль расчетов на разных уровнях иерархической структуры процесса. В заключение основные понятия кибернетики (обратная связь, черный ящик и т. д.) рассмотрены в контексте создания автоматических и автоматизированных систем управления химико-технологическими процессами.

На первых порах явление диффузии доставляло немало хлопот: не успевал я высадить лиганды в пробирку, как они тут же куда-то исчезали.

Шарль О'Тан

Классическая химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций в идеальных условиях, при которых температура и концентрации всех веществ одинаковы по всему реакционному пространству. Такие условия можно обеспечить в лаборатории, но они крайне редко реализуются в природе (атмосфера, океан, растительные и животные организмы). Не выполняется они и в реальных химических производствах. В этом случае существенную роль играют физические процессы переноса тепла и вещества.

Изучением кинетики химических реакций с учетом процессов массо- и теплопереноса занимается макрокинетика.

Пожалуй, самый красивый и романтический пример химической реакции, сопровождающейся процессами переноса тепла и различных веществ, – это костер. Пламя локализуется в газовой фазе, горючие газы образуются в результате разложения древесины при ее нагревании в пламени, кислород поступает из окружающей атмосферы в пламя путем конвекции и диффузии. Гетерогенно-каталитические реакции, основные стадии которых обсуждались в конце предыдущего раздела, представляют собой более прозаический пример.

Макрокинетика в широком понимании изучает кинетические закономерности химических реакций, которые сопровождаются одновременно протекающими в системе процессами переноса вещества, энергии, электрического заряда и импульса. В узком понимании задачей макрокинетики является изучение влияния на скорость химических реакций процессов массопереноса и теплопереноса. Мы ограничимся этим более узким пониманием.

4.1. МАССОПЕРЕНОС

Этот термин означает необратимый перенос массы компонента смеси в пределах одной или нескольких фаз. Имеется три механизма массопереноса:

- хаотическое движение молекул (молекулярная диффузия);
- ламинарное макроскопическое движение среды (конвективный перенос);
- турбулентное хаотическое движение вихрей различного размера.

Массоперенос лежит в основе разнообразных процессов разделения и очистки веществ, объединяемых в класс массообменных процессов (приложение П1). Массопереносом сопровождаются многие тепловые процессы (прокаливание, конденсация, выпаривание) и гидромеханические процессы (флотация, промывание газов, перемешивание). При проведении химических процессов массоперенос определяет скорость подвода реагентов в зону реакции и скорость удаления продуктов из зоны реакции.

Движущая сила массопереноса, вообще говоря, различна в разных процессах. Это может быть, например, разность химических потенциалов компонента в двух фазах, градиент электрических потенциалов (электрофорез, электрохимические процессы), градиент температуры (термодиффузия). Но на практике движущую силу обычно выражают через градиент концентраций. Это значительно упрощает и унифицирует формальную связь между скоростью процесса и составом потока, хотя и не всегда имеет должное теоретическое обоснование.

4.1.1. Диффузия

Диффузия – это перенос частиц разной природы, обусловленный хаотическим тепловым движением молекул (атомов) в одно- или многокомпонентных газовых либо конденсированных средах. Основной феноменологической характеристикой диффузии является плотность диффузионного потока J – количество вещества, переносимого в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной направлению переноса. В случае одномерной диффузии эта величина определяется соотношением

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.1)$$

(первый закон Фика). Здесь D – коэффициент диффузии; c – концентрация, знак минус указывает направление движения диффундирующих частиц от больших концентраций к меньшим. Предполагается отсутствие градиентов температуры, давления, электрического потенциала, а также изотропность и неподвижность среды. Пространственно-временное распределение концентрации в одномерном случае описывается вторым законом Фика в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(-J) = \frac{\partial}{\partial t} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (4.2)$$

В трехмерном случае законы Фика имеют следующий вид²²:

$$J = -D \text{grad}(c), \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right). \quad (4.4)$$

Коэффициент диффузии имеет следующий порядок величин (м²/с): в газах $\sim 10^{-4}$, в жидкостях $\sim 10^{-9}$, в твердых телах $\sim 10^{-12}$. В газах он обратно пропорционален давлению и растет с температурой пропорционально $T^{1/2}$.

В зависимости от движущей силы различают несколько видов диффузии. Термодиффузия – перенос компонентов газовых или жидких смесей под действием градиента температур (термодиффузия в растворах называется эффект Соре). Если градиент температур поддерживать постоянным, то возникает разность концентраций. Со временем в результате диффузии устанавливается равновесие, при котором концентрации вещества будут различными в разных областях пространства. Используется, в частности, для термодиффузионного разделения изотопов и нефтяных фракций. Барродиффузия – перенос компонентов при внешнем воздействии на систему градиента давлений или гравитационного поля. Примерами могут служить ультрафильтрация и обратный осмос. Электродиффузия – перенос компонентов под действием электрического поля; например, электродиализ. Самодиффузия – случайное перемещение частиц однокомпонентной среды, возможно и без каких-либо градиентов. В качестве примеров можно привести срачивание двух шлифованных кусков металла и спекание порошков. В этом случае говорят о коэффициенте самодиффузии.

4.1.2. Конвективный перенос

Если среда перемещается как целое, то перенос вещества обусловлен одновременно двумя механизмами: молекулярной диффузией за счет разности концентраций и переносом частиц в потоке. Совокупность обоих процессов называют конвективным переносом или конвективной

²² Градиент – вектор, определяющий направление и скорость наискорейшего роста функции f от нескольких переменных. В декартовых прямоугольных координатах

$$\nabla f(\mathbf{x}) = \text{grad}f(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right), \text{ где } n \text{ – число переменных.}$$

диффузией. В случае ламинарного потока несжимаемой жидкости справедливо следующее соотношение²³

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\mathbf{u}\nabla)C_A = -\text{div}\mathbf{j}_A, \quad (4.5)$$

где C_A – концентрация диффундирующего компонента, \mathbf{u} – вектор скорости макроскопического течения, ∇ – оператор Гамильтона, J_A – вектор плотности диффузионного потока, $\mathbf{j}_A = -D\text{grad}C_A$.

4.1.3. Диффузионно-контролируемые реакции

Если диффундирующее вещество вступает в химическую реакцию, кинетика изменения его концентрации во времени в общем случае будет определяться обоими процессами. Например, в случае реакции первого порядка с константой скорости k

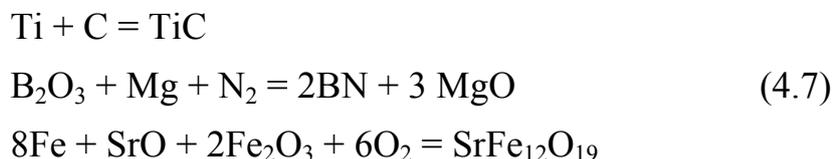
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) - kC. \quad (4.6)$$

Выделяют три режима, в которых осуществляются химические процессы: кинетический, диффузионный и смешанный. В кинетическом режиме доставка реагентов осуществляется очень быстро, и кинетика процесса в целом определяется исключительно кинетикой химической реакции. В диффузионном режиме скорость процесса определяется диффузионным сближением реагирующих частиц, их химическое взаимодействие происходит практически мгновенно. Смешанным называют режим, при котором характерные времена диффузии и химической реакции сопоставимы. Такие режимы особенно интересны различными нелинейными явлениями и образованием пространственно-временных структур.

Один из примеров такого режима – самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Он осуществляется следующим образом. Готовится порошковая смесь (шихта) с плотностью до 60% от максимальной насыпной. Эта смесь помещается в соответствующую газовую среду. Реакция инициируется локально; длительность инициирования 0.5–3 с, температура – 900–1500 °С. В результате происходит самопроизвольное распространение волны горения с

²³ $\text{div}\mathbf{a} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial a_k}{\partial x_k}$.

образованием продуктов реакции. Этим методом получают различные бескислородные тугоплавкие соединения (бориды, нитриды, карбиды), сложные оксиды (титанаты, ниобаты, ферриты), нестехиометрические фазы и т. д. Ниже приведено несколько конкретных примеров:



К современным направлениям химической технологии относится организация различных процессов в виде фильтрационного горения, в каком-то смысле аналогичного высокотемпературному самораспространяющемуся синтезу. Этот класс процессов привлекателен, в частности, внутренней рекуперации тепла, что позволяет экономично сжигать газовые топлива. (Проблема значительных потерь эксергии при обычном сжигании газообразных топлив обсуждалась выше.) Один из примеров – окислительно-паровая конверсия метана в синтез-газ в волне фильтрационного горения. Изучаются процессы фильтрационного горения газов в инертных пористых средах и в слоях катализаторов, а также жидких монотоплив (не требующих подвода газообразного окислителя). Еще одно перспективное направление – газификация твердых топлив с высокой влажностью (древесина, торф, лигнин).

4.2. ТЕПЛОПЕРЕНОС

Этот термин означает необратимый перенос теплоты в пределах одной или нескольких фаз. Имеется три механизма теплопереноса:

- теплопроводность,
- конвективный перенос,
- лучистый перенос.

Теплоперенос лежит в основе большого числа химико-технологических процессов (приложение П2).

4.2.1. Теплопроводность

Теплопроводность – это перенос энергии от более нагретых участков тела к менее нагретым в результате теплового движения и взаимодействия микрочастиц. Теплопроводность в чистом виде возможна в твердых телах без пор и неподвижных слоях жидкостей и газов. Основной феноменологической характеристикой теплопроводности является

плотность теплового потока q_T – количество энергии, переносимой в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной направлению переноса. Эта величина определяется законом Фурье

$$q_T = -\lambda \text{grad}T . \quad (4.8)$$

Здесь λ – коэффициент теплопроводности; T – температура, знак минус указывает на перенос теплоты в направлении уменьшения температуры. Предполагается отсутствие градиентов концентрации, давления, электрического потенциала, а также изотропность и неподвижность среды. Порядок величин коэффициента теплопроводности, Вт/(мК): для газов $\sim 0.01-0.15$, для теплоизоляционных материалов и жидкостей $\sim 0.03-3$, для металлов $\sim 10-500$. С повышением температуры теплопроводность жидкостей (за исключением воды) уменьшается, а во всех остальных случаях увеличивается.

4.2.2. Конвективный перенос

Конвективный перенос – это перенос теплоты перемещающимися нагретыми газами, жидкостями, дисперсными материалами. Если переносом механической и потенциальной энергии можно пренебречь, а существенен только перенос внутренней энергии, то плотность теплового потока определяется соотношением

$$q_k = w\rho cT , \quad (4.9)$$

в котором w – вектор скорости перемещения среды, ρ – плотность, c – теплоемкость, T – температура. Как правило, конвективный перенос по эффективности превосходит теплопроводность. Но можно привести и обратный пример: медленное течение высокотеплопроводной жидкости (например, расплава металла).

4.2.3. Лучистый перенос

Лучистый перенос теплоты – это суммарный результат процессов излучения электромагнитных волн поверхностями жидких или твердых тел или объемами газов, распространения этого излучения в пространстве между телами и поглощения другими поверхностями или объемами. Для лучистого теплообмена наиболее важен инфракрасный диапазон спектра. Он имеет два существенных отличия от теплопроводности и конвекции:

может происходить в вакууме (т. е. среда не требуется) и носит интегральный (а не локальный) характер. Соответственно, лучистый теплоперенос характеризуется интенсивностью (I) в определенной точке пространства. При определенной частоте монохроматического излучения ω интенсивность определяется двумя слагаемыми, первое из которых учитывает поглощение внешнего излучения (I_0), а второе – поглощение собственного излучения:

$$I = I_0 \exp\left(-\int_0^s k dl\right) + \int_0^s \chi B \exp\left(-\int_l^s k dn\right) dl. \quad (4.10)$$

В этом соотношении B – удельное собственное излучение среды, k и χ – коэффициенты ослабления внешнего и собственного излучения соответственно, s – расстояние от места входа лучистого потока до рассматриваемой точки, в которой вычисляется I . Для того чтобы найти полное значение плотности лучистого потока, поступающего в данную точку, необходимо проинтегрировать соотношение (4.10) по пространственному углу и по всем частотам спектра:

$$q_l = \int_0^{4\pi} \int_0^{\infty} I \cos(l, x) d\omega d\Omega. \quad (4.11)$$

Лучистый теплообмен обычно становится сравнимым с конвективным теплообменом и теплопроводностью при температурах выше 600–650 °С.

В соответствии с законом сохранения энергии скорость изменения количества теплоты в произвольной точке может быть рассчитана как разность между входящим и исходящим количеством теплоты с учетом возможного внутреннего источника (q_v):

$$\frac{\partial(\rho c T)}{\partial \tau} = -\text{div}(\mathbf{q}_T + \mathbf{q}_k + \mathbf{q}_l) + \mathbf{q}_v. \quad (4.12)$$

Здесь ρ – плотность, c – теплоемкость, T – температура. В качестве внутреннего источника может выступать химическая реакция, фазовый переход и т. д.

При осуществлении химико-технологических процессов теплообмен существенно влияет на выбор параметров и аппаратное оформление, поскольку скорость и степень завершенности химической реакции сильно зависят от температуры. В промышленности используются теплообменные аппараты трех основных типов: рекуперативные, смешительные и регенераторные. В рекуперативных аппаратах теплоносители проходят по

различным камерам, разделенным перегородкой с хорошей теплопроводностью (обычно металлической), через которую происходит теплообмен. В смесительных аппаратах оба теплоносителя одновременно поступают в одну камеру, и обмен теплотой происходит непосредственно через поверхность раздела фаз. В регенератных аппаратах также имеется только одна камера. Сначала в нее поступает горячий теплоноситель, который нагревает массу твердого материала (кирпичную кладку или массу металла); затем в тот же объем подается нагреваемая среда.

До сих пор закономерности массопереноса и теплопереноса рассматривались отдельно. Вопрос о том, каким образом они сопрягаются в реальных технологических процессах, подводит к основным понятиям неравновесной термодинамики (этот раздел термодинамики уже упоминался при обсуждении реакции Белоусова–Жаботинского).

4.3. ЭЛЕМЕНТЫ ЛИНЕЙНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ²⁴

Если равновесная термодинамика была достижением XIX в., то неравновесная термодинамика возникла и развивалась в XX в. Вывод соотношений взаимности Онзагера ознаменовал сдвиг интересов от равновесных явлений к неравновесным.

И. Пригожин

Обратим внимание на одинаковую математическую форму законов Фурье и Фика, обсуждавшихся в предыдущих разделах:

$$J = -D \text{grad}(c), \quad (4.13)$$

$$q_T = -\lambda \text{grad}T. \quad (4.14)$$

К этим уравнениям можно еще добавить закон Ома в виде

$$j = \kappa \text{grad}U, \quad (4.15)$$

где j – плотность тока, U – потенциал, κ – удельная электропроводность.

²⁴Неравновесная термодинамика сформировалась в законченную область естествознания только в 50-х годах XX столетия. Классическая термодинамика сформировалась примерно на 100 лет раньше. Интересно отметить, что первые работы, положившие начало этим разделам термодинамики, появились почти одновременно: «Аналитическая теория тепла» Ж. Б. Ж. Фурье в 1822 году; «Размышление о движущей силе огня» С. Карно в 1824 году. При этом время и производные по времени содержались только в работе Фурье.

Исходя из такой аналогии, вводят понятия потока I и термодинамической силы $X = \text{grad}(a)$. В этих терминах

$$I = LX, \quad (4.16)$$

где L – коэффициент пропорциональности, называемый кинетическим коэффициентом. В соответствии с законами Фурье и Фика потоки теплоты и массы являются линейными функциями термодинамических сил в широком диапазоне экспериментальных условий.

Наряду с такими основными (прямыми) процессами в реальных условиях существуют также перекрестные. Например, перенос заряда в электрическом поле – это одновременно и перенос кинетической энергии и массы. Согласно Онзагеру при небольших отклонениях от равновесия существует линейная связь между потоками I_i и термодинамическими силами X_j :

$$I_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j. \quad (4.17)$$

Кинетические коэффициенты L_{ij} не зависят от I_i и X_j , но при этом могут быть любыми функциями параметров состояния системы (температуры, давления, состава, ...). Явные выражения для них могут быть получены только в рамках молекулярно-кинетической теории. Для кинетических коэффициентов взаимодействующих потоков справедливы соотношения взаимности Онзагера

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (4.18)$$

Они означают, что поток I_i действует на поток I_j так же, как поток I_j действует на поток I_i .

Для химических реакций поток – это скорость химической реакции (w), а термодинамическая сила – это сродство по Де Донде

$$A = -(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = -\sum_k \nu_k \mu_k. \quad (4.19)$$

Для элементарной реакции (элементарной стадии) линейность оказывается справедливой только в очень узкой области вблизи равновесия. Но в тех случаях, когда реакция состоит из большого числа стадий, линейность обычно выполняется в достаточно широком диапазоне параметров. Примером может служить реакция каталитического дегидрирования циклогексана на сложном катализаторе (50 % Ni, 25 % ZnO, 25 % Cr₂O₃), для которой скорость реакции линейно зависит от сродства в интервале температур от 500 до 600 К.

Линейная неравновесная термодинамика позволяет вычислить скорость приращения энтропии за счет необратимости протекающих в системе процессов:

$$\sigma = \sum I_i X_i . \quad (4.20)$$

Важность этого для химической технологии понятна с учетом сказанного выше о преобладающем вкладе химической необратимости в суммарные потери эксергии химико-технологического производства. В случае химических реакций

$$\sigma = \sum_r (A_r w_r / T) . \quad (4.21)$$

Обратим внимание, что положительной должна быть сумма по всем реакциям. По какой-то отдельной стадии σ может быть и отрицательной, если остальные значения достаточно велики для компенсации. Это является одной из иллюстраций взаимодействия между потоками в химии, которое проявляется в явлении сопряжения реакций. Так, в организме млекопитающих синтез мочевины из двуокиси углерода и аммиака (идущий с увеличением энергии Гиббса) сопряжен со сгоранием глюкозы.

Неравновесная термодинамика основана на принципе локального равновесия. Подчеркнем, что существование локального равновесия не предполагает малости отклонения от равновесия всей системы. Примером может служить газ, заключенный между двумя плоскими стенками, поддерживаемыми при температурах 0 и 100 °С (рис. 4.1). Отклонение от равновесия в такой системе значительное, однако процесс теплопроводности по нормали к стенкам настолько медленный, что локальное равновесие успевает восстановиться.

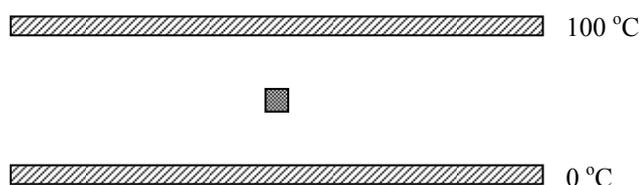


Рис. 4.1. Пример элементарного объема в состоянии локального термодинамического равновесия

Локальное термодинамическое равновесие – это равновесие в очень малых (элементарных) объемах среды, содержащих все же столь большое число частиц, что их состояние можно характеризовать температурой $T(x)$, химическим потенциалами $\mu_k(x)$ и другими термодинамическими

параметрами. Эти параметры не постоянны (как при полном равновесии), а зависят от пространственных координат и времени. Малые элементы среды рассматриваются приближенно как термодинамически равновесные. Для каждого такого элемента справедливо соотношение

$$\frac{du(x)}{dt} = T(x) \frac{ds(x)}{dt} - P(x) \frac{dv(x)}{dt} + \sum_k \mu_k(x) \frac{dc_k(x)}{dt}, \quad (4.22)$$

в котором малые буквы означают удельные величины (на единицу массы): u – внутренняя энергия, s – энтропия, v – объем, c_k – концентрация, T – температура, P – давление, x – координата.

Еще одним параметром локального термодинамического равновесия является гидродинамическая скорость движения центра масс элементарного объема среды. Обмен энергией, импульсом и веществом между элементарными объемами учитывается на основании уравнений баланса. Таким образом, макрокинетическое описание химико-технологических процессов существенно использует основные понятия и законы гидродинамики.

4.4. ЭЛЕМЕНТЫ ГИДРОДИНАМИКИ

Гидродинамика имеет существенно иной характер. Ее уравнения нелинейны, и потому прямое их исследование и решение возможны лишь в сравнительно редких случаях.

Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц

Гидродинамика изучает движения жидкостей и газов, а также их взаимодействие с твердыми телами или поверхностями. Основные уравнения гидродинамики – это уравнение непрерывности

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (4.23)$$

и уравнение Навье-Стокса

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p + \nu \Delta \mathbf{v}. \quad (4.24)$$

В этих уравнениях \mathbf{v} – вектор скорости, \mathbf{F} – вектор внешних сил, действующих на весь объем жидкости, t – время, ρ – плотность, p – давление, ν – кинематическая вязкость; оператор $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$.

Физико-химическая гидродинамика изучает процессы переноса в подвижных средах. Одна из типичных задач – моделирование структуры приграничных диффузионных слоев. Предположим, твердая граница омывается потоком жидкости или газа. Скорость потока возрастает в приграничном слое от минимальной скорости у стенки до максимальной скорости в объеме. Это создает градиент концентраций и тем самым приграничный диффузионный слой. Среди других задач химической технологии следует назвать описание перемещения жидкостей и газов под действием градиента давлений, учет гидродинамического сопротивления потоку, движение жидкости или газа через слой зернистого материала, разделение смесей (отстаивание, центрифугирование, фильтрация и т. д.), перемешивание гомогенных или гетерогенных систем.

Подавляющее большинство задач физико-химической гидродинамики в математическом отношении очень сложны в силу своей нелинейности и сильной зависимости от начальных и граничных условий. С общим анализом возможных решений трехмерных уравнений Навье–Стокса связана одна из задач, названных задачами тысячелетия и до сих пор не имеющая решения (существование и гладкость решений уравнений Навье–Стокса). В аналитическом виде могут быть решены лишь немногие задачи, имеющие простейшую геометрию. Во всех остальных случаях прибегают к различным приближениям и упрощениям. В этой связи значительный интерес представляют оценки, которые могут быть получены с использованием закона подобия.

4.4.1. Закон подобия, теория размерностей

При изучении движения вязких жидкостей можно получить ряд существенных результатов из простых соображений, связанных с размерностью физических величин. Это проще всего пояснить на примере. Рассмотрим обтекание тела стационарным потоком жидкости. Стационарность потока означает, что его можно охарактеризовать одной величиной скорости u . Зададимся телом определенной формы и будем характеризовать его одним линейным параметром l . Простейший вариант – шар; l в этом случае будет радиусом шара. Но в принципе можно взять тело любой формы. В уравнение Навье–Стокса входит единственный параметр, характеризующий жидкость – кинематическая вязкость ν (плотность входит в кинематическую вязкость). Таким образом, всего в задаче имеется три параметра. Найти требуется пространственное распределение скоростей в обтекающем потоке (вблизи границы обтекаемого тела).

Перечисленные параметры имеют следующие размерности: $[\nu]=\text{см}^2/\text{с}$, $[l]=\text{см}$, $[u]=\text{см}/\text{с}$. Из этих величин можно составить всего одну

независимую безразмерную комбинацию $Re = \frac{lu}{\nu}$, она называется числом

Рейнольдса. Любой другой безразмерный параметр будет функцией от Re . Поскольку число Рейнольдса является единственным безразмерным параметром, то, не решая гидродинамические уравнения, можно сказать, что интересующее нас пространственное распределение скоростей в терминах безразмерных величин будет иметь вид $\frac{\mathbf{v}}{u} = f\left(\frac{\mathbf{r}}{l}, Re\right)$. На

практике это означает следующее. Можно брать шары разных диаметров (или тела другой формы, но одинаково ориентированные), жидкости с разной вязкостью, стационарные натекающие потоки с разными скоростями. Но если для них число Рейнольдса будет одинаковым, то и распределения скоростей в обтекающих потоках будут подобны. Это конкретный пример закона подобия, иллюстрирующий возможность сделать полезные оценки без трудоемких вычислений. В частности, если $Re < 2300$, то поток ламинарный, если $Re > 2300$ – турбулентный.

Безразмерный критерий не всегда единственный. Например, если в рассмотренной выше задаче существенна также сила тяжести, то появляется еще один параметр (ускорение свободного падения), и можно составить уже две независимые безразмерные величины: к числу Рейнольдса добавляется число Фруда $F = \frac{u^2}{l \cdot g}$.

Безразмерные комплексы являются средней (приближенной) мерой интенсивностей рассматриваемых процессов. Они используются для того, чтобы сделать приближенные оценки. Точное значение безразмерного критерия смысла не имеет. Для записи критериев подобия используют следующий алгоритм.

1. Записывают дифференциальное уравнение исследуемого процесса.

Например, уравнение Ньютона $f = m \frac{dw}{dt}$.

2. Делят обе части уравнения на левую или правую часть $\frac{f dt}{m dw} = 1$.

3. Вычеркивают символы дифференцирования и выделяют критерий. В данном случае – это критерий механического подобия Ньютона

$Ne = \frac{ft}{mw}$. Он служит мерой соотношения действующей на систему

силы и силы инерции.

Выше обсуждались кинетический и диффузионный режимы протекания химико-технологических процессов. Режим процесса можно охарактеризовать критерием Дамкелера $Da = t_{mol}/t_x$, где t_{mol} – характерное

время диффузии и t_x – характерное время химической реакции. Кинетическому режиму соответствует условие $Da \ll 1$. Оно означает, что за время порядка t_{mol} устанавливается диффузионное равновесие, обеспечивающее однородность системы по составу. Изменение концентраций компонентов в этом случае определяется только скоростью собственно химических превращений и может быть рассчитано по законам химической кинетики. Диффузионному режиму соответствует условие $Da \gg 1$. Оно означает, что за время порядка t_x в каждой точке реакционного пространства устанавливается химическое равновесие, а скорость процесса определяется скоростью подвода реагентов. Значения критерия, близкие к единице, соответствуют смешанным режимам.

Диффузия и химическая реакция являются последовательными стадиями процесса. Примером параллельных стадий могут служить диффузионный и конвективный перенос в ламинарном потоке. Они могут

быть сопоставлены с использованием критерия Пекле $Pe = \frac{t_{\text{mol}}}{t_{\text{конв}}} = \frac{uL}{D_{\text{mol}}}$,

где t_{mol} и $t_{\text{конв}}$ – характерные времена диффузионного и конвективного переноса соответственно, D_{mol} – коэффициент диффузии, L – пространственный масштаб, u – скорость ламинарного потока. При значениях $Pe \ll 1$ (малые пространственные масштабы) массоперенос происходит по законам молекулярной диффузии. С ростом L значения критерия Pe растут, и постепенно начинает превалировать конвективный перенос. Но даже при $Pe \gg 1$ в тонком слое вблизи границы (стенки) преобладает молекулярная диффузия. Толщина этого слоя зависит от физических свойств среды и определяется соотношением характерных времен. Это пример внутреннего пространственного масштаба.

В качестве простой иллюстрации применения безразмерных критериев рассмотрим использование критерия Пекле при моделировании потоков. Оно базируется на двух идеальных моделях: модели идеального перемешивания и модели идеального вытеснения. Модель идеального перемешивания предполагает, что проточный реактор имеет близкие размеры по всем трем направлениям и оснащен достаточно мощной мешалкой (рис. 4.2,а). Если на вход такого реактора импульсно подать определенное количество индикатора, он быстро и равномерно распределится по всему объему. В результате движения жидкости в проточном реакторе концентрация индикатора на выходе будет изменяться по закону

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{t} (c_{\text{вх}} - c_{\text{вых}}), \quad (4.25)$$

где t – время, за которое частица потока проходит расстояние от входа до выхода. Это легко решаемая модель с сосредоточенными параметрами. Форма кривой отклика приведена на рисунке. Модель идеального вытеснения реализуется в проточном реакторе без перемешивания, представляющем собой достаточно длинную трубу. Все частицы потока движутся с одинаковой скоростью u (поршневой поток). Импульсно введенный индикатор проходит реактор без размывания и выходит с определенным запаздыванием по времени (рис. 4.2, *b*). Этот случай описывается дифференциальным уравнением в частных производных с двумя переменными (время t и расстояние z)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (4.26)$$

Решение этого уравнения сложнее, чем уравнения (4.25), но все же модель достаточно хорошо изучена. В действительности при движении газов и жидкостей в трубчатом реакторе происходит перемешивание частиц в продольном и поперечном направлениях. В модели это можно рассматривать как процесс диффузии. Этому соответствует дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial z} + D_{\text{мол}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (4.27)$$

Коэффициент $D_{\text{мол}}$ этого уравнения подбирается на основании экспериментальных данных с использованием теории подобия. Предельный случай $Pe=0$ соответствует $D_{\text{мол}} \rightarrow \infty$ (модель идеального смешения); второй предельный случай $Pe=\infty$ соответствует $D_{\text{мол}} \rightarrow 0$ (модель идеального вытеснения). Приведенная на рис. 4.2, *c* кривая отклика показывает, что импульсно введенный на входе индикатор приходит на выход с запаздыванием и размывается.

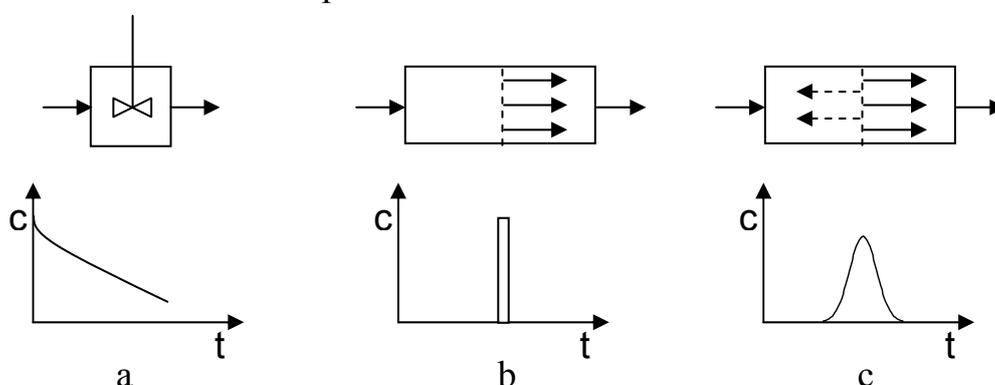


Рис. 4.2. Модели потоков: *a* – идеального перемешивания, *b* – идеального вытеснения, *c* – промежуточная

В химической технологии при решении различных задач используется несколько десятков безразмерных критериев. Некоторые из них приведены в приложении ПЗ.

4.5. ИЕРАРХИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Мы можем анализировать явления нашего мира, выделяя в нем разные уровни, устанавливая некую иерархию понятий и представлений.

Р. Фейнман

При построении детальных математических моделей химико-технологический процесс рассматривается в общем случае как четырехуровневая иерархическая система. Уровни и их последовательность представлены на рис. 4.3.

1	Химическая кинетика	Балансовые соотношения
2	Диффузионная кинетика	
3	Термокинетика	
4	Гидродинамический блок	

Рис. 4.3. Иерархическая структура химико-технологического процесса

Модель строится поэтапно. Первый шаг – моделирование гидродинамики процесса и структуры потока без учета химических превращений (т. н. моделирование «холодного объекта»). На этом шаге обычно удается ограничиться линейными дифференциальными уравнениями, которые составляют основу модели. Затем модель уточняют с учетом процессов теплопереноса и массопереноса. Из сказанного выше понятно, что эти процессы взаимосвязаны и отнесение их к двум разным уровням иерархии достаточно условно. Оно означает, что по возможности сначала моделируют процессы теплопереноса. На этом этапе могут появляться нелинейности, но нередко удается ограничиться линейными моделями. Следующий этап уточнения модели – подробный анализ химической кинетики процесса. Это основной источник нелинейности

результатирующей модели. Различные аспекты нелинейного поведения химически реагирующих систем подробно обсуждались выше. Наконец, все уравнения «собираются» в единую систему, которая и представляет собой математическую модель объекта. Замыкают эту систему уравнений материальные и тепловые балансы с учетом граничных условий.

В самом общем виде итоговая математическая модель представляет собой замкнутую систему дифференциальных, интегральных, интегродифференциальных уравнений и (в ряде случаев) соотношений эмпирического характера, дополненную необходимыми начальными и граничными условиями. Анализ такой модели является сложной задачей. Особенно внимательно нужно относиться к тому, чтобы в ходе неизбежных упрощений не потерять «химическую индивидуальность» процесса, представленную ее кинетическим механизмом.

4.5.1. Полимеризация изобутилена

Только в том случае, если мы очень ясно представим себе различные аспекты возникающих задач, можно надеяться, что мы выберем разумные математические модели и применим осмысленные математические методы.

Р. Беллман

В качестве примера возможностей макрокинетики в области химической технологии, акцентирующего, в частности, роль детального понимания химического механизма, приведем кардинальное изменение технологии полимеризации изобутилена в результате ее всестороннего анализа. Механизм полимеризации изобутилена включает в себя следующие стадии.

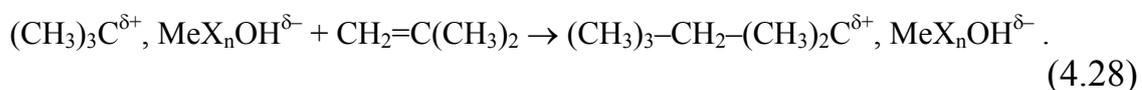
1. Формирование каталитического комплекса

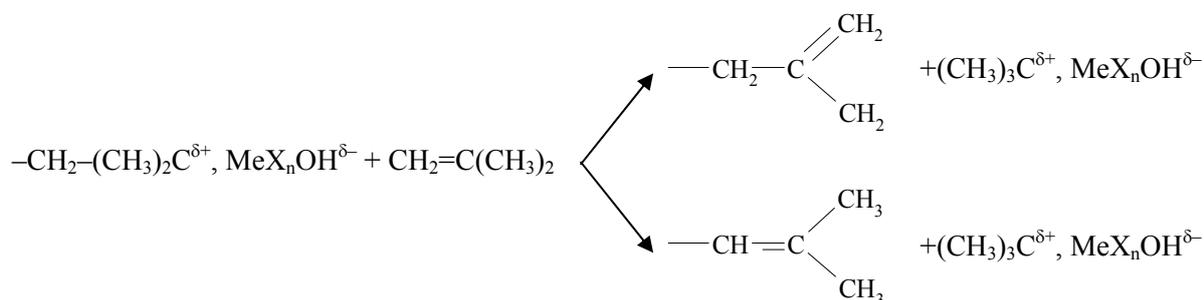


2. Инициирование (k_i)

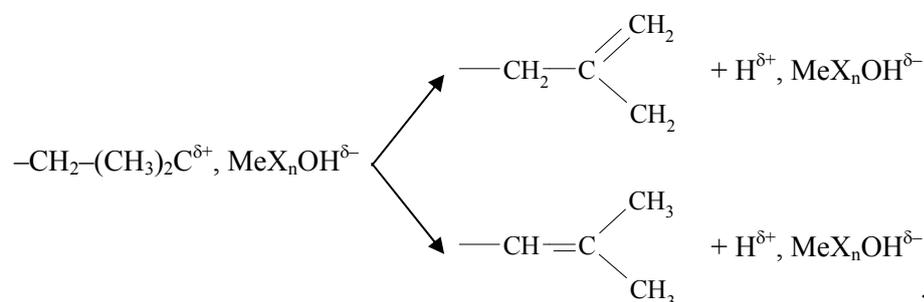
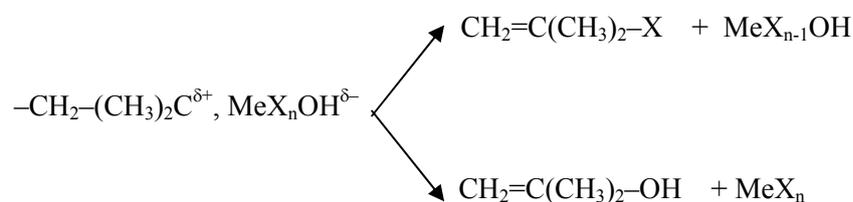


3. Рост цепи (k_p)



4. Передача цепи (преимущественно на мономер, k_M)

5. Передача протона на противоион

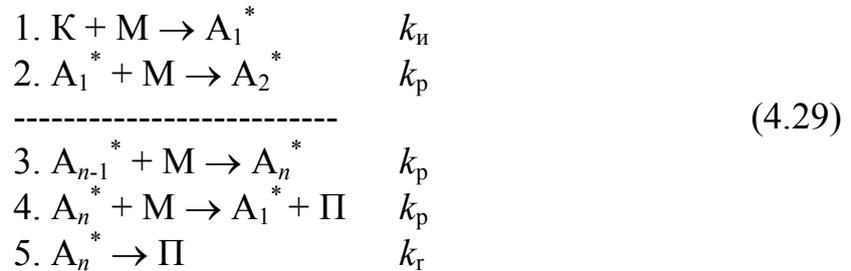
6. Гибель цепи с захватом фрагмента противоиона (k_T)

В этих уравнениях $\text{MeX}_n = \text{AlCl}_3, \text{BF}_3, \text{SnCl}_4, \text{TiCl}_4$.

Традиционно процесс проводился в реакторах объемом 1.5–30 м³ в непрерывном режиме. Растворы мономера и катализатора подавались в реактор противотоком. Для отвода теплоты реактор снабжался внутренними и внешними теплообменниками. Мощный насос-мешалка обеспечивал такую интенсивность перемешивания, при которой время смешения растворов было много меньше времени пребывания реакционной смеси в реакторе. На этом основании предполагалось, что режим работы реактора близок к режиму идеального смешения (обсуждавшемуся выше). Учет скоростей стадий, составляющих химический механизм, опроверг это предположение. Константы скоростей достаточно велики, и перемешивание не обеспечивает кинетический

режим протекания процесса в реакторе. Химическая реакция (и, соответственно, тепловыделение) происходят в небольшой окрестности ввода катализатора в реактор.

Макрокинетический анализ процесса полимеризации проводился с использованием следующего кинетического механизма



Здесь K – катализатора, M – мономер, Π – полимер, A – активная макромолекула, состоящая из n мономерных звеньев, обозначения констант расшифрованы выше (4.28). Этому кинетическому механизму соответствует математическая модель, включающая в себя следующие уравнения:

$$\begin{array}{l}
 1. \frac{d[K]}{dt} = -k_n[K][M] \\
 2. \frac{d\sum[A_n^*]}{dt} = k_n[K][M] - k_r\sum[A_n^*] \\
 3. -\frac{d[M]}{dt} = \frac{d[\Pi]}{dt} = k_n[K][M] + k_p\sum[A_n^*][M] \approx k_p\sum[A_n^*][M] \\
 4. \frac{d[N]}{dt} = k_m\sum[A_n^*][M] + k_r\sum[A_n^*] \approx k_m\sum[A_n^*][M] \\
 5. P_n \approx \frac{k_p\sum[A_n^*][M]}{k_m\sum[A_n^*][M]} = \frac{k_p}{k_m} = \frac{k_p^0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)}{k_m^0 \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)} = \frac{k_p^0}{k_m^0} \exp\left(\frac{E_m - E_p}{RT}\right)
 \end{array} \quad (4.30)$$

В этих уравнениях N – число полимерных молекул, P_n – средняя степень полимеризации, E_p и E_m – энергии активации процессов роста и передачи цепи, k_p^0 и k_m^0 – соответствующие предэкспоненты, Σ – сумма концентраций всех активных центров. Для детального моделирования процесса использовались три типа моделей разной степени сложности.

Самая простая из трех моделей не учитывала турбулентности потоков. Перемешивание растворов и химические реакции описывались уравнениями диффузии, теплопередачи и химической кинетики. Предполагалось постоянство коэффициентов диффузии и теплопередачи

во всем объеме реакционной смеси. Линейная скорость потока этой смеси также предполагалась постоянной. Процесс моделировался в трубчатом реакторе. Рассматривались коаксиальные потоки растворов мономера и катализатора: внешний поток – раствор мономера, внутренний поток – раствор катализатора. Рассчитывали поля концентраций и температуры, выход продукта, его молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение.

Модель указывает на существование трех режимов в зависимости от радиуса трубчатого реактора. Наиболее благоприятен режим, при котором реализуется практически плоский фронт концентраций и температур. Этот режим близок к режиму идеального вытеснения. Основное отличие состоит в существовании продольного смещения реагентов (режим квазиидеального вытеснения). Такой режим реализуется при малых радиусах трубчатого реактора. При увеличении радиуса возникают значительные градиенты концентраций и температур по нормали к движению потока (промежуточный режим). Начиная с некоторого значения радиуса, в пристеночной области реакция вообще не протекает. Она локализуется в центральной части реактора, а вдоль стенок происходит проскок мономера (факельный режим). Таким образом, наибольшая однородность молекулярно-массового распределения и наибольший выход продукта достигаются в режиме квазиидеального вытеснения. Условие реализации этого режима определяется соотношением

$$\tau_{см} = \frac{R^2}{D} < \tau_{хим}, \quad (4.31)$$

в котором $\tau_{см}$ и $\tau_{хим}$ – характерные времена смешения и химической реакции, R – радиус реактора, D – коэффициент диффузии.

Следующий уровень расчетов связан с учетом турбулентности потоков. Более строгая гидродинамическая модель основана на совместном решении уравнений турбулентного течения жидкости и уравнений химической кинетики. В этом случае D – коэффициент турбулентной диффузии. Модель позволила рассчитать реальный профиль скоростей, учесть флуктуации концентраций и температуры. Исследования показали, что только развитый турбулентный режим течения реакционной смеси обеспечивает хорошее смешение растворов мономера и катализатора. Существует диапазон значений радиуса реактора, в котором реализуется этот режим $R_{мин} < R < R_{макс}$. При $R > R_{макс}$ процесс переходит в факельный режим. При $R < R_{мин}$ перемешивание ухудшается в результате перехода к смешанному и затем ламинарному режиму течения. Еще один важный результат, полученный на этом уровне расчетов – постоянный диаметр реактора не является оптимальным. Модель позволила подобрать

геометрию реактора, существенно повышающую его производительность (рис. 4.4).

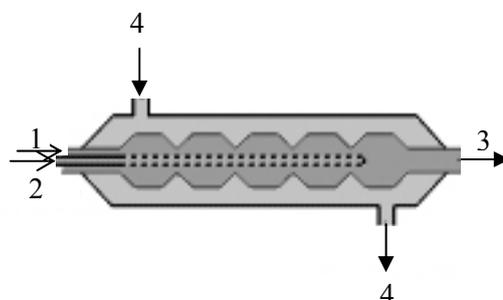


Рис. 4. 4. Реактор для полимеризации изобутилена: 1 – мономер, 2 – катализатор, 3 – продукт, 4 – теплоноситель

Следующий уровень расчетов связан с необходимостью тонкого управления молекулярно-массовым распределением продукта. На практике бывает необходимо получать как узкие, так и широкие распределения. Этот параметр эффективнее всего контролируется температурой полимеризации. Поскольку реакция изотермическая, речь идет об организации отвода выделяемого тепла. В принципе есть три варианта решения этой проблемы. Первый – отводить тепло с помощью теплообменников, содержащих подходящие хладагенты. Чем больше объем реактора и экзотермический эффект реакции, тем менее эффективен этот способ. Второй вариант – перевести процесс в автотермический режим, подавая в реактор предварительно охлажденные реагенты. В этом случае теплота реакции расходуется (полностью или частично) на нагревание реакционной смеси²⁵. Требуемое охлаждение может быть весьма значительным (до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Третий вариант – обеспечить кипение растворителя при требуемой температуре, подобрав соответствующее давление (разрежение)²⁶. Это намного эффективнее теплоотвода, поскольку теплоты испарения органических растворителей велики по сравнению с их теплоемкостями. В дополнение к этому кипение растворителя интенсифицирует процессы перемешивания в реакционном

²⁵На этом принципе основан, в частности, один из вариантов процесса полимеризации этилена при высоком давлении в автоклаве с мешалкой.

²⁶Такой способ используется, например, при промышленном производстве ударопрочного полистирола (мономер кипит под вакуумом).

объеме и стабилизирует температурное поле (исключает локальные перегревы). В рассматриваемом случае комбинирование второго и третьего вариантов позволяют добиться выхода продукта 80–90 %. Наконец, для тонкого регулирования молекулярно-массового распределения оптимальным оказался ступенчатый ввод раствора катализатора вдоль потока реакционной смеси²⁷. Это приводит к такой пространственной организации процесса, при которой трубчатый реактор превращается в каскад последовательных реакторов и холодильников.

Подчеркнем, что изложенный подход основан на весьма тонких эффектах процесса полимеризации изобутилена: учет деталей химического механизма, преимущества режима развитой турбулентности, пространственно-временная организация процесса. Полученные результаты воплощены в виде промышленных реакторов нового типа. Вместо режима перемешивания использован режим квазиидеального вытеснения, не требующий использования перемешивающих устройств. Значительно уменьшены размеры реактора. Трубчатые реакторы имеют диаметр 3–5 см и длину 2–10 м (реакторы с перемешиванием, как говорилось выше, имеют объем до 30 м³). В ряде случаев не требуется никакого внешнего охлаждения. Производительность трубчатых реакторов в несколько раз выше, чем реакторов с перемешиванием; энергозатраты снижаются на 20–30 %, расход катализатора сокращается в 1.5–2 раза. Существенно уменьшается также время пребывания реакционной смеси в реакторе. Разработанная концепция турбулентного трубчатого реактора может иметь преимущества в случае процессов, для которых среднее время пребывания в объемном реакторе с перемешиванием намного больше времени химической реакции. К таким процессам, в частности, относятся катионная полимеризация бутенов и гексенов, олигомеризация пиперилена, хлорирование этилена и дивинила, алкилирование углеводородов и ароматических соединений, жидкофазное окисление ароматических соединений.

Таким образом, принципиально новые технологические решения требуют сложного концептуального моделирования всей совокупности химико-технологических процессов. Помимо того, что решение таких задач затратно во многих отношениях, итоговые модели не всегда удается использовать для управления производством в реальном времени. Поэтому в химической технологии широко используется еще один подход, связанный с одним из ключевых понятий кибернетики, понятием «черный ящик».

²⁷ Многократный ввод инициатора и мономера в трубчатый реактор применяется, например, при синтезе полиэтилена низкой плотности.

4.6. КИБЕРНЕТИКА В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Задача кибернетики состоит в том, чтобы развить язык и технологию, которая позволит нам на самом деле решить проблему связи и управления в общем виде, а также определить спектр идей и приемов, позволяющих классифицировать их частные проявления в рамках отдельных концепций.

Н. Винер

Основатель кибернетики Н. Винер определил ее как науку об общих закономерностях процессов управления и передачи информации в машинах, живых организмах и их объединениях²⁸. В настоящее время кибернетика понимается как теория управления в широком смысле, основанная на той общности, которую удалось установить для этих закономерностей. В химической технологии общие методы кибернетики используются в управлении отдельными реакторами и производствами в целом, при разработке автоматизированных систем и высокоорганизованных гибких технологий, при оптимизации сложных технологических процессов. (Различают автоматические системы управления, которые функционируют практически без участия человека, и автоматизированные системы управления – человеко-машинные комплексы, используемые в тех случаях, когда принятие ряда решений полностью формализовать не удастся.)

Одним из ключевых понятий кибернетики является понятие обратной связи. Изначально оно возникло в физиологии. Создав свое знаменитое учение об условных рефлексах, И. П. Павлов, по сути, заложил основы управления в живой природе через обратную связь. В этом случае обратная связь – это команда, которую отдает мозг тому или иному органу в ответ на внешнее раздражение. Примером может служить сужение зрачка на ярком свете и расширение с наступлением темноты. Такой взгляд на человека как на совершенную машину в значительной мере стимулировал формирование кибернетики как науки. Выше мы сталкивались с двумя примерами обратной связи в химических реакциях. Первый – изменение активности фермента при присоединении продукта реакции к его аллостерическому центру. Второй – роль иона Br^- в механизме реакции Белоусова-Жаботинского. В обоих случаях один из продуктов, образующихся в ходе реакции, влияет на кинетику этой реакции. Это может быть использовано для управления ходом реакции. Обратная связь может быть положительной, если она усиливает процесс

²⁸ Слово «кибернетика» заимствовано у греков, у которых оно означало искусство вождения кораблей («кибернетес» – рулевой, кормчий). В 1834 г. Ампер написал книгу обо всех известных в то время науках «Essais sur la philosophie des Sciences». Кибернетикой он назвал науку об управлении обществом.

(например, разветвленные цепные реакции) и отрицательной, если она замедляет процесс (например, горение угля в замкнутом пространстве). В случае сложного химико-технологического процесса роль обратной связи не обязательно выполняет какой-то химический компонент. Канал обратной связи – неотъемлемая часть кибернетической системы, представленной на рис. 4.5.

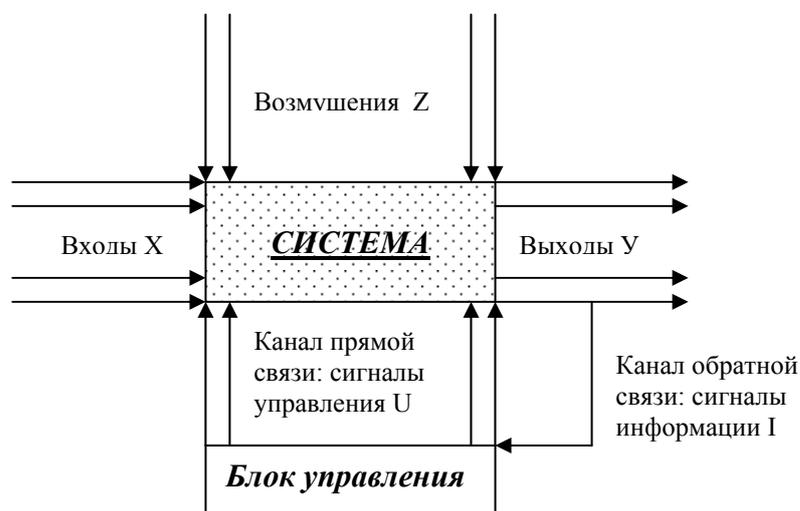


Рис. 4.5. Схематическое представление кибернетической системы

Рассмотрим основные составляющие кибернетической системы применительно к химико-технологическим процессам. Например, система – это реактор, в котором осуществляется процесс. В этом случае входные параметры X – это параметры, которые определяются регламентом производства и не подлежат изменению (состав сырья, температура реагентов, скорость их подачи в реактор и т. д.). Выходные параметры Y характеризуют, прежде всего, количество и качество полученного продукта. Также это могут быть характеристики теплоносителя на выходе реактора и иные дополнительные параметры. Общее свойство этих параметров – они зависят от режима процесса и в совокупности достаточно полно характеризуют протекание процесса в каждый момент времени. Возмущающие параметры Z учитывают всевозможные случайные отклонения хода процесса от заданного (идеального) режима вследствие воздействия внешних и внутренних факторов (флуктуации температуры, давления, активности катализатора, примеси в реагентах и т. д.). Эти параметры неконтролируемы, т. к. причины возмущений могут быть точно неизвестны. Для компенсации этих случайных возмущений и поддержания процесса в нужном режиме используются управляющие параметры U . Сигналы управления формирует блок управления с учетом сигналов обратной связи, которые характеризуют состояние процесса в данный момент времени.

Работа блока управления основана на математической модели процесса $Y = F(X, Z, U)$, т. е. на зависимости выходных параметров от входных, возмущающих и управляющих. Нередко такая модель строится по принципу черного ящика²⁹. Этот принцип заключается в том, что не имея достаточной информации о внутренней структуре изучаемого процесса, о его механизме, для математического описания процесса используют формальную зависимость выходных величин от входных. Многие системы, особенно большие, оказываются настолько сложными, что даже имея полную информацию о состоянии их элементов, практически невозможно связать ее с поведением системы в целом. Необходимо также учитывать, что модель, используемая в блоке управления, должна работать в реальном времени. Это не может быть модель, требующая значительных вычислительных ресурсов.

Формальную зависимость между параметрами процесса можно получить, изучая кривые отклика при различных целенаправленных изменениях входных параметров. Простой пример показан на рис. 4.6. Входной сигнал изменяют ступенчато, подают на вход «дельта-функцию», изменяют входной сигнал по законам гармонических колебаний и т. д. В каждом случае регистрируется соответствующий выходной сигнал. На основании этих данных строится простейшая формальная взаимосвязь между параметрами. Затем она уточняется с учетом имеющихся количественных характеристик процесса.

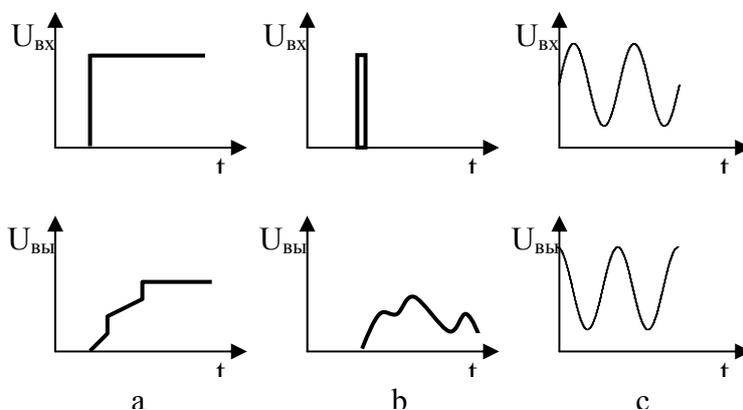


Рис. 4.6. Примеры откликов на различные входные сигналы: а – ступенчатый, б – импульсный, с – гармонический

Литература, рекомендуемая для углубленного изучения раздела: [6, 8, 19, 42, 70].

Контрольные вопросы – стр. 247.

²⁹ Один из популярных примеров понятия «черный ящик» – телевизор. Воспринимая информацию, поступающую с экрана, мы не задумываемся об устройстве самого телевизора. Безразлично, это электронно-лучевой, жидкокристаллический или плазменный телевизор.