

УДК 577.541.124

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕАКТОРЕ ВЫТЕСНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ ЭМУЛЬСИЮ, ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ГРАВИТАЦИОННЫХ СИЛ

© 2023 г. К. Г. Шкадинский¹, Е. Н. Шатунова¹, Н. Г. Самойленко¹, Б. Л. Корсунский^{1, 2*}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: kors36@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022;
после доработки 27.06.2022;
принята в печать 20.07.2022

Сформулированы математические модели динамического поведения многоскоростной гетерогенной реагирующей среды в проточном реакторе вытеснения. Исследована корректность математической модели. Получено частное аналитическое решение системы, которое может использоваться в качестве теста для проверки точности численного решения модельной системы. Показана возможность расширения данной методики моделирования на более сложные режимы экзотермического химического взаимодействия в многоскоростных смешанных средах. Проведено численное исследование колебательного режима реактора вытеснения.

Ключевые слова: реактор вытеснения, математическое моделирование, гетерогенная химически активная среда, тепловой режим, гравитационное воздействие.

DOI: 10.31857/S0207401X2309011X, **EDN:** GVAVHD

ВВЕДЕНИЕ

Сложная динамика экзотермического химического превращения подвижных гетерогенных сред в реакторах вытеснения и ее визуальная недоступность обуславливают необходимость предварительного математического моделирования процесса. Такой подход способствует пониманию реальных явлений в реакторе, позволяет избегать нежелательных экстремальных ситуаций, а также оптимизировать конструкцию реактора. Математическое моделирование требует комплексного научного подхода. В данном случае привлекаются химическая кинетика в гетерогенной среде, физические аспекты динамики химически активной среды и математика для построения и анализа корректной математической модели. Этот подход используется в классических монографиях по химической физике [1–4]. Сложность возникающих проблем требует анализа конкретных систем, как это видно из журнальных публикаций [5–10], в том числе и наших [11, 12].

В предлагаемом ниже исследовании предлагается единый подход к моделированию группы ре-

акторов, различающихся конструктивными особенностями. Это позволяет расширить круг исследуемых гетерогенных химически активных систем и оценить роль гравитационного воздействия на динамику химического взаимодействия. Особенность исследования состоит в том, что в нем изучается экзотермическое химическое превращение многокомпонентной смеси с учетом воздействия гравитации на диффузионно-конвективный массообмен между компонентами. В качестве силового воздействия могут использоваться центробежные силы (при помещении реактора в центрифугу [13]). Отметим, что данный подход может использоваться как в обычной химической технологии, так и применительно к экстремальным высокотемпературным эмульсиям (расплавам), возникающим в процессе высокотемпературного синтеза целевых сплавов [13]. Цель статьи – разработка обобщенного метода математического моделирования и алгоритмов решения экзотермического превращения гетерогенных многокомпонентных систем в проточном реакторе вытеснения.

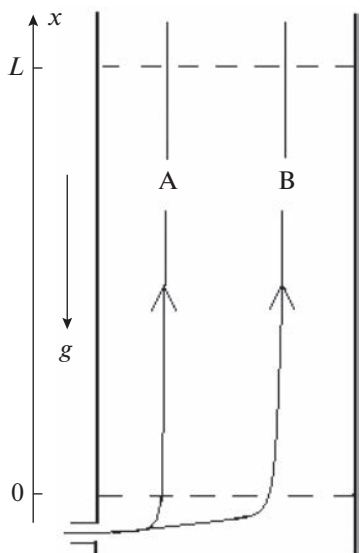


Рис. 1. Простейшая схема трубчатого реактора.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается гетерогенная эмульсионная система, включающая дисперсную среду А и дисперсионную фазу В (капли). Вещество В экстрагируется дисперсионной средой и вступает в химическое взаимодействие со средой А. В результате получаем дисперсионную среду А с тремя компонентами: A_A , A_B и продуктом A_P их взаимодействия. Изучаемая система подобна пористой среде, но с подвижным скелетом. Подвижность скелета регулируется силовым полем (гравитация, центробежные силы в центрифуге), относительное движение несжимаемых компонент эмульсии определяется вязкостью или различием их плотностей. В условиях относительно невысоких температур, когда экзотермическим химическим взаимодействием можно пренебречь, возможно исследование сепарационных процессов. Для высоких температур в условиях интенсивного химического взаимодействия формируется экстремально сложное взаимодействие в меняющемся смесевом составе, которое описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, отражающих фундаментальные законы сохранения физики и химической макрокинетики. Анализ комплекса возникающих проблем и посвящена данная работа.

Математическая модель. В качестве примера (рис. 1) рассматривается упрощенная двухкомпонентная, химически активная смесевая среда. На рис. 1 приведена схема возможных массовых потоков в трубчатом реакторе вытеснения. Для модели необходима разработка эффективных приближенных методов решения систем уравне-

ний, в том числе привлечение “обобщенных” (разрывных) решений.

Законы сохранения массы:

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_B v_B)}{\partial x} = -F = -\delta \Sigma (\epsilon \rho_B - \rho_A c_B), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_A v_A)}{\partial x} = F. \quad (2)$$

Здесь F — скорость обмена массой между веществами В и А через поверхность раздела Σ ; δ — коэффициент массоотдачи; ϵ — коэффициент, характеризующий отношение концентраций вблизи границы раздела жидкость—жидкость; $\rho_B = v_B \rho_B^0$, v_B — объемная доля реагента В (среда В несжимаемая), ρ_B^0 — плотность В. Аналогично для А: $\rho_A = v_A \rho_A^0$, $v_A + v_B = 1$. Скорости потоков веществ А и В в реакторе — соответственно v_A и v_B ; $c_A + c_B + c_P = 1$ — весовые концентрации реагентов в растворе; $\rho_A = \rho_{AA} + \rho_{AB} + \rho_{AP}$, где $\rho_{AA} = \rho_A c_A$, $\rho_{AB} = \rho_A c_B$, $\rho_{AP} = \rho_A c_P$.

Уравнения диффузионно-конвективного массообмена:

$$\frac{\partial \rho_{AA}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AA} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) - k c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_{AB}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AB} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_B}{\partial x} \right) - k_1 c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) + F, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho_{AP}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AP} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_P}{\partial x} \right) + (k + k_1) c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии. Суммируя выражения (3)–(5), получим уравнение (2) — закон сохранения массы для компонента В. Следовательно, одно из уравнений (2)–(5) может быть удалено. В дальнейшем проводится анализ системы уравнений (2)–(4).

Законы сохранения импульса:

$$\rho_B \left(\frac{\partial v_B}{\partial t} + v_B \frac{\partial v_B}{\partial x} \right) = -v_B \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_B g + a_{AB} (v_A - v_B), \quad (6)$$

$$\rho_A \left(\frac{\partial v_A}{\partial t} + v_A \frac{\partial v_A}{\partial x} \right) = -v_A \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_A g - (F + a_{AB}) (v_A - v_B). \quad (7)$$

Здесь учтены силы гравитационного воздействия (параметр g), вязкие силы (параметр a_{AB}), обусловленные относительным движением компо-

нент эмульсии, а также перенос импульса за счет массообмена. В уравнениях (6), (7) p – давление, $a_{AB} = v_A v_B \eta_A (2\eta_A + 3\eta_B) \cdot 32k_B / [d_B^2 (\eta_A + \eta_B)]$ [3]. Вязкость зависит от температуры по закону $\eta = \eta_0 \exp(-E_0/RT)$, d_B – характерный диаметр капель реагента В, k_B – коэффициент. Предполагаем, что капли имеют малый размер. Поэтому благодаря поверхностному натяжению их можно считать сферическими. Информацию о вязких силах можно получить из специального анализа упрощенной модели смесевой среды или из независимого эксперимента.

Законы сохранения энергии:

$$c_{PB} \left(\frac{\partial T_B}{\partial t} + v_B \frac{\partial T_B}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_B \frac{\partial T_B}{\partial x} \right) - \chi_{AB}(T_B - T_A) - \chi_B(T_B - T_0), \quad (8)$$

$$c_{PA} \left(\frac{\partial T_A}{\partial t} + v_A \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) + \chi_{AB}(T_B - T_A) - \chi_A(T_A - T_0) - cF(T_A - T_B) + Q\rho_A k c_A c_B \exp\left(-\frac{E}{RT_A}\right). \quad (9)$$

Здесь T_A , T_B , T_0 – соответственно температуры веществ А, В и корпуса реактора; c – теплоемкость; λ – коэффициенты теплопроводности соответствующих реагентов; χ – коэффициенты теплообмена; Q – тепловой эффект химического взаимодействия. Замыкается математическая модель уравнениями состояния для сред, участвующих в процессе. Компоненты эмульсии предполагаются несжимаемыми и легко деформируемыми, ρ_A^0 и ρ_B^0 – постоянные величины.

Анализ математической модели. Рассматриваемая система нелинейных дифференциальных уравнений является “жесткой”, т.е. содержащей большие и малые величины параметров. Это обусловлено сильным различием характерных временных и пространственных размеров деталей общего процесса, например характерного времени экстракции реагента В в дисперсионную среду А и характерного времени экзотермического взаимодействия веществ А и В. С этим временем связано характерное время нагрева среды, а в зависимости от скорости движения компонент эмульсии меняется время пребывания химически активной среды в реакторе. Характерное время установления силового равновесия в среде зависит от отношения скорости движения среды к скорости звука в среде (скорости распространения малых возмущений). Отметим также, что нелинейность системы дифференциальных уравнений может привести к неоднозначности функций, характеризующих решение. Математическая модель процесса нужда-

ется в анализе ее корректности, введении “обобщенного решения” (см. [14]), определении необходимых начальных и граничных условий, подборе эффективных приближенных численных методов ее исследования. В этой связи следует отметить ряд важных моментов.

1. Скорость движения среды в реакторе много меньше скорости распространения звуковых возмущений. Левые части уравнений (6) и (7) содержат субстанциональные производные скорости по времени (dv_B/dt и dv_A/dt соответственно). В безразмерном уравнении появляется малый параметр. Вследствие его малости предполагается, что среда успевает переходить в квазиравновесное состояние. Используя уравнения (6) и (7) (умноженные соответственно на v_A и v_B), получим

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -g(\rho_A + \rho_B) - F(v_A - v_B), \quad (10)$$

$$0 = v_A v_B (\rho_A^0 - \rho_B^0) g + v_B (v_A a_{AB}^0 + F)(v_A - v_B). \quad (11)$$

Уравнение (10) соответствует аналогу закона Дарси, а уравнение (11) – аналогу закона Архимеда. Переход к этим уравнениям открывает доступ к более простому численному алгоритму решения, который будет описан ниже.

2. Малое характерное время теплообмена между веществами А и В (большое безразмерное значение параметра теплообмена χ_{AB}) позволяет применять однотемпературное приближение законов сохранения энергии.

3. Предполагается “однородность” эмульсии и считается, что распределение диаметров капель компонента В в эмульсии влияет на количественные характеристики динамики среды. Качественная картина течения может описываться усредненными параметрами. Возможны особенности движения, которые можно учитывать в рамках данной модели путем ее усложнения. В качестве примера можно взять процесс, когда компонент В имеет большую плотность, чем компонент А, и его характерный диаметр изменяется в процессе экзотермического взаимодействия в реакторе. В этом случае компонент В, попав в реактор, сначала тонет, а потом, став малой, увлекается растущими вязкими силами вместе с компонентом А (см. рис. 2). В результате динамика течения эмульсии изменяется на качественном уровне. Вводя дополнительные параметры и допуская существование двух характерных диаметров капель компонентов V_1 и V_2 и, соответственно, увеличивая число скоростей движения v_{B1} и v_{B2} , можно получить аналогичную модель и исследовать особенности процесса.

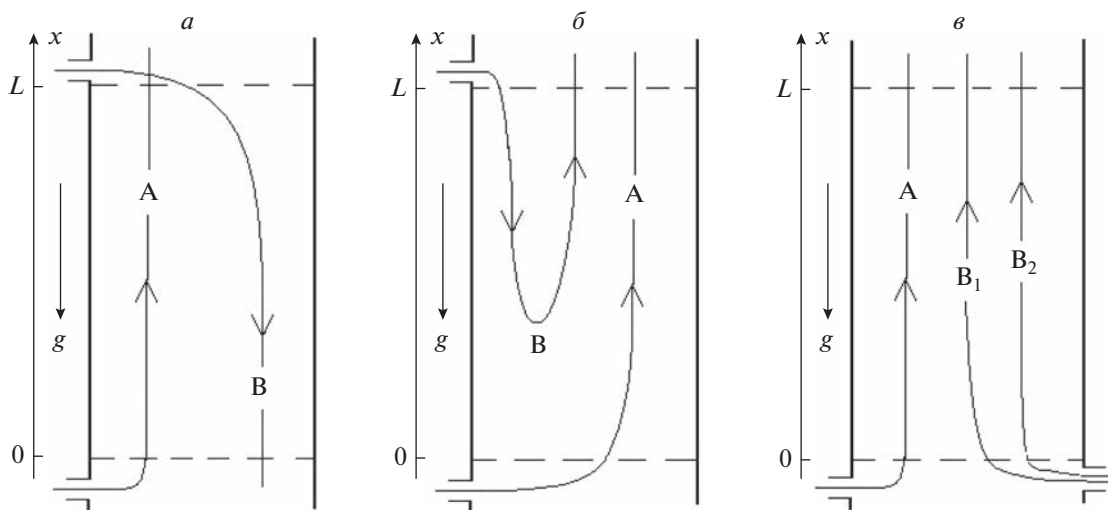


Рис. 2. Схематичное изображение возможного движения компонент эмульсии в реакторе.

4. Физически понятно, что компоненты А и В не могут одновременно находиться в одном и том же месте пространства. Процессы вытеснения одного компонента другим (а также вопросы коагуляции и дробления капель) в данной модели не рассматриваются. Здесь не обсуждается и сама возможность описания реального многомерного процесса одномерным приближением.

Безразмерные переменные и безразмерная система дифференциальных уравнений. Для безразмерной пространственной координаты $\xi = x/x_*$ и безразмерного времени $\tau = t/t_*$ в качестве нормирующих эталонов примем $x_* = L$ (L – длина реактора вытеснения), и в характерное время пребывания среды в реакторе, L/v_* (v_* – характерная скорость движения эмульсии). Безразмерные скорости движения компонент эмульсии равны $\bar{v}_A = v_A/v_*$ и $\bar{v}_B = v_B/v_*$. Отношение плотностей компонент эмульсии $\Pi_p = \rho_B^0/\rho_A^0$, отношение предэкспоненциальных множителей $\Pi_k = k_1/k$, отношение времени пребывания среды в реакторе к характерному времени экстракции реагента В в дисперсионную среду $\Pi_L = \delta \Sigma L/v_*$. Безразмерная вязкость и гравитация характеризуются соответственно параметрами $\Delta_a = La_{AB}^0/\rho_A^0 v_*^2$ и $\Delta_g = Lg/v_*^2$. Безразмерную температуру целесообразно вводить согласно рекомендации Д.А. Франк-Каменецкого [1]: $\theta = (T - T_*)E/RT_*$, где T_* – характерная температура химического взаимодействия.

Процесс формирования фронтальных режимов и их динамика чувствительны к параметрам $\beta = RT_*/E$ (характеризует зависимость скорости реакции от температуры), $\gamma = \beta c T_*/Q\rho_A^0$ (тепловой эффект химического взаимодействия) и $Le = Dc\rho_A^0/\lambda$ (число Льюиса, величина которого влияет на устойчивость распространения фронта).

Анализ различных режимов работы реактора, структуры и динамики полей температуры и концентрации реагентов удобно проводить, опираясь на параметры Дамкёлера, Пекле и Семёнова:

$$Da = \frac{Lk \exp(-E/RT_*)}{\rho_A^0 v_*}, \quad Pe = \frac{Lc\rho_A^0 v_*}{\lambda},$$

$$Se = \frac{EQ\rho_A^0}{RT_*^2 \chi} k \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right).$$

В итоге запишем уравнения математической модели в безразмерном виде.

Законы сохранения массы:

$$\frac{\partial v_A}{\partial \tau} + \frac{\partial(v_A \bar{v}_A)}{\partial \xi} = \Pi_L(\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B), \quad (12)$$

$$\frac{\partial v_B}{\partial \tau} + \frac{\partial(v_B \bar{v}_B)}{\partial \xi} = -\Pi_L(\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B/\Pi_p). \quad (13)$$

Уравнения диффузионного обмена:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(v_A c_A)}{\partial \tau} + \frac{\partial(v_A c_A \bar{v}_A)}{\partial \xi} = & \frac{Le}{Pe} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(v_A \frac{\partial c_A}{\partial \xi} \right) - \\ & - Da c_A c_B \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{\partial(v_A c_B)}{\partial \tau} + \frac{\partial(v_A c_B \bar{v}_B)}{\partial \xi} = \frac{Le}{Re} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(v_A \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right) - \Pi_k Da c_A c_B \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right) + \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B). \quad (15)$$

Закон сохранения энергии:

$$(v_A + v_B \Pi_p) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + (v_A \bar{v}_A + \Pi_p v_B \bar{v}_B) \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{1}{Re} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{Da}{\gamma} v_A c_A c_B \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right) - \frac{Da}{\gamma Se} (\theta - \theta_0). \quad (16)$$

Уравнения гидродинамики относительного движения компонентов А и В:

$$\Delta_g v_A (1 - \Pi_p) + \Delta_g v_A (\bar{v}_A - v_B) + \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B) (\bar{v}_A - \bar{v}_B) = 0. \quad (17)$$

Из уравнения (17) можно определить одну из скоростей — пусть это будет $\bar{v}_A$. Исследуемая среда предполагается несжимаемой. Для определения второй скорости двухскоростной модели эмульсии, $\bar{v}_B$, будем использовать сумму уравнений (12) и (13). Это суммарное дифференциальное уравнение зависит только от ξ (своеобразный аналог оператора $\text{div } v = 0$ для гидродинамики несжимаемых сред), при этом производная $(v_A + v_B)$ по времени равна нулю (напомним, что $v_A + v_B = 1$).

Для общей системы уравнений математической модели можно рассмотреть два случая. Если анализируется роль давления в реакторе (например, при определении центробежных сил), целесообразно дополнительно использовать уравнение (10) для квазигидростатического давления. Если же роль давления не исследуется, это уравнение из рассмотрения можно исключить.

Для замыкания модели (12)–(17) необходимо ввести начальные и краевые условия. Начальные данные необходимы для уравнений с производной по времени (для v_B , c_A , c_B , θ). Краевые же условия нужны для вычисления $\bar{v}_A$, $\bar{v}_B$ (в рассматриваемом нами случае — для $\bar{v}_A(0, \tau)$, $\bar{v}_B(0, \tau)$). Для c_A , c_B и θ краевые условия задаются на входе ($\xi = 0$) и выходе ($\xi = 1$) из реактора. Доказательство корректности такой постановки задачи из-за ее существенной нелинейности отсутствует. Более того, известно [14], что более простые модели оказываются некорректными при определенных соотношениях параметров. Поэтому необходимо введение “обобщенных” решений и привлечение специфических методов приближенного численного решения.

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ

Рассматриваемая математическая модель относится к классу “жестких” нелинейных систем дифференциальных уравнений. При построении ее разностного аналога использовались неравномерные по времени и пространству, адаптирующиеся к решению разностные сетки. При разностной аппроксимации законов сохранения руководствовались принципами их балансности (разностные аналоги законов сохранения), неявиности (корректность асимптотик при любом временном шаге), линейности (разрешимости результирующих разностных уравнений), устойчивости. Этого удается достичь далеко не для всякой нелинейной модели, но в то же время сокращает время счета, облегчает процесс регулирования точности разностного решения и трактовки его причинно-следственного физического смысла. Точность контролируется на “тестовых” примерах с известным решением.

Сначала определяем скорость движения компонент А и В, исходя из уравнения (17) и суммы уравнений (12) и (13) как функции v_A и v_B . Отметим, что в отсутствие химического взаимодействия таким способом определяется “чистый” сепарационный процесс для веществ А и В в реакторе вытеснения. Из уравнения (17) следует

$$\bar{v}_A = \bar{v}_B - \frac{\Delta_g v_A (1 - \Pi_p)}{\Delta_g v_A + \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B)}. \quad (18)$$

Суммируя уравнения (12) и (13), подставляя в результат $\bar{v}_A$ и интегрируя, получим

$$\bar{v}_B = \bar{v}_B(0, \tau) + \frac{\Delta_g v_A^2 (1 - \Pi_p)}{\Delta_g v_A + \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B)} + \int_0^\xi \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B) \left(1 - \frac{1}{\Pi_p}\right) d\xi. \quad (19)$$

Подставляя выражение (19) в (13) и используя равенство $v_A + v_B = 1$, получаем интегро-дифференциальное уравнение для определения v_B с явным нелинейным выражением для $\bar{v}_B$ как функции v_B . В работе [14] приведены результаты исследования корректности задачи Коши для квазилинейных уравнений первого порядка

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \phi(u, t, x)}{\partial x} = 0$$

с начальным условием $u|_{t=0} = u_0(x)$ и рассмотрены способы построения обобщенного решения. Дело в том, что даже для гладких однозначных начальных данных могут формироваться неоднозначные решения, вследствие чего нужно вводить обобщенные решения и специальные приближенные мето-

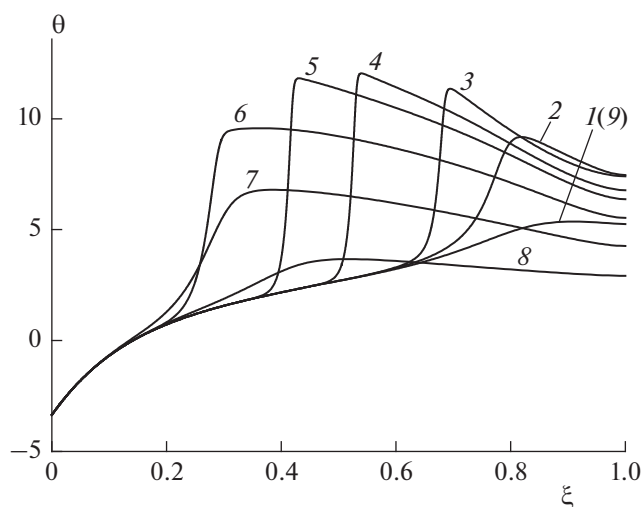


Рис. 3. Распределение температуры по высоте реактора при $\Delta = 0.6$. Время t : 1 – 0.658, 2 – 0.704, 3 – 0.718, 4 – 0.734, 5 – 0.746, 6 – 0.774, 7 – 0.823, 8 – 0.908, 9 – 1.278.

ды их определения. Однозначности можно добиться путем введения “исчезающей вязкости” ε_0 :

$$\frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial \varphi(u_\varepsilon, t, x)}{\partial x} = \varepsilon_0 \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial \xi^2},$$

с теми же начальными данными. Эффективный численный метод их определения предложен в работе [15]. При отсутствии химического взаимодействия уравнение (13) имеет аналитическое решение в форме бегущей волны, $v_B(\xi, \tau) = v_B(\xi + v_F \tau)$, которое может служить “тестом” для его анализа и оценки точности приближенного решения:

$$\frac{\partial v_B}{\partial \tau} + \frac{\partial (v_B(1 - v_B)(1 - \Pi_p)/\Delta_a)}{\partial \xi} = \varepsilon_0 \frac{\partial^2 v_B}{\partial \xi^2}. \quad (20)$$

Пусть $\zeta = \xi + v_F \tau$, где v_F – скорость фронта бегущей волны. Тогда уравнение (20) сведется к обыкновенному дифференциальному уравнению:

$$v_F \frac{dv_B}{d\zeta} + \Delta_1 \frac{d(v_B(1 - v_B))}{d\zeta} = \varepsilon_0 \frac{d^2 v_B}{d\zeta^2}; \quad n_B(0) = 0. \quad (21)$$

Здесь $\Delta_1 = (1 - \Pi_p)/\Delta_a$. Решение уравнения получается в форме

$$\zeta = K_1 + \frac{\varepsilon_0}{v_F + \Delta_1} \ln \frac{v_B}{v_F + \Delta_1 - \Delta_1 v_B}.$$

Рассмотрим случай положительных скоростей перемещения компонент эмульсии в реакторе. Для разностной аппроксимации уравнения (13) с “искусственной вязкостью” целесообразно выбирать v_B на верхнем слое разностной аппроксимации. Нелинейные слагаемые нужно линеаризовать, линейную составляющую брать с верхнего слоя, а нелинейную – с нижнего. Эта процедура обеспечивает

устойчивость и положительность определения v_B . Наличие “искусственной вязкости” обуславливает необходимость выбора краевого условия на выходе из реактора: $\partial v_B / \partial \xi = 0$. В разностных уравнениях для концентрации и температуры используется проверенная опытом неявная аппроксимация параболических уравнений с конвекцией. Соответственно, берется одинаковая аппроксимация физически одинаковых источников (c_B выбирается с верхнего слоя как лимитирующий компонент, c_A и θ берутся с нижнего слоя). Последовательность решения уравнений следующая: (15), (14), (16). Определенные на верхнем слое переменные при дальнейшем их использовании берутся с верхнего слоя.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

В качестве примера описанного выше приближенного численного анализа рассмотрим зависимость динамики процесса от параметра $\Delta = \Delta_g(1 - \Pi_p)/\Delta_a$. Этот параметр характеризует отношение сил гравитации к вязким силам, т.е. управляет относительной скоростью движения компонентов А и В. Он существенно зависит от диаметра капель в эмульсии. Физически понятно, что если капли достаточно мелкие, то вязкое взаимодействие в среде переводит двухскоростное движение в односкоростное, т.е. скорости капель и несущей среды выравниваются. Математическая модель таких процессов рассмотрена в работе [12].

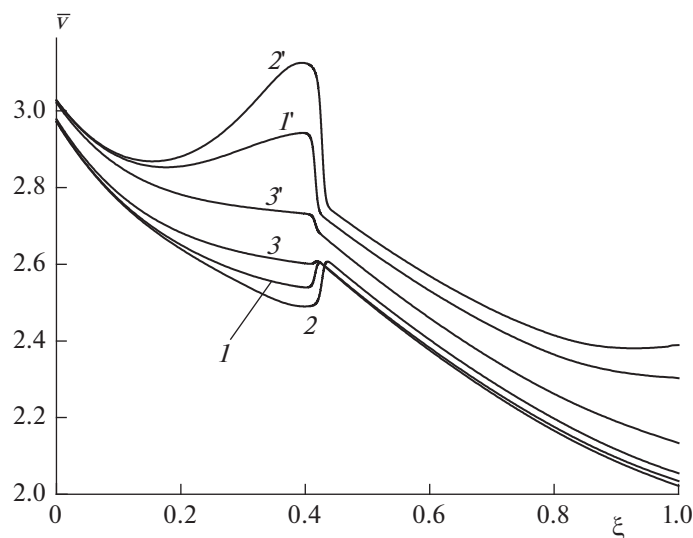


Рис. 4. Изменение скорости движения реагентов А (кривые 1, 2, 3) и В (кривые 1', 2', 3') по высоте реактора при следующих значениях Δ : 1, 1' – 0.6; 2, 2' – 1.0; 3, 3' – 0.15.

В качестве примера возможностей предложенного алгоритма моделирования на рис. 3 представлены результаты расчетов для установившегося колебательного двухскоростного режима. Из этого рисунка видна динамика температурного поля по высоте реактора в различные моменты времени для одного периода колебаний. Принимались следующие значения безразмерных параметров и краевые условия: $Se = 1$, $Da = 0.2$, $Pe = 10$, $Le = 0.1$, $\beta = 0.01$, $\gamma = 0.01$, $\varepsilon = 1$, $\Pi_p = 0.5$, $\Pi_L = 10$, $\Pi_k = 1$, $\theta_0 = 2$, $\theta(0, \tau) = -5$, $\theta(\xi, 0) = 0$, $c_A(0, \tau) = 1$, $c_B(0, \tau) = 0$, $v_A(0, \tau) = 0.5$. На рис. 4 показаны соотношения скоростей реагентов в точке, соответствующей максимальной температуре, для различных значений введенного ранее параметра Δ , регулирующего воздействие гравитационных и вязких сил. В результате численных исследований данной модели можно получать и другую интересующую исследователей информацию о динамике работы реактора.

ОБОБЩЕНИЕ АЛГОРИТМА ДЛЯ АНАЛИЗА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Рассмотрим несколько более сложный случай, когда исследуемая система трехкомпонентна, а в виде дисперсной фазы находятся два реагента – B_1 и B_2 (рис. 2в).

Математическая модель

Законы сохранения массы:

$$\frac{\partial \rho_{B_1}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{B_1} v_{B_1})}{\partial x} = -F_1 = -\delta \Sigma (\varepsilon \rho_{B_1} - \rho_A c_{B_1}), \quad (20)$$

$$\frac{\partial \rho_{B_2}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{B_2} v_{B_2})}{\partial x} = -F_2 = -\delta \Sigma (\varepsilon \rho_{B_2} - \rho_A c_{B_2}), \quad (21)$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_A v_A)}{\partial x} = F_1 + F_2. \quad (22)$$

Здесь F_i – скорость обмена массой между веществами B_i и А через поверхность соприкосновения Σ ; $\rho_{B_i} = v_{B_i} \rho_{B_i}^0$, $\rho_A = v_A \rho_A^0$, v_{B_i} – удельный объем реагента B_i , $\rho_{B_i}^0$ – плотность реагента В, $v_A + v_{B_1} + v_{B_2} = 1$, v_A и v_{B_i} – скорости движения реагентов А и В, $c_A + c_B + c_P = 1$ – концентрации реагентов в растворе.

Уравнения диффузионно-конвективного массообмена:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{AA}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AA} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) - \\ - k c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT_A} \right), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{AB}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AB} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_B}{\partial x} \right) - \\ - k_1 c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT_A} \right) + F_1 + F_2, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{AP}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AP} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_P}{\partial x} \right) + \\ + (k + k_1) c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT_A} \right). \end{aligned} \quad (25)$$

Суммируя уравнения (23)–(25), получим уравнение (22). Следовательно, одно из уравнений

(22)–(25) может быть удалено. Пусть это будет уравнение (25).

Законы сохранения импульса:

$$\rho_{B_1} \left(\frac{\partial v_{B_1}}{\partial t} + v_{B_1} \frac{\partial v_{B_1}}{\partial x} \right) = -v_{B_1} \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_{B_1} g + a_{AB_1}(v_A - v_{B_1}), \quad (26)$$

$$\rho_{B_2} \left(\frac{\partial v_{B_2}}{\partial t} + v_{B_2} \frac{\partial v_{B_2}}{\partial x} \right) = -v_{B_2} \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_{B_2} g + a_{AB_2}(v_A - v_{B_2}), \quad (27)$$

$$\rho_A \left(\frac{\partial v_A}{\partial t} + v_A \frac{\partial v_A}{\partial x} \right) = -v_A \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_A g - a_{AB_1}(v_A - v_{B_1}) - a_{AB_2}(v_A - v_{B_2}) - F_1(v_A - v_{B_1}) - F_2(v_A - v_{B_2}). \quad (28)$$

Соотношение $d_B^3/d_{B0}^3 = v_B/v_B^0$ (d — диаметр капля, индекс “0” соответствует начальному состоянию) позволяет следить за изменением диаметров капель компонентов В (в рамках гипотезы сохранения числа капель в единице объема и изменения их массы за счет объема несжимаемой среды).

Законы сохранения энергии:

$$c\rho_{B_1} \left(\frac{\partial T_{B_1}}{\partial t} + v_{B_1} \frac{\partial T_{B_1}}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{B_1} \frac{\partial T_{B_1}}{\partial x} \right) - \chi_{AB_1}(T_{B_1} - T_A) - \chi_{B_1}(T_{B_1} - T_0), \quad (29)$$

$$c\rho_{B_2} \left(\frac{\partial T_{B_2}}{\partial t} + v_{B_2} \frac{\partial T_{B_2}}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{B_2} \frac{\partial T_{B_2}}{\partial x} \right) - \chi_{AB_2}(T_{B_2} - T_A) - \chi_{B_2}(T_{B_2} - T_0), \quad (30)$$

$$c\rho_A \left(\frac{\partial T_A}{\partial t} + v_A \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) + Q\rho_A k c_A c_B \times \exp \left(-\frac{E}{RT_A} \right) + \chi_{AB_1}(T_{B_1} - T_A) + \chi_{AB_2}(T_{B_2} - T_A) - \chi_A(T_A - T_0) - cF_1(T_A - T_{B_1}) - cF_2(T_A - T_{B_2}). \quad (31)$$

Все капли реагента В можно считать изолированными друг от друга и теплообмен между ними отсутствующим. Теплообмен осуществляется через дисперсионную среду А.

В случае, соответствующем рис. 2в, имеем трехкомпонентную эмульсию при любом сечении ($0 \leq x \leq L$). Краевые условия задаются при входе в реактор для всех компонентов А, В₁ и В₂. На выходе из реактора обычно используются условия с нулевой производной по x . В случае течения эмульсии, соответствующей рис. 2б, нужны дополнительные расчеты. Здесь часть реактора

вблизи входа заполняется реагентом А, а начиная с некоторой неизвестной точки x_* , имеем трехкомпонентную эмульсию (А, В₁ и В₂). Точка x_* определяется из условия равенства всех трех скоростей компонентов эмульсии. Для компонента А необходимо задавать краевое условие на входе реактора. Аналогичные условия появляются для реакторов с несколькими входами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены и исследованы опирающиеся на фундаментальные законы сохранения математические модели экзотермического химического взаимодействия в подвижной гетерогенной среде в реакторе вытеснения при воздействии гравитационных сил. Для конкретных процессов предложены алгоритмы численного решения нелинейных систем дифференциальных уравнений. Изучена низкоскоростная вязкая динамика подвижной гетерогенной среды в условиях гравитации. Для описания сепарационных процессов в подвижной гетерогенной среде привлекаются обобщенные (разрывные) функции вместо неоднородных функций, возникающих при решении нелинейных уравнений. Получено аналитическое решение, которое может быть использовано в качестве теста для контроля точности приближенных методов анализа. Предложенный метод математического моделирования использован для анализа экзотермического химического взаимодействия двухкомпонентной эмульсии в реакторе вытеснения. Разработанные специальные численные методы анализа процессов могут использоваться для широкого круга реакторов вытеснения.

Работа выполнена в рамках госзадания (темы № АААА-А19-119022690098-3, № АААА-А19-119071190040-5 и № АААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
2. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
3. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987.
4. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. М.: Наука, 1984.
5. Fredrick M.D., Unuvar C., Shaw B.D., Munir Z.M. // Combust. and Flame. 2013. V. 160. № 4. P. 843.

6. Берлин Ал.Ал., Патлажан С.А., Кравченко И.В., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 19.
7. Лебедь И.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 77.
8. Ferguson R.E., Shafirovich E. // Combust. and Flame. 2018. V. 197. P. 22.
9. Тавадян Л.А., Мартоян Г.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 36.
10. Шайтура Н.С., Ларичев М.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 18.
11. Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Кустова Л.В., Корсунский Б.Л., Берлин А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 29.
12. Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Самойленко Н.Г., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 28.
13. Matkowsky B.J., Volpert V.A., Aldushin A.P., Shkadinsky K.G., Shkadinskaya G.V. // Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials / Eds. Borisov A.A., De Luca L.T., Merzhanov A.G. V. 5. Taylor & Francis, 2002. P. 132.
14. Олейник О.А. // Успехи мат. наук. 1959. Т. XIV. Вып. 2 (86). С. 159.
15. Шкадинский К.Г. // Численные методы решения задач математической физики. М.: Наука, 1966. С. 200.