

УДК 513.83

АВТОВОЛНОВЫЕ РЕЖИМЫ ТЕПЛО – МАССОПЕРЕНОСА В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ РЕАКТОРАХ

Мусабекова Л.М., Юнусова А.А.

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, г.Шымкент, Казахстан

В данной работе предложены методы расчета химических реакторов с быстрыми химическими реакциями, ведущими к формированию в рабочем объеме аппарата волновых фронтов, скорость перемещения которых сильно влияет на интенсивность процессов переноса. Рассмотрены два случая: мгновенной химической реакции и реакции, протекающей с конечной скоростью.

На основе анализа реакционно-диффузионных процессов [1-9] можно предложить следующую классификацию систем, в которых возможно формирование концентрационных фронтов:

1. Самосопряженные реакции, в которых индуктор-конечный продукт.
2. Цепные реакции, если в исходной смеси присутствует ингибитор. По мере его расходования скорость обрыва цепей уменьшается, возрастает концентрация активных центров, и реакция ускоряется.
3. Цепные разветвленные реакции в условиях нестационарного режима. Самоускорение вызывается увеличением концентрации активных центров в ходе реакции из-за преобладания разветвления цепей над их обрывом.
4. Окисление органических соединений вследствие образования промежуточных веществ (пероксидов, альдегидов), вызывающих вырожденное разветвление цепей.
5. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, когда резко возрастает вязкость среды, замедляется рекомбинация макрорадикалов и вследствие этого увеличивается длина кинетической цепи.
6. Реакции с участием твердых тел, которые локализуются на поверхности раздела твердых фаз реагента и продукта.
7. Сильно экзотермич. реакции, когда в условиях некомпенсированного теплоотвода начинается саморазогрев системы или поверхности катализатора (для каталитических процессов).

При этом реализуются два типа механизмов многостадийных реакций(рисунки 1):

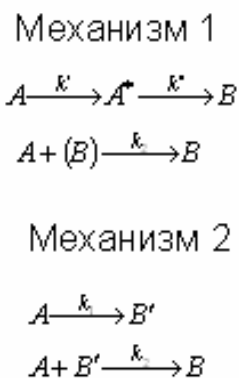


Рис.1

1 Случай хемосорбции, сопровождающейся мгновенной химической реакцией

Рассмотрена абсорбция компонента А из газовой фазы в жидкую фазу с активным компонентом В, сопровождающаяся химической реакцией: $A+B \rightarrow E$.

Описанная в работе [1] модель не учитывает влияние продукта реакции Е на скорость диффузии компонентов в слое жидкости, вместе с тем, которое может оказаться существенным для кинетики процесса, особенно в моменты времени, близкие ко времени истощения компонента В в поверхностной зоне. При $t > t^*$ фронт реакции становится подвижным. Соответствующее этой стадии процесса распределение концентраций компонентов в жидкой фазе показано на рисунке 2. При $t > t^*$ системы уравнений [1] не имеют аналитических решений. Поэтому был поставлен и осуществлен численный эксперимент. С этой целью была специально разработана адаптивная модификация метода Кранка-Никольсона [1-4], использован метод отдельных прогонок [1-4] для определения профилей концентрации компонентов А, В, Е, а также специально модифицированный итерационный метод [1-4] для контроля профиля концентрации продукта реакции.

Рассмотрим применение метода Кранка-Никольсона. На рисунке 2 показана сетка точек на следующих уровнях времени: $t_i, t_{i+1} = t_i + \Delta t_i$.

Обозначим: $B_i^j = B(x_i, t_j), E_i^j = E(x_i, t_j)$ соответственно для концентраций компонентов В и Е, тогда используя метод конечных разностей по неявной схеме, для компонента В имеем:

$$D_{BB} [aB_{i-1}^{j+1} - (a+b)B_i^{j+1} + bB_{i+1}^{j+1} + aB_{i-1}^j - (a+b)B_i^j + bB_{i+1}^j] +$$

$$+ D_{BE} [aE_{i-1}^{j+1} - (a+b)E_i^{j+1} + bE_{i+1}^{j+1} + aE_{i-1}^j - (a+b)E_i^j + bE_{i+1}^j] =$$

$$= [(B_{i-1}^{j+1} - B_i^j) / \Delta t_j] (a+b)ab \quad (1)$$

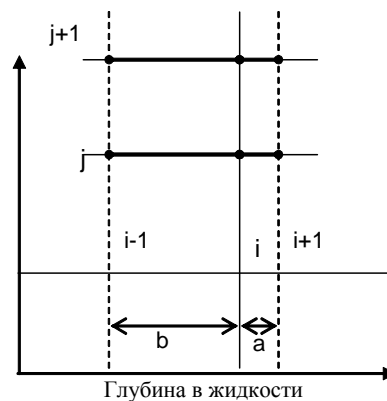


Рис. 2. Неравномерная сетка точек

Используя условное обозначение, упрощая выражение получим численную математическую модель вычисления профилей концентраций абсорбента В для периода времени $t > t^*$:

$$D_{BB} [aB_{i-1}^{j+1} - (a+b + \delta/D_{BB})B_i^{j+1} + bB_{i+1}^{j+1}] + D_{BE} [aE_{i-1}^j - (a+b)E_i^j + bE_{i+1}^j] =$$

$$D_{BB}[-bB_{i+1}^j + (a+b-\delta/D_{BB})B_i^j - aB_{i-1}^j] + D_{BE}[-bE_{i+1}^j + (a+b)E_i^j - aE_{i-1}^j]. \quad (2)$$

Для компонента E :

$$D_{EB}[aB_{i-1}^{j+1} - (a+b)B_i^{j+1} + bB_{i+1}^{j+1}] + D_{EE}[aE_{i-1}^{j+1} + (a+b+\delta/D_{EE})E_i^{j+1} - bE_{i+1}^{j+1}] = \\ D_{EB}[-bB_{i+1}^j + (a+b)B_i^j - aB_{i-1}^j] + D_{EE}[-bE_{i+1}^j + (a+b-\delta/D_{EE})E_i^j - aE_{i-1}^j]. \quad (3)$$

Обозначим: $A_i^j = A(x_i, t_j)$, $E_i^j = E(x_i, t_j)$ соответственно для концентраций компонентов A и E , тогда используя уравнение диффузии и метод конечных разностей по неявной схеме [1-4], для компонента A имеем:

$$D_{AA}[A_{i-1}^{j+1} - (a+b)A_i^{j+1} + bA_{i+1}^{j+1} + aA_{i-1}^j - (a+b)A_i^j + bA_{i+1}^j] + \\ + D_{AE}[aE_{i-1}^{j+1} - (a+b)E_i^{j+1} + bE_{i+1}^{j+1} + aE_{i-1}^j - (a+b)E_i^j + bE_{i+1}^j] = \\ = [(A_i^{j+1} - A_i^j)/\Delta t_j](a+b)ab \quad (4)$$

Приняв то же условное обозначение и упрощая выражение, получим численную математическую модель для расчета профилей концентраций улавливаемого компонента A для периода $t > t^*$:

$$D_{AA}[aA_{i-1}^{j+1} - (a+b+\delta/D_{AA})A_i^{j+1} + bA_{i+1}^{j+1}] + D_{AE}[aE_{i-1}^j - (a+b)E_i^j + bE_{i+1}^j] = \\ D_{AA}[-bA_{i+1}^j + (a+b-\delta/D_{AA})A_i^j - aA_{i-1}^j] + D_{AE}[-bE_{i+1}^j + (a+b)E_i^j - aE_{i-1}^j]. \quad (5)$$

Для продукта реакции E :

$$D_{EA}[aA_{i-1}^{j+1} - (a+b)A_i^{j+1} + bA_{i+1}^{j+1}] + D_{EE}[aE_{i-1}^{j+1} + (a+b+\delta/D_{EE})E_i^{j+1} - bE_{i+1}^{j+1}] = \\ D_{EA}[-bA_{i+1}^j + (a+b)A_i^j - aA_{i-1}^j] + D_{EE}[-bE_{i+1}^j + (a+b-\delta/D_{EE})E_i^j - aE_{i-1}^j]. \quad (6)$$

Для численного решения этой модели соответственно для области I (компоненты A и E) и II (компоненты B и E) применяем метод отдельных прогонок. Суть метода заключается в следующем. Рассмотрим область II. Конечно-разностные уравнения (1)-(6) делятся на две группы. Группа I – вычисление концентрации компонента B . Группа II – аналогично для компонента E (рисунок 3). Уравнения группы I решаются методом прогонки. Концентрация компонента E в процессе прогонки не изменяется, ее значение берется с предыдущего j -го слоя. После окончания вычисления группы I полученное значение концентрации компонента B передается в группу II и используется для вычисления концентрации компонента E методом прогонки. Последнее значение используется во внешней итерации на $j+1$ -ом слое для группы I. Итерация заканчивается при выполнении условия сходимости. В нашем случае мы ограничились одной итерацией. Далее вычисленные концентрации компонентов B и E , A и E используются на $j+2$ -ом слое и т. д. Для вычисления коэффициентов прогонки используем граничные условия для I и II области в отдельности.

Введем обозначения и используя алгоритм метода раздельных прогонок, преобразуем выражения к виду:

$$A_M - A_{M-1} = [e_2(E_1 - E_0) - b_2 B_2] / a_2 = L_2. \quad (7)$$

Используя формулу для нахождения коэффициентов прогонки из условия на правой границе, находим:

$$A_M = (F_{M-1} + L_2) / (1 - E_{M-1}), \quad (8)$$

где A_M – значение концентрации улавливаемого компонента A в момент времени образования продукта реакции при $X=y(t)$, которое контролируется таким образом, чтобы выполнялось условие сходимости для выражения (8).

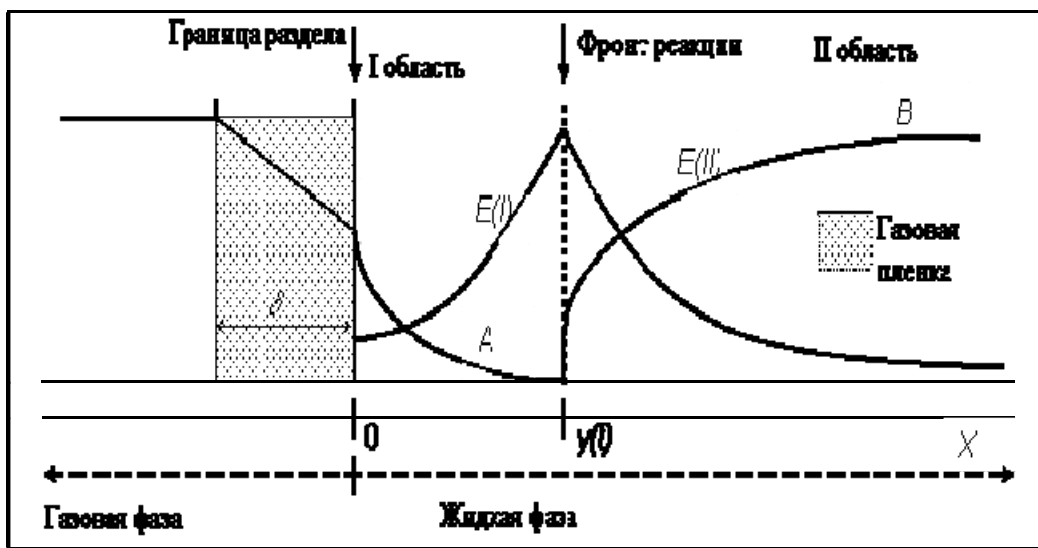


Рис. 3. Профили концентраций для интервала времени $t > t^*$

Из выражения (8) находим концентрацию продукта реакции E в момент времени при $X=y(t)$ т. е. когда в результате мгновенной необратимой химической реакции образуется компонент E :

$$E_2 - E_1 = [a_2(A_M - A_{M-1}) - b_2 B_2] / e_2 = L_1. \quad (9)$$

Так как неизвестны значения концентраций компонентов A и B для второй области, для которой начинается расчет, берем в качестве начальных приближений рассчитанные значения концентраций из предыдущего раздела без учета влияния продукта реакции. Итерационный цикл заканчивается при достижении условия сходимости. Используя формулу для нахождения коэффициентов прогонки из условия на левой границе, находим:

$$E'_1 = 1, F'_1 = -L_1. \quad (10)$$

Для второй области при $X=\infty$ запишем граничное условие для компонента E :

$$C(x, t) = E_M = 0, \quad (11)$$

отсюда находим значение концентрации E_{M-1} :

$$E_{M-1} = F'_{M-1}, \quad (12)$$

где E'_0, F'_0 -коэффициенты прогонки.

Используя рассчитанные ранее значения $F_{M-1} \dots F_0, E_{M-1} \dots E_0$ вычисляем остальные концентрации $E_{M-2} \dots E_0$. Используя граничное условие для абсорбента B :

$$C(X, t) = B_M = C_B, \quad (13)$$

находим значение концентрации B_{M-1} :

$$B_{M-1} = E_{M-1} C_B + F_{M-1}. \quad (14)$$

Используя рассчитанные ранее значения $F_{M-1} \dots F_0, E_{M-1} \dots$ вычисляем остальные концентрации $B_{M-2} \dots B_0$.

При $X=y(t)$ используя выражение для граничных условий и формулу для нахождения коэффициентов прогонки из условия на левой границе запишем выражения для расчета концентраций абсорбента B :

$$C(x, t) = B_0 = 0, \quad B_0 = B_1 E_0 + F_0. \quad (15)$$

Отсюда:

$$E_0 = 0, \quad F_0 = 0. \quad (16)$$

Рассчитанные начальные значения концентраций можно использовать для нахождения значений E, F на последующих слоях времени.

Разработанная численная схема использована для проведения численного эксперимента. В результате проведения эксперимента были получены компактные зависимости и предложена инженерная методика, которая апробирована для ряда реальных физико-химических систем.

Начальный участок для периода $t < t_p$:

1. Характерное время проникновения, с:

$$t_p = 13,6 \left(1 + 0,018 \frac{BH}{P} \right)^{0,786} \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{-3,44}. \quad (17)$$

2. Характерная глубина проникновения, м:

$$h_p = 7,72 \cdot 10^{-5} \left(1 + \frac{D_E}{D_B} \right)^{-0,18} \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{0,781}. \quad (18)$$

3. Зависимость концентрации улавливаемого компонента на межфазной поверхности от времени:

$$\frac{A_S}{B} = \left(2,371 - \frac{BH}{P} \right)^{0,802} \left(\frac{t}{t_p} \right)^{0,408}. \quad (19)$$

4. Зависимость концентрации продукта реакции на поверхности подвижного фронта реакции от времени:

$$\frac{E_{fr}}{E_{fr}(0)} = \exp \left(- \left[\frac{D_E}{D_A} \right]^{0,45} \left[\frac{t}{t_p} \right]^{0,652} \right). \quad (20)$$

5. Среднее значение коэффициента массоотдачи в жидкой фазе в начальной фазе подвижного фронта реакции:

$$\bar{\alpha}_L = \frac{1}{t_p} \int_0^{t_p} \alpha \left(\frac{P}{A_S} - H \right) dt = \alpha \left[2,451 \frac{P}{B} \left(2,371 - \frac{BH}{P} \right)^{-0,802} - H \right]. \quad (21)$$

6. Характерное число Шервуда в начальной фазе подвижного фронта реакции:

$$Sh_M = \frac{D_A}{\bar{\alpha}_L h_p}. \quad (22)$$

На стадии $t > t_p$ используется пленочная модель с полученными в нашей работе значениями параметра ε

Известные сейчас из литературы методики расчета таких процессов сводятся к вычислению различных эмпирических поправочных коэффициентов к кинетическим зависимостям, полученным для физической абсорбции, т. е. без учета химической реакции. Создан ряд моделей (Шервуда, Хигби и др.), систематизирующих соответствующие методики. Однако эти модели содержат параметры, определение которых в рамках самих моделей оказывается не возможным. В таком случае определение границ и областей применимости как эмпирических, так и модельных методик оказывается проблематичным.

2 Расчет автоволнового процесса в неизотермическом реакторе

В данном разделе представлена численная модель автоволновых процессов в неизотермических реакционно-диффузионных системах в проточных трубчатых реакторах. Поставлена задача исследования возникновения диссипативных структур в неизотермических системах.

Модель содержит диффузионно-кинетические уравнения для двух реагентов при наличии обратимой реакции первого порядка и уравнение переноса тепла с учетом теплового эффекта реакции. Зависимости константы скоростей реакций от температуры для прямой и обратной стадий приняты подчиняющимися уравнению Аррениуса [5,6].

Рассмотрим превращение вещества X в вещество Y в химическом реакторе по схеме частично обратимой реакции первого порядка:



где k_1 и k_2 - константы скоростей прямой и обратной реакций.

Соответствующая система уравнений массоопереноса и теплообмена выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + \frac{j}{S} \frac{\partial C_A}{\partial z} - k_1 C_A + k_2 C_B, \quad (24)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} + \frac{j}{S} \frac{\partial C_B}{\partial z} + k_1 C_A - k_2 C_B, \quad (25)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\chi} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{j}{S} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\Delta H}{\bar{\rho} \bar{c}_p}, \quad (26)$$

где C_A , C_B - концентрации компонентов A и B соответственно, C_{A0} - концентрация реагента A на входе в реактор, D_A , D_B - коэффициенты диффузии реагентов, t , z - временная и пространственная координаты соответственно, j - общий расход реагентов через реактор, T - температура, $\bar{\chi}$ - усредненный коэффициент температуропроводности, $\bar{\rho}$ - усредненная плотность смеси реагентов, \bar{c}_p - усредненная теплоемкость смеси, ΔH - суммарный тепловой эффект реакции, S - площадь поперечного сечения реактора.

Для облегчения дальнейшего анализа примем постоянными средние значения коэффициентов диффузии и температуропроводности, а также плотности и теплоемкости смеси реагентов. Такое допущение представляется оправданным, поскольку известно, что наиболее сильной является аррениусовская температурная зависимость констант скоростей реакции [5,6]:

$$k_1 = k_{10} \exp(-E_1/(k_B T)), \quad (27)$$

$$k_2 = k_{20} \exp(-E_2/(k_B T)), \quad (28)$$

где k_{10} , k_{20} - стандартные значения констант скоростей прямой и обратной реакций, E_1 , E_2 - энергии активации прямой и обратной реакций, k_B - константа Больцмана.

Перейдем в подвижную систему координат, что позволит упростить форму базовой системы уравнений. Для этого введем новые координаты:

$$t, \eta = z + \frac{j}{S} t. \quad (29)$$

Тогда получим:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial \eta^2} - k_1 C_A + k_2 C_B, \quad (30)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial \eta^2} + k_1 C_A - k_2 C_B, \quad (31)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\chi} \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} + \frac{H_1 k_1 C_A + H_2 k_2 C_B}{\bar{\rho} \bar{c}_p}. \quad (32)$$

Будем искать диссипативную структуру типа бегущих циркуляционных ячеек в форме[5]:

$$A = \alpha_1 \exp(\lambda t) \sin\left(\frac{m\pi}{L} \eta\right), \quad (33)$$

$$B = \alpha_2 \exp(\lambda t) \sin\left(\frac{m\pi}{L} \eta\right), \quad (34)$$

$$\theta = \alpha_3 \exp(\lambda t) \sin\left(\frac{m\pi}{L} \eta\right), \quad (35)$$

где L - характерный продольный размер (длина реактора); α_i - амплитуды бегущих структур; m - номер структурной моды, λ - инкремент.

Рассмотрим данные выражения в качестве начальных данных для расчета концентраций двух компонентов и температуры в реакторе. Решаем систему уравнений (30)-(32) конечно-разностным методом. Выражения приводим к расчетным соответственно для компонентов А, В и температуры:

$$Ua_i^{j+1} = Ua_i^j \cdot \left[1 - 2\Delta t D_x / \eta^2 - \Delta t (k_1 + k_2)\right] + \Delta t D_x / \eta^2 (Ua_{i+1}^j + Ua_{i-1}^j) + k_2 \Delta t, \quad (36)$$

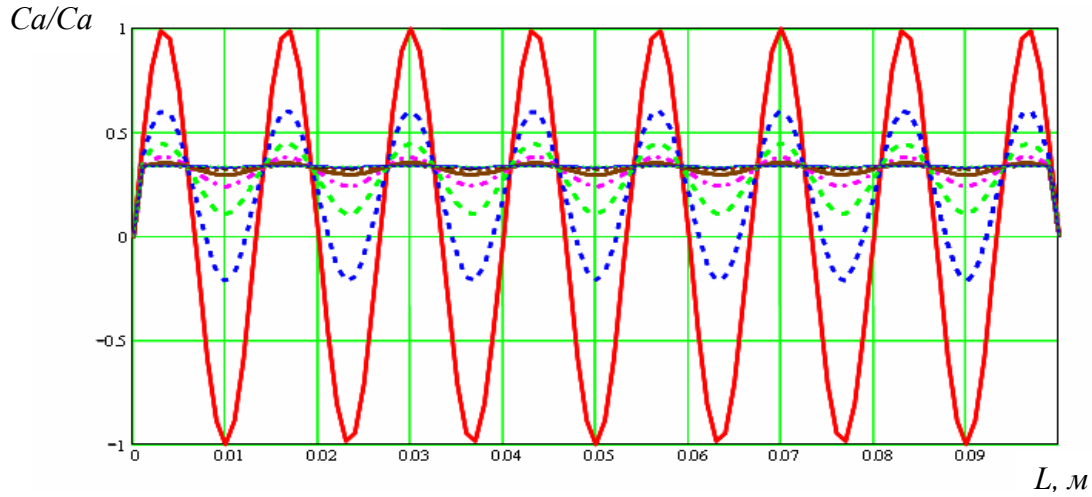
$$Ub_i^{j+1} = Ub_i^j \cdot \left[1 - 2\Delta t D_y / \eta^2 - \Delta t (k_1 + k_2)\right] + \Delta t D_y / \eta^2 (Ub_{i+1}^j + Ub_{i-1}^j) + k_1 \Delta t, \quad (37)$$

$$T_i^{j+1} = 2T_i^j - T_{i-1}^j - \eta^2 H_1 / \bar{\chi} \rho C_p (k_1 Ub_{i-1}^j + k_2 Ua_{i-1}^j). \quad (38)$$

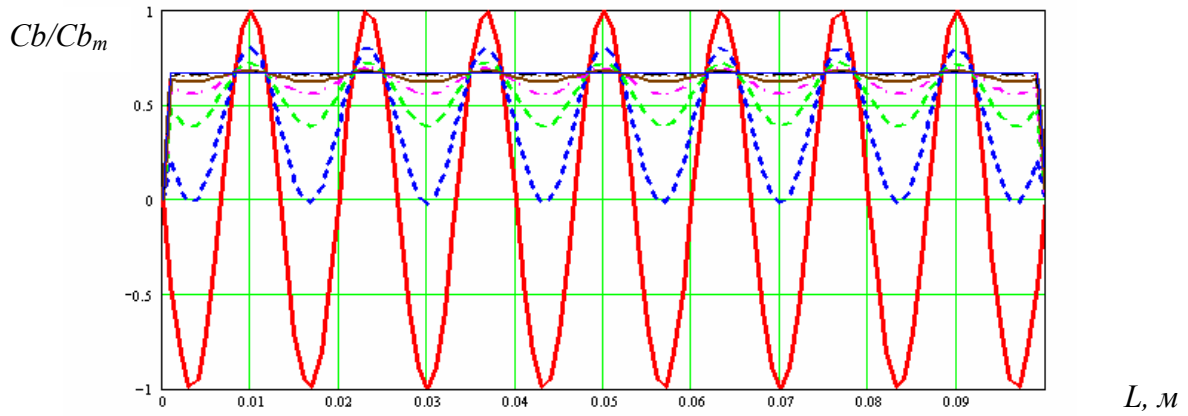
С учетом данных выражений были рассчитаны и построены распределения концентраций компонентов А, В и температуры среды по длине реактора для разных периодов времени (рисунки 4-6). Расчеты проводились в прикладном пакете Mathcad2001. На рисунке 7 представлены графики зависимости амплитуды колебаний концентраций компонентов А и В от времени пребывания. Как видно из рисунка амплитуда колебаний со временем уменьшается и становится постоянной.

Таким образом, с помощью полученной численной модели для автоволновых процессов были рассчитаны распределения концентраций компонентов А, В и температуры среды по длине реактора для разных периодов времени. Установлено, что амплитуда колебаний с течением временем сначала уменьшается, а потом стабилизируется. Из рисунков, видно, что распределение концентрации и температуры по длине реактора имеет волновой характер, что подтверждает явление развития циркуляционных ячеек. Результаты и выводы работы в дальнейшем можно использовать в научно-исследовательских и проектных организациях при разработке и проектировании очистных и теплообменных аппаратов различной, в том числе и большой, единичной мощности.

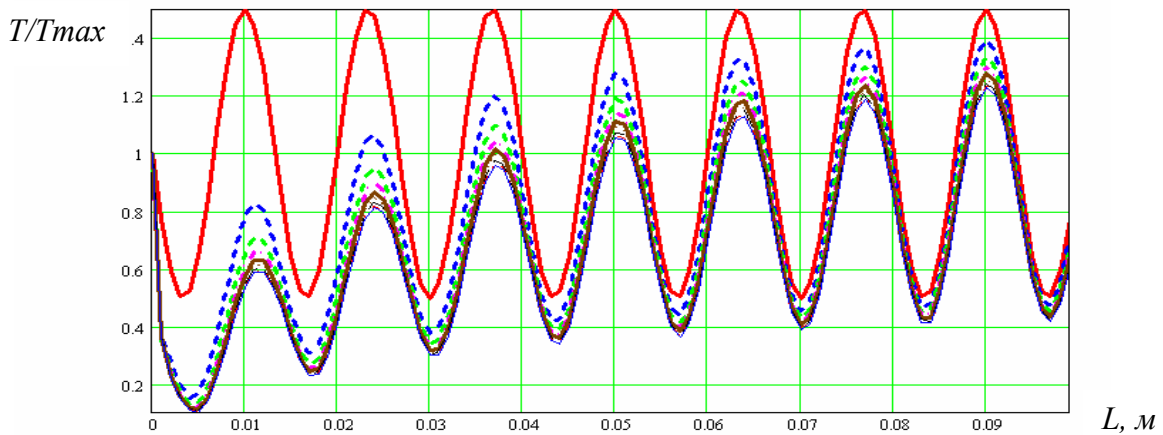
На рисунке 8 приведены данные экспериментальных исследований автоколебательных волновых режимов в проточном реакторе. Видно, что наши теоретические результаты качественно верно описывают волновые динамические режимы.



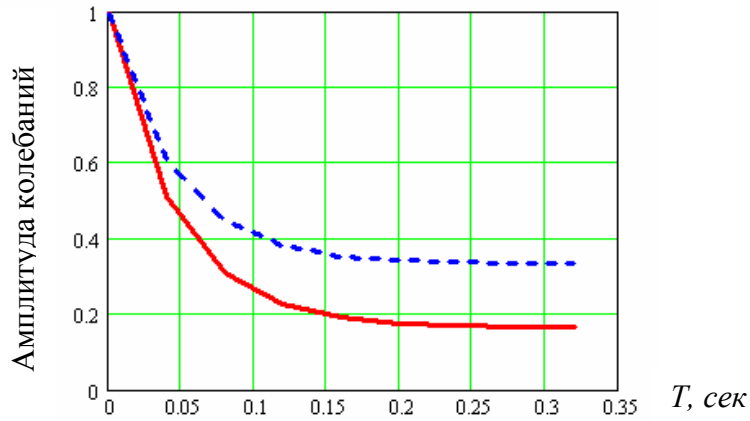
Условные обозначения: — Ca_0 , - - Ca_1 , — Ca_2 , · · Ca_3 , — Ca_4 (где 1,2,3,4-периоды времени)
 Рис. 4. Распределения концентрации компонента А по длине реактора



Условные обозначения: — Cb_0 , - - Cb_1 , — Cb_2 , · · Cb_3 , — Cb_4 (где 1,2,3,4-периоды времени)
 Рис. 5. Распределения концентрации компонента В по длине реактора

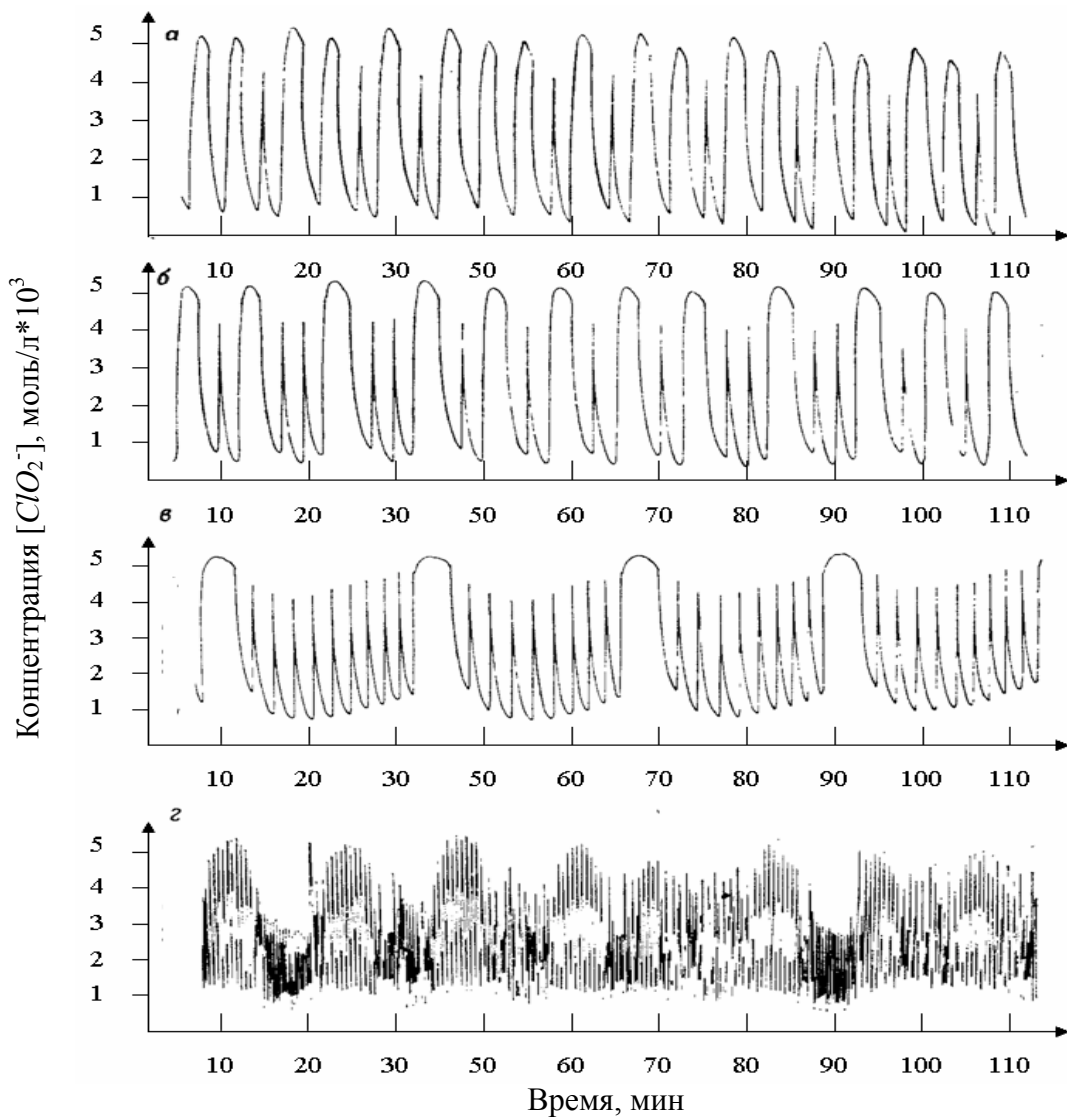


Условные обозначения: — T_0 , - - T_1 , — T_2 , · · T_3 , — T_4 (где 1,2,3,4-периоды времени)
 Рис. 6. Распределения температуры среды по длине реактора



Условные обозначения: — А, - - В

Рис. 7. Зависимость амплитуды колебаний концентраций компонентов А и В от времени пребывания



Условные обозначения: константы скорости реакции а) $K=2.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}$; б) $K=1.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}$;
 в) $K=1.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$; г) $K=1.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$

Рис. 8. Автоколебания в системе хлорит-тиосульфат(по данным [9])

Таким образом можно сказать, что для первого случая разработана математическая модель процесса хемосорбции с движущимся фронтом мгновенной необратимой реакции при малых числах Рейнольдса в системе газ-жидкость. Для второго случая получены условия формирования автоволновых режимов процесса. Разработана классификация процессов, для расчета которых целесообразно использование предлагаемых подходов.

Ссылки

- [1] Мусабекова Л.М., Бренер А. М. Моделирование хемосорбции с подвижным фронтом реакции. Математические методы в технике и технологиях. Сб. трудов 14 Международной научной конференции. Т3. Смоленск, 2001.-С.66-70
- [2] Мусабекова Л.М., Бренер А.М., Тарасова Р.Н., Даушеева Н.Н. Влияние физико-химических параметров процесса хемосорбции на характеристики пленочной модели для системы $\text{SO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_3$. Известия ВУЗов. г. Иваново. -2002. -Т45. Выпуск 5.-С. 158-159.
- [3] Мусабекова Л.М., Бренер А.М., Тарасова Р.Н. Методика расчета процесса хемосорбции на примере системы $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Тр. межд. конф., посвященной 10-летию независимости республики Казахстан.-2002.-Шымкент.-Ч. II.-С.45-49.
- [4] Мусабекова Л.М., Бренер А. М. Методология расчета процесса хемосорбции с движущимся фронтом реакции. Сб. трудов 16 Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях". г. Санкт-Петербург.-2003.-Т3.-С.212-215.
- [5] Мусабекова Л.М., Бренер А.М. Методология расчета процесса хемосорбции в системах с движущимся фронтом мгновенной необратимой реакции. Труды 5-го Минского международного форума по тепло- и массообмену - ММФ-2004.-Минск.-Т1.-С.319-С.323.
- [6] A.M. Brener, M.A. Serimbetov, L.M. Musabekova. Non-local equations for concentration waves in reacting diffusion systems. Twelfth International conference on Computational Methods and Experimental Measurements XII. WIT Press Southampton, Boston.-2005.-P.93-103.
- [7] Brener A.M., Musabekova L.M. Autowave regimes of heat and mass transfer in the non-isothermal through-reactors// Advanced Computational Methods in Heat transfer IX. Wessex Institute of Technology. Published by WIT Press Ashurst Lodge, Ashurst Southampton SO40 7AA, UK. 2006.-p181-191
- [8] Мусабекова Л.М., Юнусова А.А., Юнусова Д.У., Бренер А.М. Моделирование процессов переноса тепла и массы в реакторах смешанного типа с учетом объемного распределения фаз. Вестник НАН РК.-2007.-№2.-С.39-42.
- [9] Эпштейн И., Орбан М. Галогенсодержащие колебательные системы в проточном реакторе// В сб. "Колебания и бегущие волны в химических системах", М.: Мир, 1988, С. 285-318.