

НЕПОЛНОТА ПРЕВРАЩЕНИЯ В БЕГУЩЕЙ ВОЛНЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕПЛОТВОДА

Ю. И. Бабенко

ФГУП РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург, babenko@npd.ioffe.ru

Исследуется процесс стационарного распространения волны полимеризации в бесконечном массиве. Предполагается, что закон тепловыделения задается усеченной функцией Аррениуса. Показано, что при наличии теплоотвода полное превращение вещества невозможно.

Ключевые слова: полимеризация, горение, конверсия, неполнота превращения.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение волновых решений систем параболических уравнений ведет начало с работы [1]. Применительно к задачам, связанным с теорией горения, имеется ряд публикаций (см., например, [2–6]). Эффект «недогорания» при наличии теплоотвода был установлен в [7] с помощью метода срачиваемых асимптотических разложений, который физически соответствует разделению пространственной области на зоны реакции и прогрева (что правомерно для больших разогревов, присущих реакции горения). Отметим работы [8, 9], где рассматривались близкие вопросы. В [8] определены критические условия существования пламени в предположении, что величина недогорания задана заранее. В [9] исследовалась одна из задач теории горения в «полубесконечной» постановке, подразумевающей существование фронта пламени, на котором граничные условия заданы. При этом параметр недогорания необходимо ввести, чтобы удовлетворить указанным условиям, так что эффект неполноты превращения оказывается не связанным с теплоотводом.

В [10] рассматривался процесс распространения волны полимеризации в бесконечном массиве в предположении, что скорость тепловыделения задается усеченной функцией Франк-Каменецкого. В настоящей работе решается задача, аналогичная [10], но с учетом теплоотвода.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим систему уравнений, описывающую поля температуры T и относительной концентрации конечного продукта C в системе координат, связанной с движущейся волной химического превращения:

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - U \frac{dT}{dx} + T_{ad} k \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \times \\ \times (1 - C) \left[\exp\left(\frac{E(T - T_0)}{RT_0^2}\right) - 1 \right] - B(T - T_0) = 0, \quad (1)$$

$$-U \frac{dC}{dx} + k \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \times \\ \times (1 - C) \left[\exp\left(\frac{E(T - T_0)}{RT_0^2}\right) - 1 \right] = 0,$$

$$T = T(x), \quad C = C(x), \quad x \in (-\infty, \infty),$$

$$T(\pm\infty) = T_0, \quad C(-\infty) = 0.$$

Здесь a — температуропроводность, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, k — предэкспоненциальный множитель, U — скорость распространения волны, B — коэффициент теплоотдачи, $T_{ad} = Q/c\rho$ — адиабатическая температура, однозначно определенная тепловым эффектом экзотермической реакции Q , а также теплоемкостью c и плотностью среды ρ . Указанные величины, а также параметры T_0 и C_0 приняты постоянными.

Нами использована функция тепловыделения Франк-Каменецкого, полученная линеаризацией в экспоненте закона Аррениуса [11]. Кроме того, из экспонент в системе (1) вычитается единица, так как только в этом случае постановка задачи математически корректна. Физически это означает, что скорость тепловыделения при $T = T_0$ принимается равной нулю. Подобная процедура впервые использовалась в работе [12].

Предполагается, что реакция имеет первый порядок.

После введения безразмерных величин

$$\Theta = \frac{E(T - T_0)}{RT_0^2}, \quad \xi = \frac{Ux}{a}, \quad \Theta_{ad} = \frac{ET_{ad}}{RT_0^2},$$

$$\omega^2 = \frac{U^2}{ak \exp(-E/RT_0)}, \quad \beta = \frac{B}{k \exp(-E/RT_0)}$$

система (1) принимает вид

$$\frac{d^2\Theta}{d\xi^2} - \frac{d\Theta}{d\xi} + \frac{\Theta_{ad}}{\omega^2}(1 - C)[\exp \Theta - 1] - \frac{\beta\Theta}{\omega^2} = 0, \quad (2)$$

$$-\frac{d\Theta}{d\xi} + \frac{1}{\omega^2}(1 - C)[\exp \Theta - 1] = 0, \quad (3)$$

$$\Theta = \Theta(\xi), \quad C = C(\xi), \quad \xi \in (-\infty, \infty),$$

$$\Theta(\pm\infty) = 0, \quad C(-\infty) = 0; \quad (4)$$

$$\Theta_{ad}, \beta, \omega^2 = \text{const} > 0.$$

Требуется получить возможно более полную информацию о поведении функции $C(\xi)$.

СВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ К ОДНОМУ УРАВНЕНИЮ

Умножая (3) на Θ_{ad} и вычитая из (2), получаем уравнение

$$\frac{d^2\Theta}{d\xi^2} - \frac{d\Theta}{d\xi} + \Theta_{ad} \frac{dC}{d\xi} - \frac{\beta\Theta}{\omega^2} = 0. \quad (5)$$

Интегрируя (5) в пределах $(-\infty, \xi]$, имеем (аналог (10) из [10])

$$\frac{d\Theta}{d\xi} = \Theta - \Theta_{ad}C + \frac{\beta}{\omega^2} \int_{-\infty}^{\xi} \Theta d\xi. \quad (6)$$

С учетом (3) выполним преобразование

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\xi} \Theta d\xi &= \int_0^C \Theta \frac{d\xi}{dC} dC = \\ &= \omega^2 \int_0^C \frac{\Theta dC}{(1 - C)[\exp \Theta - 1]}. \end{aligned} \quad (7)$$

Разделив (6) на (3), с использованием (7) получаем

$$\begin{aligned} \frac{(1 - C)[\exp \Theta - 1]}{\omega^2} \frac{d\Theta}{dC} &= \Theta - \Theta_{ad}C + \\ &+ \beta \int_0^C \frac{\Theta dC}{(1 - C)[\exp \Theta - 1]}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Theta = \Theta(C), \quad C \in [0, C_{\infty}]; \quad \Theta(0) = 0. \quad (9)$$

Область изменения независимой переменной, задаваемая в (9), заранее не известна. Она будет определена ниже в процессе решения. Заведомо ясно только, что $C_{\infty} \leq 1$.

СЛУЧАЙ МАЛОГО РАЗОГРЕВА

Рассмотрим случай малых разогревов $\Theta_{ad} \ll 1$, который часто реализуется на практике в процессах полимеризации. При этом $\Theta < \Theta_{ad} \ll 1$ и можно положить $\exp \Theta - 1 \approx \Theta$, после чего уравнение (8) преобразуется к виду

$$\frac{1}{\omega^2} \frac{d\Theta}{dC} = \frac{\Theta - \Theta_{ad}C - \beta \ln(1 - C)}{(1 - C)\Theta}. \quad (10)$$

Переобозначив переменные $u = C$, $\vartheta = \Theta/\Theta_{ad}$ и введя параметры $\lambda = \Theta_{ad}/\omega^2$ и $\gamma = \beta/\Theta_{ad}$, перепишем (10) в форме, наиболее удобной для анализа:

$$\frac{d\vartheta}{du} = \frac{\vartheta - u - \gamma \ln(1 - u)}{\lambda(1 - u)\vartheta},$$

$$\vartheta = \vartheta(u), \quad u \in [0, C_{\infty}]; \quad \vartheta(0) = 0; \quad (11)$$

$$\lambda, \gamma = \text{const} > 0.$$

В [10] уравнение (11) рассматривалось при $\gamma = 0$. Оказалось, что при возрастании u от 0 до 1 значение ϑ также возрастает в пределах $0 \div 1$. При $\gamma > 0$ характер решения уравнения (11) качественно изменяется. Из физических соображений следует, что по мере увеличения концентрации u величина ϑ возрастает от нуля до некоторого максимального значения $\vartheta_{\max} < 1$, а затем убывает, стремясь к нулю в конце рассматриваемого промежутка.

Из (11) сразу следует, что при $\vartheta = 0$ конверсия $u \neq 1$, так как при этом получаем абсурдный результат $d\vartheta/du = \infty$. Указанная производная должна оставаться конечной, поэтому при $\vartheta = 0$ числитель должен быть равен нулю.

Отсюда получаем выражение, дающее максимально возможное значение $u = u_\infty$:

$$u_\infty + \gamma \ln(1 - u_\infty) = 0. \quad (12)$$

Трансцендентное уравнение (12) имеет единственное решение $u_\infty < 1$ при условии, что $\gamma \in (0, 1)$. Отсутствие решения в случае $\gamma \geq 1$ физически означает, что при интенсивном теплоотводе бегущая волна не может существовать.

Для предельных случаев справедливы разложения

$$u_\infty = 1 - \exp\left(-\frac{1}{\gamma}\right) + O\left[\frac{\exp(-2/\gamma)}{\gamma}\right], \quad \gamma \rightarrow 0,$$

$$u_\infty = 2(1 - \gamma) \left[1 - \frac{1 - \gamma}{3} + O(1 - \gamma)^2\right], \quad \gamma \rightarrow 1.$$

СЛУЧАЙ БОЛЬШОГО РАЗОГРЕВА

Проведенное выше рассмотрение, относящееся к случаю малых разогревов, фактически подразумевает, что зависимость скорости реакции от температуры является линейной (см. переход от (8) к (10)). При этом в исходных уравнениях (2) и (3) сохраняется только квадратичная нелинейность $(1 - C)\Theta$. В случае произвольных значений Θ_{ad} следует использовать уравнение (8). Легко видеть, что при $\xi \rightarrow \infty$, $\Theta \rightarrow 0$ величина C не может быть равной единице, так как при этом $d\Theta/dC = \infty$. Таким образом, эффект неполноты превращения имеет место и для больших разогревов, если стационарная бегущая волна существует.

ВЫВОДЫ

Подтвержден известный факт неполноты превращения в стационарной бегущей волне химической реакции при наличии тепловых потерь.

Для случая малого теплового эффекта (например, в реакции полимеризации) получено трансцендентное уравнение, определяющее величину максимально достижимой конверсии.

Для случая малого теплового эффекта найден интервал значений параметра теплоотдачи, при котором может существовать бегущая волна.

Автор благодарит В. Б. Улыбина и А. И. Мошинского за стимулирующее обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С. Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества и его применение к одной биологической проблеме // Бюл. МГУ. Сер. А. Математика и механика. 1937. Т. 1, вып. 6. С. 1–26.
2. Зельдович Я. Б. Нелинейные волны. Распространение и взаимодействие. М.: Наука, 1981.
3. Ваганов Д. А., Худяев С. И. Об одной стационарной задаче теории горения // Физика горения и взрыва. 1969. Т. 5, № 2. С. 167–172.
4. Худяев С. И. К асимптотической теории стационарной волны горения // Хим. физика. 1987. Т. 6, № 5. С. 681–691.
5. Вольперт В. А., Вольперт А. И. Существование и устойчивость бегущих волн в химической кинетике // Динамика химических и биологических систем / Под ред. В. И. Быкова. Новосибирск: Наука, 1989. С. 56–131.
6. Худяев С. И. Об одном классе интегрируемых уравнений в задачах горения и гидродинамики // Мат. моделирование. 1995. Т. 7, № 1. С. 35–60.
7. Худяев С. И. Асимптотическое поведение стационарной неадиабатической волны горения // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 6. С. 838–847.
8. Любченко В. И. Стационарное горение негетифицирующихся конденсированных веществ при наличии теплопотерь в окружающую среду // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61, № 4. С. 964–971.
9. Улыбин В. Б. Влияние недогорания на устойчивость и параметры стационарного дефлаграционного горения // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312, № 4. С. 922–924.
10. Бабенко Ю. И., Мошинский А. И. Определение скорости распространения волны полимеризации // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 62–75.
11. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплотеплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
12. Enig J. W. Critical conditions in time-dependent thermal explosion theory // J. Chem. Phys. 1964. V. 41, N 12. P. 4012–4013.

Поступила в редакцию 11/1 2007 г.