

Рис. 1. Зависимость N от объемной доли мелкой фракции в смеси окислителя $\varphi_{\text{мет}}$. Соотношение объемных долей металл/окислитель: 1 — 10, 2 — 5, 3 — 2,5, 4 — 1,25, 5 — 0,95, 6 — 0,65, 7 — 0,35, 8 — 0,05.

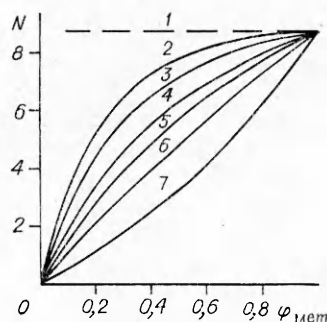


Рис. 2. Зависимость N ($\varphi_{\text{мет}}$) в смеси с крупнодисперсным окислителем (200 мкм). Размер частиц металла: r , мкм: 1 — 15, 2 — 35, 3 — 50, 4 — 75, 5 — 100, 6 — 150, 7 — 500.

с заданным соотношением металл/окислитель показали эффективность применения мелкодисперсных фракций окислителя для уменьшения величины N .

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев В. Г., Куценогий К. П., Зарко В. Е. ФГВ, 1981, 17, 4, 9.
2. Григорьев В. Г., Зарко В. Е., Куценогий К. П. и др. Докл. АН СССР, 1981, 259, 4, 881.
3. Haller W. J. Chem. Phys., 1965, 42, 2, 686.
4. Роджерс К. Укладки и покрытия. — М.: Мир, 1968.
5. Dodds J. A. J. Colloid and Interface Sci., 1980, 77, 2, 317.

Поступила в редакцию 29/X 1987,
после доработки — 1/IV 1988

УДК 532.517.2 : 5.41.12 : 536.24

СТРУЙНОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ РЕАГЕНТОВ В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

А. В. Солдаткин
(Ленинград)

В теории химических реакторов существуют две полярные модели: реактор идеального смешения и идеального вытеснения [1]. Существенный недостаток обеих моделей — они не указывают физического механизма, приведшего к ситуации идеального смешения или вытеснения при реальном химическом процессе. Модель струйного реактора свободна от указанного выше недостатка: процесс смешения реагирующей смеси обусловлен эжекцией окружающей среды. В работах [2—5] проводится математическое моделирование течения и тепломассопереноса в трубчатых реакторах с учетом формирования профиля течения на начальном участке трубы.

В химической технологии часто используются струйные течения для обеспечения интенсификации процесса и уменьшения габаритных характеристик реактора. Струйные течения реагирующей обобщенной ньютоновской жидкости (модель полимеров, концентрированной суспензии и т. д.) в ограниченном пространстве, насколько известно автору, не рассматривались. Постановка задачи о струйном течении в рамках теории пограничного слоя обуславливает постоянство импульса струи смеси вдоль оси реактора в отличие от постоянства расхода при течении в трубе [2].

Цель данной работы — математическое моделирование струйного смешения реагирующей смеси, реология которой аппроксимируется моделью Оствальда — де Вилля, и анализ влияния параметров реологии и гидродинамики модели на возможность управления реальным технологическим процессом, в частности взаимодействием частиц активированного (например, галлием) алюминия с водой при получении водорода.

Физико-химическая формулировка задачи состоит в следующем. На вход бесконечно длинного трубчатого реактора диаметром D_0 из сопла диаметром d поступает затопленная струя жидкости, реологические свойства которой подчиняются зависимости Оствальда — де Вилля [6]. Выбор этой модели обусловлен тем, что для реологии широкого класса течений реальных жидкостей эта зависимость служит хорошим приближением: от полимеров ($0 < N < 1$) до концентрированных суспензий ($N > 1$; N — показатель ньютоновости жидкости). Предполагается, что $D_0 \gg d$, химическая реакция — первого порядка, а температурная зависимость скорости реакции описывается соотношением Аррениуса [7].

Математически движение реагирующей смеси в струйном химическом реакторе описывается уравнениями переноса количества движения, энергии и конвективной диффузии твердого реагента (смесь — концентрированная суспензия, а частицы твердого реагента поступают в недостатке по сравнению с жидким) в рамках пограничного слоя [8]:

$$\begin{aligned} u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{m}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(y \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right|^{N-1} \frac{\partial u}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial}{\partial x} (\bar{y}u) + \frac{\partial}{\partial y} (\bar{y}v) = 0, \\ u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} &= \frac{a}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{Q}{\rho c_p} W, \quad W = k_0 \exp(-E/RT), \\ u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} &= \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(Dy \frac{\partial c}{\partial y} \right) - \frac{W}{\rho}, \quad D = D_{01} \exp(E_1/RT). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь x, y — продольная и поперечная координаты; u, v — продольная и поперечная компоненты скорости; T, m, N — температура и параметры реологии смеси; a, ρ — коэффициент температуропроводности и плотность смеси; c_p — теплоемкость смеси при постоянном давлении; c — концентрация частиц твердого реагента; k_0, E — предэкспонент и энергия активации; R — газовая постоянная; D_{01}, E_1 — константы.

Исследование системы уравнений (1) проводится методом локального подобия [9]:

$$\begin{aligned} u &= u_m(x) f'(\varphi)/\varphi, \quad \Delta T = \Delta T_m(x) \Theta(\varphi), \\ c &= c_m(x) \zeta(\varphi), \quad \varphi = y/\delta(x), \end{aligned}$$

где δ — толщина струи; $\Delta T = T - T_w$; T_w — температура поверхности реактора; $u_m, \Delta T_m, c_m$ — скорость, избыточная температура и концентрация твердого реагента на оси струи.

Запишем краевые условия вместе с интегральными соотношениями, необходимыми для получения нетривиального решения. Условия симметрии на оси струи:

$$y = 0: \quad \frac{\partial u}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \Delta T}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0,$$

условия сопряжения на границе струи:

$$y = \delta: \quad u = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = 0, \quad c = 0, \quad \lambda \frac{\partial \Delta T}{\partial y} = \alpha \varepsilon \Delta T,$$

$\varepsilon = d/D_0$; $I = \pi \rho \frac{d^2}{4} u_0^2$ — импульс струи; $\Phi_0 = \pi \rho \frac{d^2}{4} c_p u_0 \Delta T_0$ — поток энергии; $M_0 = \pi \rho \frac{d^2}{4} u_0 c_0$ — массовый расход твердого реагента. Индекс 0 указывает, что величины берутся на срезе сопла.

Относительно условия теплообмена на границе струи (граничное условие 3-го рода) отметим, что, во-первых, следует подчеркнуть акту-

альность решения задач именно с подобными граничными условиями в области химической технологии, поскольку температура поверхности реактора является естественным параметром управления процесса.

Во-вторых, остановимся на соображениях, составляющих основу этого условия. Предельные значения параметра ϵ включают случаи втекания струи в затопленное пространство ($\epsilon \rightarrow 0$) и закон Ньютона — Рихмана для течения в развитом потоке жидкости в трубе ($\epsilon = 1$). Кроме того, в оценке влияния на теплообмен слоя $D_0 > y > \delta$ воспользуемся результатами теории теплопроводности: понятием коэффициента теплопередачи, который для цилиндрической геометрии имеет вид [10]:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} \frac{D_0}{d} + \frac{1}{\lambda} \ln \frac{D_0}{d} + \frac{1}{\alpha_2}}$$

(α_1, α_2 — коэффициенты теплоотдачи жидкости и стенок реактора).

При $d \ll D_0$ воспользуемся асимптотическим разложением; $k \sim \alpha_1 \epsilon + O(\epsilon)$. Отсюда легко получается условие теплообмена на границе струи. Оговорим, что возможность использования данного выражения для коэффициента теплопередачи обусловлена тем, что в слое $D_0 > y > \delta$ нет выделения тепла за счет химических реакций.

Применение интегрального метода в сочетании с методом локального подобия к системе уравнений (1) приводит к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для масштабных величин (все величины обезразмерены, знак обезразмеривания опущен)

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dx} &= \frac{a_3 \beta}{2\lambda_1} G \frac{[e^{a_1 F x^{-p}} (a_1 F x^{-p} - 1) + 1]}{F^2 x^{-3p}} - \frac{Nu F}{a_4 \lambda_1}, \quad u_m(x) = a_3 x^{-p}, \\ \frac{dG}{dx} &= -\frac{a_3 \beta}{2\lambda_2} Da G \frac{[e^{a_1 F x^{-p}} (a_1 F x^{-p} - 1) + 1]}{F^2 x^{-3p}}, \quad \delta(x) = \sqrt[3]{a_1 a_2 x^p}, \\ \bar{F} &= \frac{u_m \Delta T_m \delta^2 \rho c_p}{\Phi_0}, \quad G = \frac{u_m c_m \delta^2}{M_0}, \quad \Delta T_m = \frac{T_m - T_w}{RT_w^2}, \quad \bar{c}_m = \frac{c_m}{c_0}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\bar{x} = x/(d \text{ Re}), \quad \bar{u}_m = \bar{u}/u_0, \quad \beta = \frac{3QE}{4\rho c_p RT_w^2}, \quad p = \frac{1}{2N-1}, \quad \text{Pr} = \nu/a,$$

$$\text{Nu} = \alpha \epsilon d/\lambda, \quad \text{Re} = u_0^{2-N} d^N/m, \quad \text{Da} = d \text{ Re } a_7/(\tau_x u_0),$$

$$\tau_x = 1/[k_0 c_0 \exp(-E/RT_w)], \quad a_1 = (2\gamma_1)^{\frac{3}{4}(1-p)}, \quad a_2 = (2\gamma_1)^{\frac{9p-5}{4}},$$

$$a_3 = (2\gamma_1)^{\frac{3p+1}{4}}, \quad a_4 = \sqrt{a_1 a_2 a_3}, \quad a_5 = b^{\frac{3}{4}(1-p)}, \quad a_6 = 2b,$$

$$a_7 = b^{\frac{3p+1}{4}}, \quad b \simeq 2,8.$$

Здесь λ — коэффициент теплопроводности жидкости.

Константы $\gamma_1, \lambda_1, \lambda_2$ заданы выражениями

$$\gamma_1 = \int_0^1 \left(\frac{f'}{\varphi}\right)^2 \varphi d\varphi, \quad \lambda_1 = \int_0^1 f' \Theta d\varphi, \quad \lambda_2 = \int_0^1 f' \zeta d\varphi,$$

для вычисления которых используются профили функции тока

$$f'/\varphi = 1 + 2\varphi^3 - 3\varphi^2,$$

П-профили температуры и концентрации, приемлемые аппроксимации реальных $\text{Pr} \gg 1$, $D = D_{01} \exp(E_1/RT)$. Получено $\gamma_1 \simeq 0,09$, $\lambda_1 \simeq 0,15$, $\lambda_2 \simeq 0,15$.

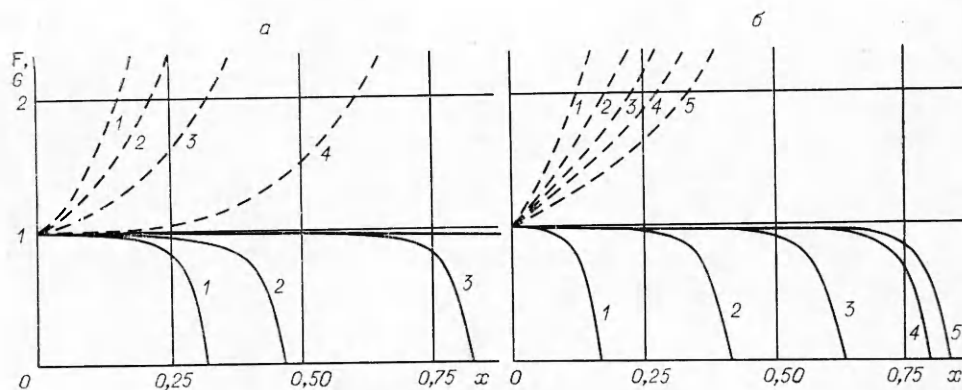


Рис. 1. Изменение потока энергии F (штриховые кривые) и массового расхода твердого реагента G (сплошные) вдоль оси реактора при разных числах Дамкеллера (а) и при различных значениях параметра N (б).

а) $p = 0$, $\beta = 50$, $Nu = 0$, $Da = 0,12$ (1), $0,08$ (2), $0,04$ (3), $0,016$ (4); б) $\beta = 50$, $Da = 0,04$, $Nu = 0$, $F(0) = 1$, $G(0) = 1$, $p = 0,6$ (1), $0,5$ (2), $0,4$ (3), $0,3$ (4), 0 (5).

Теплодиффузионная часть системы уравнений (2) решается при двух типах граничных условий:

$$F(0) = 1, G(0) = 1, \quad (3)$$

$$F(0) = 0, G(0) = 1. \quad (4)$$

Физически граничные условия (3) соответствуют нагретой относительно окружающей среды смеси, поступающей в реактор. При условии (4) смесь реагентов в начальном сечении имеет температуру, равную температуре окружающей среды.

Некоторые результаты численного решения системы (2) с граничными условиями (3) приведены на рис. 1. Из рис. 1, а видно, что величина пути воспламенения x_b уменьшается с увеличением числа Da , т. е. с ростом времени пребывания частиц в реакторе. Этот факт хорошо известен в теории химических реакторов: чем меньше подача окислителя и горючего в гомогенный реактор, тем больше время пребывания и меньше период индукции (аналог пути воспламенения). Иначе говоря, «медленная» смесь реагентов пройдет меньший путь по сравнению с «быстрой», прежде чем произойдет воспламенение смеси за счет разогрева. Увеличение скорости подачи реагентов приводит к тому, что наступает момент, когда смесь не успевает воспламениться, находясь в реакторе, и работа реактора становится неэффективной.

Из анализа рис. 1, б можно заметить, что увеличение параметра N приводит к удлинению пути воспламенения. Насколько известно, этот факт в литературе не рассматривался, поэтому остановимся на нем подробнее. Рост N соответствует повышению концентрации твердых частиц в жидкости и при $N \rightarrow \infty$ (предельная дилатансия) распространение смеси подобно квазитвердому движению с постоянной скоростью.

Рассмотрим две смеси с начальными концентрациями твердого реагента c_{10} , c_{20} ($c_{10} > c_{20}$, следовательно, $N_1 > N_2$). Скорость первой смеси уменьшается медленнее второй, поэтому первая смесь быстрее покинет реактор. Иначе говоря, увеличение N приводит к снижению времени пребывания частиц в реакторе и, следовательно, к росту x_b . Таким образом, пропорциональность x_b показателю N согласуется с физической картиной течения в гомогенном химическом реакторе, построенной на основе теории теплового взрыва.

До сих пор речь шла о первоначально нагретой смеси, поступающей в реактор. Рассмотрим другой практически интересный случай (4).

Из рис. 2, а видно, что с увеличением Da уменьшается x_b аналогично случаю первоначально нагретой смеси. Однако при одних и тех же числах Da величина x_b больше, чем для нагретой смеси, поскольку холодной смеси требуется пройти больший путь до точки воспламенения.

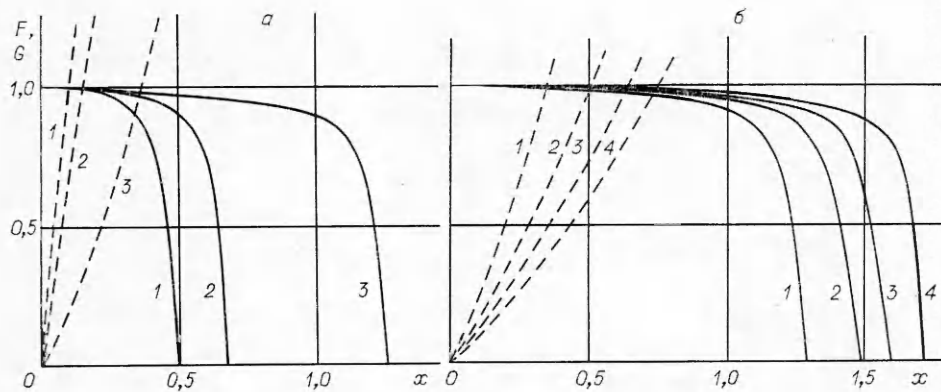


Рис. 2. Изменение F (штриховые линии) и G (сплошные) вдоль оси реактора (а) и в зависимости от показателя N (б) при течении холодной смеси.
 а) $Nu = 0$, $F(0) = 0$, $G(0) = 1$, $p = 0$, $\beta = 50$, $Da = 0,12$ (1), $0,08$ (2), $0,04$ (3); б) $\beta = 50$, $Da = 0,04$, $F(0) = 1$, $G(0) = 1$, $Nu = 0$, $p = 0$ (1), $0,3$ (2), $0,5$ (3), $0,8$ (4).

Анализ рис. 2, б приводит к заключению: величина x_b уменьшается с ростом N , что противоречит выводу на основе рис. 1, б.

Для разрешения этого парадокса рассмотрим вновь смеси с начальными концентрациями $c_{10} > c_{20}$, соответственно $N_1 > N_2$ и $p_2 > p_1$. Из выражения для скорости на оси реактора (см. (2)) следует, что пока $x < d Re$, смесь с меньшей концентрацией движется с большей скоростью. Поэтому при воспламенении на расстояниях, меньших $d Re$, зависимость $x_b(N)$ прямо пропорциональная. Если смесь холодная, то она проходит больший путь до точки воспламенения по сравнению с нагретой. При $x > d Re$ состав с c_{20} движется с меньшей скоростью, т. е. в этом случае будет наблюдаться противоположная зависимость $x_b(N)$: при увеличении N величина x_b уменьшается.

Таким образом, характерная гидродинамическая длина разделяет на две области течение реагирующей смеси, отличающиеся разной зависимостью $x_b(N)$. Иначе говоря, зависимость $x_b(N)$ позволяет варьированием начальной температуры смеси добиться изменения знака влияния на x_b .

Сравнение с величиной $\xi = 2700d$, полученной в работе [2], пути воспламенения для ламинарного режима $x_b < (10 \div 100)d$ показывает возможности струйного смешения для интенсификации и оптимизации технологического процесса. По поводу точности метода локального подбора в данной задаче отметим следующее. Упомянутый выше метод достаточно корректен для получения компактных аналитических зависимостей, удобных при практических расчетах струйных течений с вынужденной и естественной конвекцией. Точность его в данной задаче связана с возможностью использования приближения пограничного слоя вблизи x_b . Теория пограничного слоя позволяет оценить x_b , что вполне пригодно в практических целях. Однако вблизи x_b теория пограничного слоя перестает быть справедливой. Используя следующее условие нарушения этого приближения $\Delta G \sim G$, получим оценку для окрестности x_b , где теория пограничного слоя неверна:

$$\Delta x \sim \Omega / \beta Da,$$

$$\Omega = \frac{2\lambda_2 \Phi^2 x_b^{-3p}}{a_2 e^{a_1 \Phi x_b^{-p}} [(d_1 \Phi x_b^{-p} - 1) + 1]}, \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{Q}{c_p} M_0.$$

В заключение отметим, что в результате анализа модели струйного реактора показана возможность управления технологическим процессом с помощью параметров реологии и гидродинамики струйного течения смеси реагентов. Конкретное применение такого реактора возможно, например, при использовании следующей методики оптимизации — получить

заданное количество продукта на определенном расстоянии: $\tau_r > \tau_x$; $L_r > L$ (τ_r — время пребывания смеси в реакторе; τ_x — время химической реакции; L_r — путь, пройденный смесью в реакторе; L — длина реактора).

Разработка методики оптимизации технологического процесса на основе модели струйного реактора представляет собой самостоятельное исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967.
2. Гришин А. М., Немировский В. Б. ФГВ, 1979, 15, 3, 135.
3. Гришин А. М., Немировский В. Б. ФГВ, 1981, 17, 2, 101.
4. Гришин А. М., Немировский В. Б. МЖГ, 1980, 1, 23.
5. Гришин А. М., Немировский В. Б. ПМТФ, 1983, 4, 93.
6. Астарита Дж., Марручи Дж. Основы гидромеханики невязконовских жидкостей. — М.: Мир, 1978.
7. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
8. Колбенов И. Л., Сармурзина Р. Г., Сокольский Д. В. и др. Докл. АН СССР, 1985, 284, 2, 416.
9. Джаугаштин К. Е., Солдаткин А. В. Изв. СО АН СССР. Сер. техн., 1981, 2, 60.
10. Тепло- и массообмен. Справочник/Под ред. В. А. Григорьева и В. Н. Зорина. — М.: Энергоиздат, 1982.

*Поступила в редакцию 29/1 1987,
после доработки — 22/IX 1988*

УДК 541

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДАЯ ФАЗА — ЖИДКОСТЬ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ И ЕГО РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ АКТИВАЦИИ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ

К. И. Гаврилов, В. П. Любимой

(Томск)

Изучение механизма и кинетики межфазного взаимодействия в волне горения порошковых систем крайне затруднено из-за больших скоростей и температур взаимодействия, высокой дисперсности используемых реагентов. Поэтому существует необходимость изучения указанных процессов на модельных легкоплавких системах с последующим переносом выявленных закономерностей на тугоплавкие системы [1, 2]. В настоящей работе на примере системы $\text{Bi} + \text{Cd} + \text{Pb}$ рассмотрен механизм взаимодействия твердой и жидкой фаз при контактном плавлении. Это позволило указать возможные пути активации процесса горения порошковых систем.

В работе использовали кадмий, висмут и свинец чистотой 99,99%. Контактное плавление проводили в нестационарно-диффузионном режиме по методике, описанной в [3], при температуре 110°C (начало процесса $93,3^\circ$). Эта температура обеспечивает малую скорость исследуемого процесса, а особенности межфазного взаимодействия на границе жидкость контактной прослойки — твердая фаза проявляются наиболее ярко [4]. Образцы из чистых металлов и бинарных сплавов для снятия напряжения подвергали перед контактном плавлением изотермическому отжигу 5 ч при температуре $0,6 T$, где T — температура плавления материала. Полученные образцы исследовали с использованием металлографического анализа, растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа.