

АВТОВОЛНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ

Г. В. Жижин

(Ленинград)

1. Модели автоволновых процессов распространения химических реакций в гомогенных средах исследовались в [1—6]. В [6] показано, что неподвижный фронт реакции полимеризации (сопровождающийся резким увеличением вязкости) в двигающейся среде имеет сильно искривленную (сингулярную) форму. В связи с этим представляет интерес рассмотреть автоволновые процессы распространения реакции полимеризации в дисперсных средах, состоящих из несущей маловязкой фазы и частиц диспергированной фазы, в которых происходит реакция полимеризации. В этом случае увеличение вязкости вещества в частицах в процессе реакции не будет влиять на гидродинамику течения среды в целом и фронт реакции можно считать плоским. Результаты исследования пригодны для анализа не только процессов полимеризации, а и любых других экзотермических химических реакций, удовлетворяющих условиям постановки задачи. В [7, 8] предложена упрощенная модель распространения волны горения в химически инертной среде, содержащей газовые пузыри, в которых происходит горение. В [9, 10] эта модель применена для анализа волны полимеризации в жидкой среде с распределенными в ней жидкими частицами мономера. Однако модель, рассматриваемая в [7—10], имеет существенные недостатки. Главный из них — пренебрежение в конечной части волны асимптотически затухающей химической реакцией, имеющей важное значение в любых химико-технологических процессах. Согласно граничным условиям, используемым в [7—10], профили температуры в сплошной и дисперсной фазах имеют разрывы производных, причем предлагаемый качественный вид профилей не подтвержден ни расчетом, ни качественными исследованиями дифференциальных уравнений.

В данной работе показано, что учет затухающей химической реакции в конечной части волны и использование граничных условий, отвечающих гладкому профилю температуры в сплошной среде, приводят к принципиально новым качественным и количественным результатам. В частности, обнаружено, что при принятых в [7—10] параметрах задачи стационарное волновое решение отсутствует. Найдены условия существования волн химической реакции в дисперсных средах, рассчитаны скорости волн и их структура. Показано, что волны в дисперсных средах могут иметь структуру двух качественно различных типов.

2. Рассматривается одномерное установившееся движение сплошной среды, содержащей частицы диспергированной фазы, в которых может происходить экзотермическая химическая реакция. Считается, что размеры частиц и их объемное содержание достаточно малы, так что скорости несущей фазы и частиц равны и частицы не сталкиваются друг с другом, передача тепла реакции от частицы к частице осуществляется теплопроводностью несущей фазы, а химическая реакция достаточно активна и в дисперсной среде образуется стационарная самоподдерживающаяся волна.

Запишем уравнения сохранения энергии и массы в координатах, связанных с волной. Уравнение энергии для диспергированной фазы представляет собой уравнение для изменения температуры T_1 в отдельной частице (рассматриваемой как реактор идеального смешения), движущейся вдоль оси канала x со скоростью волны u :

$$(2.1) \quad \rho_1 c_1 u \frac{dT_1}{dx} = \rho_1 Q w (C, T_1) - \frac{\alpha S}{v} (T_1 - T_2).$$

Здесь ρ_1 , c_1 — плотность и удельная теплоемкость вещества частицы; Q — удельная теплота реакции; w — скорость реакции; S и v — поверхность и объем частицы; α — коэффициент теплоотдачи на поверхности частицы; T_2 — температура сплошной среды; C — концентрация (массовая доля) реагента в частице.

Уравнения для изменения концентрации реагента в частице и энергии для сплошной фазы имеют вид

$$(2.2) \quad u \frac{dC}{dx} = -w(C, T_1);$$

$$(2.3) \quad (1 - \varphi) \lambda_2 \frac{d^2 T_2}{dx^2} - (1 - \varphi) \rho_2 c_2 \frac{dT_2}{dx} + \varphi \frac{\alpha S}{v} (T_1 - T_2) = 0,$$

где φ — объемное содержание частиц; λ_2 , ρ_2 , c_2 — теплопроводность, плотность и удельная теплоемкость сплошной среды*.

Подставляя (2.1), (2.2) в (2.3) и интегрируя полученное уравнение от текущего сечения до $+\infty$ при $T_1 = T_2 = T_m$, $C = 0$, $dT/dx = 0$ и $x = +\infty$, получим

$$(2.4) \quad \lambda_2 \frac{dT_2}{dx} = u\rho_2 c_2 (T_m - T_2) + \frac{\varphi}{1-\varphi} u\rho_1 c_1 (T_1 - T_m) + \frac{\varphi}{1-\varphi} \rho_1 Q u C.$$

Из уравнения (2.4) при $T_1 = T_2 = T_0$, $C = C_0$, $dT_2/dx = 0$ и $x = -\infty$ найдем связь начальных и конечных параметров системы

$$(2.5) \quad \rho_2 c_2 (T_m - T_0) + \frac{\varphi}{1-\varphi} \rho_1 c_1 (T_m - T_0) - \frac{\varphi}{1-\varphi} \rho_1 Q C_0 = 0.$$

Для мелких частиц (считаем их сферическими с радиусом r) отношение $\alpha S/v = 3\lambda_2/r^2$, $Nu = \alpha 2r/\lambda_2 = 2$. Введем безразмерные переменные и параметры системы:

$$\chi = \frac{3x\lambda_2}{u\rho_1 c_1 r^2}, \quad \Theta = \frac{Tc_1}{Q}, \quad \gamma = \frac{Ec_1}{RQ}, \quad \psi = \frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1} \frac{1-\varphi}{\varphi}, \quad U = \left(\frac{\varphi/3}{1-\varphi}\right)^{1/2} \frac{\rho_1 c_1 u r}{\lambda_2}.$$

При этом уравнения (2.1), (2.2), (2.4) примут вид

$$(2.6) \quad d\Theta_2/d\chi = \psi U^2 (\Theta_2 - \Theta_m) + U^2 (\Theta_1 - \Theta_m) + U^2 C;$$

$$(2.7) \quad d\Theta_1/d\chi = W(C, \Theta_1) - (\Theta_1 - \Theta_2);$$

$$(2.8) \quad dC/d\chi = -W(C, \Theta_1)$$

(W — безразмерная скорость реакции).

3. Система (2.6)–(2.8) при заданной функции w автономна, ее решения могут быть представлены траекториями в трехмерном фазовом пространстве (Θ_1, Θ_2, C) . Будем считать, что химическая реакция имеет первый порядок (в случае полимеризации это отвечает термической полимеризации)

$$w = k_0 C \exp(-E/RT_1).$$

Здесь k_0 — константа скорости реакции; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

В соответствии с известным принципом «обрезания» кинетической функции [11] в (2.7), (2.8) функцию

$$(3.1) \quad W = kC \exp(-\gamma/\Theta_1) \quad (k = \rho_1 k_0 c_1 r^2 / (3\lambda_2))$$

будем полагать равной нулю в окрестности начальных значений температур Θ_0 . При принятых условиях с учетом (2.5) система (2.6)–(2.8) в части фазового пространства $\Theta_2 \geq \Theta_0$, $\Theta_1 \geq \Theta_0$, $C \geq C_0$ имеет две особые точки — начальное положение равновесия ($\Theta_1 = \Theta_0$, $\Theta_2 = \Theta_0$, $C = C_0$) и конечное положение равновесия ($\Theta_1 = \Theta_m$, $\Theta_2 = \Theta_m$, $C = 0$). Собственные числа начального положения равновесия

$$(3.2) \quad \lambda_{01,2} = \frac{U^2 \psi - 1}{2} \pm \left[\left(\frac{U^2 \psi - 1}{2} \right)^2 + U^2 (\psi + 1) \right]^{1/2},$$

т. е. оно имеет тип седла и расположено на плоскости $C = C_0$.

Линеаризуя систему (2.6)–(2.8) в окрестности конечного положения равновесия, из дискриминанта

$$(3.3) \quad \begin{vmatrix} \psi U^2 - \lambda_m, & U^2, & U^2 \\ 1, & -1 - \lambda_m, & k \exp\left(-\frac{\gamma}{\Theta_m}\right) \\ 0, & 0, & -k \exp\left(-\frac{\gamma}{\Theta_m}\right) - \lambda_m \end{vmatrix} = 0$$

* В [7–10] пропущен коэффициент $1 - \varphi$ в (2.3) перед второй производной от T_2 при учете его перед первой производной от T_2 .

находим $\lambda_{m1} = \lambda_{01} > 0$, $\lambda_{m2} = \lambda_{02} < 0$, $\lambda_{m3} = -k \exp(-\gamma/\Theta_m) < 0$, т. е. тип конечного положения равновесия по классификации Сидериадеса [12] — устойчивое седло.

Возможность перехода из начального положения равновесия в конечное определяется собственными направлениями в особых точках и расположением в фазовом пространстве трех нулевых поверхностей: $C = \Theta_m - \Theta_1 + (\Theta_m - \Theta_2)\psi$, $C = k^{-1}(\Theta_1 - \Theta_2) \exp(\gamma/\Theta_1)$, $C = 0$, в точках которых соответственно $d\Theta_2/d\chi = 0$, $d\Theta_1/d\chi = 0$, $dC/d\chi = 0$.

Собственные направления в особых точках находятся вычислением в них производных $d\Theta_2/d\Theta_1$, $dC/d\Theta_1$. Разделив (2.8) на (2.7) и раскрыв неопределенность этого отношения в конечной особой точке по Лопиталю, находим

$$(3.4) \quad \left(\frac{dC}{d\Theta_1}\right)_m = -k \exp\left(-\frac{\gamma}{\Theta_m}\right) \left(\frac{dC}{d\Theta_1}\right)_m \left[-1 + \left(\frac{d\Theta_2}{d\Theta_1}\right)_m + k \exp\left(-\frac{\gamma}{\Theta_m}\right) \left(\frac{dC}{d\Theta_1}\right)_m\right]^{-1}.$$

Из (3.4) следует, что одно из двух значений производной $(dC/d\Theta_1)_m$ равно нулю. Ему, как можно показать, проведя аналогичные преобразования, отвечают два значения производной:

$$(3.5) \quad \left(\frac{d\Theta_2}{d\Theta_1}\right)_{m1,2} = \frac{1 + \psi U^2}{2} \pm \left[\left(\frac{1 + \psi U^2}{2}\right)^2 + U^2\right]^{1/2}.$$

Второе значение производной $(dC/d\Theta_1)_m$ получим из (3.4) и уравнения

$$(3.6) \quad \left(\frac{d\Theta_2}{d\Theta_1}\right)_{m3} = \left[1 - k^2 U^{-2} \exp\left(-\frac{2\gamma}{\Theta_m}\right) - \psi k \exp\left(-\frac{\gamma}{\Theta_m}\right)\right]^{-1},$$

найденного после раскрытия неопределенности производной $d\Theta_2/d\Theta_1$ в конечной точке при $(dC/d\Theta_1)_m = 0$. Подставляя (3.6) в (3.4), имеем

$$(3.7) \quad \left(\frac{dC}{d\Theta_1}\right)_{m3} = \left[-1 + (kU^{-2}e^{-\gamma/\Theta_m} + \psi)(ke^{-\gamma/\Theta_m} - 1)\right] \left(\frac{d\Theta_2}{d\Theta_1}\right)_{m3}.$$

Таким образом, в конечной особой точке существуют три собственных направления, два из которых расположены в плоскости $C = 0$.

Проведя подобный анализ для начальной особой точки, можно показать, что у нее есть два собственных направления, расположенных в плоскости $C = 0$, причем

$$(3.8) \quad (d\Theta_2/d\Theta_1)_{01,2} = (d\Theta_2/d\Theta_1)_{m1,2}$$

(номера собственных направлений соответствуют номерам собственных чисел).

Из (2.6)–(2.8), (3.1) вытекает, что поведение траекторий в окрестности начальной и конечной точек имеет отличительную особенность. Она заключается в том, что плоскость $C = C_0$, в которой расположены собственные направления начальной особой точки, не является интегральной, а плоскость $C = 0$, в которой расположены собственные направления конечной особой точки, интегральная. Это означает, что решения, расположенные в плоскости $C = 0$ в окрестности конечной особой точки, находятся в этой плоскости целиком (т. е. у них нет своих частей, расположенных в открытой части фазового пространства). Траектории же, расположенные в плоскости $C = 0$ в окрестности начальной особой точки, своей основной частью расположены в открытом фазовом пространстве. Из этого следует, что интересующее нас волновое решение может выйти из начальной особой точки по собственному направлению 1 и войти в конечное положение равновесия только по собственному направлению 3, имеющему конечный угол с плоскостью $C = 0$. Собственные направления 1, 2 конечной особой точки к волновому решению отношения не имеют. Пренебрежение химической реакцией в конечной части волны, применяемое

в [7—10], отвечает пренебрежению собственным направлением \mathcal{Z} в конечной особой точке, т. е., по существу, приводит к выбрасыванию искомого волнового решения.

Как видно из (3.6), угол наклона проекции собственного направления \mathcal{Z} на плоскость $C = 0$ может иметь различный знак в зависимости от параметров

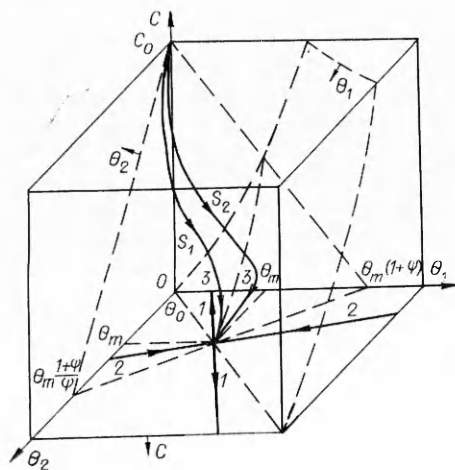
$$(3.9a) \quad \left(\frac{d\Theta_2}{d\Theta_1}\right)_{m\mathcal{Z}} > 0 \quad \text{при } \psi < k^{-1} \exp \frac{\gamma}{\Theta_m} - U^{-2} k \exp \left(-\frac{\gamma}{\Theta_m}\right);$$

$$(3.9б) \quad \left(\frac{d\Theta_2}{d\Theta_1}\right)_{m\mathcal{Z}} < 0 \quad \text{при } \psi > k^{-1} \exp \frac{\gamma}{\Theta_m} - U^{-2} k \exp \left(-\frac{\gamma}{\Theta_m}\right),$$

т. е. волновое решение в конечную особую точку может войти двояким образом. Для того чтобы их представить, рассмотрим расположение в фазовом пространстве ($\Theta_1 \geq \Theta_0$, $\Theta_2 \geq \Theta_0$, $C \leq C_0$) нулевых поверхностей $d\Theta_1/d\chi = 0$, $d\Theta_2/d\chi = 0$. Нулевая поверхность $d\Theta_1/d\chi = 0$ представляет собой плоскость, пересекающую три координатные плоскости. Нулевая поверхность $d\Theta_2/d\chi = 0$ есть поверхность, проходящая через прямую $\Theta_1 = \Theta_2$, $C = 0$ (рис. 1). Стрелки у нулевых поверхностей на рис. 1 указывают области увеличения соответствующих переменных. Волновое решение выходит из точки $C = C_0$, $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_0$ по собственному направлению 1, расположено над поверхностью $d\Theta_1/d\chi = 0$ и входит в точку $C = 0$, $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_m$, либо оставаясь все время между поверхностями $d\Theta_1/d\chi = d\Theta_2/d\chi = 0$ (решение S_1), либо предварительно пересекая поверхность $d\Theta_1/d\chi = 0$ (решение S_2). В обоих случаях решения пересекают плоскость $\Theta_1 = \Theta_2$ и при приближении к конечной особой точке $\Theta_1 > \Theta_2$. В первом случае в окрестности конечной особой точки температуры сплошной и дисперсной фаз растут (значения параметров удовлетворяют неравенству (3.9a)), во втором — температура сплошной фазы растет, а диспергированной падает (значения параметров удовлетворяют неравенству (3.9б)).

Графики изменения параметров, отвечающих решениям S_1 , S_2 , представлены соответственно на рис. 2, а, б сплошными линиями. Остальные решения системы (2.6)—(2.8), (3.1), очевидно, интереса не представляют. Существование решения типа S_2 предположено в [7] на основе физических соображений. Оно возможно, однако, как следует из вышеизложенного, при учете химической реакции в окрестности конечной особой точки.

4. С целью получения аналитических выражений для расчета структуры волны и ее скорости выделим в волне три зоны: 1) отсутствует химическая реакция, происходят теплообмен между фазами и теплопередача теплопроводностью по сплошной среде; 2) скорость химической реакции значительно превышает все процессы переноса, в ней резко увеличивается температура частиц и уменьшается концентрация в них реагента, толщину зоны условно будем считать равной нулю (размер частиц значительно меньше характерных размеров канала и ширины волны); 3) считаем справедливым решение линеаризованной в окрестности особой точки системы (2.6)—(2.8), (3.1), одновременно происходят химическая реакция и теплообмен между фазами и передача тепла теплопроводностью (штриховые линии на рис. 2).



Р и с. 1

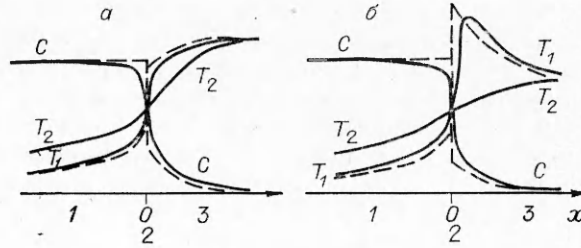
Интегрируя уравнения (2.6), (2.7) в первой зоне, находим

(4.1)

$$\Theta_{11} = B \exp(\lambda_{01}\chi) + \Theta_m - C_0(\psi + 1)^{-1};$$

(4.2)

$$\Theta_{21} = B(\lambda_{01} + 1) \exp(\lambda_{01}\chi) + \Theta_m - C_0(\psi + 1)^{-1},$$



Р и с. 2

второй индекс у температуры отвечает номеру зоны. Из (2.7), (2.8) следует, что в зоне 2 температура частиц и концентрация связаны уравнением

(4.3)

$$\Theta_{12} = -C_2 + A.$$

В зоне 3 система (2.6)–(2.8), (3.1) после линеаризации имеет решение

(4.4)

$$\Theta_{13} = \Theta_m + D \frac{\lambda(\lambda U^{-2} + \psi) - 1}{(1 - \lambda)(\lambda U^{-2} + \psi) + 1} \exp(-\lambda\chi);$$

(4.5)

$$C_3 = D \exp(-\lambda\chi);$$

(4.6)

$$\Theta_{23} = \Theta_m - \frac{D \exp(-\lambda\chi)}{(1 - \lambda)(\lambda U^{-2} + \psi) + 1}.$$

При выводе уравнений (4.1)–(4.6) брались граничные условия при $x \rightarrow \pm\infty$; A, B, D — постоянные интегрирования;

(4.7)

$$\lambda = |\lambda_{m3}| = k \exp(-\gamma/\Theta_m).$$

Используем граничные условия стыковки решений на границах зон, связав начало координаты с зоной 2 (назовем ее фронтом реакции):

(4.8)

$$\Theta_{11}(\chi = 0) = \Theta_{120}, \quad \Theta_{21}(\chi = 0) = \Theta_{22}, \quad C_3(\chi = 0) = C_k, \quad \Theta_{21}(\chi = 0) = \Theta_{23}(\chi = 0), \quad \Theta_{13}(\chi = 0) = \Theta_{12k}.$$

Подставляя (4.8) в (4.1)–(4.6), получим

(4.9)

$$B + \Theta_m - C_0(\psi + 1)^{-1} = \Theta_{120};$$

(4.10)

$$B(\lambda_{01} + 1) + \Theta_m - C_0(\psi + 1)^{-1} = \Theta_{22};$$

(4.11)

$$D = C_k;$$

(4.12)

$$B(\lambda_{01} + 1) - C_0(\psi + 1)^{-1} = -D[(1 - \lambda)(\lambda U^{-2} + \psi) + 1]^{-1};$$

(4.13)

$$\Theta_m + D[\lambda(\lambda U^{-2} + \psi) - 1][(1 - \lambda)(\lambda U^{-2} + \psi) + 1]^{-1} = \Theta_{12k}.$$

Здесь, как следует из (4.3),

(4.14)

$$\Theta_{120} = A - C_0;$$

(4.15)

$$\Theta_{12k} = A - C_k.$$

Будем считать, что в начале зоны 2 тепловой поток, выделяющийся в химической реакции, равен величине теплового потока, подводимого к частицам от сплошной фазы:

(4.16)

$$kC_0 \exp(-\gamma/\Theta_{120}) = \Theta_{22} - \Theta_{120},$$

а в конце зоны 2 тепловой поток, выделяющийся в химической реакции, равен тепловому потоку, отводимому от частиц в сплошную фазу:

(4.17)

$$kC_k \exp(-\gamma/\Theta_{12k}) = \Theta_{12k} - \Theta_{22}.$$

Уравнения (3.2), (4.7), (4.9)–(4.17) содержат параметры $U, k, B, \Theta_m, C_0, \psi, \Theta_{120}, \lambda_{01}, \Theta_{22}, D, C_k, \lambda, \Theta_{12k}, A, \gamma$, три из которых (γ, k, ψ) определяются теплофизическими и кинетическими свойствами рассматриваемой системы и могут считаться заданными. Следовательно, достаточно задать еще один параметр, чтобы система уравнений могла быть разреше-

на. Например, таким параметром может быть конечная температура Θ_m . После разрешения системы по заданной Θ_m находится безразмерная скорость волны U . Важным свойством разработанной модели является то, что из условия равенства температур сплошной фазы до и после фронта (4.12) и соотношений температур частиц и концентраций на фронте (4.9), (4.11), (4.13)—(4.15) следует равенство производных от температуры сплошной фазы по координате χ с обеих сторон фронта.

Действительно, исключая из (4.9), (4.11)—(4.15) параметры A , C_0 , Θ_{120} , Θ_{12k} , находим соотношение

$$(4.18) \quad B = C_k \lambda (\lambda_{01} + 1)^{-1} [(1 - \lambda)(\lambda U^{-2} + \psi) + 1]^{-1},$$

которое, как легко убедиться, продифференцировав уравнения (4.2), (4.6), определяет равенство производных от температуры сплошной фазы по χ с обеих сторон фронта. Таким образом, профиль температуры в сплошной фазе, полученный с помощью данной модели, гладкий.

Последовательно исключая из (4.7), (4.9)—(4.17) неизвестные параметры, найдем уравнение для расчета скорости волны

$$(4.19) \quad \frac{\Theta_m}{\gamma} - \frac{1 - V}{\ln w_2} + \frac{V}{\ln w_1},$$

$$\text{где} \quad V = \frac{1}{\lambda} \frac{\lambda_{01} (\lambda + U^2 \psi) + U^2 (1 + \psi)}{\lambda_{01} (1 + \psi \lambda + \psi^2 U^2) + (1 + \psi) (\lambda + \psi U^2)};$$

$$w_1 = \frac{\lambda_{01} (\psi + 1)^{-1}}{U^2 + (\lambda_{01} + 1) (\lambda + \psi U^2)}; \quad w_2 = \frac{\lambda + \psi U^2}{(\lambda + U^2 \psi) (1 - \lambda) + U^2}.$$

Уравнение (4.19) решается графически пересечением прямой Θ_m/γ с его правой частью как функцией U^* . После определения U по (3.2) вычисляется λ_{01} . Из (4.7), (4.16)

$$(4.20) \quad C_0 = \frac{\Theta_m (\psi + 1)}{1 - \gamma (\Theta_m \ln w_1)^{-1}} \frac{U^2 + (\lambda_{01} + 1) (\lambda + U^2 \psi)}{U^2 - \lambda + (\lambda_{01} + 1) (\lambda + U^2 \psi)}$$

и постоянные интегрирования

$$(4.21) \quad D = C_0 \frac{\psi + 1 + \lambda_{01} \psi}{\psi + 1} \frac{U^2 + (\lambda + U^2 \psi) (1 - \lambda)}{U^2 + (\lambda + U^2 \psi) (\lambda_{01} + 1)};$$

$$(4.22) \quad B = \frac{C_0}{\psi + 1} \frac{\lambda}{U^2 + (\lambda_{01} + 1) (\lambda + U^2 \psi)}.$$

Знание U , λ_{01} , C_0 , D , B позволяет рассчитать профили температур и концентраций в волне по (4.1), (4.2), (4.4)—(4.6).

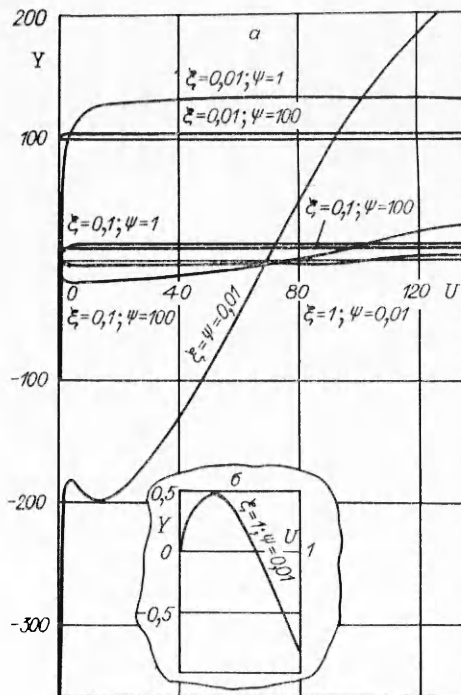
5. Нахождение скорости волны сводится к построению правой части уравнения (4.19) (обозначим ее Y) как функции U , которая зависит от параметров ψ и λ . Расчет $Y(U)$ проводился для широкого диапазона параметров ($\psi = 10^{-2} - 10^2$, $\lambda = 10^{-4} - 10$). На рис. 3, а приведены результаты расчета, позволяющие представить характер зависимости $Y(U; \psi, \lambda)$. Она имеет горизонтальную асимптоту при $\psi \rightarrow \infty$, равную $Y_\infty = [1 - (\lambda\psi)^{-1}] / [\ln \psi - \ln(\psi - \psi\lambda + 1)]$, и пересекает ось ординат при $Y_0 = -\ln^{-1}(1 - \lambda)$. При больших значениях ψ ($\psi \gg 1$) зависимость Y практически во всем диапазоне U становится прямой, параллельной оси абсцисс. При значениях λ , близких к единице, Y расположена в окрестности оси абсцисс и при $\lambda = 1$ проходит через начало координат (рис. 3, б), имея максимум в положительном и минимум в отрицательном квадранте полуплоскости (Y, U) . Уменьшение λ вызывает более сильное искривление зависимости $Y(U)$, а при $\lambda > 1$ функция Y исчезает при малых и больших U . Так как отношение $\Theta_m/\gamma = T_m R/E = \beta$ для большинства

* Отметим, что первое слагаемое правой части (4.19) содержит неопределенность—числитель и знаменатель обращаются в нуль при $U^2 = \lambda^2(1 - \lambda\psi)^{-1}$.

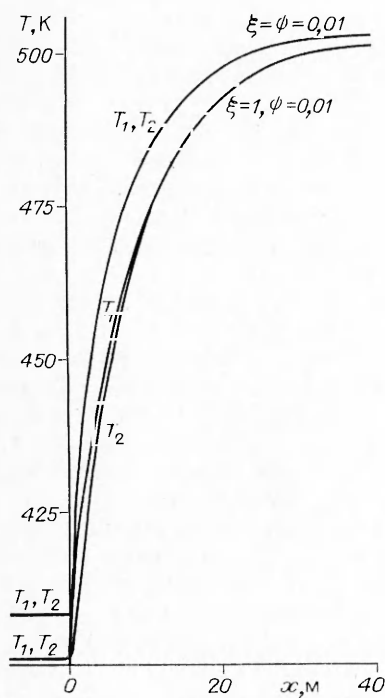
веществ изменяется в диапазоне от нескольких сотых до нескольких десятых, то искомые точки пересечения Y с прямой Θ_m/γ практически (в масштабе рис. 3, а) совпадают с точками пересечения зависимости Y с осью абсцисс. Из рис. 3, а следует, что таких пересечений может быть 2, 3 ($\lambda \approx 1$) или ни одного ($\psi \gg 1$). Параметр ψ представляет собой отношение теплоемкостей масс сплошной фазы и частиц, содержащихся в единице массы смеси. Очевидно, что если теплоемкость массы сплошной фазы значительно превышает теплоемкость массы частиц, то выделившееся в частицах тепло реакции поглотится сплошной фазой без заметных изменений температуры сплошной фазы, при этом химическая реакция не может распространиться по среде.

Расчеты проводились для трех смесей веществ: вода — стирол ($p = 10^5$ Н/м², $T_m = 503$ К, $r = 1,3 \cdot 10^{-4}$ м, $\varphi = 0,2$), воздух — стирол ($p = 10^5$ Н/м², $T_m = 503$ К), жидкий гексан — кислород ($p = 5 \times 10^6$ Н/м², $T_m = 687$ К, $r = 10^{-4}$ м, $\varphi = 0,064$). Значения теплофизических и кинетических параметров этих смесей приведены в табл. 1 [8, 13].

Для смеси стирол — вода получаем при выбранных условиях следующие значения определяющих параметров: $\psi = 10$, $\lambda = 10^{-4}$. График функции Y при этом представляет

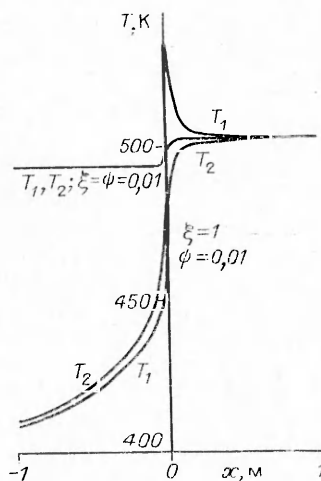


Р и с. 3



Р и с. 4

линию, расположенную при очень больших значениях Y ($Y_\infty = 10481$, $Y_0 = 9984$), приближающуюся к прямой, параллельной оси U . Волновых решений при этих условиях и близких к ним нет, а именно: они соответствуют реальным условиям проведения процесса полимеризации стирола в воде.



Р и с. 5

Таблица 4

Смесь вещества	β	ρ , кг/м ³		c_1 Дж/(кг·К)	c_2	I_0 , с ⁻¹	Q , Дж/кг	E , Дж/Моль	λ_2 , Вт/(м·К)
		ρ_1	ρ_2						
Стирол — вода	0,0494	$9,06 \cdot 10^2$	10^3	$1,75 \cdot 10^3$	$4,19 \cdot 10^3$	$4,53 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^5$	$8,46 \cdot 10^4$	0,68
Стирол — воздух	0,0494	$9,06 \cdot 10^2$	0,747	$1,75 \cdot 10^3$	1,025	$4,53 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^5$	$8,46 \cdot 10^4$	0,0393
Кислород — гексан	0,0454	17,7	550	$3,4 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	$2,26 \cdot 10^{11}$	$4,2 \cdot 10^7$	$1,26 \cdot 10^5$	2,1

Для системы пузырьков кислорода в жидком гексане $\psi = 227$, $\lambda = 0,0056$. При таких параметрах волновых решений также нет. Главная причина отсутствия волновых решений в этих случаях — большое значение ψ , что связано прежде всего с большой плотностью сплошной фазы.

Параметр ψ уменьшается на несколько порядков, если реакцию термической полимеризации стирола проводить в газовой фазе. Так, даже при сравнительно малом объемном содержании капелек стирола в воздухе $\varphi = 0,046$ $\psi = 0,01$. При радиусе капелек $r = 0,318 \cdot 10^{-3}$ м $\lambda = 0,01$ и, согласно рис. 3, а, существуют два волновых решения со скоростями $u_1 = 0,0464$ м/с и $u_2 = 1,23 \cdot 10^{-4}$ м/с. При $r = 3,18 \cdot 10^{-3}$ м $\lambda = 1$ и, согласно рис. 3, есть три волновых решения с $u_1 = 0,0633$ м/с, $u_2 = 3,84 \cdot 10^{-4}$ м/с и $u_3 = 1,23 \times 10^{-5}$ м/с. Расчет показал, что третье волновое решение не имеет физического смысла, так как соответствующее ему значение начальной концентрации мономера в капельках $C_0 > 1$.

Графики структуры волны, отвечающие полученным волновым решениям u_1 и u_2 , представлены на рис. 4, 5 соответственно. Из расчета следует, что у каждого из решений пары $u_{1,2}$ есть начальные параметры C_0 и T_0 , отличающиеся от этих параметров у других решений (табл. 2), причем $C_0 < 1$. Последнее означает, что жидкость в исходном состоянии представляет собой смесь мономера с инертным веществом, например полистиролом. Из четырех волновых решений лишь одно u_2 при $r = 3,18 \cdot 10^{-3}$ м имеет тип 2, остальные принадлежат типу 1. Ширина волны u_1 составляет несколько десятков метров, а волны u_2 меньше и изменяется от 0,1 до 2 м. В обоих случаях ширина волны во много раз превышает диаметр частиц. Решения типа 1 имеют температурный профиль, характерный для режимов самовоспламенения. Разрыв температуры частиц в зоне 2 этих решений практически отсутствует. У решений типа 2 есть существенный разрыв температуры частиц в зоне 2. Они отвечают режиму горения.

Проведем оценку правомерности принятого в п. 2 условия независимости температуры от текущего радиуса в частице для полученных волновых решений (условие реактора идеального смешения). Для этого сравним характерное время теплоотдачи от частицы к несущей фазе $t_1 = 2r\rho_1c_1 / (6\alpha)$ с характерным временем передачи тепла теплопроводностью внутри частицы $t_2 = \rho_1 r^2 c_1 / (\pi \lambda_1)$ [14]. Учитывая, что значение коэффициента теплоотдачи α строго равно λ_2/r для неподвижных относительно несущей фазы частиц (см., например, [14, 15]), для системы стирол — воздух получим $t_1/t_2 \approx 11$, т. е. время, необходимое для передачи тепла в частице, во много раз меньше времени, необходимого для отдачи тепла с поверхности частицы. Значение отношения t_1/t_2 для

Таблица 2

λ	$r, \text{ м}$	u_1	u_2	C_{01}	C_{02}	T_{01}	T_{02}
		м/с				К	
0,01	$0,318 \cdot 10^{-3}$	0,0464	$1,23 \cdot 10^{-4}$	0,233	0,021	408,05	494
1	$3,18 \cdot 10^{-3}$	0,0633	$3,84 \cdot 10^{-4}$	0,25	0,233	401	408,1

других систем, рассмотренных в работе, но не имеющих волновых решений, также больше единицы. Изучать другие виды передачи тепла в частице, кроме теплопроводности, по-видимому, нет оснований, так как известная циркуляция массы в жидких и газообразных частицах вызвана движением частиц [16], отсутствующим в данной постановке. Но если они и есть, то приведут лишь к уменьшению времени выравнивания температуры по объему частицы.

Анализ устойчивости волновых решений в дисперсной среде требует отдельного рассмотрения. Оно должно проводиться (в отличие от [7—10]) на основе исследования нестационарных дифференциальных уравнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ханукаев Б. Б., Кожушнер М. А., Ениколяян Н. С. Теория распространения фронта полимеризации // ДАН СССР.— 1974.— Т. 214, № 3.
2. Ханукаев Б. Б., Кожушнер М. А. и др. К теории распространения фронта полимеризации // ФГВ.— 1974.— № 1.
3. Жижин Г. В. Структура волн фронтальной полимеризации // ДАН СССР.— 1982.— Т. 263, № 6.
4. Жижин Г. В. К расчету структуры волн фронтальной полимеризации // Кинетика и катализ.— 1984.— № 2.
5. Жижин Г. В. Определение координаты расположения фронта радикальной полимеризации // Кинетика и катализ.— 1985.— № 4.
6. Жижин Г. В., Сегаль А. С. Стационарные течения в каналах при автоволновом распространении химической реакции с резким изменением вязкости // ПМТФ.— 1986.— № 1.
7. Сухов Г. С., Ярин Л. П. Волны горения в пузырьковых средах // ДАН СССР.— 1981.— Т. 256, № 2.
8. Сухов Г. С., Ярин Л. П. Закономерности горения пузырьковых сред // ФГВ.— 1981.— № 3.
9. Гусика П. Л. К теории распространения фронта полимеризации в суспензии // Хим. физика.— 1982.— № 2.
10. Гусика П. Л. О существовании и единственности стационарного решения уравнений задачи распространения экзотермической волны в двухфазной среде // ФГВ.— 1982.— № 6.
11. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
12. Блэкьер О. Анализ нелинейных систем.— М.: Мир, 1969.
13. Вольфсон С. А., Ениколяян Н. С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов.— М.: Химия, 1980.
14. Буеройд Р. Течение газа со взвешенными частицами.— М.: Мир, 1975.
15. Соу С. Гидродинамика многофазных систем.— М.: Мир, 1971.
16. Железняк А. С., Иоффе И. И. Методы расчета многофазных жидкостных реакторов.— М.: Химия, 1974.

Поступила 19/VIII 1987 г.