МЕХАНИКА ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 1 • 1980

УДК 536.25

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАВИТАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ НА ПРОЦЕССЫ ГЕТЕРОГЕННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

К. В. ПРИБЫТКОВА, С. И. ХУДЯЕВ, Э. А. ШТЕССЕЛЬ

(Москва)

В работе численным методом исследуется влияние свободного конвективного движения газа на процесс гетерогенного воспламенения. Получена зависимость критического условия воспламенения от интенсивности конвекции. Исследованы структура течения при различных параметрах и особенности процесса воспламенения. Отмечается очаговый характер воспламенения с последующим переходом всей поверхности катализатора в высокотемпературную область посредством бегущей по катализатору волны горения.

Д. А. Франк-Каменецким [1] в рамках метода равнодоступной поверхности был рассмотрен вопрос о стационарных тепловых режимах каталитической поверхности. Были найдены два стационарных тепловых режима экзотермической гетерогенной реакции: один, отвечающий малым разогревам (кинетической области), другой — большим разогревам (диффузионной области). Однако в определенных условиях [2-4] над катализатором может возникнуть естественно-конвективное движение, приводящее к нарушению равнодоступности. Естественно предположить, что возникшая гравитационная конвекция должна изменить закономерности перехода от одного стационарного режима к другому. В реальных химических реакторах, использующих гетерогенную каталитическую реакцию, реакционная смесь обычно продувается через катализатор. В этом случае необходимо учитывать смешанную конвекцию. Вместе с тем известно [5], что закономерности тепломассообмена с достаточной точностью могут определяться либо вынужденной, либо естественной конвекцией, так как область смешанной конвекции весьма узка. В связи с этим представляется целесообразным изучение влияния только естественной конвекции на протекание гетерогенной каталитической реакции.

1. Постановка задачи. Рассматривается бесконечная горизонтальная труба квадратного сечения, заполненная газом и ограниченная твердыми поверхностями. Вдоль оси трубы все свойства газа считаются неизменными. На верхней поверхности трубы поддерживаются постоянные значения температуры и концентрации исходного вещества. Нижняя поверхность теплоизолирована от внешней среды и на ней протекает каталитическая реакция

$$\nu_1 X_1 \overset{k(T)}{\rightleftarrows} \nu_2 X_2 \tag{1.1}$$

Здесь X_1 — условное обозначение исходного вещества, X_2 — продукта реакции, ν_1, ν_2 — стехиометрические коэффициенты, $k(T)$ — константа скорости реакции при данной температуре.

Боковые поверхности теплоизолированы и непроницаемы для вещества. В начальный момент времени газ в трубе покоится, его температура и концентрация равны соответственно температуре и концентрации на верхней поверхности.

В силу того что рассматриваются реакции типа (1.1), реакционная смесь является бинарной. В зависимости от конкретной реакции могут осуществляться процессы синтеза либо распада. В результате реакции типа синтеза получается тяжелый продукт, при распаде — более легкий. Кроме того, следует учесть, что реакция протекает на катализаторе с выделением или поглощением тепла. Наличие реакции, таким образом, приводит к возникновению градиентов температуры и концентрации. Очевидно, что в данном случае необходимо учитывать как тепловую, так и концентрационную конвекцию.

В приближении Буссинеска описывающие процесс безразмерные уравнения и граничные условия [1] имеют вид

$$\frac{\partial a}{\partial \tau}+\Pr \mathrm{v}\nabla a=\Delta a \tag{1.2}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau}+\Pr \mathrm{v}\nabla \theta=L\Delta\theta, \quad L=1/\mathrm{Le} \tag{1.3}$$

$$\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial \tau}+\Pr \mathrm{v}\nabla \mathrm{v}=-\nabla p+\Pr\Delta \mathrm{v}+(\mathrm{Ra}_1\theta+\mathrm{Ra}_2 a)\mathrm{e}_1 \tag{1.4}$$

$$\operatorname{div}\mathrm{v}=0 \tag{1.5}$$

$$\mathrm{v}=0,\quad a=\theta=0,\quad y=1$$

$$v=0,\quad -\frac{\partial a}{\partial y}=\gamma(1-a)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}$$

$$-\frac{\partial \theta}{\partial y}=Fk(1-a)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta},\quad y=0$$

$$\mathrm{v}=0,\quad \partial a/\partial x=0,\quad \partial\theta/\partial x=0,\quad x=0,\quad x=1$$

$$\mathrm{v}=0,\quad a=\theta=0,\quad \tau=0$$

Здесь v — вектор скорости, p — давление, a — концентрация продукта, θ — разогрев, τ — время; выбраны следующие масштабы; длины — h, скорости — ν/h, температуры — RT_0^2/E, давления — $\rho_0\nu D/h^2$, времени — $h^2 D$.

В системе (1.2) — (1.5) семь безразмерных параметров — число Прандтля Pr, число Льюиса Le, критерий Рэлея Ra_1, концентрационный аналог критерия Рэлея Ra_2, параметр Франк-Каменецкого для гетерогенной каталитической реакции Fk (ср. [1]), параметр γ, характеризующий отношение скорости реакции к скорости диффузии, параметр β:

$$\Pr=\nu/D,\quad Le=D/\varkappa,\quad \beta=RT_0/E,\quad \mathrm{Ra}_2=g\beta_1 h^3/\nu D,$$

$$\mathrm{Ra}_1=\frac{g\varphi}{\nu D}\frac{RT_0^2}{E}h^3,\quad \mathrm{Fk}=\frac{Q}{\lambda_1}\frac{E}{RT_0^2}hk_0\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)$$

$$\gamma=\frac{k_0\exp(-E/RT_0)h}{D}$$

Здесь h — сторона квадрата, ν — коэффициент кинематической вязкости, D — коэффициент диффузии, $\varkappa$ — коэффициент температуропроводности, g — ускорение силы тяжести, φ — коэффициент объемного расширения, R — универсальная газовая постоянная, E — энергия активации, ρ_0 — плотность, соответствующая начальному состоянию смеси, T_0 — температура на верхней стенке, β_1 — диффузионный аналог коэффициента объемного расширения, Q — тепловой эффект реакции, λ_1 — коэффициент теплопроводности, k_0 — предэкспонент, e_1 — единичный вектор, направленный противоположно вектору g.

При решении задачи используется иная форма уравнений, начальных и граничных условий, широко применяемая при расчетах естественной конвекции [6, 7]. Система (1.2) — (1.5) записывается в переменных концентрация, разогрев, вихрь, функция тока

$$\frac{\partial a}{\partial\tau}+\Pr\frac{\partial\psi}{\partial y}\frac{\partial a}{\partial x}-\Pr\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial a}{\partial y}=\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 a}{\partial y^2}\tag{1.6}$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau}+\Pr\frac{\partial\psi}{\partial y}\frac{\partial\theta}{\partial x}-\Pr\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial\theta}{\partial y}=L\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}\right)\tag{1.7}$$

$$\frac{\partial\Sigma}{\partial\tau}+\Pr\frac{\partial\psi}{\partial y}\frac{\partial\Sigma}{\partial x}-\Pr\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial\Sigma}{\partial y}=\Pr\left(\frac{\partial^2\Sigma}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Sigma}{\partial y^2}\right)+\mathrm{Ra}_1\frac{\partial\theta}{\partial x}+\mathrm{Ra}_2\frac{\partial a}{\partial x}\tag{1.8}$$

$$-\Sigma=\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\tag{1.9}$$

$$\Sigma=-\partial^2\psi/\partial y^2,\quad a=\theta=0,\quad y=1\tag{1.10}$$

$$\Sigma=-\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2},\quad -\frac{\partial a}{\partial y}=\gamma(1-a)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}\tag{1.11}$$

$$-\frac{\partial\theta}{\partial y}=\mathrm{Fk}(1-a)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta},\quad y=0$$

$$\Sigma=-\partial^2\psi/\partial x^2,\quad \partial a/\partial x=0,\quad \partial\theta/\partial x=0,\quad x=0,\quad x=1\tag{1.12}$$

$$\Sigma=0,\quad a=\theta=0,\quad \tau=0.\tag{1.13}$$

Система (1.6)–(1.9) получена из системы (1.2)–(1.5) путем исключения давления. Функция тока ψ и вихрь Σ введены соотношениями

$$\partial\psi/\partial y=u,\qquad \partial\psi/\partial x=-v,\qquad \Sigma=\partial v/\partial x-\partial u/\partial y$$

где u, v — составляющие скорости в проекциях на оси x и y.

2. Метод решения. Используется метод сеток. Производные по времени заменяются односторонними разностями, производные по координатам центральными. Коэффициенты $\partial\psi/\partial y$, $\partial\psi/\partial x$ в уравнениях (1.6)–(1.8) считаются в предыдущий момент времени, производные $\partial a/\partial x$, $\partial\theta/\partial x$ в уравнении для вихря Σ — в рассматриваемый момент времени. Порядок счета уравнений соответствует порядку их написания. Для решения разностных уравнений, соответствующих уравнениям параболического типа (1.6)—(1.8), применяется вариант метода переменных направлений, аналогичный изложенному в [8].

Граничные условия аппроксимируются с точностью h_1^2. При аппроксимации граничных условий для Σ учитывается, что на границе области $\psi=0$, $u=\partial\psi/\partial y=0$, $v=-\partial\psi/\partial x=0$. Граничные условия при $y=0$ для концентрации и разогрева согласованы, т. е. при записи конечно-разностного аналога сохраняется дифференциальное свойство (см. (1.11))

$$(\partial\theta/\partial y)/(\partial a/\partial y)\,|_{y=0}=\mathrm{Fk}/\gamma$$

В выражении $(1-a)\exp[\theta/(1+\beta\theta)]$ a и θ берутся в рассматриваемый момент времени. При этом счет организован так, что процесс итераций, необходимый для расчета граничных значений a и θ, не затрагивает внутренних точек сетки.

Для решения уравнения (1.9) применяется вариант метода последовательной верхней релаксации, сохраняющий симметрию ψ относительно прямой $x={}^1/_2$ при симметричных начальных возмущениях (см. [9]). Как показал опыт счета [9], такая реализация метода последовательной верхней релаксации значительно ускоряет сходимость итераций по сравнению с обычно применяемой (см., например, [7, 10]). При интенсивных течениях (больших ψ) более экономичным показал себя метод блочной итерации ([10], стр. 300). Точность счета уравнения (1.9) контролируется путем вычисления невязки.

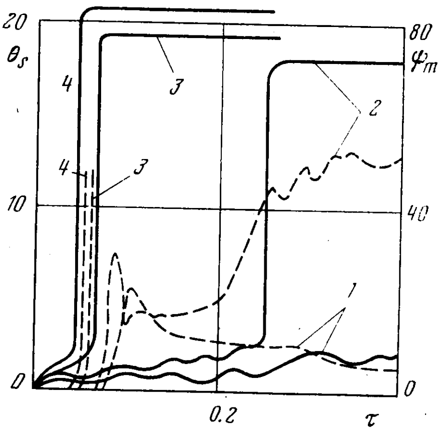
3. Результаты расчетов. Целью расчетов является определение вида функции

(3.1) $Fk_* = f(Ra_1, Ra_2, Pr, Le, \beta, \gamma)$

где Fk_* — критическое значение параметра Fk на пределе воспламенения. Расчеты проводились при $Pr = Le = 1$, $\beta = 0$. Числа Рэлея изменялись в пределах: $0 < Ra_1 \leqslant 5 \cdot 10^5$, $-2.5 \cdot 10^5 \leqslant Ra_2 \leqslant 5 \cdot 10^5$, $0.03 \leqslant \gamma \leqslant 0.1$. Вид функции (3.1) можно определить из анализа зависимостей максимальной температуры θ_s от времени при различных значениях Fk, γ, Ra_1 и Ra_2.

На фиг. 1 сплошной линией дана зависимость максимальной температуры θ_s от времени при $Ra_1 = 2.5 \cdot 10^5$, $Ra_2 = 1.25 \cdot 10^5$, $\gamma = 0.1$ и различных значениях Fk=1.7; 1.8; 1.95; 2.1 (кривые *1*—*4*), пунктирными линиями даны соответствующие максимальные значения функции тока.

Кривая *1* соответствует разогреву катализатора, на котором реакция протекает в кинетической области. При увеличении параметра Fk (кривые *2*—*4*) наблюдается достаточно резкий переход из кинетической области в диффузионную (воспламенение). При этом разогрев катализатора достигает величин $\theta_s \approx Fk/\gamma$. Как следует из фиг. 1, наличие конвекции приводит к увеличению параметра Fk_* по сравнению с параметром Fk_0, определяющим критическое условие гетерогенного воспламенения при отсутствии конвекции ($Fk_0 \approx 1/e + \gamma$) [1]. Физически это легко объяснимо, так как развивающаяся за счет реакции на катализаторе естественная конвекция интенсифицирует теплоотвод, затрудняя тем самым переход реакции в диффузионную область. Показанные на этом рисунке пунктирными линиями функции тока иллюстрируют также слабую зависимость периода индукции (время развития) конвекции от величины параметра Fk. Расчеты показывают, что в основном период индукции конвекции определяется числами Ra_1 и Ra_2. При увеличении параметра Fk над пределом воспламенения возможны режимы, при которых переход в диффузионную область происходит раньше, чем конвекция успевает развиться.



Фиг. 1

При $Pr = Le = 1$ (см. (1.6), (1.7), (1.11) поля температур и концентраций подобны, $a = \gamma / Fk\, \theta$. При этом из уравнения (1.8) следует, что естественная конвекция должна характеризоваться комплексом (ср. [4])

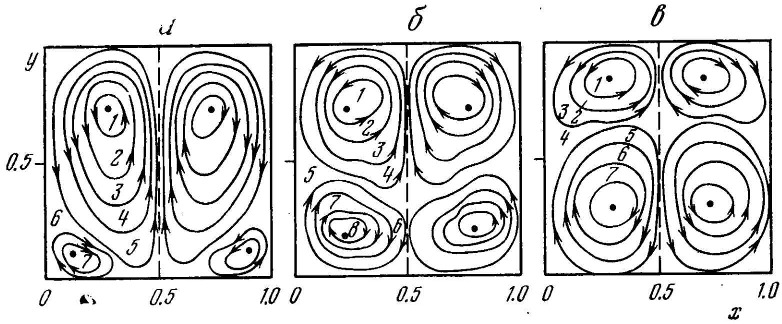
(3.2) $Rk = Ra_1 + \gamma\, Fk^{-1}\, Ra_2$

Поэтому критические условия воспламенения естественно искать в виде неявной зависимости $Fk/Fk_0 = \varphi(Rk)$. Вид функции удалось получить из анализа численных расчетов, и для нахождения критического значения $Fk = Fk_*$ предлагается уравнение

$$(3.3) \qquad \frac{Fk}{Fk_0} = 1 + \frac{0.141\, Rk^{5/4}}{0.141 \cdot 10^5 + Rk}, \quad Fk_0 \approx \frac{1}{e} + \gamma, \quad \gamma \ll \frac{1}{e^2}$$

Условие возникновения конвекции, найденное в [4] в виде $Rk_* \geqslant \geqslant const > 0$, говорит о том, что при исследовании развитой конвекции следует исключить из рассмотрения область $Rk < 0$, хотя по смыслу Ra_2 может быть как положительным, так и отрицательным. При расчетах комплекс Rk изменялся в пределах $0<Rk\leq 5\cdot 10^5$.

Следует отметить, что хотя здесь рассматривается труба квадратного сечения, для анализа условий возникновения конвекции при малых возмущениях механического равновесия в силу заданных граничных условий на боковых границах получается формально та же самая задача, что и для



Фиг. 2

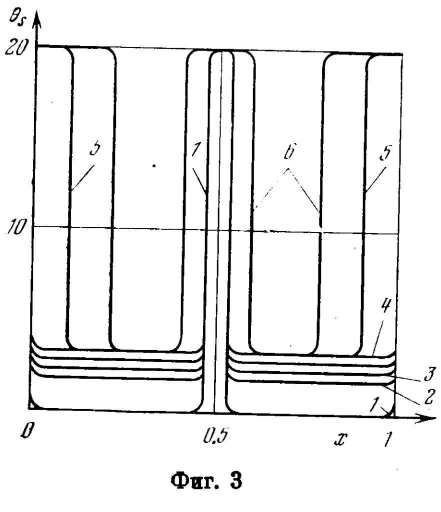
плоского горизонтального слоя, и найденное в [4] условие возникновения конвекции может только увеличиться.

Ниже для иллюстрации приведены критические значения параметра Франк-Каменецкого при $Fk_0=0.468$, $\gamma=0.1$ и различных значениях Ra_1 и Ra_2

Ra_1	$5\cdot 10^4$	$5\cdot 10^4$	$1\cdot 10^5$	$2.5\cdot 10^5$	$5\cdot 10^5$
Ra_2	$-2.5\cdot 10^5$	$-1.25\cdot 10^5$	$1.25\cdot 10^5$	$-2.5\cdot 10^5$	$1.25\cdot 10^5$
Fk_*	0.97	1.1	1.55	1.7	2.2

Видно, что естественная конвекция увеличивает Fk_* в несколько раз.

Процесс перехода режима работы катализатора в диффузионную область при наличии конвекции обладает рядом интересных особенностей, во многом определяемых моделями конвективных течений. С начального момента времени тепло- и массообмен с катализатором происходит в неподвижной среде. Затем через определенное время — период индукции — возникает естественно-конвективное движение, имеющее двухвихревую структуру. Это движение приводит к перераспределению температуры вдоль поверхности катализатора. В дальнейшем происходит образование двухъярусной конвективной модели течения. Такие структуры конвективных течений непосредственно в процессе перехода режима работы катализатора в диффузионную область показаны на фиг. 2, *а—в* при значениях $Fk=1.95$, $\gamma=0.1$; $Ra_1=2.5\cdot 10^5$; $Ra_2=1.25\cdot 10^5$ для различных моментов времени: $9.34\cdot 10^{-2}$, $9.67\cdot 10^{-2}$, 0.1026. Изображенные на фиг. 2, *а—в* линии $\psi=\text{const}$ соответ-



Фиг. 3

ствуют следующим значениям: на фиг. 2, *а* *1* — 50, *2* — 40, *3* — 20, *4* — 10, *5* — 3, *6* — —1, *7* — —3, на фиг. 2, *б* *1* — 40, *2* — 30, *3* — 10, *4* — 5, *5* — —5, *6* — —10, *7* — —30, *8* — —40, на фиг. 2, *в* *1* — 20, *2* — 10, *3* — 3, *4* — —20, *5* — —40, *6* — —60, *7* — —90.

Наличие ячеистых конвективных течений приводит к нарушению равнодоступности поверхности катализатора. В области подъемных конвективных течений локальный градиент температуры у нижней поверхности меньше, чем в других сечениях. Это является причиной того, что вначале воспламенение происходит лишь в небольшой области катализатора, соответствующей подъемному течению (фиг. 3, кривая *1*). Затем переход в диффузионную область осуществляется также в двух концевых точках (фиг. 3, кривая *5*). В последующие моменты времени от горячих точек начинает распространяться волна горения, и поверхность катализатора полностью переходит в высокотемпературную область (фиг. 3, кривая *6*).

Таким образом, своеобразие гетерогенного воспламенения при наличии естественной конвекции заключается в очаговом характере воспламенения с последующим переходом всей поверхности катализатора в высокотемпературную область посредством бегущей по катализатору волны горения.

Поступила 14 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
2. *Прибыткова К. В., Штессель Э. А.* Влияние гравитационной конвекции на протекание гетерогенной каталитической реакции в изотермических условиях. Инж.-физ. ж., 1976, т. 30, № 2.
3. *Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М.* Конвективная устойчивость. Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР. Сер. Мех. жидкости и газа, 1978, т. 11.
4. *Прибыткова К. В., Худяев С. И., Штессель Э. А.* Условия возникновения свободной конвекции при протекании гетерогенной каталитической реакции. Инж.-физ. ж., 1978, т. 34, № 5.
5. *Эккерт Э. Р., Дрейк Р. М.* Теория тепло- и массообмена, М.– Л., Госэнергоиздат, 1961.
6. *Грязнов В. Л., Полежаев В. И.* Численное моделирование турбулентного режима конвекции в вертикальном слое. Изв. АН СССР. МЖГ, 1977, № 5.
7. *Aziz K., Hellums I. D.* Numerical solution of the three-dimensional equations of motion for laminar nature convection. Phys. Fluids, 1967, vol. 10, No. 2.
8. *Штессель Э. А., Прибыткова К. В., Мержанов А. Г.* Численное решение задачи о тепловом взрыве с учетом свободной конвекции. Физика горения и взрыва, 1971, т. 7, № 2.
9. *Прибыткова К. В., Худяев С. И., Штессель Э. А.* Исследование теплового самовоспламенения в условиях естественной конвекции. В сб.: Тепломассообмен-5. Матер. 5 Всес. конф. по тепломассообмену, т. 2. Минск, 1976.
10. *Саульев В. К.* Интегрирование уравнений параболического типа методом сеток. М., Физматгиз, 1960.