МЕХАНИКА
ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 1 • 1983

УДК 532.5

ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОТОЧНЫХ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

БЕРМАН В. С.

В ряде химико-технологических процессов определяющую роль играет реакция взаимодействия движущегося реагента, находящегося в газовой фазе, с реагентом твердой фазы.

Такие реакции встречаются в процессах химической сорбции (например, в хроматографии) [1–3], металлургических процессах, протекающих при продувании газа через зернистые материалы [4] и др. [5]. Сходные явления встречаются также при расслоении подземными водами грунтов [6] и некоторых режимах работы барботажных реакторов [7].

Простейшие модели, описывающие гетерогенную реакцию при движении газа, сводятся к изучению одностадийной реакции с заданной кинетикой и определению полей концентраций реагентов в газовой и твердой фазах.

Обычно исследуется одномерный реактор, занимающий правое полупространство, сквозь которое просачивается с постоянной скоростью газ. В ряде случаев диффузией газа можно пренебречь. При этом математическая модель процесса сводится к исследованию системы двух нелинейных уравнений в частных производных первого порядка. Нелинейность обусловлена кинетикой химической реакции. Точные решения известны только для некоторых типов кинетики при частных видах начальных и граничных условий [6, 7].

В данной статье делается попытка построить решение нестационарной задачи в предположении, что начальные распределения и граничные условия изменяются достаточно медленно.

1. Основные уравнения. В предположении одномерности процесса в тех случаях, когда продольный диффузией газа можно пренебречь, безразмерная система уравнений, описывающая процесс изотермической межфазной реакции в реакторе, имеет вид [1]

$$\frac{\partial\theta}{\partial t}+\frac{\partial\theta}{\partial X}+\alpha\frac{\partial w}{\partial t}=0 \tag{1.1}$$

$$\frac{\partial w}{\partial t}=\psi(\theta, w) \tag{1.2}$$

$$\theta(0,\ t)=a(\tau);\quad \tau=\varepsilon t,\quad t\geqslant 0 \tag{1.3}$$

$$\theta(X,\ 0)=\theta(x),\quad w(X,\ 0)=w(x);\quad x=\varepsilon X;\quad X\geqslant 0 \tag{1.4}$$

$$\theta(\infty,\ t)=w(\infty,\ t)=0 \tag{1.5}$$

$$t=t'\tau_c^{-1},\quad X=x'\tau_c u'^{-1},\quad w(x,t)=b^1/a^*$$

$$\theta(x,t)=a'/a^*;\quad \psi(\theta,\ w)=\psi'(\theta a^*,\ wa^*)a^{*-1}$$

$$\varepsilon=\tau_c\tau_i^{-1};\quad \delta=\tau_c(l_i u')^{-1};\quad a^\circ(t\varepsilon)=a'^\circ a^{*-1}$$

$$\theta(X\delta)=a_0'a^{*1};\quad w(X\delta)=b_0'a^{*-1}$$

Здесь t' — время, x' — пространственная координата, a' — концентрация газового реагента, b' — концентрация реагента твердой фазы, u' — скорость продувки газа, $\psi\tau_c^{-1}$ — скорость химической реакции, τ_c — характерное время химической реакции, a'° — концентрация газового реагента на входе в систему, τ_i — характерное время изменения концентрации газового реагента на входе в реактор, a_0' и b_0' — начальные концентрации реагентов в реакторе, l_i — характерный пространственный масштаб изменения начальных концентраций реагентов, a^* — характерное значение концентрации a'.

При записи уравнений (1.1) – (1.5) для простоты полагалось, что $\delta=\varepsilon$.

Далее предполагается, что $0\leqslant\theta$, $0\leqslant w\leqslant 1$ и $0<\varepsilon\ll 1$.

Для исследования системы (1.1) – (1.5) применим метод многих масштабов [8—10]. Введем быструю временоподобную переменную

$$\eta=\varepsilon^{-1}\xi=\varepsilon^{-1}[\xi_0(x,\ \tau)+\varepsilon\xi_1(x,\ \tau)+\ldots] \tag{1.6}$$

где $\xi_i(x,\ t)$ — неизвестные функции $|\xi_{i+1}\xi_i^{-1}|=O(1)$, которые должны быть определены в ходе решения. Будем искать решение (1.1) – (1.5) в виде

$$\theta(X,\ t,\ \varepsilon)=\theta_0(x,\ \tau,\ \eta)+\varepsilon\theta_1(x,\ \tau,\ \eta)+\ldots \tag{1.7}$$

$$w(X,\ t,\ \varepsilon)=w_0(x,\ \tau,\ \eta)+\varepsilon w_1(x,\ \tau,\ \eta)+\ldots \tag{1.8}$$

$$|\theta_{i+1}\theta_i^{-1}|=O(1);\qquad |w_{i+1}w_i^{-1}|=O(1);\qquad i=0,\ 1$$

При этом

$$\frac{\partial}{\partial t}=\frac{\partial\xi}{\partial\tau}\frac{\partial}{\partial\eta}+\varepsilon\frac{\partial}{\partial\tau};\qquad \frac{\partial}{\partial X}=\frac{\partial\xi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\eta}+\varepsilon\frac{\partial}{\partial x} \tag{1.9}$$

Подставляя разложения (1.7) – (1.9) в уравнения (1.1) – (1.5) и разлагая по параметру ε, имеем

$$\left(\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}+\frac{\partial\xi_0}{\partial x}\right)\frac{\partial\theta_0}{\partial\eta}+\alpha\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\frac{\partial w_0}{\partial\eta}=0 \tag{1.10}$$

$$\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\frac{\partial w_0}{\partial\eta}=\psi(w_0,\theta_0) \tag{1.11}$$

$$\theta_0(0,\ \tau,\ \varepsilon^{-1}\cdot\xi_0(0,\ \tau))=a(\tau) \tag{1.12}$$

$$\theta_0(x,\ 0,\ \varepsilon^{-1}\xi_0(x,\ 0))=\theta(x),\qquad w_0(x,\ 0,\ \varepsilon^{-1}\xi_0(x,\ 0))=w(x) \tag{1.13}$$

Интегрируя уравнение (1.10) по η, получим

$$\left(\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}+\frac{\partial\xi_0}{\partial x}\right)\theta_0+\alpha\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}w_0=A(x,\tau) \tag{1.14}$$

где $A(x,\ \tau)$ — некоторая неизвестная функция.

Полагая, что при $\eta\to\infty$ функции w_0 и θ_0 стремятся к некоторым пределам, и обозначая их $w_0(x,\ \tau,\ \infty)=w_{0+}(O,\ x)$ и $\theta_0(x,\ \tau,\ \infty)=\theta_{0+}(x,\ \tau)$, из (1.11) получим

$$\psi(w_{0+},\ \theta_{0+})=0 \tag{1.15}$$

$$\left(\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}+\frac{\partial\xi_0}{\partial x}\right)\theta_{0+}+\alpha\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}w_{0+}=A(x,\tau) \tag{1.16}$$

Учет следующих членов разложения приводит к соотношениям

$$\left(\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}+\frac{\partial\xi_0}{\partial x}\right)\frac{\partial\theta_1}{\partial\eta}+\alpha\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\frac{\partial w_1}{\partial\eta}= \tag{1.17}$$

$$=-\left(\frac{\partial\xi_1}{\partial\tau}+\frac{\partial\xi_1}{\partial x}\right)\frac{\partial\theta_0}{\partial\eta}-\alpha\frac{\partial\xi_1}{\partial\tau}\frac{\partial w_0}{\partial\eta}-\left(\frac{\partial\theta_0}{\partial\tau}+\frac{\partial\theta_0}{\partial x}+\alpha\frac{\partial w_0}{\partial\tau}\right)$$

$$\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\frac{\partial w_1}{\partial\eta}=\frac{\partial\psi}{\partial w}(w_0,\theta_0)w_1+\frac{\partial\psi}{\partial\theta}(w_0,\theta_0)\theta_1-\frac{\partial\xi_1}{\partial\tau}\frac{\partial w_0}{\partial\eta}-\frac{\partial w_0}{\partial\tau} \tag{1.18}$$

Для удовлетворения условиям равномерной пригодности (1.8) разложений (1.8) и (1.7) необходимо, чтобы при $\eta\to+\infty$ интеграл (1.17), аналогичный (1.14), был ограничен. Это условие будет выполнено, если

$$\frac{\partial\theta_{0+}}{\partial\tau}+\frac{\partial\theta_{0+}}{\partial x}+\alpha\frac{\partial w_{0+}}{\partial\tau}=0 \tag{1.19}$$

Далее рассмотрим два случая различных видов функции ψ.

2. Первый случай. Рассмотрим функцию $\psi(w,\theta)$ вида

$$\psi(w,\theta)=\theta^m(1-w)^n;\quad m\geqslant1,\quad n\geqslant1,\quad \alpha=-1 \tag{2.1}$$

При этом для уравнения (1.11) имеем

$$\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\frac{\partial w_0}{\partial\eta}=\theta_0{}^m(1-w_0)^n;\qquad n\geqslant1 \tag{2.2}$$

При $\eta\to+\infty$ из равенства (2.1) получаем

$$w_0=w_{0+}-u(\eta,x,\tau)+\ldots;\quad u=o(1);\quad w_{0+}\equiv1 \tag{2.3}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\frac{\partial u}{\partial\eta}=-\theta_{0+}{}^m u^n;\qquad \eta\to+\infty \tag{2.4}$$

$$u(\eta\to\infty,x,\tau)=O([g(n-1)\eta]^{-1/(n-1)}),\quad g(x,\tau)=\theta_{0+}^m\,\xi_{0\tau}{}^{-1}$$

После подстановки соотношений (2.4) в уравнения (1.17) и (1.18) получаем, что члены вида $\partial g/\partial\tau=\eta\partial u/\partial\eta$ и $\partial g/\partial x=\eta\partial u/\partial\eta$ в правой части (1.17) и (1.18) приводят к неравномерности разложения по η. Поэтому необходимо, чтобы выполнялись равенства

$$\partial g/\partial\tau=\partial g/\partial x=0$$

Без ограничений общности можно положить $g=1$, или

$$\partial\xi_0/\partial\tau=\theta_{0+}{}^m \tag{2.5}$$

Из уравнений (1.16), (1.19) и (2.5) можно определить функцию $A(x,\tau)$ и значения θ_{0+} и ξ_0.

Из (1.19) следует, что

$$\theta_{0+}(x,\tau)=[d\gamma(x-\tau)/dx]^{1/m} \tag{2.6}$$

где функция $\gamma(z)$ находится из удовлетворения соответствующим граничным и начальным условиям. Из (2.5) и (2.6) имеем

$$\xi_0(x,\tau)=\beta(x)-\gamma(x-\tau) \tag{2.7}$$

Из равенства (1.16) получаем

$$A(x,\tau)=\frac{d\beta}{dx}\left[\frac{d}{dx}\gamma(x-\tau)\right]^{1/m}-\frac{d}{dx}\gamma(x-\tau) \tag{2.8}$$

Как следует из вида начальных условий, необходимо, чтобы $\eta(x,0)=0$.

Так как при $\tau=0$ и $x=0$ в выражения $\theta(x)$, $w(x)$ и $a(\tau)$ входят функции, зависящие только от медленных переменных, то необходимо положить

$$\xi_0(x,0)=\xi_0(0,\tau)=0,\quad \eta(x,0,\tau)=\xi_1(x,0)+O(\varepsilon)$$

$$\eta(0,\tau,\varepsilon)=\xi_1(0,\tau)+O(\varepsilon)$$

Откуда с учетом (2.7) получаем

$$\xi_0(x,\tau)=\beta(x)-\beta(x-\tau);\quad \gamma(s)=\beta(s);\quad s>0 \tag{2.9}$$

Полагая в (1.14) $\tau=0$, получим уравнение для определения функции

$$(d\beta/dx)\,[1+\theta(x)-W(x)-(d\beta/x)/dx)^{1/m}]=0 \qquad (2.10)$$

Опуская корень $\beta=\mathrm{const}$, имеем ($\beta(0)$ — постоянная)

$$\beta(x)=\beta(0)+B(x);\qquad B(x)=\int\limits_0^x [1+\theta(s)-W(s)]^m\,ds \qquad (2.11)$$

В силу того, что при $x=0$ $\theta_{0+}(0, \tau)=a(\tau)$, из равенств (2.5) получаем

$$x\leqslant\tau,\qquad \xi_0(x,\tau)=B(x)+\int\limits_0^{\tau-x} a^m(s)\,ds \qquad (2.12)$$

$$x\geqslant\tau,\qquad \xi_0(x,\ \tau)=B(x)-B(x-\tau) \qquad (2.13)$$

Чтобы определить $\xi_1(x,\ \tau)$, рассмотрим уравнения (1.17) и (1.18) и уравнение для θ_2 и w_2, аналогичное (1.17). Из условия равномерной пригодности разложений (1.7) и (1.8) имеем

$$w_1=0,\qquad \partial\theta_{1+}/\partial\tau+\partial\theta_{1+}/\partial x=0 \qquad (2.14)$$

$$\partial\xi_1/\partial\tau=\theta_{1+}(x,\ \tau),\qquad \xi_1(x,\ 0)=0,\qquad \theta_{1+}(0,\ \tau)=0$$

Отсюда следует, что

$$\xi_1(x,\tau)=\begin{cases}\omega(x)-\omega(x-\tau), & x\geqslant\tau\\ \omega(x)-\omega(0), & x\leqslant\tau\end{cases}$$

$$\theta_1(x,\tau)=\begin{cases}-d\omega(x-\tau)/dx, & x\geqslant\tau\\ 0, & x\leqslant\tau\end{cases} \qquad (2.15)$$

Здесь $\omega(x)$ — функция, определяемая из начальных условий.

Проинтегрируем соотношение (1.17) по η от 0 до $+\infty$. Тогда имеем

$$(\partial\xi_0/\partial\tau+\partial\xi_0/\partial x)\,[\theta_{1+}(x,\tau)-\theta_1(x,\tau,0)]+\partial\xi_0/\partial\tau w_1(x,\tau,0)=$$

$$=-(\partial\xi_1/\partial\tau+\partial\xi_1/\partial x)\,(\theta_{0+}(x,\tau)-\theta_0(x,\tau,0))+\frac{\partial\xi_1}{\partial\tau}[1-w_0(x,\tau,0)]-$$

$$-\int\limits_0 \left[\frac{\partial\theta_0}{\partial\tau}+\frac{\partial\theta_0}{\partial x}-\frac{\partial w_0}{\partial\tau}\right]d\eta$$

Полагая $\tau=0$ и учитывая, что $\theta_1(x,\ 0,\ 0)=w_1(x,\ 0,\ 0)=0$, из (2.13) и (2.15) получим

$$\omega(x)=-\int\limits_0^x [1+\theta(s)-W(s)]^m G(s)\,ds \qquad (2.16)$$

$$G(s)=\left\{\int\limits_0^\infty \left[\frac{\partial\theta_0}{\partial\tau}+\frac{\partial\theta_0}{\partial x}-\frac{\partial w_0}{\partial\tau}\right]d\eta\right\}_{\tau=0}$$

3. Второй случай. Здесь рассмотрим функцию ψ вида

$$\psi(w,\ \theta)=w-f(\theta) \qquad (3.1)$$

В этом случае для уравнения (1.18) имеем

$$\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\frac{\partial w_0}{\partial\eta}=w_0-f(\theta_0) \qquad (3.2)$$

При $\eta\to+\infty$ функция w_0 имеет вид (2.2)

$$\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\frac{\partial u}{\partial\eta}=u+\frac{df(\theta_{0+})}{d\theta}(\theta_0-\theta_{0+})\ldots,\qquad w_{0+}=f(\theta_{0+}) \tag{3.3}$$

При этом $\theta_{0+}(x,\tau)$ удовлетворяет уравнению

$$\partial\theta_{0+}/\partial x+\partial[\theta_{0+}+\alpha f(\theta_{0+})]/\partial\tau=0 \tag{3.4}$$

Рассматривая (1.14), (1.19) при $\eta\to+\infty$ из (3.2) имеем

$$\frac{\partial}{\partial\eta}(\theta_0-\theta_{0+})=-g(\theta_0-\theta_{0+}) \tag{3.5}$$

$$g=-\left(\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\right)^{-1}\left[1-\frac{df}{d\theta_0}(\theta_{0+})\alpha\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\left(\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}+\frac{\partial\xi_0}{\partial x}\right)^{-1}\right]$$

Для равномерной пригодности решения (3.5) необходимо, чтобы $g(x,\tau)=1$ или

$$\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\left(1+\alpha\frac{df}{d\theta}(\theta_{0+})\right)+\frac{\partial\xi_0}{\partial x}=-\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}\left(\frac{\partial\xi_0}{\partial\tau}+\frac{\partial\xi_0}{\partial x}\right) \tag{3.6}$$

Уравнения (3.4) и (3.6) могут быть проинтегрированы отдельно. Решения этих уравнений находятся методом характеристик.

Общее решение (3.4) имеет вид

$$\theta_{0+}(x,\tau)=U[\tau-x(1+\alpha df(\theta_{0+})/d\theta)] \tag{3.7}$$

где U — произвольная функция.

Из уравнения (3.6) имеем

$$d\tau/dx=(q^2+2q+\Phi)(1+q)^{-2} \tag{3.8}$$

$$d\xi_0/dx=[q^2+\Phi q(1-q)](1+q)^{-2},\qquad q=\partial\xi_0/\partial\tau$$

$$dq/dx=-q(1+q)^{-1}\partial\Phi/\partial\tau,\qquad \Phi=1+\alpha df(\theta_{0+})/d\theta$$

4. Сравнение с точным решением. В некоторых частных случаях нелинейной функции $\psi(w,\theta)$ вида (2.1) уравнения (1.1), (1.2) можно проинтегрировать точно. Для сравнения асимптотических формул с точными решениями рассмотрим случай $n=m=1$ [7–10].

Если ввести новую зависимую переменную

$$\theta=\frac{\partial}{\partial t}\ln u,\qquad w=1+\left(\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}\right)\ln u \tag{4.1}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial t}=0$$

то функция u имеет вид (F и Φ – произвольные функции)

$$u(X,\ t)=F(X)+\Phi(X-t)$$

Удовлетворяя граничному и начальным условиям, получим

$$F(z)=\int_0^z[w(s\varepsilon)-1]\exp[-\varepsilon^{-1}N(s\varepsilon)]ds \tag{4.2}$$

$$\Phi(z)=-\int_0^z\theta(s\varepsilon)\exp[-\varepsilon^{-1}N(s\varepsilon)]ds,\qquad z>0$$

$$\Phi(z)=\exp\left[-\varepsilon^{-1}\int_0^{-z\varepsilon}a(s)\,ds\right],\qquad z<0$$

$$N(z)=\int_0^z [1+\theta(s)-w(s)]ds, \qquad z>0$$

При $\varepsilon\to 0$ получаем

$$F(z)=[1-w(\varepsilon z)]L, \qquad \Phi(z)=\theta(\varepsilon z)L \tag{4.3}$$

$$L=\exp[(-\varepsilon^{-1}N(\varepsilon z)]\left[\frac{dN(\varepsilon z)}{ds}\right]^{-1}\left[\exp\left(-z\frac{df(\varepsilon z)}{ds}\right)-1\right]^{-1}(1+O(\varepsilon))$$

Сравнение с главными членами разложений (1.7) и (1.8) показывает, что асимптотическое решение правильно описывает переходный процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рачинский В. В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 135 с.
2. *Тихонов А. И., Жуховицкий А. А., Забежинский Я. Л.* Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала.– Ж. физ. химии, 1964, т. 20, вып. 10.
3. *Тихонов А. И., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. 735 с.
4. *Берман Ю. А., Нагаев Р. В.* О диффузионном массообмене в неподвижном слое зернистого материала.– ПММ, 1969, № 2, с. 223–231.
5. *Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с.
6. *Пеньковский В. И.* Одномерная задача растворения и вымыва солей при фильтрации с большими значениями критерия Пекле.– ПМТФ, 1969, № 2, с. 148–152.
7. *Берман В. С., Галин Л. А., Чурмаев О. М.* К анализу простой модели барботажного реактора.– Изв. АН СССР. МЖГ, 1979, № 5, с. 132–140.
8. *Коул Дж.* Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972. 274 с.
9. *Найфе А.* Методы возмущений. М.: Мир, 1976. 455 с.
10. *Уизем Дж.* Линейные и нелинейные волны. М.: Мир, 1977. 568 с.

Москва

Поступила в редакцию
21.IV.1981