

УДК 541.126.13

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. А. СЕРГЕЕВ, Л. М. ПИСЬМЕН

ВОЗНИКНОВЕНИЕ СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ПОРИСТОМ СЛОЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 II 1972)

1. Как известно, скорость химических и электрохимических реакций может резко повышаться под влиянием даже слабых конвективных потоков. В частности, ускорению реакции может способствовать свободная конвекция, возникающая под действием градиентов плотности раствора, соответствующих градиентам концентрации, создаваемой самой гетерогенной реакцией. В настоящей работе рассматривается задача о возникновении свободной конвекции при протекании реакции в пористом теле (рис. 1).

Рассмотрим горизонтальный пористый слой толщиной h с открытой верхней и запечатанной нижней границей, в котором протекает химическая реакция первого порядка с эффективной константой скорости k . Распределение фильтрационной скорости v , давления p , концентрации реагирующего вещества C в пористом слое определяется уравнением Дарси ⁽¹⁾

$$v = - \frac{K}{\mu} (\nabla p + g\rho), \quad (1)$$

уравнением неразрывности $\nabla v = 0$ и уравнением конвективной диффузии

$$(v\nabla)C - D\Delta C + kC = 0. \quad (2)$$

Здесь K — проницаемость пористого материала, μ — динамическая вязкость жидкости, g — вектор ускорения силы тяжести, D — эффективный коэффициент диффузии в пористом теле. Плотность жидкости ρ предполагается линейно зависящей от C :

$$\rho = \rho_0 [1 + \beta(C - C_0)],$$

C_0 — концентрация на открытой границе,

$$\rho_0 = \rho(C_0), \quad \beta = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{C_0}.$$

Граничные условия поставим в виде

$$\begin{aligned} v &= 0 \quad \text{при} \quad z = 0, \quad z = h, \\ C &= C_0 \quad \text{при} \quad z = h, \quad \partial C / \partial z = 0 \quad \text{при} \quad z = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Первое условие предполагает, что возникающий поток свободной конвекции не выходит за пределы пористого слоя. Второе условие выражает постоянство концентрации на открытой поверхности, куда поставляется исходное вещество, а третье — отсутствие диффузионного потока через запечатанную нижнюю границу.

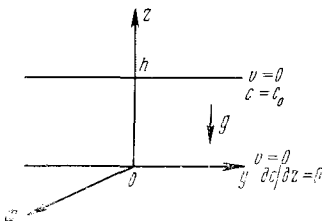


Рис. 1

Задача (1) — (3) всегда имеет тривиальное решение

$$v = 0, \quad C = C^{(0)} = (C_0 \operatorname{ch} \sqrt{k/D} z) / (ch \sqrt{k/D} h),$$

$$p = p^{(0)} = \operatorname{const} - g \int_z^h \rho dz, \quad (4)$$

соответствующее неподвижной жидкости. Это решение нелинейной задачи, однако, не единственное. Возникновению свободной конвекции соответствует ответвление нетривиальных решений в точках бифуркации нелинейной системы (1) — (3). В теории нелинейных уравнений ⁽²⁾ точки бифуркации определяются как собственные числа линейной системы, получающейся линеаризацией исходной нелинейной системы в окрестности тривиального решения. (Тот же результат получается при исследовании возникновения свободной конвекции классическим методом Рэлея ^(3, 4).)

Вводя безразмерные переменные ζ, η, ξ, v' :

$$x = h\xi, \quad y = h\eta, \quad z = h\xi, \quad v' = \frac{v}{h} v, \quad \mu = \rho_0 v, \quad (5)$$

получаем после необходимых преобразований уравнение для ξ -компоненты W безразмерной скорости v'

$$\Delta \Delta W - \psi^2 \Delta W = -\operatorname{Ra} \frac{\psi^2}{\operatorname{ch} \psi} \operatorname{sh} \psi \xi \cdot W, \quad (6)$$

где введено модифицированное число Рэлея $\operatorname{Ra} = \beta g K C_0 / (v \sqrt{k/D})$ и модуль Тиле $\psi = h \sqrt{k/D}$.

Граничные условия для уравнения (6) получим в виде

$$W = \Delta W = 0, \quad \xi = 1, \quad W = \frac{\partial}{\partial \xi} \Delta W = 0, \quad \xi = 0. \quad (7)$$

Следуя ⁽³⁾, будем считать ячейки, на которые разбивается движение жидкости, цилиндрическими. Решение уравнения (6) будем искать методом разделения переменных $W = F(\zeta, \eta) w(\xi)$, где $F(\zeta, \eta)$ является решением уравнения

$$\Delta_{\eta\zeta} F(\zeta, \eta) + a^2 F(\zeta, \eta) = 0, \quad (8)$$

а параметр a определяет наименьший размер ячейки $\rho_0 = x_{11}/a$, где x_{11} — 1-й корень функции Бесселя $J_1(x)$.

Для функции $w(\xi)$ получаем краевую задачу

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - a^2 \right) w(\xi) - \psi^2 \left(\frac{d^2}{d\xi^2} - a^2 \right) w(\xi) = a^2 \psi^2 \operatorname{Ra} \frac{\operatorname{sh} \psi \xi}{\operatorname{ch} \psi} w(\xi); \quad (9a)$$

$$w = \left(\frac{d^2}{d\xi^2} - a^2 \right) \frac{dw}{d\xi} = 0, \quad \xi = 0; \quad (9b)$$

$$w = \frac{d^2 w}{d\xi^2} = 0, \quad \xi = 1. \quad (9b)$$

Для изучения возникновения свободной конвекции существенно знать только первое собственное значение задачи, так как решения, отвечающие от остальных точек бифуркации, неустойчивы.

Первое собственное число задачи $\operatorname{Ra}_1 = \lambda_1(\psi, a^2)$. Критическое число Рэлея, соответствующее возникновению свободной конвекции:

$$\operatorname{Ra}_{\text{кр}} = \min_{a^2} \lambda_1(a^2, \psi). \quad (10)$$

Одновременно определяется значение $a_{\text{кр}}^2$, т. е. и критический размер ячейки $\rho_{\text{кр}}$. Для решения задачи применимы два метода: метод Галеркина — Ритца и метод, основанный на линеаризации нулевого приближения концентрации. Решения, полученные этими методами, для $\psi \leq 4$ отличаются не более чем на 10%.

2. При решении задачи методом Галеркина — Ритца отдельно рассматривались случаи малых и больших ψ и отыскивалась асимптотика по ψ в каждом случае. Промежуточный случай рассчитан на ЭВМ.

В случае малых ψ пробные функции выбирались в виде

$$u_k = \sin(2k-1)\pi x - a_k \sin 2k\pi x, \quad k = 1, 2, 3. \quad (11)$$

Коэффициенты a_k выбирались так, чтобы удовлетворить граничным условиям (9б), (9в). Вклад функции u_3 оказался малым при вычислении $Ra_{кр}$ и достаточно ограничиться функциями u_1 и u_2 .

Обозначим $\bar{\lambda}_1$ оценку первого собственного значения по методу Галеркина — Ритца, $\bar{\lambda}_1 \geq \lambda_1$. Асимптотическое поведение $\bar{\lambda}_1$ при малых ψ можно представить в виде $\bar{\lambda}_1 = f(a^2)/\psi^3$. После минимизации было получено

$$Ra_{кр} \approx 79,5/\psi^3, \quad \rho_{кр} \approx 1,3 \quad (a_{кр} \approx 3,0). \quad (12)$$

В случае больших ψ функции u_1 и u_2 дадут плохое приближение, так как в достаточно глубоком слое, очевидно, имеет место экспоненциальное затухание скорости в глубь слоя. Случай больших ψ должен быть физически эквивалентен случаю полубесконечной системы. Отсюда собственные функции должны зависеть от ψx , где $x = 1 - \xi$. Исходя из этого, собственные функции выбирали в виде

$$v_k = e^{-\psi x}(\psi x)^{k+2}, \quad k = 1, 2, 3. \quad (13)$$

Функции v_k удовлетворяют граничным условиям при $x = 0$, а граничные условия в $x = 1$ несущественны при больших ψ . Вклад от функции v_3 достаточно мал, поэтому можно ограничиться v_1 и v_2 . В результате было получено (с точностью до 0,1)

$$Ra_{кр} \approx 15,2, \quad \rho_{кр} \approx 5,5/\psi \quad (a_{кр} \approx 0,7 \psi).$$

Для промежуточных ψ пробные функции были взяты такими же, как и для малых ψ . Результаты расчета приведены на рис. 2. Вторым примененный метод, основанный на линеаризации профиля концентрации в неподвижной жидкости, позволяет получить собственные функции и собственные значения в явном виде. При этом задача приобретает формально тот же вид, что и в случае исследования возникновения свободной конвекции под действием градиента температур⁽⁴⁾.

Выражение для концентрации в неподвижной жидкости линеаризуем следующим образом:

$$C^{(0)}/C_0 = (\operatorname{ch} \psi - 1)z / (\operatorname{ch} \psi)h. \quad (14)$$

Используя (14), приводим уравнение для $w(\xi)$ к виду

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - a^2\right)^2 w - \psi^2 \left(\frac{d^2}{d\xi^2} - a^2\right) w = \lambda a^2 \psi \frac{\operatorname{ch} \psi - 1}{\operatorname{ch} \psi} w \quad (15)$$

с граничными условиями (9). Решение этого уравнения дает следующее приближенное выражение для λ_1 :

$$\lambda_1 = \frac{[(k^2\pi^2 + a^2) + a^2\psi^2 + k^2\pi^2\psi^2]}{a^2\psi} \frac{\operatorname{ch} \psi}{\operatorname{ch} \psi - 1}, \quad (16)$$

где $k = \operatorname{const} \approx 1,05$.

Этот метод приводит к достаточно хорошему приближению для $\psi \leq 4$ (рис. 2). В частности, для малых ψ

$$\lambda_1 = \frac{1}{\psi^3} \frac{2(a^2 + k^2\pi^2)^2}{a^2}, \quad (17)$$

$$\lambda_{1\text{кр}} \approx 87,2 / \psi^3, \quad a_{\text{кр}} = k\pi \approx 3,3,$$

что отличается от $\bar{\lambda}_1$, полученного в п. 2 не более чем на 10%. Для соответствующей собственной функции w_1 получим

$$w_1 \sim \sin k\pi \cdot \operatorname{sh} \sqrt{2a^2 + k^2\pi^2} \xi - \operatorname{sh} \sqrt{2a^2 + k^2\pi^2} \cdot \sin k\pi \xi. \quad (18)$$

4. При уточнении формулировки задачи рассматривалось пористое тело, над которым имеется слой жидкости толщиной h_1 . В слое жидкости химическая реакция отсутствует и справедливо уравнение Навье—Стокса. Граничные условия при $z = h_1$ получены в предположении, что при $z = h_1$ фиксирована концентрация, скорость $w' = 0$ и отсутствует поток концентрации. При $z = -h$ условия те же, что и ранее на запечатанной границе. Условия при $z = 0$ следующие: сшивание z -компонент скорости: x - и y -компонент; давлений; концентраций; потоков концентраций.

Задача решалась при $h_1/h = \alpha \ll 1$ в первом приближении по малому параметру α . В частности, для малых ψ получены следующие результаты:

$$\lambda_{\text{кр}} = \lambda_{\text{кр}}^0 + \alpha \cdot \lambda_1'((a_{\text{кр}}^0)^2), \quad \lambda_1' = -\frac{1}{\psi^3} \left(4,2 \frac{\varepsilon}{\tau} + 1,3 \right); \quad (19)$$

$$a^2 = (a_{\text{кр}}^0)^2 + \alpha \cdot (a_{\text{кр}}^2)', \quad (a_{\text{кр}}^2)' = 1,8 \frac{\varepsilon}{\tau} + 2,1,$$

где ε — пористость, τ — коэффициент извилистости. Таким образом, тонкий слой жидкости практически не оказывает влияния на возникновение свободной конвекции.

5. Так как причиной возникновения свободной конвекции в пористом слое являются градиенты концентрации, создаваемые химической реакцией, неподвижность жидкости нарушается при увеличении параметра ψ . Диффузионное торможение нарастает при увеличении ψ только до достижения критического значения числа Рэлея, при котором возникает свободная конвекция. Возникающее движение жидкости, очевидно, должно приводить к резкому снижению диффузионного сопротивления. Таким образом, эффект появления свободной конвекции ограничивает максимальное диффузионное сопротивление реакции в пористом теле. Полученные результаты показывают, что этот эффект должен быть существенным в достаточно высокопористых материалах.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Э. Шейдеггер, Физика течения жидкостей через пористые среды, М., 1960. ² М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, М., 1956. ³ J. Rayleigh, Scientific Papers, 6, 447 (1920). ⁴ A. Pallew, R. V. Southwell, Proc. Roy. Soc. A, 176, 312 (1940).