

УДК 66.071

ДИНАМИКА ПОДВИЖНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ФРОНТОВ В РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ. АНАЛИЗ И ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2020 г. В. В. Дильман^{а, *}, Л. М. Мусабекова^б, А. М. Бренер^{б, **},
А. Т. Калбаева^б, С. Д. Куракбаева^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^бЮжно-Казахстанский государственный университет им. М.О. Ауезова, Шымкент, Республика Казахстан

*e-mail: viktor.dilman@yandex.ru

**e-mail: amb_52@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2019 г.

После доработки 02.10.2019 г.

Принята к публикации 07.10.2019 г.

Разработана математическая модель процесса хемосорбции с движущимся фронтом мгновенной необратимой реакции при малых числах Рейнольдса в системе газ–жидкость до и после момента времени формирования фронта реакции. Получено аналитическое решение модели для периода времени до образования подвижного фронта хемосорбции с учетом влияния продукта реакции на динамику процесса хемосорбции. Разработанная модель, в отличие от известных ранее результатов, учитывает влияние диффузионного переноса продукта реакции на кинетические характеристики хемосорбции и различные стадии формирования и движения концентрационного фронта. Представлены результаты обработки и анализа результатов численного эксперимента. Построены зависимости характерных глубин и времен проникновения улавливаемого компонента от всех управляющих параметров процесса. Получены числа Шервуда, рассчитаны коэффициенты ускорения абсорбции и коэффициенты массоотдачи улавливаемого компонента в жидкой фазе.

Ключевые слова: необратимая хемосорбция, пленочная модель, подвижный концентрационный фронт, компьютерный эксперимент

DOI: 10.31857/S0040357120020025

ВВЕДЕНИЕ

В процессах хемосорбции может формироваться сложная картина распределения реагентов и продуктов реакции в жидком слое абсорбента. При этом возникают концентрационные фронты, разделяющие слои на области с различными соотношениями диффузионных и кинетических сопротивлений [1–3].

Такие состояния нестационарны, так как концентрационные фронты могут перемещаться со скоростями, изменяющимися во времени. Несмотря на немалое количество работ в этой области [1–7], проблема учета различных стадий формирования подвижных концентрационных фронтов при расчете интегральной эффективности хемосорбционного процесса остается актуальной [7, 8].

Имеющиеся численные и экспериментальные результаты недостаточно информативны и не позволяют сделать однозначные выводы, открывающие перспективы создания общих инженерных методов расчета [1]. Поэтому известные ме-

тодики расчета таких процессов основаны, как правило, на вычислении различных поправок к кинетическим зависимостям, полученным для физической абсорбции, т.е. без учета химической реакции [9–11]. Тем более не учитывается при таких расчетах возможная неравномерность движения концентрационных фронтов. Актуальность этой проблемы возрастает в связи с развитием микрореакторных технологий [13].

Классической и по сей день наиболее эффективной является пленочная модель [9–12]. При использовании этой модели расчет числа Шервуда при хемосорбции осуществляется через коэффициенты ускорения. Эта методика хорошо адаптирована к практическим расчетам и широко применяется в инженерной практике. В то же время для использования пленочной модели (для надежной оценки ее параметров) нужно знать характерные масштабы длины и времени, которые в рамках самой модели не определяются.

Пока что трудно предложить более надежную альтернативу такому подходу, и в предлагаемой

работе авторы не претендуют на это. Однако интерпретация поправочных параметров с учетом неравномерности движения концентрационного фронта нуждается в уточнении и является актуальной задачей.

Проблема оценки влияния неравномерности движения концентрационных фронтов на интенсивность массопереноса не исчезает даже при описании абсорбции, сопровождающейся необратимой быстрой (в предельном случае – мгновенной) химической реакцией [1, 14, 15]. В этом случае также можно выделить несколько различных стадий процесса [1].

Приближение мгновенной химической реакции можно использовать для систем, в которых скорость химической реакции в жидкой фазе достаточно велика по сравнению со скоростью диффузионного переноса, и можно считать, что абсорбирующийся компонент и активный реагент не присутствуют одновременно в одной области жидкого слоя. Известным примером такого процесса является хемосорбция диоксида серы водно-щелочными растворами. Этот процесс имеет широкое применение в системах очистки промышленных газовых выбросов [1, 10]. Другие примеры ситуаций, когда приближение мгновенной химической реакции в жидком слое в процессе хемосорбции является корректным, можно найти в книгах [9, 10].

В данной статье обобщаются и интерпретируются некоторые результаты авторов в указанной области исследований [13–16]. Цель работы и ее новизна заключаются в том, что, в отличие от известных работ [1–4], процесс абсорбции, сопровождающейся необратимой мгновенной химической реакцией, описывается с учетом влияния продукта реакции на динамику процесса абсорбции, а также рассматриваются различные стадии формирования подвижного концентрационного фронта. Учет влияния продукта реакции на кинетику процесса хемосорбции является принципиальным для систем, в которых скорость диффузионного переноса активного реагента и образующихся продуктов реакции в жидкой фазе не отличаются на порядки. Именно такая ситуация реализуется, в частности, и для процессов улавливания диоксида серы водно-щелочными растворами, где коэффициенты диффузии SO_2 и ионов SO_3^{2-} имеют один порядок [1, 14]. Примеры и анализ различных возникающих ситуаций приводятся в [10, 17].

В данной работе дан анализ построенной математической модели для стадий формирования, ускорения и стабилизированного движения концентрационного фронта и проведено ее числен-

ное исследование. Предложена также интерпретация полученных результатов в рамках пленочной модели.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ С ДВИЖУЩИМСЯ ФРОНТОМ РЕАКЦИИ

Рассмотрим процесс абсорбции, сопровождающейся мгновенной химической реакцией. Представим общую схему реакции в условном виде [2]



Компонент B является активным компонентом, изначально присутствующим в глубине жидкости в растворенном виде. Компонент A диффундирует из глубины газовой фазы к поверхности раздела жидкой и газовой фаз и до определенного момента не может проникнуть вглубь жидкого слоя, поскольку уже на поверхности раздела жидкой и газовой фаз происходит мгновенная химическая реакция и образуется продукт реакции E . При этом газовый компонент растворяется и реагирует с нелетучими компонентами в жидкости.

Как только происходит исчерпывание компонента B вблизи поверхности раздела, фронт реакции начинает перемещаться с некоторой скоростью в глубину слоя жидкости. В этот момент времени концентрации улавливаемого компонента и активного компонента абсорбента на поверхности фронта реакции равны нулю, и диффузия этих компонентов в жидком слое определяет скорость процесса. Скорость перемещения фронта реакции не постоянна и изменяется во времени.

Рассмотрим временные стадии процесса хемосорбции (рис. 1) [1, 14].

1. В момент времени $0 < t < t^*$ концентрация компонента A на границе раздела равна нулю, концентрация компонента B уменьшается, фронт реакции неподвижен и совпадает с поверхностью раздела жидкой и газовой фаз.

2. В некоторый момент времени $t = t^*$ концентрация компонента B на границе раздела газа с жидкостью становится равной нулю [14], “включается” мгновенная реакция, в результате чего образуется продукт реакции E и фронт реакции начинает перемещаться в слой жидкой фазы.

3. В момент времени $t > t^*$ возникают три зоны: зона физической абсорбции, где компонент A растворяется в жидкой фазе, зона фронта реакции, где образуется продукт реакции, и зона диффузии активного компонента B и продукта реакции E .

Для моделирования диффузионных процессов используем представление о практических коэффициентах диффузии. Такой подход при описании многокомпонентной диффузии в жидкой фазе предпочтительнее с позиций упрощенного инже-

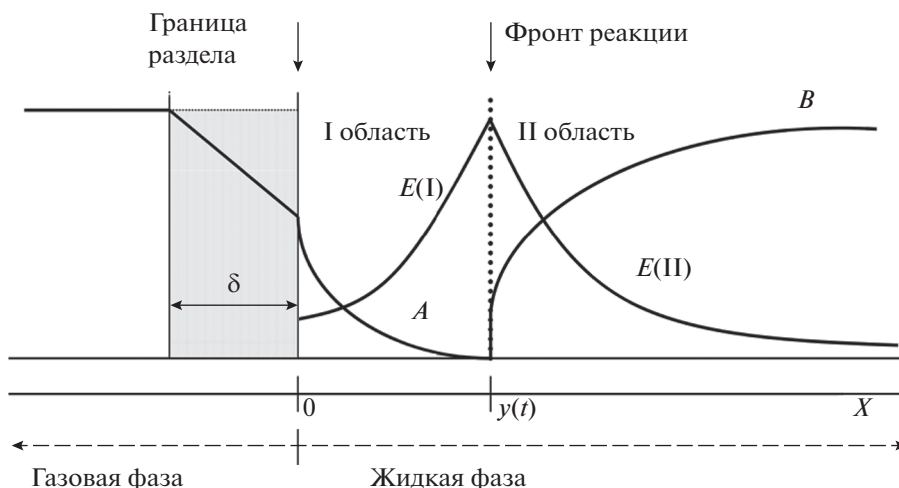


Рис. 1. Схема распределения концентраций реагентов.

нерного расчета, чем использование уравнений Максвелла—Стефана, поскольку дает явное выражение для потоков компонентов через их градиенты [17]. При малых концентрациях химически активной примеси B в растворе, что реализуется во многих хемосорбционных процессах, практические коэффициенты диффузии можно считать постоянными [6, 9], так как их зависимость от концентраций компонентов является достаточно слабой в широком диапазоне концентраций.

Математическая модель динамики хемосорбции на стадии формирования подвижного реакционного фронта при $t < t^*$. Описанная в работах [1, 3] модель возникновения подвижного концентрационного фронта в подобной системе не учитывает влияние продукта реакции E на скорость диффузии компонента B в слое жидкости. Вместе с тем такое влияние может оказаться существенным для кинетики процесса, особенно в моменты времени, близкие ко времени исчерпывания компонента B в поверхностной зоне [15].

С учетом перекрестных диффузионных потоков получаем

$$\begin{aligned} j_B &= -D_{BB} \frac{\partial C_B}{\partial X} - D_{BE} \frac{\partial C_E}{\partial X}, \\ j_E &= -D_{EB} \frac{\partial C_B}{\partial X} - D_{EE} \frac{\partial C_E}{\partial X}. \end{aligned} \quad (2)$$

Поскольку рассматривается начальный период процесса абсорбции, когда фронт реакции еще совпадает с межфазной границей и в слое жидкости отсутствуют источники массы, то в жидкой фазе при $X > 0$ ($X = 0$ — поверхность раздела фаз) справедливы законы сохранения масс компонентов B и E [18, 19].

Из уравнений потоков и законов сохранения получаем уравнения конвективной диффузии компонентов B и E , справедливые при $X > 0, t > 0$:

$$\begin{aligned} D_{BB} \frac{\partial^2 C_B}{\partial^2 X} + D_{BE} \frac{\partial^2 C_E}{\partial^2 X} &= \frac{\partial C_B}{\partial t}, \\ D_{EB} \frac{\partial^2 C_B}{\partial^2 X} + D_{EE} \frac{\partial^2 C_E}{\partial^2 X} &= \frac{\partial C_E}{\partial t}. \end{aligned} \quad (3)$$

При записи системы (3) учтено, что в начальной стадии процесса, т.е. до начала движения фронта реакции вглубь жидкой фазы, концентрация компонента A в жидкой фазе равна нулю, а потому равна нулю и равновесная концентрация C_A^* в газовой фазе. Компоненты B и E предполагаются нелетучими.

Уравнения конвективной диффузии компонентов A и B , справедливые при $X > 0, t > t^*$:

$$\begin{aligned} D_{AA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial^2 X} + D_{AE} \frac{\partial^2 C_E}{\partial^2 X} &= \frac{\partial C_A}{\partial t}, \\ D_{EA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial^2 X} + D_{EE} \frac{\partial^2 C_E}{\partial^2 X} &= \frac{\partial C_E}{\partial t}. \end{aligned} \quad (4)$$

Отсюда следуют выражения для граничных условий для компонентов B и E при $X = 0$:

$$\begin{aligned} D_{BB} \frac{\partial C_B}{\partial X} + D_{BE} \frac{\partial C_E}{\partial X} &= \alpha C_{A\infty}, \\ D_{EB} \frac{\partial C_B}{\partial X} + D_{EE} \frac{\partial C_E}{\partial X} &= -2\alpha C_{A\infty}, \end{aligned} \quad \text{при } t > 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_E}{\partial X} = 0, \quad t > t^*. \quad (6)$$

Система (5) соответствует моменту времени, когда на свободной поверхности происходит химическая реакция и образуется вещество E .

Граничные условия для компонента E при $X = \infty, t > 0$:

$$C_E = 0. \quad (7)$$

Граничные условия в момент времени, когда происходит мгновенная необратимая реакция, в результате чего образуется продукт реакции при $X = y(t), t > t^*$ для компонентов A и B :

$$C_A = C_B = 0. \quad (8)$$

Баланс потоков компонентов A, B и E :

$$j_A + j_B = j_E = j_{E_1} + j_{E_2} = 2j_A = 2j_B. \quad (9)$$

Граничные условия:

$$2j_B = j_E, \quad j_A = j_B. \quad (10)$$

Отсюда следуют соотношения

$$2 \left(D_{BB} \frac{\partial C_B}{\partial X} + D_{BE} \frac{\partial C_E}{\partial X} \right) = \left(D_{EE} \frac{\partial C_E}{\partial X} + D_{EA} \frac{\partial C_A}{\partial X} + \frac{\partial C_B}{\partial X} \right), \quad (11)$$

$$D_{BB} \frac{\partial C_B}{\partial X} + D_{BE} \frac{\partial C_E}{\partial X} = - \left(D_{AA} \frac{\partial C_A}{\partial X} + D_{AE} \frac{\partial C_E}{\partial X} \right).$$

Соответственно, для компонента E справедливо

$$\begin{aligned} D_{EE} \frac{\partial C_E}{\partial X} + D_{EA} \frac{\partial C_A}{\partial X} &= 2\alpha C_{A\infty}, \\ D_{EE} \frac{\partial C_E}{\partial X} + D_{EB} \frac{\partial C_B}{\partial X} &= -2\alpha C_{A\infty}. \end{aligned} \quad (12)$$

Полученные системы уравнений (5), (6) с граничными условиями (9)–(10) решаются помощью преобразования Лапласа. В результате получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} D_{BB} \frac{\partial^2 \tilde{C}_B}{\partial^2 X} + D_{BE} \frac{\partial^2 \tilde{C}_E}{\partial^2 X} &= p \tilde{C}_B - C_{B\infty}, \\ D_{EB} \frac{\partial^2 \tilde{C}_B}{\partial^2 X} + D_{EE} \frac{\partial^2 \tilde{C}_E}{\partial^2 X} &= p \tilde{C}_{A\infty}. \end{aligned} \quad (13)$$

Концентрация компонента E в глубине жидкой фазы предполагается равной нулю. Тогда, с учетом граничных условий, получаем

$$\begin{aligned} D_{BB} \frac{\partial \tilde{C}_B}{\partial X} + D_{BE} \frac{\partial \tilde{C}_E}{\partial X} &= \frac{\alpha C_{A\infty}}{p}, \\ D_{EB} \frac{\partial^2 \tilde{C}_B}{\partial^2 X} + D_{EE} \frac{\partial^2 \tilde{C}_E}{\partial^2 X} &= -\frac{2\alpha C_{A\infty}}{p}. \end{aligned} \quad (14)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} y_1 = C_B, \quad y_2 = C_E, \quad a_{11} = D_{BB}, \quad a_{12} = D_{BE}, \\ a_{22} = D_{EE}, \quad a_{21} = D_{EB}, \quad b = C_{B\infty}. \end{aligned} \quad (15)$$

Решение полученной системы уравнений представим в виде

$$y_1 = C_1 e^{l_1 x} + C_2 e^{l_2 x} + \frac{b}{p}, \quad y_2 = C_3 e^{l_1 x} + C_4 e^{l_2 x}. \quad (16)$$

Используя новые обозначения, получаем выражения для изображений:

$$\tilde{C}_B = C_1 \exp(-\sqrt{S_1 p} X) + C_2 \exp(-\sqrt{S_2 p} X) + \frac{C_{B\infty}}{p}, \quad (17)$$

$$\tilde{C}_E = C_1 \lambda_1 \exp(-\sqrt{S_1 p} X) + C_2 \lambda_2 \exp(-\sqrt{S_2 p} X). \quad (18)$$

Здесь

$$\lambda_{1,2} = \frac{-d_2 \pm \sqrt{d_2^2 + 4d_1}}{2D_{BE}}, \quad (19)$$

$$S_{1,2} = \frac{1}{D_{BE} \lambda_{1,2} + D_{BB}} = \frac{2}{D_{EE} \pm \sqrt{d_2^2 + 4d_1}},$$

где

$$d_1 = D_{EB} D_{BE}, \quad d_2 = D_{BB} - D_{EE}. \quad (20)$$

После ряда преобразований находим значения постоянных коэффициентов C_1, C_2 :

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\alpha C_{A\infty} (2T_2 + T_1)}{p \sqrt{S_1 p} (R_2 - R_1)}, \\ C_2 &= -\frac{\alpha C_{A\infty} (2T_2 R_1 + T_1 R_2)}{p \sqrt{S_2 p} (R_2 - R_1)}. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{D_{BB} + \lambda_1 D_{BE}}{D_{BB} + \lambda_2 D_{BE}}, \quad R_2 = \frac{D_{EB} + \lambda_1 D_{EE}}{D_{EB} + \lambda_2 D_{EE}}, \\ T_1 &= \frac{1}{D_{BB} + \lambda_2 D_{BE}}, \quad T_2 = \frac{1}{D_{EB} + \lambda_2 D_{EE}}. \end{aligned} \quad (22)$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} \tilde{C}_B &= \frac{\alpha C_{A\infty}}{p \sqrt{p} (R_2 - R_1)} \left[\frac{2T_2 + T_1}{\sqrt{S_1}} \exp(-\sqrt{S_1 p} X) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2T_2 R_1 + T_1 R_2}{\sqrt{S_2}} \exp(-\sqrt{S_2 p} X) \right] + \frac{C_{B\infty}}{p}, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_E &= \frac{\alpha C_{A\infty}}{p \sqrt{p} (R_2 - R_1)} \left[\frac{2T_2 + T_1}{\sqrt{S_1}} \lambda_1 \exp(-\sqrt{S_1 p} X) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2T_2 R_1 + T_1 R_2}{\sqrt{S_2}} \lambda_2 \exp(-\sqrt{S_2 p} X) \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Используя формулу

$$\left[p^{-3/2} e^{-k\sqrt{p}} \right] \div 2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp\left(-\frac{k^2}{4t}\right) - k \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right), \quad (25)$$

находим оригиналы изображений и получаем следующие выражения для искомых концентраций активного компонента абсорбента B и продукта реакции E в слое жидкости в течение време-

ни, предшествующего образованию подвижного фронта реакции:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_B &= \frac{\alpha C_{A\infty}}{(R_2 - R_1)} \frac{2T_2 + T_1}{\sqrt{S_1}} \times \\ &\times \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp\left(-\frac{X^2 S_1}{4t}\right) - \text{Xerfc}\left(\frac{X\sqrt{S_1}}{2\sqrt{t}}\right) \right] - \\ &- \frac{\alpha C_{A\infty}}{(R_2 - R_1)} \frac{2T_2 R_1 + T_1 R_2}{\sqrt{S_2}} \times \\ &\times \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp\left(-\frac{X^2 S_2}{4t}\right) - \text{Xerfc}\left(\frac{X\sqrt{S_2}}{2\sqrt{t}}\right) \right] + C_{B\infty}, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_E &= \frac{\alpha C_{A\infty}}{(R_2 - R_1)} \frac{2T_2 + T_1}{\sqrt{S_1}} \lambda_1 \times \\ &\times \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp\left(-\frac{X^2 S_1}{4t}\right) - \text{Xerfc}\left(\frac{X\sqrt{S_1}}{2\sqrt{t}}\right) \right] - \\ &- \frac{\alpha C_{A\infty}}{(R_2 - R_1)} \frac{2T_2 R_1 + T_1 R_2}{\sqrt{S_2}} \lambda_2 \times \\ &\times \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp\left(-\frac{X^2 S_2}{4t}\right) - \text{Xerfc}\left(\frac{X\sqrt{S_2}}{2\sqrt{t}}\right) \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Концентрацию компонентов на межфазной границе находим из полученных выражений, принимая в них $X = 0$:

$$\begin{aligned} C_{BS} &= \frac{2\alpha C_{A\infty}}{(R_2 - R_1)} \times \\ &\times \left(\frac{2T_2 + T_1}{\sqrt{S_1}} - \frac{2T_2 R_1 + T_1 R_2}{\sqrt{S_2}} \right) \sqrt{\frac{t}{\pi}} + C_{B\infty}, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} C_{ES} &= \frac{2\alpha C_{A\infty}}{(R_2 - R_1)} \times \\ &\times \left(\lambda_1 \frac{2T_2 + T_1}{\sqrt{S_1}} - \lambda_2 \frac{2T_2 R_1 + T_1 R_2}{\sqrt{S_2}} \right) \sqrt{\frac{t}{\pi}}. \end{aligned} \quad (29)$$

Фронт реакции становится подвижным и начинает перемещаться в слой жидкости в тот момент времени, когда концентрация вещества B на межфазной границе становится равной нулю:

$$t^* = \frac{C_{B\infty}^2 \pi (R_2 - R_1)^2}{4\alpha^2 C_{A\infty}^2 \left(\frac{2T_2 R_1 + T_1 R_2}{\sqrt{S_2}} - \frac{2T_2 + T_1}{\sqrt{S_1}} \right)^2}. \quad (30)$$

В этот момент времени достигается максимальная концентрация продукта реакции E на межфазной поверхности:

$$\begin{aligned} C_{ES} &= \\ &= \frac{C_{B\infty} \left[\lambda_1 \sqrt{S_2} (2T_2 + T_1) - \lambda_2 \sqrt{S_1} (2T_2 R_1 + T_1 R_2) \right]}{\left[\sqrt{S_2} (2T_2 + T_1) - \sqrt{S_1} (2T_2 R_1 + T_1 R_2) \right]}. \end{aligned} \quad (31)$$

Полученные выражения $C_B(X, t^*)$ и $C_E(X, t^*)$ используются как начальные данные для вычисления профилей концентраций компонентов A , B и E с учетом влияния продукта реакции для периода времени абсорбции $t > t^*$.

Алгоритм и схема численного решения задачи для периода времени абсорбции $t > t^*$. При $t > t^*$ фронт реакции становится подвижным [1, 14]. Соответствующее этой стадии процесса распределение концентраций компонентов в жидкой фазе показано на рис. 1. При $t > t^*$ проблема не имеет аналитического решения [1]. Поэтому был поставлен и осуществлен численный эксперимент на основе специально разработанной адаптивной версии метода Кранка–Никольсона [1, 15], метода отдельных прогонок [14] для определения профилей концентрации компонентов A , B , E , а также модифицированного итерационного метода [14, 20] для контроля профиля концентрации продукта реакции.

Необходимо отметить, что в данной работе не учитывали возможное влияние скачка концентраций при переходе через концентрационный фронт на гидродинамическую картину. Этот вопрос подлежит специальному исследованию в тех случаях, когда физические характеристики жидкости или газа существенно зависят от концентраций примесей [21, 22].

Схема численного эксперимента на основе метода отдельных прогонок показана на рис. 2 и 3.

Обозначим $B_i^j = B(x_i, t_j)$, $E_i^j = E(x_i, t_j)$ соответственно для концентраций компонентов B и E . Тогда получаем

$$\begin{aligned} D_{BB} \left[aB_{i-1}^{j+1} - \left(a + b + \frac{\delta}{D_{BB}} \right) B_i^{j+1} + bB_{i+1}^{j+1} \right] + \\ + D_{BE} \left[aE_{i-1}^j - (a + b)E_i^j + bE_{i+1}^j \right] = \\ = D_{BB} \left[-bB_{i+1}^j + \left(a + b - \frac{\delta}{D_{BB}} \right) B_i^j - aB_{i-1}^j \right] + \\ + D_{BE} \left[-bE_{i+1}^j + (a + b)E_i^j - aE_{i-1}^j \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} D_{AA} \left[aA_{i-1}^{j+1} - \left(a + b + \frac{\delta}{D_{AA}} \right) A_i^{j+1} + bA_{i+1}^{j+1} \right] + \\ + D_{AE} \left[aE_{i-1}^j - (a + b)E_i^j + bE_{i+1}^j \right] = \\ = D_{AA} \left[-bA_{i+1}^j + \left(a + b - \frac{\delta}{D_{AA}} \right) A_i^j - aA_{i-1}^j \right] + \\ + D_{AE} \left[-bE_{i+1}^j + (a + b)E_i^j - aE_{i-1}^j \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

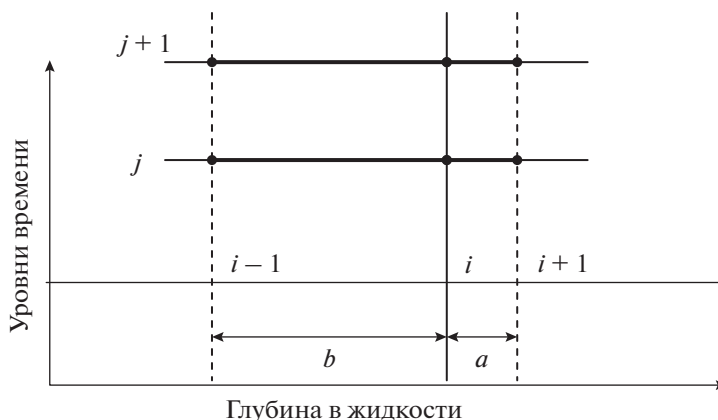


Рис. 2. Неравномерная секта расчетных точек.

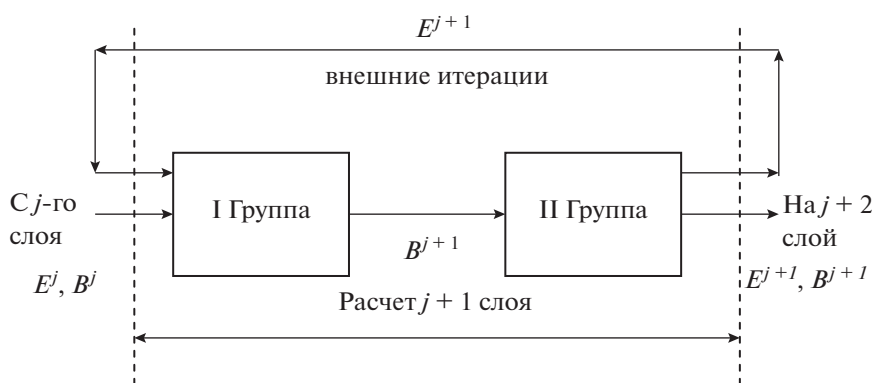


Рис. 3. Схема метода отдельных прогонок.

$$\begin{aligned}
 & D_{EA} [aA_{i-1}^{j+1} - (a+b)A_i^{j+1} + bA_{i+1}^{j+1}] + \\
 & + D_{EE} \left[aE_{i-1}^{j+1} + \left(a+b + \frac{\delta}{D_{EE}} \right) E_i^{j+1} - bE_{i+1}^{j+1} \right] = \\
 & = D_{EA} [-bA_{i+1}^j + (a+b)A_i^j - aA_{i-1}^j] + \\
 & + D_{EE} \left[-bE_{i+1}^j + \left(a+b - \frac{\delta}{D_{EE}} \right) E_i^j - aE_{i-1}^j \right].
 \end{aligned} \tag{34}$$

Для численного решения этой модели соответственно для области I (компоненты A и E) и II (компоненты B и E) применяем метод отдельных прогонок (рис. 3).

Так как неизвестны значения концентраций компонентов A и B для второй области, для которой начинается расчет, берем в качестве начальных приближений рассчитанные значения концентраций из предыдущего раздела без учета влияния продукта реакции. Итерационный цикл заканчивается при достижении условия сходимости.

ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для каждого численного эксперимента проведены расчеты с различными значениями следую-

щих параметров: парциального давления улавливаемого компонента в газовой фазе p_A от 9.322×10^2 до 13.322×10^2 Па; концентрации компонента B_∞ в глубине слоя жидкости от 6.073 до 10.073 моль/м³; главных коэффициентов диффузии D_{BB} , D_{EE} , D_{AA} от 1×10^{-9} до 4×10^{-9} м²/с; перекрестных коэффициентов диффузии от 1×10^{-11} до 4×10^{-11} м²/с; коэффициента диффузии улавливаемого компонента D_A от 0.7×10^{-9} до 4.7×10^{-9} м²/с; коэффициента диффузии абсорбента D_B от 1.1×10^{-9} до 5.1×10^{-9} м²/с; коэффициента диффузии продукта реакции D_E от 0.04×10^{-9} до 2.1×10^{-9} м²/с; константы Генри H от 7.18 до 207.18 (м³ Па/моль); коэффициента массоотдачи α от 0.034×10^{-5} до 34×10^{-5} моль/(м² с Па).

Оценка влияния параметров процесса на поверхностные концентрации реагентов. Некоторые характерные результаты численных экспериментов проиллюстрированы на рис. 4–6.

Численный эксперимент показал, что в начальный момент времени поверхностная концентрация продукта реакции имеет максимальное значение, а затем с течением времени медленно уменьшается до нуля. С возрастанием концентрации компонен-

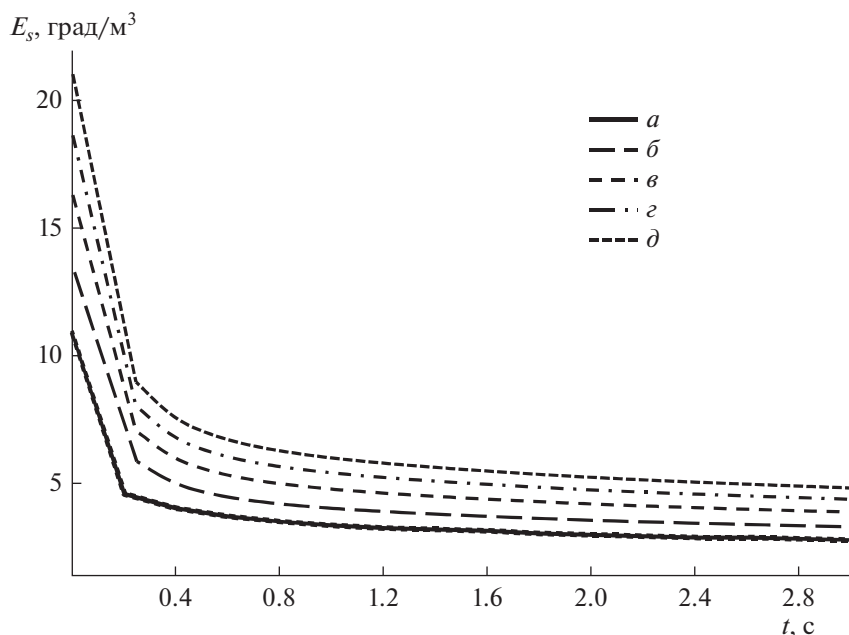


Рис. 4. Зависимость поверхностной концентрации продукта реакции E_s от времени абсорбции t при изменении концентрации компонента B : $a - C_B = 6$ моль/м³, $b - 7$, $v - 8$, $z - 9$, $d - C_B = 10$ моль/м³.

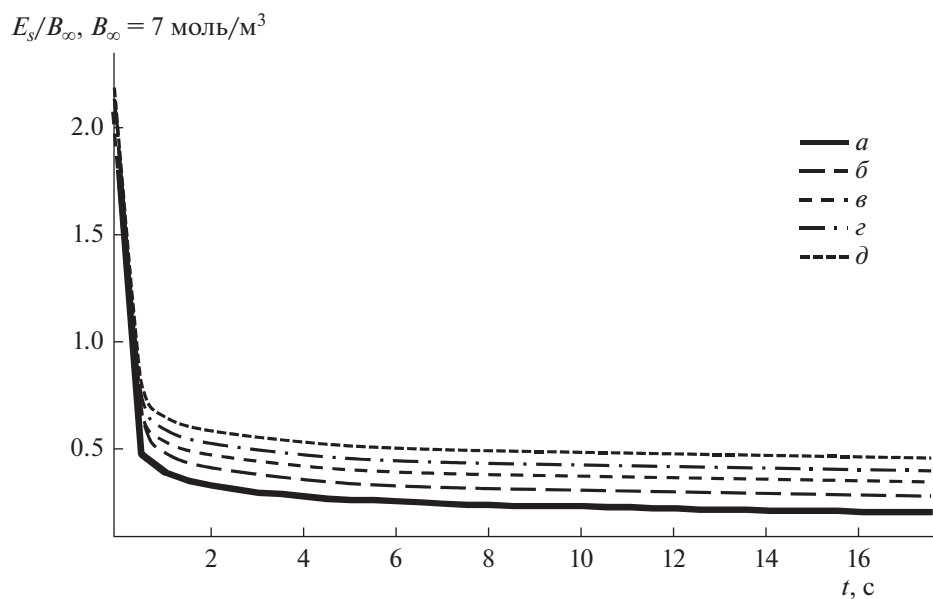


Рис. 5. Зависимость поверхностной концентрации продукта реакции E_s от времени абсорбции t при изменении коэффициента диффузии улавливаемого компонента D_A : $a - D_A = 0.73 \times 10^{-9}$ м²/с, $b - 1.73 \times 10^{-9}$, $v - 2.73 \times 10^{-9}$, $z - 3.73 \times 10^{-9}$, $d - D_A = 4.73 \times 10^{-9}$ м²/с.

та B и коэффициентов диффузии компонентов A и B наблюдается возрастание концентрации продукта реакции на поверхности пленки E_s , причем при изменении коэффициента диффузии компонента A начальное значение концентрации E_s одинаково для всех кривых. Как видно из рис. 6 и 7, с увеличе-

нием коэффициента диффузии продукта реакции, главных и всех коэффициентов диффузии наблюдается монотонное убывание поверхностной концентрации продукта реакции, причем при изменении главных и всех коэффициентов диффузии начальное значение концентрации продукта реакции

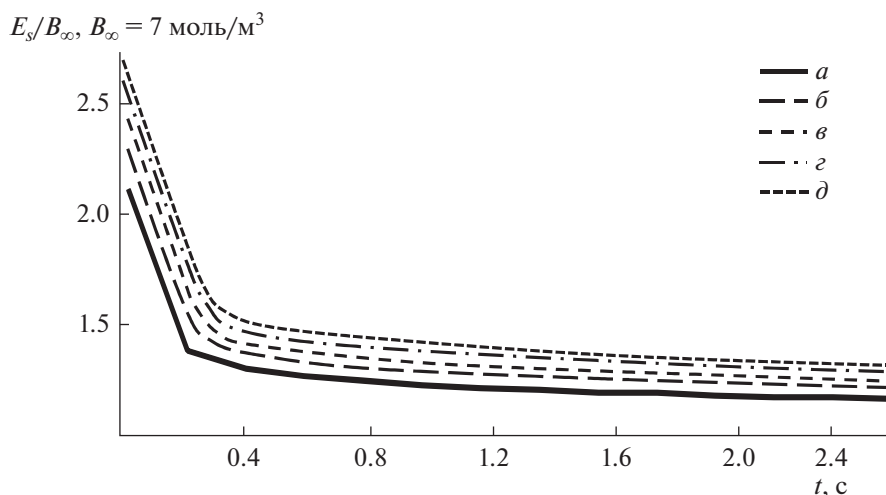


Рис. 6. Зависимость поверхностной концентрации продукта реакции E_s от времени абсорбции t при изменении коэффициента диффузии D_B : $a - D_B = 1.1 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $b - 2.1 \times 10^{-9}$, $v - 3.1 \times 10^{-9}$, $z - 4.1 \times 10^{-9}$, $d - D_B = 5.1 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

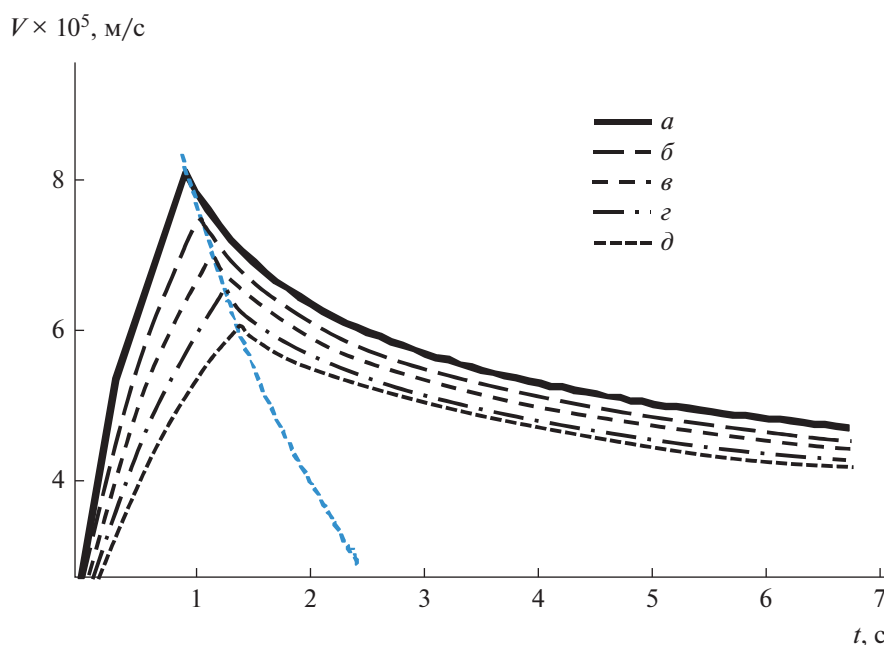


Рис. 7. Зависимость скорости перемещения фронта реакции V от времени абсорбции t при изменении концентрации компонента B : $a - C_B = 6 \text{ моль}/\text{м}^3$, $b - 7$, $v - 8$, $z - 9$, $d - C_B = 10 \text{ моль}/\text{м}^3$.

на поверхности фронта реакции одинаково для всех кривых.

При этом наибольшее влияние на поверхностную концентрацию продукта реакции оказывает коэффициент диффузии D_E . Перекрестные коэффициенты диффузии, константа Генри H , коэффициент массоотдачи α и парциальное давление p_A слабо влияют на концентрацию продукта реакции E_S .

В результате численного эксперимента была выделена первая стадия процесса хемосорбции с движущимся фронтом реакции, когда концентрация компонента A на границе раздела фаз быстро возрастает. Затем рост концентрации улавливаемого компонента на границе раздела фаз практически прекращается, что соответствует установлению равновесной концентрации.

С возрастанием концентрации активного компонента абсорбента B , коэффициента диффузии компонентов A , E и константы Генри H уменьшается концентрация компонента A на границе раздела фаз, причем при значении коэффициента диффузии продукта реакции $D_{EE} \geq 0.06 \times 10^{-9}$ кривые практически не меняются.

Численный эксперимент показывает, что с возрастанием парциального давления и коэффициента массоотдачи в газовой фазе растет концентрация компонента A на границе раздела фаз, причем при значении коэффициента массоотдачи $\alpha > 5.34 \times 10^{-5}$ моль/(м² с Па) кривые практически не меняются.

Оценка влияния параметров процесса на скорость перемещения фронта реакции. Наиболее принципиальным результатом численного эксперимента можно считать обнаружение того, что в начальный период времени на стадии процесса $t > t^*$ скорость перемещения фронта реакции быстро возрастает, а начиная с некоторого момента эта скорость начинает уменьшаться и медленно стремится к нулю. На рис. 7 ясно видны два характерных участка. По первому участку до момента $t = t_p$, соответствующего максимальной скорости перемещения фронта реакции, была сделана оценка характерной глубины проникновения фронта реакции.

Второй участок начинается от момента времени проникновения $t = t_p$ и известен из литературных источников: движение фронта реакции на этом участке хорошо описывается с помощью пленочной модели по закону $V \approx 1/\sqrt{t}$.

С возрастанием концентрации B , коэффициента диффузии D_B , константы Генри H наблюдается уменьшение V от значений 5.8×10^{-5} до 8×10^{-5} м/с при изменении B и D_B , для константы Генри от 5×10^{-5} до 11×10^{-5} м/с; увеличении t_p от 1 до 1.4 с для концентрации компонента B , от 1 до 1.2 с для коэффициента диффузии D_B и от 0.6 до 1.7 с для константы Генри H .

Аналогичные результаты наблюдаются с возрастанием парциального давления компонента A , коэффициента массоотдачи α , коэффициентов диффузии D_A , D_E , главных и всех коэффициентов диффузии, т.е. наблюдается возрастание скорости перемещения и уменьшение времени проникновения. Перекрестные коэффициенты диффузии не оказывают заметного влияния на изменение скорости V .

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ НА ХАРАКТЕРНЫЕ ВРЕМЕНА И ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ ФРОНТА РЕАКЦИИ

В результате численного эксперимента появляется возможность определить характерные

пространственные и временные масштабы пленочной модели, а именно, без априорного задания толщины пленки можно предложить в качестве оценки этой величины характерные значения глубины проникновения компонента A в жидкую фазу абсорбента на границе первой стадии продвижения фронта реакции.

Концепция расчета. Характерные глубины и времена проникновения рассчитываются по максимальной скорости перемещения фронта реакции (рис. 8, 9). Обработав проведенные численные эксперименты, рассчитали глубины и времена проникновения от физико-химических свойств модели. При этом были обнаружены следующие закономерности.

Как видно из рис. 8, с возрастанием коэффициента диффузии компонента B и безразмерных главных коэффициентов диффузии наблюдается возрастание характерной глубины проникновения.

Численные исследования показали также, что с возрастанием безразмерного коэффициента диффузии компонента E и коэффициента массоотдачи компонента A в газовой фазе характерная глубина проникновения убывает. С возрастанием безразмерных коэффициентов диффузии компонентов A , E , коэффициента диффузии компонента B , парциального давления, коэффициента массоотдачи компонента A в газовой фазе, безразмерных главных коэффициентов диффузии характерное время проникновения фронта реакции убывает.

Численный эксперимент показывает, что с ростом коэффициента массоотдачи α время проникновения на характерную глубину вначале быстро убывает, затем при дальнейшем возрастании α время проникновения фронта реакции стабилизируется.

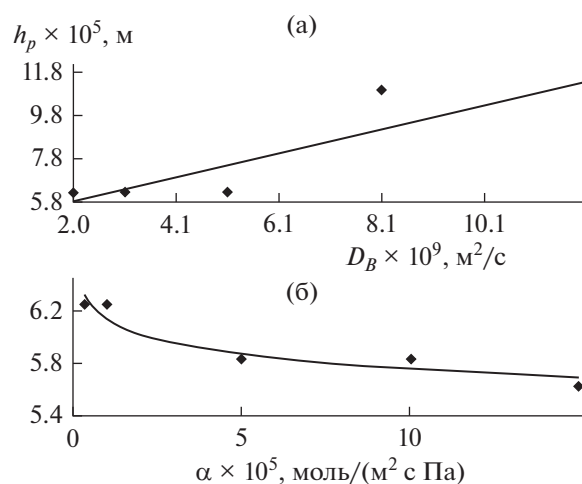


Рис. 8. Зависимость характерной глубины проникновения h_p от коэффициента диффузии активного компонента абсорбента D_B (а) и коэффициента массоотдачи улавливаемого компонента в газовой фазе α (б).

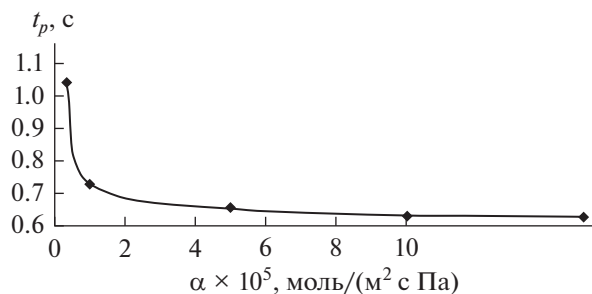


Рис. 9. Зависимость характерного времени проникновения t_p от коэффициента массоотдачи улавливаемого компонента в газовой фазе α .

Рассчитанные характерные глубины проникновения используются при расчете модифицированного числа Шервуда Sh_M , а времена проникновения для расчета коэффициента массоотдачи α_L для двух стадий процесса хемосорбции.

В основу методики расчета была положена апробированная схема Шервуда на основе представления о коэффициентах ускорения массоотдачи при хемосорбции. Коэффициент ускорения определяется следующим образом [9, 11]:

$$\Omega_0 = 1 + r_0 S_0, \quad \Omega_1 = 1 + r_1 S_1, \quad (35)$$

где

$$r_0 = D_A/D_B, \quad S_0 = B_\infty/A_S, \quad (36)$$

$$r_1 = D_E/D_B, \quad S_1 = B_\infty/E_{fr}. \quad (37)$$

Характерное модифицированное число Шервуда:

$$Sh_M = D_A/(\alpha h_p). \quad (38)$$

Были рассчитаны и построены зависимости коэффициента ускорения от основных параметров процесса [14]. Численный эксперимент демонстрирует, что с возрастанием коэффициента диффузии компонента B наблюдается уменьшение коэффициента ускорения, при возрастании коэффициентов диффузии компонентов A и E наблюдается возрастание коэффициента ускорения. При изменении коэффициента диффузии улавливаемого компонента для различных фиксированных значений концентрации абсорбента $B = 6-8$ моль/м³ получили зависимости коэффициента ускорения от безразмерной концентрации и безразмерного коэффициента диффузии улавливаемого компонента на границе раздела фаз, модифицированного числа Шервуда, а также зависимость числа Шервуда от безразмерной концентрации компонента A на границе раздела фаз.

С возрастанием концентрации компонента B коэффициент ускорения абсорбции Ω возрастает, в то время как число Шервуда не изменяется. С возрастанием коэффициента диффузии улав-

ливаемого компонента D_A коэффициент ускорения абсорбции Ω и число Шервуда возрастают, а безразмерная концентрация улавливаемого компонента на границе раздела фаз A_S/B_∞ убывает.

Зная характерные глубины и времена проникновения для двух стадий, можно найти коэффициент массоотдачи (полный) улавливаемого компонента в жидкой фазе:

а) при $t < t_p$

$$\alpha_L \approx D_A/h_p, \quad (39)$$

б) при $t > t_p$

$$\alpha_L = \frac{\sqrt{4D_A/\pi t}}{\operatorname{erf}(\varepsilon/D_A)^{1/2}}. \quad (40)$$

Вторая стадия начинается от момента условного времени проникновения $t = t_p$, известного из литературных источников. Движение концентрационного фронта на этом участке хорошо описывается с помощью пленочной модели [9] по закону $V \approx 1/\sqrt{t}$.

При $t = t_p$ фронт реакции проходит расстояние

$$y = \varepsilon\sqrt{D_A t}, \quad (41)$$

где ε – контрольный параметр пленочной модели [9, 14]. Отсюда очевидна связь контрольного параметра с рассчитываемой в численном эксперименте скоростью перемещения фронта реакции на второй стадии процесса:

$$V = y' = \frac{1}{2}\varepsilon\sqrt{\frac{D_A}{t}}. \quad (42)$$

В результате обработки всего массива данных численного эксперимента удалось получить следующие зависимости для расчета основных характеристик процесса хемосорбции с подвижным фронтом реакции. Начальный участок для периода $t < t_p$:

1. Характерное время проникновения:

$$t_p = 13.6 \left(1 + 0.018 \frac{C_B(0)H}{P} \right)^{0.786} \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{-3.44}. \quad (43)$$

2. Характерная глубина проникновения:

$$h_p = 7.72 \times 10^{-5} \left(1 + \frac{D_E}{D_B} \right)^{-0.18} \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{0.781}. \quad (44)$$

3. Зависимость концентрации улавливаемого компонента на межфазной поверхности от времени:

$$\frac{C_{AS}}{C_B(0)} = \left(2.371 - \frac{C_B(0)H}{P} \right)^{0.802} \left(\frac{t}{t_p} \right)^{0.408}. \quad (45)$$

4. Зависимость концентрации продукта реакции на межфазной поверхности от времени

$$\frac{C_{ES}}{C_{ES}(0)} = \exp\left(-\left[\frac{D_E}{D_A}\right]^{0.45} \left[\frac{t}{t_p}\right]^{0.652}\right). \quad (46)$$

5. Среднее значение коэффициента массоотдачи в жидкой фазе в начальной фазе подвижного фронта реакции:

$$\bar{\alpha}_L = \frac{1}{t_p} \int_0^{t_p} \alpha \left(\frac{P}{C_{AS}} - H \right) dt = \alpha \left[2.451 \frac{P}{C_B} \left(2.371 - \frac{C_B H}{P} \right)^{-0.802} - H \right]. \quad (47)$$

6. Характерное число Шервуда в начальной фазе движения фронта реакции:

$$\text{Sh}_M = \frac{D_A}{\bar{\alpha}_L h_p}. \quad (48)$$

Предложенная методика апробирована для расчета числа Шервуда в процессе хемосорбции на двух системах: хемосорбции SO_2 в растворе Na_2SO_3 и водной абсорбции CO_2 . Для первой системы получены результаты, хорошо согласующиеся с опытными данными [13, 14]. Во втором случае можно говорить лишь о качественном согласии с опытом и только для низких концентраций диоксида углерода. Это можно объяснить тем, что процесс водной абсорбции CO_2 не является необратимым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

Получено выражение для расчета времени формирования подвижного фронта реакции с учетом диффузии продукта реакции. В результате численного эксперимента установлено существование двух стадий хемосорбции с подвижным фронтом реакции.

Показано, что первая стадия сопровождается ростом скорости движения фронта реакции и найдены максимальные значения скорости движения фронта реакции.

В результате численного эксперимента определены характерные времена и глубины проникновения улавливаемого компонента и получены оценки характерных масштабов пленочной модели. Разработана методика инженерного расчета с учетом двух стадий процесса хемосорбции в случае мгновенной химической реакции в жидкой фазе. Поскольку параметры расчетных соотношений (43)–(48) получены в результате численного эксперимента в широком диапазоне изменения физических характеристик, можно предполагать, что предложенная методика и соответствующая программа расчета могут быть полезны для инже-

нерных расчетов. Необходимо отметить, что более убедительная верификация и уточнение управляющих параметров модели потребуют дополнительных исследований.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a, b	безразмерные параметры неравномерной сетки
C	концентрация реагентов, кмоль/м ³
D_{AA}, D_{BB}, D_{EE}	главные коэффициенты диффузии для компонентов A, B, E , м ² /с
$D_{AE}, D_{EA}, D_{BE}, D_{EB}$	перекрестные коэффициенты диффузии для компонентов A, B, E , м ² /с
H	константа Генри, (м ³ Па)/кмоль
h_p	характерная глубина проникновения фронта реакции, м
j_A, j_B, j_E	потоки компонентов A, B и E
p_A	парциальное давление улавливаемого компонента A в газовой фазе, Па
t	временная координата, с;
t^*	время формирования фронта реакции, с
t_p	характерное время проникновения, с
V	скорость перемещения фронта реакции, м/с
x	ось координат, нормальная к поверхности раздела жидкой и газовой фаз и направленная вглубь жидкого слоя, м
α, α_L	коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах соответственно, кмоль/(м ² с атм)
κ	безразмерный параметр, зависящий от модели жидкого состояния
Ω	безразмерный коэффициент ускорения абсорбции

ИНДЕКСЫ

A	улавливаемый компонент A
B	активный компонент B абсорбента
E	продукт реакции
S	поверхность раздела фаз
∞	вдали от поверхности раздела фаз

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baetens D., Van Keer R., Hosten L.H.* Gas-liquid reaction: absorption accompanied by an instantaneous, irreversible reaction // *Moving Boundaries IV: Computational Modelling of Free and Moving Boundary Problems* / Eds. Van Keer R., Brebbia C.A. Southampton: Computational Mechanics Publications, 1997. P. 185.

2. *Callery O., Healy M.G.* Predicting the propagation of concentration and saturation fronts in fixed-bed filters // *Water Res.* 2017. V. 123. P. 556.
3. *Anger T., Racz Z.* Concentration profiles and reaction fronts in $A + B \rightarrow C$ type processes: Effect of background ions // *Phys. Rev. E.* 2000. V. 61. № 4. P. 3583.
4. *Seader J.D., Henley E.J.* Separation Process Principles. N.Y.: Wiley, 2006.
5. *Górak A., Stankiewicz A.* Intensified reaction and separation systems // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2011. V. 2. P. 431.
6. *Kenig E.Y., Gorak A.* Reactive absorption // *Integrated Chemical Processes: Synthesis, Operation, Analysis, and Control* / Eds. Sundmacher K., Kienle A., Seidel-Morgenstern A. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. P. 265.
7. *Cencini M., Lopez C., Vergni D.* Reaction-Diffusion Systems: Front Propagation and Spatial Structures // *Lect. Notes Phys.* 2003. V. 636. P. 187.
8. *Inomoto O., Müller S.C., Kobayashi R., Hauser M.J.B.* Acceleration of chemical reaction fronts // *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* 2018. V. 227. P. 493.
9. *Астарута Дж.* Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия, 1971.
10. *Froment G.F., Bischoff K.B., De Wilde J.* Chemical Reactors Analysis and Design. N.Y.: Wiley, 2011.
11. *Данквертс П.В.* Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973.
12. *Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. М.: Химия, 1974.
13. *Jensen K.F.* Flow chemistry – Microreaction technology comes of age // *AIChE J.* 2017. V. 63. № 3. P. 858.
14. *Musabekova L.M., Brenner A.M.* Methods for Calculating the Process of Chemisorption in Systems with a Moving Front of Instantaneous Irreversible reaction // *Heat Transfer Res.* 2007. V. 38. № 2. P. 135.
15. *Мусабекова Л.М., Бренер А.М.* Методология расчета процесса хемосорбции в системах с движущимся фронтом мгновенной необратимой реакции // Труды 5-го Минского международного форума по тепло- и массообмену ММФ. Минск, 2004. Т. 1. С. 319.
16. *Musabekova L.M., Kalbayeva A.T., Dilman V.V., Zhutataev N.S., Kurakbayeva S.D., Tauasarov B.R.* Modeling of dynamical reaction-diffusion systems with multistage and non-perfect kinetics // *News Natl. Acad. Sci. Repub. Kaz., Ser. Geol. Tech. Sci.* 2019. № 1(433). P. 120.
17. *Dil'man V.V.* Stefan–Maxwell concentration relationships for three-component diffusion in gas mixtures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. № 3. P. 254. [Дильман В.В. Концентрационные зависимости трехкомпонентной диффузии Стефана–Максвелла в газовых смесях // Теор. осн. хим. технол. 2010. Т. 44. № 3. С. 270.]
18. *Мусабекова Л.М., Бренер А.М.* Методология расчета процесса хемосорбции с движущимся фронтом реакции // Сб. трудов 16 Международной научной конференции “Математические методы в технике и технологиях”. СПб., 2003. Т. 3. С. 212.
19. *Brenner A.M., Musabekova L.M.* Autowave regimes of heat and mass transfer in the non-isothermal through-reactors // *Advanced Computational Methods in Heat Transfer IX (WIT Transactions on Engineering Sciences. V. 53)* / Eds. Sundén B., Brebbia C.A. Southampton: WIT Press, 2006. P. 181.
20. *Jarrige N., Malham J.B., Martin J., Rakotomalala N., Salin D., Talon L.* Numerical simulations of a buoyant autocatalytic reaction front in tilted Hele-Shaw cells // *Phys. Rev. E.* 2010. V. 81. P. 066311.
21. *Guzman R., Vasquez D.A.* Surface tension driven flow on a thin reaction front // *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* 2016. V. 225. P. 2573.
22. *Finlayson B.A.* Introduction to Chemical Engineering Computing. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012.