

УДК 519.68:451.128

У роботі побудовано математичну модель тепловиділення й зміни сполуки багатокomпонентної газової суміші, складові якого вступають у хімічну реакцію на твердій каталітичній поверхні

Ключові слова: Математичне моделювання, математична модель, каталіз, каталітична хімічна реакція, каталітична поверхня

В работе получена математическая модель тепловыделения и изменения состава многокомпонентной газовой смеси, составляющие которой вступают в химическую реакцию на твердой каталитической поверхности

Ключевые слова: математическое моделирование, математическая модель, катализ, каталитическая химическая реакция, каталитическая поверхность

This article contains mathematical model of the heat generation and changes in temper of the multicomponent gas mixture where constituent elements react on a solid surface

Key words: mathematical modeling, mathematical model, catalysis, catalytic chemical reaction, catalyst surface

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ КОНТАКТА ГАЗОВАЯ СМЕСЬ – КАТАЛИЗАТОР

Е. В. Ведь

Аспирантка

Кафедра прикладной математики и математического моделирования*

Ю. А. Толчинский

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра интегрированных технологий процессов и аппаратов*

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002

1. Введение

В основе большей части химических процессов получения химических материалов и продуктов лежат каталитические химические реакции [1, 2, 3]. Важнейшей частью таких реакций является катализ на твердых поверхностях [1, 2, 3]. Несмотря на сложность и многообразие, собственно, каталитических реакций им одним принадлежит определяющая роль в описании химических превращений. Не менее важную роль играет динамика химических реагентов, с которыми каталитическая поверхность образует промежуточные вещества [1, 2, 3]. Эти вещества, по большей части, являются короткоживущими так, что химические реагенты относительно них выступают в качестве адиабатических параметров. Изменения этих параметров подчиняется отдельным гиперболическим уравнениям гидродинамического типа [4, 5].

Моделирование химических реакций каталитического типа, включающих динамику реагентов, представляет собой актуальную, хотя и весьма сложную задачу. Решение такой задачи базируется на том обстоятельстве, что в ней есть два временных масштаба – быстрый и медленный. Быстрый относится к каталитическому этапу, а медленный – к гидродинамическому [1, 2]. Наличие двух масштабов позволяет опи-

сывать такие задачи на трёх уровнях. Первый уровень описывает каталитическую кинетику на поверхности. Результаты, которые дает второй уровень описания, доставляют граничные условия для описания на втором уровне. Второй уровень является гидродинамическим и погранслоиным [4, 6]. Результаты, которые даёт второй уровень описания, доставляют граничное условие для описания на третьем уровне.

Описание первого уровня относится к поверхности (многообразию размерности два). Описания второго и третьего уровней относятся к объёму (многообразию размерности три).

При описании второго и третьего уровней наличие каталитической реакции проявляется в эффекте замещения, Суть его заключается в том, что поток жидкой или газовой смеси реагентов и продуктов реакции замещается по составу. В результате такие физические характеристики смеси, как плотность, теплоёмкость, теплопроводность, вязкость изменяют свои значения, влияя тем самым, на поля скорости и температуры в объёме течения смеси. «Память» о первом уровне описания сосредоточена в конкретном характере изменения физических характеристик смеси, а поля скорости и температуры формируются ещё и граничными условиями в области движения смеси.

В настоящем сообщении рассматривается задача изменения скорости и температуры в пограничном ламинарном приближении. На внутренней поверхности температурного пограничного слоя задано граничное условие для температуры. Рассматривается связанная задача для скорости и температуры. Целью работы является получение связанной системы уравнений для толщин гидродинамического и температурного пограничных слоев.

Исходными являются следующие уравнения:

$$\rho(T)(\bar{v}\nabla) = -\nabla\mu(T)\nabla\bar{v},$$

$$\rho(T)c_p(T)(\bar{v}\nabla)T = -\nabla\lambda(T)\nabla T, \quad (1)$$

в которых ρ – плотность смеси; μ – вязкость смеси; c_p – теплоёмкость смеси; λ – теплопроводность смеси; \bar{v} – вектор скорости движения смеси; T – температура смеси.

Считается, что гидродинамический и температурный пограничные слои имеют толщины δ_w и δ_T и расположены между твердой границей и ядрами потоков скорости U^∞ и температуры – T^∞ .

Граничные условия для уравнений (1) записываются в следующем виде:

$$v_x(y=0, x) = 0; v_x(y=\delta_w, x) = U^\infty;$$

$$v_y(y=0, x) = 0; \partial v_x / \partial v_y(y=\delta_w, x) = 0; \quad (2)$$

$$T(y=0, x) = T_0;$$

$$T(y=\delta_T, x) = T^\infty; \partial v_x / \partial v_y(y=\delta_w, x) = 0,$$

где v_x, v_y – компоненты скорости в гидродинамическом пограничном слое; y – координата поперек пограничного слоя; x – координата вдоль пограничного слоя. Движение в пограничном слое для скорости является локально плоским [5, 6]. Условие равенства нулю поперечных производных от v_x и T на внешних границах пограничных слоёв.

Для нахождения уравнений для величин δ_w и δ_T при произвольных зависимостях величин ρ, μ, c_p, λ от температуры T используются простейшие полиномиальные представления для скорости v_x и температуры T . Для описания конвективных слагаемых в уравнениях (1) используется информация на границах пограничных слоев, включающая асимптотические условия (2). А именно, для конвективных слагаемых гидродинамического уравнения используется представление такого вида:

$$\rho(T)(\bar{v}\nabla)\bar{v} = \alpha + \beta\eta_w + \gamma\eta_w^2; \eta_w = y/\delta_w; \delta_w = \delta_w(x), \quad (3)$$

где α, β, γ – коэффициенты, подлежащие определению. Для трёх коэффициентов необходимы три условия. В качестве таковых выступают следующие условия:

$$\rho(T)(\bar{v}\nabla)\bar{v}|_{\eta_w=0} = \alpha; \rho(T)(\bar{v}\nabla)\bar{v}|_{\eta_w=1} = \alpha + \beta + \gamma$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\{\rho(T)(\bar{v}\nabla)\bar{v}\}|_{\eta_w=1} = \frac{\beta}{\delta_w} + \frac{2\gamma}{\delta_w^2}; \quad (4)$$

В силу граничных условий (2) v_x и v_y величина α равна нулю. Для дальнейших действий из соображений минимальной сложности и разумной достаточности для v_x используем следующее представление:

$$v_x = U^\infty(2\eta_w - \eta_w^2), \quad (5)$$

Которое удовлетворяет граничным условиям (2). Для вычисления значения конвективного слагаемого в точке $\eta_w = 1$ следует принять во внимание граничное условие для v_x на внешней границе, в силу которого имеет место такое представление:

$$\rho(T)(\bar{v}\nabla)\bar{v}|_{\eta_w=1} = \rho_w U^\infty \partial v_x / \partial x (y = \delta_w), \quad (6)$$

в котором индекс «w» отмечает величины, взятые при $y = \delta_w$. Используя представление (4) для v_x после некоторых преобразований, получается, что $\partial v_x / \partial x (y = \delta_w) = \partial U^\infty / \partial x$. Следовательно, имеет место такое выражение:

$$\rho(T)(\bar{v}\nabla)\bar{v}|_{\eta_w=1} = \rho_w U^\infty \partial U^\infty / \partial x. \quad (7)$$

Для получения представления для поперечной производной от конвективных слагаемых следует расписать их подробнее таким образом:

$$\frac{\partial}{\partial y}[\rho(T)(\bar{v}\nabla)\bar{v}] = \frac{\partial \rho}{\partial y} \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) + \rho v_x \frac{\partial}{\partial y} \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \quad (8)$$

Эту производную необходимо вычислить в точке $\eta_w = 1$. Принимая во внимание граничные условия (2) для v_x , зависимость плотности ρ только от температуры T и равенство $v_x \partial v_x / \partial x (y = \delta_w) = U^\infty \partial U^\infty / \partial x$ можно прийти к следующему выражению для первого слагаемого из правой части (8):

$$\frac{\partial \rho}{\partial y} \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \Big|_{\eta_w=1} = \frac{\partial \rho_w}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_w \cdot U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x}. \quad (9)$$

Для получения представления для второго слагаемого в правой части (7) следует использовать (2) и (5). После ряда простых, но длинных преобразований почленно для $\partial(v_x \partial v_x / \partial x) \partial y$ и $\partial(v_y \partial v_x / \partial y) \partial y$ в итоге получается следующее представление:

$$\frac{\partial}{\partial y}[\rho(T)(\bar{v}\nabla)\bar{v}] \Big|_{\eta_w=1} = \frac{\partial \rho_w}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_w \cdot U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x} + \frac{2\rho_w (U^\infty)^2 \delta'_w}{\delta_w^2} + \frac{2\rho_w U^\infty}{\delta_w} \cdot \frac{\partial U^\infty}{\partial x}, \quad (10)$$

$$\delta'_w \equiv \partial \delta'_w / \partial x.$$

После подстановки (6) и (10) в (4) получается система двух линейных уравнений для определения коэффициентов β и γ из (3). Результат её решения имеет такой вид:

После постановки (6) и (10) в (4) получается система двух линейных уравнений для определения коэффициентов β и γ из (3). Результат её решения имеет такой вид:

$$\beta = -\frac{\partial \rho_w}{\partial T} \cdot \frac{\partial T_w}{\partial \eta_w} \cdot \frac{\partial U^\infty}{\partial x} - \frac{2\rho_w (U^\infty)^2 \delta'_w}{\delta_w};$$

$$\gamma = \rho_w U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x} + \frac{\partial \rho_w}{\partial T} \cdot \frac{\partial T_w}{\partial \eta_w} \cdot U^\infty \frac{\partial U^\infty}{\partial x} - \frac{2\rho_w (U^\infty)^2 \delta'_w}{\delta_w}. \quad (11)$$

Для конвективных слагаемых в уравнении (1) для температуры следует получить представление, анало-

гичное уравнению (1) для скорости. Это представление имеет следующий вид:

$$\rho(T)c_p(T)(\bar{v}\nabla)T = 1 + m\eta_T + n\eta_T^2, \quad \eta_T = y/\delta_T, \quad \delta_T = \delta_T(x), \quad (12)$$

где коэффициенты 1, m, n подлежат определению из условий, подобный условиям (4):

$$\rho(T)c_p(T)(\bar{v}\nabla)T|_{\eta_T} = 0 = 1; \quad \rho(T)c_p(T)(\bar{v}\nabla)T|_{\eta_T} = 1 = 1 + m + n; \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left\{ \rho(T)c_p(T)(\bar{v}\nabla)T \right\} |_{\eta_T} = 1 = \frac{m}{\delta_T} + \frac{2n}{\delta_T}.$$

Из граничного условия (2) для v_x и v_y следует, что $l = 0$. Для дальнейших преобразований для температуры T используется простейшее полиномиальное представление такого вида:

$$T(x) = T^\infty - R(1 - \eta_T)^2; \quad T(\eta_T = 1) = T^\infty; \quad (14)$$

$$T(\eta_T = 0) = T^\infty - R.$$

Такой выбор продиктован следующими обстоятельствами: поскольку скорость на твердой границе обращается в ноль, использовалось приближение (5), температура на твердой границе не обращается в ноль, напротив её значение на границе определяется из условия второго рода такого вида:

$$-\frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=\delta_T} = R, \quad (15)$$

которое выражает собой эффект поступления теплового потока в температурный пограничный с твердой границы последнего. Величина R выступает (в зависимости от своего знака) в роли источника или стока тепла. Численное её значение равно численному значению теплового эффекта поверхности каталитической реакции. Значение величины R определяется на первом уровне описания, доставляя граничное условие второму уровню описания, как уже указывалось выше. Общий, не зависящий от конкретного каталитического механизма, вид величины R следующий:

$$R = \frac{\gamma \cdot U^\infty \cdot \partial c / \partial x}{2\lambda \cdot (T_0)}, \quad (16)$$

где γ – тепловой эффект каталитической реакции [7]; c – концентрация продукта реакции, к которому тепловой эффект отнесен, T_0 – значение температуры на твердой границе. Значение производной $\partial c / \partial x$ для различных каталитических механизмов различно. Возвращаясь к задаче вычисления представлений (13) следует использовать формулы (14), (15), (16) и граничные условия (2) для температуры T. Для конвективного слагаемого в точке $y = \delta_T$ получается такое представление:

$$\rho(T)c_p(T)(\bar{v}\nabla)T|_{\eta_T=1} = \rho^\infty \cdot c_p^\infty \cdot v_{xT} \cdot \frac{\partial T^\infty}{\partial x}, \quad (17)$$

где индекс T отмечает величины, взятые в точке $\eta_T = 1$. Для вычисления производной конвективных слагаемых от поперечной координаты, необходимо расписать эту производную таким образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left[\rho(T)c_p(T)(\bar{v}\nabla)T \right] \Big|_{\eta_T=1} &= \\ &= \frac{\partial}{\partial y} (\rho \cdot c_p) \cdot \left[v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} \right] + \\ &+ \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left[v_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right] \Big|_{\eta_T=1} \end{aligned} \quad (18)$$

Первое слагаемое в правой части равно нулю в силу асимптотического условия (2) для температуры и отсутствия явной зависимости величин ρ и c_p от координат. Для второго слагаемого с помощью представлений (5) и (14) получаются такие результаты:

$$\begin{aligned} \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left[v_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right] \Big|_{y=\delta_T} &= \\ &= - \frac{2\rho^\infty \cdot c_p^\infty \cdot U^\infty \cdot R \cdot \delta_T'}{\delta_T} - \rho^\infty \cdot c_p^\infty \cdot \frac{\partial U^\infty}{\partial x} \cdot T^\infty \end{aligned} \quad (19)$$

После подстановки (17) и (19) в (13) для коэффициентов m и n получается система линейных уравнений, решение которой имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} m &= 2\rho^\infty \cdot c_p^\infty \cdot U^\infty \cdot \frac{\partial T^\infty}{\partial x} + \\ &+ 2\rho^\infty \cdot c_p^\infty \cdot U^\infty \cdot R \cdot \delta_T' + \rho^\infty \cdot c_p^\infty \cdot T^\infty \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \cdot \delta_T; \\ n &= -\rho^\infty \cdot c_p^\infty \cdot U^\infty \cdot \frac{\partial T^\infty}{\partial x} + \\ &+ 2\rho^\infty \cdot c_p^\infty \cdot U^\infty \cdot R \cdot \delta_T' - \rho^\infty \cdot c_p^\infty \cdot T^\infty \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \cdot \delta_T \end{aligned} \quad (20)$$

С помощью (11) и (20) исходная система уравнений (1) превращается в такую:

$$\begin{aligned} \beta \cdot \eta_w + \gamma \cdot \eta_w^2 &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu(T) \frac{\partial v_x}{\partial y} \right); \\ m \cdot \eta_T + n \cdot \eta_T^2 &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (21)$$

Для получения уравнений для нахождения величин δ_w и δ_T необходимо избавиться от поперечных переменных η_w и η_T . Это можно осуществить в рамках итерационной процедуры Швеца–Тарга [8], а можно просто путём интегрирования уравнений (21) по поперечным координатам. Первая процедура довольно громоздка и использует асимптотические граничные условия (2) после тривиальных преобразований получается следующая система уравнений первого порядка для величин δ_w и δ_T :

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{2} + \frac{\gamma}{3} &= - \frac{2\mu \cdot (T^\infty) \cdot U^\infty}{\delta_w^2}; \\ \frac{m}{2} + \frac{n}{3} &= \frac{\lambda(T^\infty) \cdot \gamma \cdot U^\infty \cdot \partial c / \partial x}{\lambda(T_0) \cdot \delta_T^2}; \\ T_0 &= T^\infty - \frac{(\gamma \cdot U^\infty \cdot \partial c / \partial x)}{2\lambda(T_0)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Эту систему уравнений следует дополнить конкретными зависимостями величин ρ, μ, c_p, λ от температуры T и величины $\partial c / \partial x$ от каталитического кинетического механизма.

По формальным совокупностям уравнений (22) составляют модель второго уровня описания при условии, что эффект замещения состава смеси в объёме, на границе которого имеет место каталитическая химическая реакция имеет малый порядок в сравнении с тепловым эффектом реакции. Модель, в которой эффекты замещения и тепловой порядок, будут рассмотрены в последующих публикациях.

Литература

1. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.

2. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
3. Быков В. И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. – М.: Наука, 1988. – 263 с.
4. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. 4 изд. – М.: Наука ГРФМЛ., 1973. – 848с.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. т. VI. Гидрогазодинамика. – М.: Наука. ГРФМЛ., 1986. – 736с.
6. Лойцянский Л. Г. Ламинарный пограничный слой. – М.: Наука. ГРФМЛ., 1962. – 480с.
7. Пригожин И., Кондопуди Д. Современная термодинамика. – М.: Мир., 2002. – 462с.
8. Тарг С. М. Основные задачи теории ламинарных течений. – М.–Л.: ГИТТЛ., 1951 – 420с.

Досліджено процеси видалення сульфідів. Розроблена технологічна установка для очищення природних і стічних вод від сульфідів

Ключові слова: стічні води, технологічна установка, сульфідів

Исследованы процессы удаления сульфидов. Разработана технологическая установка для очистки природных и сточных вод от сульфидов

Ключевые слова: сточные воды, технологическая установка, сульфиды

The processes of removal of sulfides are investigated. A technological setting is developed for the cleaning of natural and waste waters from sulfides

Keywords: waste water, technological setting, sulfides

УДК 66.0ëë

ТЕХНОЛОГИЯ УДАЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ

Э.О. Бутенко

Аспирантка*

Контактный тел.: (0629) 53-40-08

E-mail: butenkoeo@rambler.ru

А.Е. Капустин

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой*

*Кафедра химической технологии и инженерии Приазовский государственный технический университет ул. Университетская, 7, г. Мариуполь, Украина, 87500

Контактный тел.: (0629) 41-62-72

E-mail: kapustin_a_e@pstu.edu

Введение

Наличие в воде сульфидов (сероводорода) придает воде неприятный запах, интенсифицирует процесс коррозии трубопроводов и вызывает их зарастание вследствие развития серобактерий [1]. Сульфиды оказывают на человека токсическое действие и вызывают раздражение кожи. Сероводород ядовит для живых организмов. Токсичность сульфидов не настолько велика, чтобы вызвать острое отравление, но при длительном употреблении воды, содержащей упомянутые вещества в концентрациях выше нормативных, может

развиться хроническая интоксикация, приводящая в итоге к той или иной патологии. Следует учитывать также, что токсическое воздействие веществ может проявляться не только при оральном (через рот) поступлении их с водой, но и при всасывании через кожу в процессе гигиенических (душ, ванна) или оздоровительных (плавательные бассейны) процедур. Также наличие в воде сульфидов (сероводорода) придает воде неприятный запах. При высоких концентрациях сероводорода появляется головная боль, головокружение, бессонница, общая слабость, кашель. Наблюдается также общее нейротоксическое действие.