

14. Тишин А. П., Хайрутдинов Р. И. К расчету коагуляции частиц-конденсата в соплах Лаваля. — Изв. АН СССР. МЖГ, 1971, № 5.
15. Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т. Галлий. Киев, «Наукова думка», 1963.

УДК 532.501.34; 66.061.5

ВЛИЯНИЕ МАССООБМЕНА И ГЕТЕРОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЖИДКОЙ ПЛЕНКИ

Л. М. Рабинович

(Москва)

Рассмотрена устойчивость ламинарной жидкой пленки при наличии гетерогенной химической реакции. Получено дисперсионное уравнение и найдены области устойчивости для длинноволновых и коротковолновых возмущений.

1. Процессы массопереноса на поверхности фазового раздела способны существенно влиять на характеристики устойчивости этой поверхности и, в частности, повести к специфической поверхностной неустойчивости, так называемой межфазовой турбулентности [1], механизм которой тесно связан со скоростью массопереноса, что подтверждено в ряде экспериментальных работ [2—6].

Этот эффект представляет значительный практический интерес в связи с искусственной интенсификацией процессов массопереноса в ряде реакторов химической технологии (например, в пленочных реакторах). В общем случае массообмен сопровождается гомо- и гетерогенными химическими реакциями, идущими как в жидкой пленке, так и в окружающей (обычно газовой) фазе.

Исследование задач об устойчивости систем такого рода по отношению к малым возмущениям в полной постановке весьма сложно и математически громоздко. Для получения предварительных качественных результатов ниже рассмотрена несколько идеализированная схема поверхностной неустойчивости (предполагается наличие тонких гидродинамического и диффузионного пограничных слоев вблизи поверхности и гетерогенной химической реакции первого порядка). В данной работе поставлена задача: разрешая дисперсионное уравнение, найти области (по длинам волн возмущений) устойчивости ламинарной пленки с учетом эффекта Марангоши [1].

2. Рассмотрим тонкую жидкую пленку, поверхность которой отделяет ее от газовой фазы. Имеет место случай ламинарного стекания пленки ($Re \leq 20-30$, $Pr \gg 1$) по вертикальной пластинке в поле тяжести при встречном газовом потоке, контактирующем с ее поверхностью. Предполагается, что движение газа происходит с достаточно малыми скоростями для сохранения ламинарного режима стекания жидкости.

В такой системе массообмен лимитируется процессами переноса в жидкости, поскольку их скорость существенно меньше соответствующих скоростей в газе, что позволяет рассматривать массоперенос лишь в жидкой фазе. На поверхности пленки идет мономолекулярная химическая реакция $A \rightarrow B$, для которой справедлив ряд предположений: реакция

необратима; продукт реакции В химически пассивен; реагент А химически пассивен внутри пленки; кинетика процесса смешанная, т. е. скорость химической реакции сравнима с быстротой транспорта реагирующего вещества.

Уравнения движения жидкости и уравнение конвективной диффузии в тонкой пленке допускают существенные упрощения, так как можно использовать приближение гидродинамического и диффузионного пограничных слоев [7].

Исследование массопереноса в данной системе представляет собой решение линеаризованной задачи устойчивости относительно двумерных бесконечно малых возмущений скорости и концентрации, разложенных в ряд Фурье вдоль пленки, с амплитудой, зависящей от поперечной координаты.

3. Движение жидкой пленки описывается нестационарным уравнением Навье — Стокса в приближении пограничного слоя в координатной плоскости (x, y) , где x отсчитывается вдоль поверхности пленки по направлению течения первоначально невозмущенного ламинарного потока, а ось y направлена по нормали к поверхности в глубь толщи жидкости (фиг. 1, где 1 — жидкая пленка, 2 — газовый поток). Для исследования гидродинамической устойчивости пленки представим

компоненты скорости в виде

$$u_x = u_x^{(0)} + u_x^{(1)}, \quad u_y = u_y^{(0)} + u_y^{(1)},$$

где $u_x^{(0)}, u_y^{(0)}$ — решения стационарного уравнения, а $u_x^{(1)}, u_y^{(1)}$ — малые возмущения. Из общей теории конвективной диффузии в жидкостях [7] следует, что при больших значениях числа Прандтля толщина диффузионного пограничного слоя много меньше толщины гидродинамического пограничного слоя, что позволяет положить $u_x^{(0)}$ тождественно равной скорости жидкости на поверхности пленки u . Переходя к функции тока

$$u_x^{(1)} = \partial\psi/\partial y, \quad u_y^{(1)} = -\partial\psi/\partial x$$

так, что при этом тождественно удовлетворяется уравнение непрерывности, и учитывая, что $u_x^{(0)} = u, u_y^{(0)} = 0$, сводим уравнение Навье — Стокса к уравнению типа уравнения Гельмгольца

$$(3.1) \quad (\partial/\partial t + u\partial/\partial x)\Delta\psi = \nu\Delta^2\psi,$$

где ν — кинематическая вязкость. Решение уравнения (3.1) ищем в виде

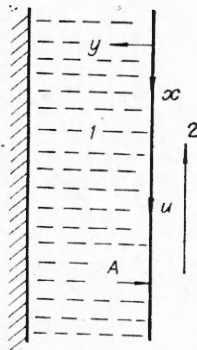
$$\psi = \Psi(y) \exp [i(kx + \omega t)]$$

с амплитудой

$$\Psi(y) = A \exp (\lambda y),$$

где ω и k — частота колебаний и волновое число возмущений; A — численный множитель. Тогда из уравнения (3.1) для нахождения λ имеем соотношение

$$(\lambda^2 - k^2)[\lambda^2 - k^2 - i(\omega + uk)\nu^{-1}] = 0,$$



Фиг. 1

откуда с учетом граничных условий

$$u_x^{(1)} \rightarrow 0, u_y^{(1)} \rightarrow 0 \quad (y \rightarrow \infty)$$

следует

$$\lambda_1 = k, \lambda_2 \equiv \lambda = -[k^2 + i(\omega + uk)/\nu] \nu^{1/2}.$$

Полагая поверхность пленки плоской

$$u_y^{(1)} = 0 \quad (y = 0),$$

получим решение уравнения (3.1) с точностью до константы

$$(3.2) \quad \Psi = A[\exp(-ky) - \exp(-\lambda y)] \exp[i(kx + \omega t)].$$

4. Массоперенос в жидкой пленке описывается уравнением конвективной диффузии в приближении пограничного слоя. Стационарная концентрация реагента A удовлетворяет уравнению

$$(4.1) \quad u \partial c_a^{(0)} / \partial x = D \partial^2 c_a^{(0)} / \partial y^2,$$

где $c_a^{(0)}$ — стационарная концентрация; D — коэффициент диффузии. Вводя новую переменную

$$\eta = (u/4D)y^2 x^{-1},$$

переходим от уравнения (4.1) к обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка

$$(4.2) \quad \eta d^2 c_a^{(0)} / d\eta^2 + (\eta + 1/2) dc_a^{(0)} / d\eta = 0.$$

Граничное условие на поверхности пленки определяется смешанной кинетикой химической реакции, т. е.

$$(4.3) \quad D \partial c_a^{(0)} / \partial y = -q c_a^{(0)} \quad (y = 0),$$

где q — константа скорости поверхностной реакции. Поскольку изменение концентрации происходит в тонком слое жидкости, условие вдали от поверхности пленки естественно рассматривать как заданное на бесконечно большом от нее расстоянии, т. е.

$$(4.4) \quad c_a^{(0)} = c_0 \quad (y \rightarrow \infty).$$

Интегрируя уравнение (4.2), получаем с учетом граничных условий (4.3), (4.4) искомое распределение стационарной концентрации, в котором явная зависимость от x заменена на параметрическую зависимость от линейного размера системы L

$$c_a^{(0)} = - \frac{c_0 (uD/\pi L)^{1/2}}{q [1 - (uD/\pi L)^{1/2}/q]} + \frac{c_0 \operatorname{erf} [(u/4DL)^{1/2} y]}{[1 - (uD/\pi L)^{1/2}/q]},$$

откуда в случае $q \gg (uD/\pi L)^{1/2}$ получаем

$$(4.5) \quad c_a^{(0)} = c_0 \operatorname{erf} [(uy^2/4DL)^{1/2}].$$

Перейдем к решению нестационарного уравнения конвективной диффузии относительно концентрации вещества А, записанной в виде

$$c_a = c_a^{(0)} + c_a^{(1)},$$

где

$$c_a^{(1)} = G_a(y) \exp [i(kx + \omega t)].$$

Нестационарное диффузионное уравнение в линейном приближении с учетом очевидной оценки

$$\partial c_a^{(0)} / \partial x \ll \partial c_a^{(0)} / \partial y$$

преобразуется к виду

$$(4.6) \quad D \partial^2 c_a^{(1)} / \partial y^2 - u \partial c_a^{(1)} / \partial x - \partial c_a^{(1)} / \partial t = -(\partial \psi / \partial x) (\partial c_a^{(0)} / \partial y),$$

где выражения для стационарной концентрации $c_a^{(0)}$ и функции тока ψ имеем из распределений (3.2), (4.5). Дополняя систему уравнений (3.2), (4.5), (4.6) граничными условиями, положим

$$(4.7) \quad c_a^{(1)} = 0 \quad (y \rightarrow \infty).$$

На поверхности пленки также должно удовлетворяться условие непрерывности касательной слагающей тензора напряжений, т. е. условие равенства вязкого напряжения и поверхностной силы, отнесенной к единице поверхности пленки,

$$(4.8) \quad \mu [\partial u_x^{(1)} / \partial y + \partial u_y^{(1)} / \partial x] = (d\sigma / dc_a^{(1)}) (\partial c_a^{(1)} / \partial x),$$

где μ — коэффициент динамической вязкости; σ — коэффициент поверхностного натяжения. В силу известной кинетики химической реакции имеем

$$(4.9) \quad D \partial c_a^{(1)} / \partial y = -qc_a^{(1)} \quad (y = 0).$$

Уравнение (4.6) сводится к обыкновенному неоднородному дифференциальному уравнению относительно амплитуды возмущения $G_a(y)$

$$d^2 G_a / dy^2 + \alpha G_a = f(y),$$

где

$$\alpha = -(i/D)(uk + \omega);$$

$$f(y) = -(2ik/\pi^{1/2} D)A [\exp(-ky) - \exp(-\lambda y)] c_0 \times \\ \times (u/4DL)^{1/2} \exp(-uy^2/4DL),$$

откуда с учетом граничного условия (4.7)

$$(4.10) \quad G_a(y) = [B + A_1 I_2(y)] \exp(-i\alpha^{1/2} y) + A_1 [I_1(\infty) - I_1(y)] \exp(i\alpha^{1/2} y),$$

где

$$A_1 = ik(c_0/D)(u/\pi DL)^{1/2} A;$$

$$I_1(y) = \frac{1}{2i} \int_{\tau=0}^y (e^{-k\tau} - e^{-\lambda\tau}) \exp[-u\tau^2/4DL - i\alpha^{1/2}\tau] d\tau;$$

$$I_2(y) = \frac{1}{2i} \int_{\tau=0}^y (e^{-k\tau} - e^{-\lambda\tau}) \exp[-u\tau^2/4DL + i\alpha^{1/2}\tau] d\tau.$$

Подставляя (4.10) в (4.8), (4.9), получаем систему двух алгебраических уравнений относительно постоянных A и B , детерминант которой должен быть равен нулю

$$(4.11) \quad i^{1/2}D^{1/2}(\omega + uk)^{3/2} + q(\omega + uk) + 2c_0\delta(v/\mu)(u/\pi DL)^{1/2}k^2 I_1(\infty) = 0,$$

где

$$\delta = d\sigma/dc_a^{(1)}.$$

Это условие и представляет собой искомое дисперсионное уравнение, которое распадается на два действительно значимых

$$(4.12) \quad D^{1/2}W_2 + q(\Omega_1 + uk) + c_0\delta(v/\mu)(u/\pi DL)^{1/2}k^2 \text{Im}I = 0;$$

$$D^{1/2}W_1 - q\Omega_2 + c_0\delta(v/\mu)(u/\pi DL)^{1/2}k^2 \text{Re}I = 0,$$

где Ω_1, Ω_2 — действительная и мнимая части ω ; $I = 2iI_1(\infty)$;

$$W_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \mp \Omega_2 [\Omega_2^2 - 3(\Omega_1 + uk)^2] + [\Omega_2^2 [\Omega_2^2 - 3(\Omega_1 + uk)^2]^2 + (\Omega_1 + uk)^2 [3\Omega_2^2 - (\Omega_1 + uk)^2]^2]^{1/2} \}^{1/2}.$$

5. Перейдем к решению полученного дисперсионного уравнения. Заметим, что сведение $I_1(\infty)$ к интегралу типа интеграла Пуассона позволяет найти его точный аналитический вид, но громоздкость последнего сильно затрудняет аналитическое разрешение самого дисперсионного уравнения. Вследствие этого воспользуемся асимптотическими значениями интеграла $I_1(\infty)$. Сначала найдем стационарные возмущения, распространяющиеся в режиме нейтральной устойчивости, т. е. при $\omega = 0$ (возмущения не растут, не затухают со временем). Для случая малых волновых чисел ($k \ll L^{-1}$), оценивая интеграл методом перевала [8], получаем главный член его асимптотики

$$I_1(\infty) = [(i - 2)/2](\pi DL/u)^{1/2} [2(D/v)^{1/2} - (D/v)] Lk.$$

Тогда из (4.11) находим значение искомого волнового числа

$$k_n = (1/\sqrt{3})(q\mu u)^{1/2} [c_0\delta D^{1/2} (2v^{1/2} - D^{1/2})]^{-1/2} \bar{L}_n^{1/2},$$

где

$$(5.1) \quad \bar{L}_n = (27/4)\mu u^3 D^{3/2} [q^3 c_0 \delta (2v^{1/2} - D^{1/2})]^{-1}.$$

Соотношение (5.1) — условие, накладываемое на параметры системы, при котором осуществляется режим нейтральной устойчивости для длин-

новолновых возмущений. В случае больших волновых чисел ($k \gg u/D$, $k \gg L^{-1}$), пренебрегая для оценки $I_1(\infty)$ в подынтегральном выражении в показателе экспоненты членами высших порядков малости, имеем

$$I_1(\infty) = u/2k(2vk - iu).$$

Тогда из дисперсионного уравнения находим коротковолновые возмущения, распространяющиеся в режиме нейтральной устойчивости

$$k_n = \{(1/\sqrt{2})(D^{1/2}u^{3/2}/qv) \pm [Du^3/2q^2v^2 - 2c_0\delta(u/\pi DL_n)^{1/2}(\mu q)^{-1} - 2u/v]^{1/2}\}^2.$$

Значение L_n , т. е. условие, накладываемое на параметры, также можно получить из системы уравнений (4.12).

Рассматривая нестационарные возмущения ($\omega \neq 0$), находим тривиальное решение дисперсионного уравнения

$$(5.2) \quad \Omega_1 = -uk, \quad \Omega_2 = 0.$$

Следовательно, возмущения, действительная частота которых удовлетворяет соотношению (5.2), распространяются в режиме колебательной устойчивости. Оценка интеграла методом перевала при $k \ll L^{-1} + \Omega_1/u$

$$I_1(\infty) = [(i-2)/2](\pi DL/u)^{1/2}[2(D/v)^{1/2} - (D/v)](k + \Omega_1/u)L$$

позволяет найти и другое значение действительной частоты возмущений, устойчивость которых носит колебательный характер

$$\Omega_1 = 2c_0\delta(L/\mu u)^2(2v^{1/2} - D^{1/2})k_v^4 - uk_v,$$

где

$$k_v = (1/\sqrt{3})(q\mu u)^{1/2}[c_0\delta LD^{1/2}(2v^{1/2} - D^{1/2})]^{-1/2}.$$

Подобная оценка интеграла возможна и в общем случае комплексной частоты для длинноволновых возмущений ($k \ll L^{-1} + |\omega|/u$).

В этом случае дисперсионное соотношение имеет вид

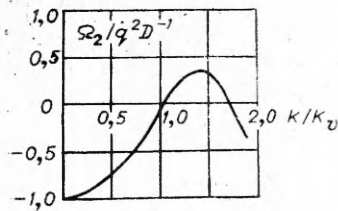
$$\Omega_2 = -3c_0^2\delta^2(L/\mu u)^2(2v^{1/2} - D^{1/2})^2k^4 + 4qc_0\delta(L/\mu u)D^{-1/2} \times \\ \times (2v^{1/2} - D^{1/2})k^2 - q^2/D.$$

На фиг. 2 показана данная зависимость. Область $\Omega_2 < 0$ соответствует неустойчивому режиму, а $\Omega_2 > 0$ — устойчивому. Для больших волновых чисел ($k \gg u/D$) интеграл оценивается выражением

$$I_1(\infty) = -(1/4)(\omega + uk)v^{-1}k^{-3},$$

и тогда из дисперсионного уравнения следует

$$\Omega_2 = 0.$$



Фиг. 2

Следовательно, возмущения, носящие отличный от колебательного характер устойчивости, в рассматриваемой коротковолновой области не существуют.

6. Количественные результаты, полученные в предыдущем разделе, указывают на периодический характер стабильности

исследуемой системы, т. е. на чередование зон устойчивости с изменением длины волны возмущений. При этом скорость нарастания самих возмущений следующим образом зависит от физических параметров системы: а) резкая зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества содействует более быстрому усилению возникающих возмущений; б) увеличение числа Прандтля, свидетельствующее о преобладании конвективного массопереноса над молекулярным, также увеличивает скорость нарастания возмущений; в) рост скорости гидродинамического потока замедляет этот процесс; г) увеличение скорости химической реакции содействует резкому усилению неустойчивости системы в области длинноволновых возмущений.

Для описания экспериментальных результатов следует рассмотреть наряду с гетерогенной химической реакцией также гомогенную реакцию, протекающую в толще жидкости, при этом межфазовую границу не считать фиксированной в пространстве, т. е. учесть гидродинамические возмущения поверхности пленки. В связи с экспериментом [4, 5] важно установить влияние толщины пленки на стабилизацию массопереноса в данном химическом реакторе.

Определенный интерес представляет и непрерывность развития первоначально стационарных движений в жидкой пленке. Линейный анализ устойчивости рассматриваемой системы указывает на мягкий режим [9] возникновения этих возмущений.

Автор благодарит Ю. А. Буевича за руководство работой.

Поступила 8 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Sternling C. V., Scriven L. E. Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the Marangoni effect. *AIChE JI*, 1959, vol. 5, N 4, p. 514—523.
2. Nakaike Y., Tadenuma Y., Sato T., Fujinawa K. An optical study of interfacial turbulence in a liquid-liquid system. — *«Int. J. Heat Mass Transfer»*, 1971, vol. 14, p. 1951—1961.
3. Sherwood T. K., Wei J. C. Interfacial phenomena in liquid extraction. — *«Ind. Engng Chem.»*, 1957, vol. 49, p. 1030—1034.
4. Фурмер Ю. В., Аксельрод Ю. В., Дильман В. В., Ланцаков А. Л. Экспериментальное исследование межфазовой турбулентности при абсорбции, осложненной химической реакцией. — *ТОХТ*, 1971, т. 5, № 1.
5. Аксельрод Ю. В., Дильман В. В., Фурмер Ю. В. Межфазовая турбулентность в вертикально стекающей пленке жидкости при хемосорбции. — *ТОХТ*, 1971, т. 5, № 5.
6. Linek V. Interfacial turbulence accompanying oxygen absorption in sulphite solution. — *«Chem. Engng Sci.»*, 1972, vol. 27, p. 627—637.
7. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
8. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Методы теории функций комплексного переменного. М., Физматгиз, 1973.
9. Пономаренко Ю. Б. О «жестком» возникновении стационарных движений в гидродинамике. — *ПММ*, 1965, т. 29, вып. 2.