

Ведь Е.В., Толчинский Ю.А.

**МОДЕЛЬ МАССООБМЕНА ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ**

Процесс химической конверсии газовой смеси, состоящей из кислорода, монооксида углерода и диоксида углерода представляет собой пример технически возможной реакции, протекающей по каталитическому типу [1–5]. Актуальность рассмотрения такой реакции определяется тем, что она осуществляется в выпускном тракте автомобильных двигателей внутреннего сгорания, в процессах утилизации отходов различных производств и бытовых отходов. Реакция может протекать как в смеси перечисленных компонентов, так и в среде нейтрального газа. Во всех случаях сумма концентраций компонентов, претерпевающих конверсию, может составлять сто процентов, либо долю, сопоставимую с долей нейтрального газа.

В качестве исходного вещества в работе рассматривается вышеуказанная смесь газовых компонентов без нейтрального газа. Принято, что процесс конверсии сопровождается выделением тепла так, что в общем случае для описания его необходимо рассматривать систему тепломассообмена и гидродинамики, состоящую из пяти уровней движения газа. Три из них приходятся на массообмен (по числу компонентов). Уравнения гидродинамики тепло- и массообмена рассматриваются для ламинарного режима движения газовой смеси в приближении пограничного слоя [6–8]. В качестве средства рассмотрения выступает несколько модифицированный метод Швеца–Тарга [5,8]. Отличие его от стандартного состоит в том, что вместо первой итерации, которая осуществляется на основании пробного решения, используется усреднение уравнений переноса по поперечной координате. Такая модификация возможна потому, что уравнения, записанные для толщины соответствующего непереносимой величине пограничного слоя, мало чувствительны к способу получения первых итераций [5,9]. Другое отличие используемого метода состоит в том, что он используется применительно к трехкомпонентной смеси и приводит к системе уравнений для толщин диффузионных пограничных слоёв. Внешние граничные условия для этой системы уравнений (условия на внешних границах пограничных слоёв) являются стандартными, а граничные условия на внутренней границе (вблизи каталитической поверхности) имеют своеобразный характер. Это своеобразие обусловлено наличием двух разных сторон процесса массообмена. Одна сторона связана с наличием поверхностной каталитической реакции (реакцией конверсии), для которой концентрации компонентов в пограничных слоях являются внешними, то есть, управляющими параметрами. Другая сторона связана с фактором многокомпонентной диффузии, которая подчиняется соотношениям Стефана–Максвелла [10,11]. В уравнения Стефана–Максвелла входят коэффициенты парной диффузии, которые зависят от температуры в интервале значений температур, ограниченном 1000 К эти зависимости для различных компонентов имеют один и тот же вид. Этот факт позволяет факторизовать выражения для транспортных характеристик смеси (вязкости, теплопроводности) то есть, выделить множители, зависящие от температуры и множители, зависящие от концентраций.

В согласии с целями настоящей работы рассматривается следующая система уравнений переноса для трёх компонентов:

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{v}\nabla)\vec{v} &= -\nabla\rho + \mu\Delta\vec{v}; \\
 \vec{v} &= (v_x, v_y); \\
 \rho c_p(\vec{v}\nabla)T &= -\nabla(\lambda\nabla T); \\
 (\vec{v}\nabla)x_i &= \nabla(D_{ik}\nabla x_k); \quad ; \\
 \sum_{i=1}^3 x_i &= 1; \\
 \nabla\rho\vec{v} &= 0,
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

в которой  $v_x, v_y$  – компоненты скорости в гидродинамическом пограничном слое;  $T$  – температура в тепловом пограничном слое;  $x_i$  – мольные концентрации компонентов смеси в соответствующих им по-

граничних слоях;  $\rho$  – плотность смеси;  $c_p$  – теплоемкость смеси при постоянном давлении;  $D_{ik}$  – коэффициенты диффузии. Величины  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$ ,  $D_{ik}$  зависят от мольных концентраций  $x_i$ . Первые два уравнения системы (1) с помощью модифицированного метода Швеца–Тарга можно свести к следующим уравнениям [12]:

$$\begin{aligned} \frac{\beta_w}{2} + \frac{\gamma_w}{3} &= -\frac{2\mu(T_w^\infty)U_w^\infty}{\delta_w^2}; \\ \frac{\beta_w}{2} + \frac{\gamma_T}{3} &= -\frac{\lambda(T_T^\infty)r}{\lambda(T_0)\delta_T^2}U_w^\infty \frac{\partial x_{30}}{\partial x} \Big|_{y=0}, \end{aligned} \quad (2)$$

в которых величины  $\beta_w$ ,  $\gamma_w$ ,  $\beta_T$ ,  $\gamma_T$  зависят от  $\rho^\infty$ ,  $\mu^\infty$ ,  $U_w^\infty$ ,  $T_T^\infty$ ,  $\delta_w$ ,  $\delta_T$ ,  $\delta'_w$ ,  $\delta'_T$ ,  $\partial T_T^\infty/\partial x$ ,  $\partial U_w^\infty/\partial x$  [12];  $\delta_w$ ,  $\delta_T$  – толщины гидродинамического и температурного пограничных слоёв;  $r$  – тепловой эффект реакции конверсии газовой смеси;  $x_{30}$  – мольная концентрация компонента – монооксида углерода на внутренней границе пограничного слоя;  $x$  – координата вдоль пограничного слоя;  $U_w^\infty$  – значение скорости в ядре потока смеси;  $T_T^\infty$  – значение температуры смеси в ядре потока температуры;  $T_0$  – значение температуры смеси на внутренней границе температурного пограничного слоя. Значения температур  $T_0$  и  $T_T^\infty$  связаны между собой следующим соотношением [12]:

$$T_0 = T_T^\infty - rU_w^\infty (\partial x_{30}/\partial x)/2\lambda(T_0). \quad (3)$$

Множитель  $\partial x_{30}/\partial x$  содержит в себе всю информацию о каталитической поверхности реакции. Его конкретный вид для реакции конверсии изучаемой смеси получен из уравнений кинетики [2, 3, 4]. Однако, запись (3) свидетельствует о том, что система (1) в части гидродинамики и теплообмена не требует конкретного знания механизма реакции. Это означает, что для толщин пограничных слоёв  $\delta_w$  и  $\delta_T$  можно, в принципе, получить зависимости их от величин  $\partial x_{30}/\partial x$  в обобщённо-функциональном виде, не вникая в детали конкретного механизма химической реакции на поверхности. Условием такого подхода является элиминирование зависимостей величины вязкости  $\mu$  и теплопроводности  $\lambda$  от концентраций компонентов или задание такой зависимости априори с последующим самосогласованием конечных результатов так, чтобы в итоге выявилась зависимость для  $\mu$  и  $\lambda$  от  $\partial x_{30}/\partial x$ .

Другой, стандартный путь, состоит в том, чтобы построить явные зависимости для  $\mu$  и  $\lambda$  от концентраций  $x_i$ . Для этого следует рассмотреть массообменную часть уравнений (1).

Уравнения многокомпонентной диффузии в приближении диффузионного пограничного слоя записываются в следующем виде:

$$\begin{aligned} v_x \frac{\partial x_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial x_i}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{ik} \frac{\partial x_k}{\partial y} \right); \\ i &= 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (4)$$

Пограничные условия для мольных концентраций  $x_i$  имеют такой вид:

$$\begin{aligned} x_i(y=0) &= x_{i0}; \\ \frac{\partial x_i}{\partial y} \Big|_{y=\delta_i} &= 0; \\ x_i(y=\delta_i) &= x_i^\infty, \end{aligned} \quad (5)$$

в котором  $\delta_i$  – толщина диффузионного пограничного слоя компонента с концентрацией  $x_i$ ,  $x_{i0}$  – значение концентрации  $i$ -ого компонента на внешней границе диффузионного пограничного слоя. Условие на производную в (5) моделирует асимптотический характер положения внешней границы пограничного слоя и поведение величины  $x_i$  на ней. При выводе уравнений для величин  $\delta_i$  – толщин диффузионных пограничных слоёв используются следующие простейшие представления для скорости движения смеси и зависимости концентраций компонентов  $x_i$  от координат:

$$\begin{aligned} v_x &= U^\infty(x)(2\eta_w - \eta_w^2); \\ \eta_w &= y/\delta_w; \\ x_i &= x_i^\infty(x) + [x_{i0}(x) - x_i^\infty(x)](1 - \eta_i^2); \\ \eta_i &= y/\delta_i, \end{aligned} \quad (6)$$

в которых  $x_{i0}$  – значения концентраций  $x_i$  в точке  $y = 0$ . Использование модифицированной процедуры Швеца–Тарга сводится к тому, что левые части уравнений (4) представляются в виде квадратных трехчленов по переменным  $x_i$  с использованием информации, которую несут в себе граничные условия (5) и представления (6). Правые части уравнений (4) требуют, в отличие от первых двух уравнений системы уравнений (1) определённых преобразований прежде, чем из (4) получить уравнения, аналогичные уравнениям (2). Опуская промежуточные выкладки, для значений левых частей уравнений (4) получаются такие выражения:

$$\begin{aligned} (v\nabla)x_i|_{y=0} &= 0; \\ (v\nabla)x_i|_{y=\delta_i} &= \frac{\partial x_i^\infty}{\partial x} U_w^\infty \left( \frac{2\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right); \\ \frac{\partial}{\partial y} ((v\nabla)x_i)|_{y=\delta_i} &= 2 \frac{\partial x_i^\infty}{\partial x} U_w^\infty \left( \frac{1}{\delta_w} - \frac{\delta_i}{\delta_w^2} \right) + \frac{2(x_{i0} - x_i^\infty)}{\delta_i^2} \delta_i' \left( \frac{2\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right); \\ \delta_i' &= \partial \delta_i / \partial x. \end{aligned} \quad (7)$$

Конвективные слагаемые в уравнениях (4) допускают, на основании результатов (7) можно допустить следующее представление:

$$\begin{aligned} v_x \frac{\partial x_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial x_i}{\partial y} &= 0 + \beta_i \eta_i + \gamma_i \eta_i^2; \\ \beta_i &= 2 \frac{\partial x_i^\infty}{\partial x} U_w^\infty \left( \frac{\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right) + U_w^\infty \left( \frac{2\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right) \left[ \frac{2(x_{i0} - x_i^\infty)}{\delta_i} \delta_i' - \frac{\partial x_i^\infty}{\partial x} \right]; \\ \gamma_i &= -2 \frac{\partial x_i^\infty}{\partial x} U_w^\infty \left( \frac{\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right) - \frac{2(x_{i0} - x_i^\infty)}{\delta_i} \delta_i' U_w^\infty \left( \frac{2\delta_i}{\delta_w} - \frac{\delta_i^2}{\delta_w^2} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Рассматривая правые части уравнений (4) и следуя процедуре интегрирования уравнений (4) по поперечной координате  $y$  в пределах от 0 до  $\delta_i$  для уравнения (4) для концентрации  $x_i$ , можно прийти к следующей системе уравнений для величины  $\delta_i$ :

$$\frac{\beta_i}{2} + \frac{\gamma_i}{3} = \frac{1}{\delta_i} \left\{ D_{ik} \frac{\partial x_k}{\partial y} \right\} \Big|_0^{\delta_i}. \quad (9)$$

Для последующего продвижения в последние уравнения в правые их части необходимо подставить величины  $x_i$ , взятые в виде (6), и принять во внимание, что сумма концентраций всех компонентов равна единице, а так же то обстоятельство, что выражение в фигурных скобках в правой части (9) представляет собой плотность диффузионного потока компонента с концентрацией  $x_i$ . Для этого компонента граничное условие в точке  $y = 0$  состоит в том, что плотность диффузионного потока равна мощности химикокинетического источника поверхностной реакции. Если обозначить мощности источников для компонентов  $x_i$  через  $U_w^\infty \partial x_i / \partial x \Big|_{y=0}$ , то, исключая компонент с концентрацией  $x_3$  для значений концентраций на границе  $y = 0$ , получается следующая система нелинейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{2(x_{10} - x_1^\infty)}{\delta_1} [D_{11}(0) - D_{13}(0)] + \frac{2(x_{20} - x_2^\infty)}{\delta_2} [D_{12}(0) - D_{13}(0)] &= -U_w^\infty \frac{\partial x_1}{\partial x} \Big|_{y=0}; \\ \frac{2(x_{10} - x_1^\infty)}{\delta_1} [D_{21}(0) - D_{23}(0)] + \frac{2(x_{20} - x_2^\infty)}{\delta_2} [D_{22}(0) - D_{23}(0)] &= -U_w^\infty \frac{\partial x_2}{\partial x} \Big|_{y=0}, \end{aligned} \quad (10)$$

в которой  $D_{ik}(0)$  означают, что величина  $D_{ik}(y)$  взяты в точке  $y = 0$ .

Возвращаясь к системе уравнений (9) для её правых частей после ряда преобразований можно получить такие представления:

$$\begin{aligned} D_{1k} \frac{\partial x_k}{\partial y} \Big|_0^{\delta_1} &= -[D_{12}(\delta_1) - D_{13}(\delta_1)] \frac{2(x_{20} - x_2^\infty)}{\delta_2} \left(1 - \frac{\delta_1}{\delta_2}\right) + \\ &+ [D_{11}(0) - D_{13}(0)] \frac{2(x_{10} - x_1^\infty)}{\delta_1} - [D_{12}(0) - D_{13}(0)] \frac{2(x_{20} - x_2^\infty)}{\delta_2}; \\ D_{2k} \frac{\partial x_k}{\partial y} \Big|_0^{\delta_2} &= -[D_{21}(\delta_2) - D_{23}(\delta_2)] \frac{2(x_{10} - x_1^\infty)}{\delta_1} \left(1 - \frac{\delta_2}{\delta_1}\right) + \\ &+ [D_{21}(0) - D_{23}(0)] \frac{2(x_{10} - x_1^\infty)}{\delta_1} - [D_{22}(0) - D_{23}(0)] \frac{2(x_{20} - x_2^\infty)}{\delta_2}. \end{aligned} \quad (11)$$

На основании формул (11) уравнения для величин  $\delta_i$  ( $i = 1, 2$ ) приобретают такой вид:

$$\begin{aligned} \frac{\beta_1}{2} + \frac{\gamma_1}{2} &= \frac{1}{\delta_1} D_{1k} \frac{\partial x_k}{\partial y} \Big|_0^{\delta_1}; \\ x_1 + x_2 + x_3 &= 1; \\ \frac{\beta_2}{2} + \frac{\gamma_2}{2} &= \frac{1}{\delta_2} D_{2k} \frac{\partial x_k}{\partial y} \Big|_0^{\delta_2}. \end{aligned} \quad (12)$$

В этих уравнениях величины  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $x_{10}$ ,  $x_{20}$  являются независимыми функциями продольной координаты  $x$ . Для определения всех неизвестных функций уравнения (12) следует рассматривать в месте с уравнениями (10). Величины  $x_1^\infty$ ,  $x_2^\infty$  в этих уравнениях выполняют роль внешних (экзогенных) переменных. Для однозначной разрешимости уравнений гидродинамического, температурного и диффузион-

ных пограничных слоёв необходимо зафиксировать функциональный вид зависимостей плотности  $\rho$ , вязкости  $\mu$ , теплоёмкости  $c_p$  и теплопроводности  $\lambda$  от концентраций  $x_i$ , а так же, вычислить значения величин  $D_{ik}$  в точках  $y=0$  и  $y=\delta_i$ .

Модель эффективных коэффициентов диффузии  $D_{ik}$  основана на уравнениях Стефана–Максвелла, которые связывают между собой диффузионные потоки, концентрации и их градиенты и коэффициенты парной взаимной диффузии. Уравнения Стефана–Максвелла записываются в следующем виде [10, 11]:

$$\xi \nabla x_i = \sum_{k=1}^N \frac{x_i x_k}{D_{ik}} \left( \frac{j_k}{x_k} - \frac{j_i}{x_i} \right);$$

$$i, k = j_k;$$

$$\xi = \frac{P}{RT},$$
(13)

в которых  $D_{ik}$  – коэффициенты взаимной диффузии компонентов  $i$  и  $k$ ;  $P$  – общее давление в смеси;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $j_i$  – потоки.

Для смеси из трёх компонент эти уравнения приобретают такой вид:

$$-\left( \frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_3}{D_{13}} \right) j_1 + \frac{x_1}{D_{12}} j_2 + \frac{x_1}{D_{13}} j_3 = \xi \nabla x_1;$$

$$\frac{x_2}{D_{21}} j_1 - \left( \frac{x_1}{D_{21}} + \frac{x_2}{D_{23}} \right) j_2 + \frac{x_2}{D_{23}} j_3 = \xi \nabla x_2;$$

$$\frac{x_3}{D_{31}} j_1 + \frac{x_3}{D_{32}} j_2 - \left( \frac{x_2}{D_{32}} + \frac{x_1}{D_{31}} \right) j_3 = \xi \nabla x_3;$$
(14)

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1;$$

$$j_1 + j_2 + j_3 = 0.$$
(15)

В специальных случаях, когда все  $x_i = const$ , то все потоки  $j_i = 0$ . Рассматривается случай, когда  $x_3 = 1 - \varepsilon$ ,  $x_1 + x_2 = \varepsilon$ . Если с точностью до малого параметра  $\varepsilon$  положить  $x_1 \sim \theta_1$ ,  $x_2 \sim \theta_2$ ,  $\theta_1 + \theta_2 = 1$ , то можно построить разложение по параметру  $\varepsilon$  для величин потоков  $j_1$  и  $j_2$ . Если записать выражения для этих потоков в виде рядов такого вида:

$$j_1 = j_1^{(0)} + \varepsilon j_1^{(1)} + \varepsilon^2 j_1^{(2)} + \dots;$$

$$j_2 = j_2^{(0)} + \varepsilon j_2^{(1)} + \varepsilon^2 j_2^{(2)} + \dots,$$
(16)

то в нулевом приближении получается, что  $j_1^{(0)} = j_2^{(0)} = 0$ , а  $j_1^{(1)}$  и  $j_2^{(1)}$  определяют такие выражения:

$$j_1^{(2)} = -D_{13}^2 \left( \frac{\theta_2}{D_{12}} + \frac{1}{D_{13}} + \frac{\theta_1}{D_{13}} \right) \xi \nabla \theta_1 - D_{13} D_{23} \theta_1 \left( \frac{1}{D_{13}} - \frac{1}{D_{12}} \right) \xi \nabla \theta_2;$$
(17)

$$j_2^{(2)} = -D_{13} D_{13} \theta_2 \left( \frac{1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}} \right) \xi \nabla \theta_1 + D_{23}^2 \left( \frac{\theta_1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}} - \frac{\theta_2}{D_{23}} \right) \xi \nabla \theta_2.$$
(18)

Соответствующие вычисления рядов по параметру  $\varepsilon$  можно продолжить, но в первом, простейшем приближении, исключая вспомогательные величины  $\theta_1$  и  $\theta_2$  для диффузионных потоков  $j_i$ , с учетом равенств (15), получается такие представления:

$$\begin{aligned} j_1 &\approx -D_{13}\xi\nabla x_1; \\ j_3 &\approx D_{13}\xi\nabla x_1 + D_{23}\xi\nabla x_2; \\ j_2 &\approx -D_{23}\xi\nabla x_2; \\ x_3 &\approx 1, \quad x_1 + x_2 \approx 0. \end{aligned} \tag{19}$$

Чтобы найти выражения для потоков  $j_3$  в случаях, когда  $x_1 \approx 1$  и  $x_2 \approx 1$  достаточно произвести циклическую перестановку индексов, нумерующих потоки и концентрации. Результаты, аналогичные (19), запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} j_1 &\approx -D_{12}\xi\nabla x_1; & j_2 &\approx D_{12}\xi\nabla x_1 + D_{32}\xi\nabla x_3; \\ j_3 &\approx -D_{32}\xi\nabla x_3; & x_2 &\approx 1; \quad x_1 + x_2 \approx 0; \\ j_2 &\approx -D_{21}\xi\nabla x_2; & j_1 &\approx D_{21}\xi\nabla x_2 + D_{31}\xi\nabla x_3; \\ j_3 &\approx -D_{31}\xi\nabla x_3; & x_1 &\approx 1; \quad x_2 + x_3 \approx 0. \end{aligned} \tag{20}$$

Представления для потоков, доставляемые формулами (19) и (20), по существу дают значения потоков на концах промежутка  $[0,1]$  для каждой концентрации  $x_i$ . Для того, чтобы описать изменение потоков во всем интервале изменения величин  $x_i$ , исходя из крайних значений потоков, можно воспользоваться каким-либо приближением. Выбор приближения неоднозначен, хотя любое приближение должно удовлетворять формулам (19) и (20) как предельным условиям. Одним из самых простых является следующее приближение:

$$\begin{aligned} j_1 &= -\left[ D_{12}(1-x_3)(1-x_1)x_2 + D_{13}(1-x_2)(1-x_1)x_3 \right] \xi\nabla x_1 + D_{21}x_1\xi\nabla x_2 + D_{31}x_1\xi\nabla x_3; \\ j_2 &= -\left[ D_{21}(1-x_3)(1-x_2)x_1 + D_{23}(1-x_1)(1-x_2)x_3 \right] \xi\nabla x_2 + D_{12}x_2\xi\nabla x_1 + D_{32}x_2\xi\nabla x_3; \\ j_3 &= -\left[ D_{31}(1-x_2)(1-x_3)x_1 + D_{32}(1-x_1)(1-x_3)x_2 \right] \xi\nabla x_3 + D_{13}x_3\xi\nabla x_1 + D_{23}x_3\xi\nabla x_2. \end{aligned} \tag{21}$$

Из формул (21) получаются выражения для величин  $D_{ik}(x_j)$ , если концентрации  $x_j$  записать с помощью представлений (6). Величины  $D_{ik}$  превращаются в функции от величин  $x_{j0}$ ,  $x_j^\infty$  и переменных  $\eta_j$ .

Кумулятивные характеристики смеси – плотность  $\rho$  и теплоёмкость при постоянном давлении  $c_p$  выражается через концентрации  $x_i$  следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{i=1}^3 \rho_i \xi x_i; \\ c_p &= \sum_{i=1}^3 c_{pi} \xi x_i, \end{aligned} \tag{22}$$

где  $\rho_i$  – плотность чистого компонента  $i$ ,  $c_{pi}$  – теплоёмкость чистого компонента  $i$ . Величины  $\rho_i$  и  $c_{pi}$  зависят от температуры  $T$ . Для модели идеального газа зависимость этих величин от температуры принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\rho_i}{\rho_i^*} &= \frac{P}{P^*} \cdot \frac{T^*}{T}; \\ c_{pi} &= c_{pi}^* + \xi_i (T - T^*); \\ p^* &= 10^5 \text{ Па}; T^* = 273^\circ \text{ К}. \end{aligned} \quad (23)$$

Транзитивные характеристики смеси – вязкость  $\mu$  и теплопроводность  $\lambda$  определяются следующими формулами [13]:

$$\begin{aligned} \mu &= \sum_{i=1}^3 \frac{x_i \mu_i}{x_i + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} x_j}; \\ \lambda &= \sum_{i=1}^3 \frac{x_i \lambda_i}{x_i + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} x_j}; \\ \mu_i &= \mu_i^* \frac{T^* + c_{\mu i}}{T + c_{\mu i}} \left( \frac{T}{T^*} \right)^{3/2}; \\ \lambda_i &= \lambda_i^* \frac{T^* + c_{\lambda i}}{T + c_{\lambda i}} \left( \frac{T}{T^*} \right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (24)$$

в которых величины отмечены символом «звезда» означают, что они взяты при температуре  $T = T^*$ ;  $c_{\mu i}$ ,  $c_{\lambda i}$  – постоянные Сазерленда. Следствием кинетической теории газов является тот факт, что  $c_{\mu i} \approx c_{\lambda i}$ . Постоянные Сазерленда для смеси газов  $O_2 + CO + CO_2$  равны 132, 122, 235 соответственно. Величины  $\alpha_{ij}$  определяются через сечения рассеяния молекул  $\sigma_i$ :  $\alpha_{ij} = \left[ (1 + \sigma_i / \sigma_j) / 2 \right]^2$ . В качестве оценки для сечений рассеяния можно использовать следующую:  $\sigma_i \sim d_i^2$ ;  $d_i \sim (M_i)^{1/3}$ . В атомных единицах, учитывая молярность компонентов, составляющих смесь, величины  $\alpha_{ij}$  принимают такие числовые значения:

$$\begin{aligned} d_1 &\approx 3,17, \quad M_1 = 32, \quad \alpha_{12} = 0,92, \quad \alpha_{23} = 1,39, \\ d_2 &\approx 3,04, \quad M_2 = 28, \quad \alpha_{13} = 1,25, \quad \alpha_{31} = 0,83, \\ d_3 &\approx 3,53, \quad M_3 = 44, \quad \alpha_{21} = 1,10, \quad \alpha_{32} = 0,76. \end{aligned} \quad (25)$$

В формулы для вязкости  $\mu$  и теплопроводности  $\lambda$  транспортные коэффициенты чистых компонентов входят с весами, зависящими от концентраций  $x_i$ . Одну из концентраций в силу условия (37) всегда можно исключить. Если это сделать с концентрацией  $x_3$  (отвечающей компоненте  $CO_2$ ), то можно записать:

для  $i = 1$ :

$$\frac{x_1}{1,25 - 0,25x_1 - 0,33x_2};$$

для  $i = 2$ :

$$\frac{x_2}{1,39 - 0,29x_1 - 0,39x_2};$$

для  $i = 3$

$$\frac{1-x_1-x_2}{1-0,17x_1-0,24x_2}. \quad (26)$$

Для интервала температуры от  $273^\circ K$  до  $1000^\circ K$  зависимости величин  $\mu_i$  и  $\lambda_i$  от температуры можно свести к одной единственной. Табулирование свидетельствует о том, что ошибка, совершаемая при таком ведении не превосходит 12 %. Эта единственная зависимость может быть принята такой:

$$\begin{aligned} \mu_i(T) &= \mu_i(T^*) \left( T/T^* \right)^{0,78}; \\ \lambda_i(T) &= \lambda_i(T^*) \left( T/T^* \right)^{0,78}. \end{aligned} \quad (27)$$

Использование приближения (60) означает, что вязкость  $\mu$  и теплопроводность  $\lambda$  для газовой смеси состава  $O_2 + CO + CO_2$  может быть факторизована, то есть, зависимости этих величин от температуры и концентраций  $x_i$  разделяются.

Экспериментальные данные для газов, входящие в смесь, свидетельствует о том, что с ошибкой в 13 % в избранном интервале температур зависимость коэффициентов диффузии  $D_{ik}$  от температуры и концентраций так же можно факторизовать так, что для  $D_{ik}$  оказывается справедливым такое выражение [14]:

$$D_{ik}(T) = D_{ik}(T^*) \left( T/T^* \right)^{1,80}. \quad (28)$$

Полученные результаты дают возможность сделать уравнения для вычисления толщин диффузионных пограничных слоёв замкнутыми. Величины  $\delta_i$  входят в формулы (8), (9), (10) совместно с граничными концентрациями  $x_{i0}$ . Теперь их можно найти путем решения уравнений (10). Постановка выражений (21) в уравнения (10) приводит к таким двум связанным уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{2(x_{10} - x_1^\infty)}{\delta_1} \left\{ -[D_{12}(x_{10} + x_{20})(1-x_{10})x_{20} + D_{13}(1-x_{20})(1-x_{10})(1-x_{10}-x_{20})] \xi + D_{31}x_{10}\xi \right\} - \\ - \frac{2(x_{20} - x_2^\infty)}{\delta_2} (D_{21} - D_{31})x_{10}\xi = -U_w^\infty (\partial x_{10} / \partial x); \\ \frac{2(x_{10} - x_1^\infty)}{\delta_1} (D_{12} - D_{32})x_{20}\xi + \frac{2(x_{20} - x_2^\infty)}{\delta_2} \left\{ -[D_{21}(x_{10} + x_{20})(1-x_{20})x_{10} + \right. \\ \left. + D_{23}(1-x_{10})(1-x_{20})(1-x_{10}-x_{20})] \xi - D_{23}x_{20}\xi \right\} = \\ = -U_w^\infty (\partial x_{20} / \partial x). \end{aligned} \quad (29)$$

Последние уравнения следует решать с учетом конкретного вида химико-кинетических слагаемых, стоящих в правых частях уравнений (29) [15]. Однако, формально, их можно решать как уравнения с заданными правыми частями, стремясь определить зависимости неизвестных  $x_i$  от  $\partial x_{j0} / \partial x$ .

Совокупность уравнений и соотношений (8), (9), (24) – (28) позволяет, в принципе, выразить зависимости для величин  $\delta_w$ ,  $\delta_T$ ,  $\delta_i$  ( $i=1,2,3$ ) через внешние переменные:  $U_w^\infty$ ,  $T_T^\infty$ ,  $x_i^\infty$ . Определенность величин  $\delta_w$ ,  $\delta_T$ ,  $\delta_i$  позволяет вычислить поверхностные потоки тепла и концентраций. Знание поверхностных потоков даёт возможность «забыть» о наличии пограничных слоёв и сформулировать уравнения движения газовой смеси переменного состава в произвольной области движения. Такие уравнения будут содержать только переносные слагаемые и источники (стоки) температуры и концентраций. Для каталитической конверсии газовых смесей внутреннее устройство такой области движения может быть достаточно сложным из-за расположения внутри неё разветвленной каталитически активной поверхности. Требования, выдвигаемые к такой поверхности, состоят в следующем: она должна быть приемлемо про-



нищимою для газової суміші; і вона повинна мати достатньо велику внутрішню поверхню. Рівняння гідродинаміки руху газової суміші в області з такою внутрішньою поверхнею. Потрібно побудувати джерело об'ємної сили, яке виникає в ході гідродинамічного взаємодія потоку і поверхні.

### Література

1. Яблонський Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельних реакцій гетерогенного катализа. – Новосибирск. Наука. 1984.– 224 с.
2. Математичні проблеми хімічної кінетики. Сб. науч. Трудов. Ред. К.И. Замараев. – Новосибирск. Наука. 1989.–224 с.
3. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М. Наука. 1988.– 263 с.
4. Голодец Г.И. Гетерогенные каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев. Наукова Думка. 1977.– 359 с.
5. Гончарук В.В. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа: кластерные подходы. Киев. Наукова Думка. 2002.– 541 с.
6. Лойцянский Л.Г. Ламинарный пограничный слой. М. Наука. ГРФМЛ. 1962.– 479 с.
7. Фабер Т.Е. Гидроаэродинамика. М. Постмаркет. 2001.– 559 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидроаэродинамика. М. Наука ГРФМЛ. 1986.– 736 с.
9. Тарг С.М. Основные задачи теории ламинарных течений. Гостехиздат. 1951.– 420 с.
10. Алексеев Б.В. Математическая кинетика реагирующих газов. М. Наука. 1982.– 420 с.
11. Рудобашта С.П., Карташев Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М. Химия. 1993.– 208 с.
12. Ведь Е.В., Толчинский Ю.А. Математическая модель пограничного слоя контакта газовой смеси – катализатор Восточно-Европейский журнал передовых технологий 3/8(45) 2010.–С. 4–7.
13. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М. Мир. 1968.– 464 с.
14. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей М. Наука. ГРФМЛ. 1966.– 708 с.

УДК 519.68:451.128

Ведь О.В., Толчинский Ю.А.

### МОДЕЛЬ МАССОБМІНУ ПРОЦЕСУ КОНВЕРСІЇ ТРЬОХКОМПОНЕНТНОЇ ГАЗОВОЇ СУМІШІ

У роботі побудовано математичну модель процесу конверсії суміші газу, яка складається з п'яти нелінійних рівнянь для швидкості газового потоку, температури в потоці та розподілу концентрацій трьох компонентів газового потоку.

Ved O.V., Tolchinsky U.A.

### MASSTRANSFER MODEL FOR CONVERSION PROCESS OF A THREE-COMPONENT MIXED GAS

The article contains mathematical model of the conversion process of the gas mixture with consist of five mixed nonlinear equations for the outgassing rate, the temperature rate and the allocation of the concentration of the three components of the gas flow.