

01;03

Гидродинамические особенности распространения волн полимеризации в жидких средах

© А.С. Сегаль, А.В. Кондратьев

С.-Петербургский государственный институт точной механики и оптики (технический университет)

Поступило в Редакцию 12 декабря 1996 г.

В статье рассматриваются гидродинамические особенности распространения тепловых волн полимеризации в жидких средах без отверждения конечного полимерного продукта. Для математического описания процесса используется система уравнений динамики и тепломассопереноса в реагирующей жидкой среде, записанная в приближении Буссинеска и подразумевающая простейшую брутто-кинетику реакции полимеризации.

Тепловые волны реакций полимеризации, впервые обнаруженные и исследованные Чечило с соавторами [1,2], демонстрируют своеобразный пример волновых химических явлений в конденсированных средах. По сравнению с другими аналогичными явлениями (см., например, [3]) они обладают рядом особенностей, подробно исследованных Поймэном с соавторами в серии экспериментов, допускающих непосредственную визуализацию процесса [4,5]. В частности, при распространении волны в направлении силы тяжести наблюдаются следующие эффекты: 1) фронт волны остается плоским и горизонтальным, несмотря на наклон реактора и/или теплопотери через боковые стенки; 2) перед фронтом может возникать мощное вихревое движение жидкости; 3) возможно появление пульсационных или "спиновых" режимов распространения волны; 4) в окрестности фронта возможен рост "пальцевидных" полимерных структур (polymer "fingers"). В данной работе проводится численное моделирование процесса распространения волны полимеризации, в результате которого воспроизводятся некоторые из вышеперечисленных эффектов.

Для математического описания процесса используется система уравнений динамики и тепломассопереноса в реагирующей жидкой сре-

де, записанная в приближении Буссинеска и подразумевающая простейшую брутто-кинетическую схему реакции полимеризации вида "мономер \rightarrow полимер":

$$\partial M / \partial t + (\mathbf{V} \nabla) m = \nabla (D \nabla M) - W, \quad (1)$$

$$\rho c [\partial T / \partial t + (\mathbf{V} \nabla) T] = \nabla (\lambda \nabla T) + Q \rho W, \quad (2)$$

$$\rho [\partial \mathbf{V} / \partial t + (\mathbf{V} \nabla) \mathbf{V}] = -\nabla_p + \nabla (2\mu S) + \rho \mathbf{g} (\beta_T \delta T + \beta_M \delta M), \quad (3)$$

$$\nabla \mathbf{V} = 0, \quad (4)$$

где \mathbf{V} — вектор скорости среды; M — концентрация (массовая доля) мономера; T — температура; W — скорость реакции; p — динамическое давление; t — время; ρ — плотность; c — удельная теплоемкость; Q — тепловой эффект реакции; D — коэффициент бинарной диффузии смеси "мономер–полимер"; λ — теплопроводность; μ — динамическая вязкость; β_T, β_M — коэффициенты теплового расширения и концентрационного сжатия соответственно; \mathbf{g} — вектор ускорения свободного падения, ∇ — векторный оператор Гамильтона, S — тензор скоростей деформаций. Зависимость скорости реакции от температуры и концентрации мономера представляется в форме

$$W = k_0 \exp(-E/RT) M, \quad (5)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная.

В работе рассматривается распространение волны в плоском прямоугольном реакторе при ее иницировании с горячей верхней стенки. При этом на данной стенке ставятся граничные условия "поджига": $M = 0$,

$$T = T_m = T_0 + Q/c,$$

где T_0 — начальная температура среды, T_m — температура адиабатического прохождения реакции. Остальные стенки считаются непроницаемыми для среды и адиабатическими: $\partial M / \partial n = 0$, $\partial T / \partial n = 0$, где n — нормальная координата к соответствующей стенке. Для вектора скорости используются стандартные условия прилипания и непроницаемости на всех стенках ($\mathbf{V} = 0$). В начальный момент времени реактор считается заполненным холодным мономером ($M = 1$, $T = T_0$).

Для численного решения системы уравнений (1)–(5) с соответствующими начальными и граничными условиями используется частично неявная конечно-разностная схема с аппроксимацией пространственных производных на разнесенной MAC-сетке (см., например, [6]), линеаризующая исходную задачу. Переход на новый временной слой реализуется методом расщепления по физическим процессам и координатам.

Обратимся к результатам расчетов. В настоящей работе рассматривается поведение волны полимеризации в наклонном реакторе, расположенном под углом 45° к вертикали. Расчеты проводились в диапазоне кинетических параметров реакции k_0 и E , обеспечивающем диффузионно-тепловую устойчивость процесса [7] (отсутствие пульсационных и спиновых режимов).

В первой серии вычислительных экспериментов учитывалось только тепловое расширение среды, являющееся результатом тепловыделения в ходе реакции полимеризации. При этом с самого начала процесса наблюдался подъем прогретой жидкости вдоль горячей верхней стенки, осуществлявший перенос тепла к верхнему углу реактора. Это приводило к накоплению в данной области наиболее нагретой жидкости и зарождению плоского горизонтального фронта реакции, который затем начинал свое продвижение вниз (см. рис. 1, *а*, на котором изображена карта изолиний поля температуры в один из моментов времени). На рис. 1, *б*, представляющем карту линий тока в тот же самый момент времени, нижний вихрь, вращающийся против часовой стрелки, вызван вышеупомянутым подъемом непрореагировавшей жидкости вдоль горячей верхней стенки. Образование верхнего вихря связано с тем фактом, что температура в зоне реакции оказывалась несколько выше температуры T_m , поддерживаемой на верхней стенке (это видно и из рис. 1, *а*). В этой связи для прореагировавшей жидкости за фронтом верхняя стенка являлась "холодной", в результате чего жидкость стекала по ней вниз, формируя вихрь, направленный по часовой стрелке.

Отметим, что вихревое движение жидкости в окрестности фронта приводит к быстрому выравниванию температурного поля и стабилизации фронта в горизонтальном направлении. Данная особенность процесса связана с малостью характерного времени естественной конвекции в сравнении с характерными временами кондукции и химической реакции, в связи с чем свободноконвективный перенос является доминирующим процессом (простые оценки дают для данных характерных времен следующие значения: $\tau_{\text{св.конв}} \approx 0.25$ с, $\tau_{\text{конд}} \approx 57$ с, $\tau_{\text{хим}} \approx 5.6$ с).

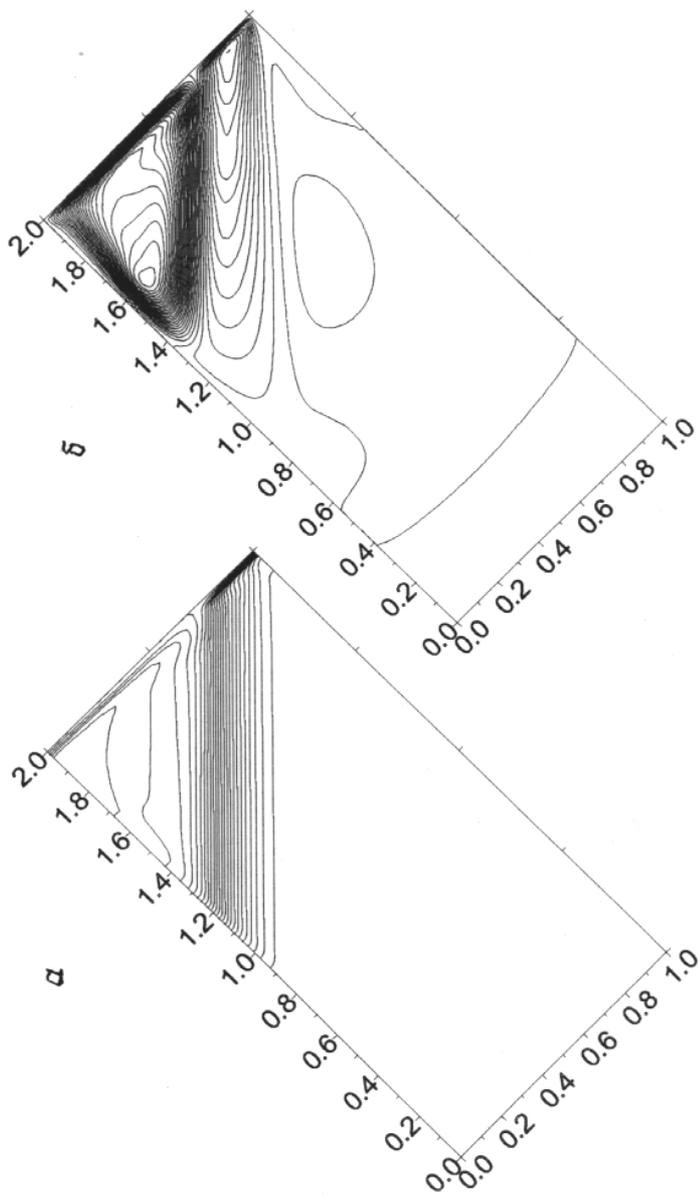


Рис. 1.

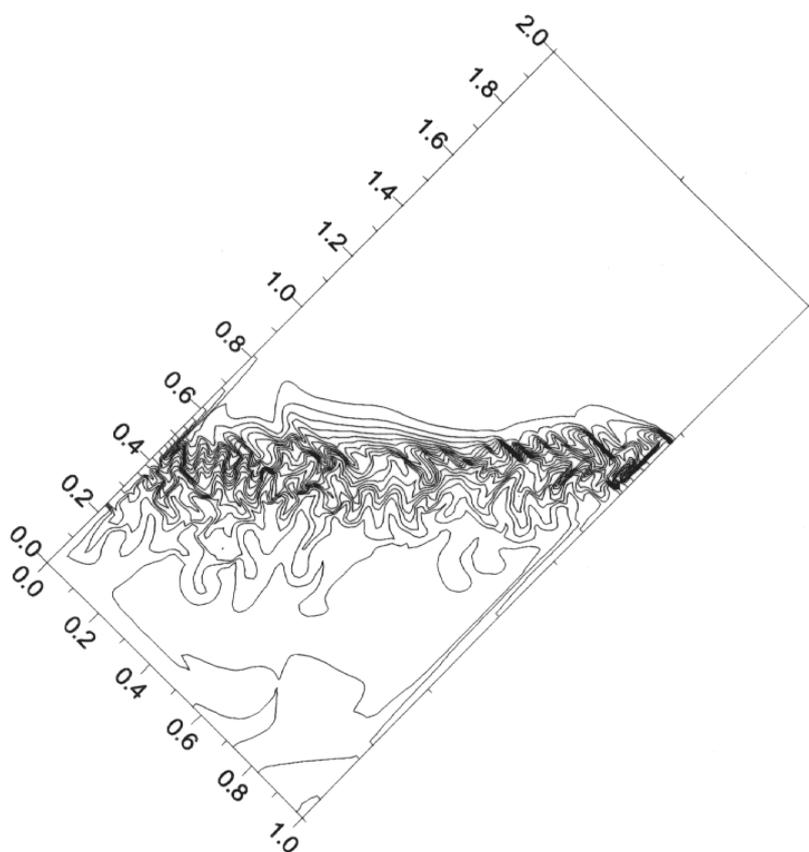


Рис. 2.

Учет концентрационного сжатия среды в ходе полимеризации (“усадки”) приводит к резкому изменению картины распространения волны. В данном случае, по-видимому, происходит потеря устойчивости, обусловленная взаимодействием двух противоположных тенденций — теплового расширения и концентрационного сжатия среды. Как известно, в результате такого взаимодействия может возникать так называемая “двойная диффузионная конвекция” (double-diffusion convection) [5],

приводящая к росту на фронте волны полимерных "пальцев", с последующим их распадом на капли и медленным падением последних на дно реактора. На рис. 2 приведены изолинии поля концентрации мономера, которые показывают рост полимерных "пальцев" и осевший на дно слой тяжелого холодного полимера.

Таким образом, приведенные результаты численного моделирования качественно воспроизводят основные из наблюдаемых в экспериментах особенностей распространения волны полимеризации в жидкой среде в области диффузионно-тепловой устойчивости.

Список литературы

- [1] Чечило Н.М., Хвиливицкий Р.Я., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1180–1181.
- [2] Чечило Н.М., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР. 1974. Т. 214. № 5. С. 1131–1133.
- [3] Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургер. М.: Мир, 1988. 720 с.
- [4] Rojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 6284–6286.
- [5] Rojman J.A. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7466–7472.
- [6] Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкостей. М.: Мир, 1991. Т. 2. 552 с.
- [7] Bayliss A., Matkowsky B.J. // J. Comput. Phys. 1987. V. 71. P. 147–168.