

УДК 532.135, 662.4

Кадыров А.И., Вачагина Е.К.*Исследовательский центр проблем энергетики Учреждения РАН КазНЦ РАН*

СТАЦИОНАРНЫЙ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В ПРОТОЧНОМ ГОМОФАЗНОМ РЕАКТОРЕ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ, ОКРУЖАЮЩЕЙ РЕАКЦИОННУЮ СМЕСЬ

В роботі представлено результати числових досліджень стаціонарного тепломасообміну в гомофазному полімеризаційному реакторі типу «кругла труба» для теплових крайових умов третього роду. Отримано залежність температури полімеризуючого середовища від періодично змінюваної температури середовища, яке оточує реакційну суміш по довжині труби.

В работе представлены результаты численных исследований стационарного тепломассообмена в гомофазном полимеризационном реакторе типа «круглая труба» для тепловых граничных условий третьего рода. Получена зависимость температуры полимеризующейся среды от периодического изменения температуры среды, окружающей реакционную смесь, по длине трубы.

The work results of the numerical investigation of stationary heat-and-mass transfer in a homophase polymer-making «a round pipe» reactor for boundary thermal flow are presented. The dependence of temperature inside of reactor from periodic change of surrouncence temperature is obtained.

a, b – амплитуда и период изменения температуры среды, окружающей реакционную смесь;
 Bi – число Био, характеризующее теплообмен с окружающей средой;
 i_2 – второй инвариант тензора скоростей деформации;
 M, j – безразмерные концентрации мономера и инициатора соответственно;
 \dot{P} – безразмерное давление жидкости в трубе;
 Pr – число Прандтля;
 W_z, W_x – безразмерные осевая и радиальная составляющие компоненты вектора скорости \vec{W} ;
 x, z – координаты;
 $\beta, \gamma, \gamma_M, \delta_M, \gamma_J, \delta_J, \beta_i, \zeta$ – безразмерные параметры;

χ – параметр, характеризующий интенсивность тепловыделения от вязкого течения;
 δ – параметр, характеризующий интенсивность тепловыделения от химической реакции полимеризации;
 φ – текучесть;
 η – безразмерная степень превращения;
 μ – безразмерная динамическая вязкость;
 θ – безразмерная температура полимеризующейся среды;
 θ^* – безразмерная температура среды, окружающей реакционную смесь;
 τ – напряжение сдвига.

Введение

Учитывая современную динамику роста единичных мощностей и перехода от технологических схем получения полимеров периодического действия на непрерывные, весьма остро встают вопросы, связанные с качеством полимера и поддержанием безаварийных режимов работы технологического оборудования [1]. Как известно [2], процесс полимеризации экзотермичен и при полимеризации выделяется теплота, при этом нагрев вещества может достигать нескольких сот градусов. Вследствие того, что

интенсивность реакции зависит от температуры реагирующей среды, а ее распределение по объему реактора неравномерно, скорость протекания реакции на различных участках реактора неодинакова. Местные перегревы, участки прогрессивного нарастания температуры приводят к деструкции образовавшегося полимера или, по меньшей мере, к ухудшению его качества (например, потемнению). Поэтому выявление закономерностей их возникновения с целью предотвращения ухудшения качества полимера представляет как научный, так

и практический интерес. Исследованию процесса тепломассопереноса в гомофазном полимеризационном реакторе в научной литературе посвящено достаточно много работ. Так, например, работы [3-5] посвящены моделированию реакторов полимеризации, классификации моделей, исследованию реологических аспектов процесса, анализу кинетических моделей и схем для реакций различной природы.

В работе [6] проведено численное исследование прогрессивного нарастания температуры в стационарном гомофазном полимеризационном реакторе, где теплообмен через стенки реактора происходил по закону Ньютона. Однако, как известно из практики [7], при запуске реактора смесь сначала принудительно нагревается, а затем приходится отводить выделяющуюся теплоту через стенку реактора в окружающую среду. Обоснование необходимости исследования теплового взрыва при наличии колебаний окружающей температуры представлены в работах [8, 9]. Таким образом, исследование процессов тепломассопереноса при наличии колебаний температуры сре-

ды, окружающей реакционную смесь, является весьма актуальной задачей.

Постановка задачи

При построении математической модели гомофазной иницированной полимеризации в проточном трубчатом реакторе приняты следующие допущения: течение реагирующей системы ламинарное, стационарное, со сформировавшимся профилем вектора скорости на входе в реактор; силы тяжести незначительны; перенос тепла и массы вдоль линий тока за счет теплопроводности и диффузии мал по сравнению с вынужденным переносом; плотность, удельная теплоемкость, теплопроводность вещества и коэффициенты взаимной диффузии в ходе реакции меняются незначительно, толщина стенки незначительна, термическое сопротивление стенки пренебрежимо мало; выполняется условие постоянства расхода через поперечное сечение канала.

Таким образом, система уравнений, описывающая тепломассоперенос в гомофазном полимеризационном реакторе типа «круглая труба», в безразмерном виде записывается как:

$$\begin{aligned} \zeta W_x \frac{\partial W_x}{\partial x} + \zeta W_z \frac{\partial W_x}{\partial z} = 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) \frac{\partial W_x}{\partial x} \right) - \frac{\partial \dot{P}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) \frac{\partial W_x}{\partial z} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left(\dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) \frac{\partial W_z}{\partial x} \right) + \frac{2}{x} \dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) \frac{\partial W_x}{\partial x} - \frac{2}{x^2} \dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) W_x, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \zeta W_x \frac{\partial W_z}{\partial x} + \zeta W_z \frac{\partial W_z}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) \frac{\partial W_x}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) \frac{\partial W_z}{\partial x} \right) - \frac{\partial \dot{P}}{\partial z} - 2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) \frac{\partial W_z}{\partial z} \right) + \\ + \frac{1}{x} \dot{\mu} 2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) \frac{\partial W_z}{\partial z} \right) - \frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{1}{x} \dot{\mu} 2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\dot{\mu}(\theta, \eta, I_2) \frac{\partial W_z}{\partial z} \right) - \frac{\partial W_z}{\partial x}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{1}{x} \cdot \frac{\partial}{\partial x} (W_x \cdot x) + \frac{\partial W_z}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

$$\gamma \left(W_x \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} + W_z \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} + \delta \cdot \exp \left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta} \right) \dot{M}^m \dot{J}^n + \chi \cdot \dot{\mu} \cdot I_2, \quad (4)$$

$$\gamma_M \left(W_x \cdot \frac{\partial \dot{M}}{\partial x} + W_z \cdot \frac{\partial \dot{M}}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 \dot{M}}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \dot{M}}{\partial x} - \delta_M \cdot \exp \left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta} \right) \dot{M}^m \dot{J}^n, \quad (5)$$

$$\gamma_J \left(W_x \cdot \frac{\partial \dot{J}}{\partial x} + W_z \cdot \frac{\partial \dot{J}}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 \dot{J}}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial \dot{J}}{\partial x} - \delta_J \cdot \exp \left(\frac{\beta_i \theta}{1 + \beta \theta} \right) \dot{J}^n \quad (6)$$

в области

$$\dot{D} = (0 \leq x \leq 1, \dot{z} \geq 0).$$

Важным обстоятельством, характерным для полимеризационных процессов, является изменяющаяся вязкость реагирующей системы как функция кинетических параметров и температуры, поэтому реологическое уравнение состояния полимеризующейся среды основано на уравнении Кутателадзе-Хабахпашевой [10] с учетом связи макрокинетики применительно к полимеризующейся среде

$$\varphi_* = \exp(-\tau_*), \quad (7)$$

$$\varphi_* = \frac{\varphi_\infty - \varphi}{\varphi_\infty - \varphi_0}, \tau_* = \tilde{\theta} \frac{\tau}{\varphi_\infty - \varphi_0},$$

$$\tau = \mu(I_2) \sqrt{I_2}, \varphi = \frac{1}{\mu(I_2)}.$$

Температурная зависимость реологических параметров выражена в аррениусовском виде через зависимости φ_0 , φ_∞ и θ от температуры, а связь макрокинетики с реологическими параметрами производится через предэкспоненты подробно представленных в работах [5, 6]. Выражение для вязкости в безразмерном виде принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\mu} = \dot{\varphi}_\infty - (\dot{\varphi}_\infty - C_8 \dot{\varphi}_0) \exp\left(-C_9 \dot{\Theta} \frac{C_7 \dot{\tau}}{\dot{\varphi}_\infty - C_8 \dot{\varphi}_0}\right), \quad (8)$$

$$\dot{\varphi}_0 = [C_4 - (1 - \dot{M})] \exp\left(\left(C_5 - C_6(1 - \dot{M})\right) \frac{-1}{\beta(1 + \beta\theta)}\right),$$

$$\dot{\varphi}_\infty = [C_1 - (1 - \dot{M})] \exp\left(\left(C_2 - C_3(1 - \dot{M})\right) \frac{-1}{\beta(1 + \beta\theta)}\right),$$

$$\dot{\Theta} = (1 - \dot{M}) \exp\left(\left(C_5 - C_6(1 - \dot{M})\right) \frac{-1}{\beta(1 + \beta\theta)}\right),$$

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9$ – экспериментальные константы.

Краевые условия рассмотрены следующего

вида:

условие прилипания жидкости на стенке

$$\text{реактора при } x=1: W_{\dot{z}} = 0, W_x = 0, \quad (9)$$

условия для концентраций мономера и инициатора на стенке реактора при

$$x=1: \dot{M} = 0, \dot{J} = 0, \quad (10)$$

тепловые граничные условия на стенке

$$\text{реактора при } x=1: \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\text{Bi} \cdot (\theta - \theta^*(\dot{z})), \quad (11)$$

Здесь $\theta^*(\dot{z})$ – температура среды, окружающей реакцию смесь, представлена в виде функции следующего вида:

$$\theta^*(\dot{z}) = \theta_0^* + a(1 + \sin(b\dot{z} - \pi/2)). \quad (12)$$

Условие симметрии при

$$x=0: W_x = 0, \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\partial \dot{M}}{\partial x} = \frac{\partial \dot{J}}{\partial x} = \frac{\partial W_{\dot{z}}}{\partial x} = 0, \quad (13)$$

Условие на входе в трубу при

$$\dot{z}=0: \theta = 0, \dot{M} = 1, \dot{J} = 1, W_{\dot{z}} = W_{\dot{z}_0}(x), \quad (14)$$

где $W_{\dot{z}_0}(x)$ является решением стационарной задачи (5), (9), (13) с $W_x = 0$.

Метод решения

В связи с тем, что для рассматриваемых сред $\text{Pr} \gg 1$, а время гидродинамической релаксации много меньше тепловой, процесс можно считать квазистационарным. Соответственно профиль скорости почти мгновенно подстраивается под профиль температуры [11]. Кроме того, изменение соответствующих составляющих вектора скорости в поперечных направлениях много больше их изменений в направлении основного движения. В связи с вышесказанным основная идея общего алгоритма решения поставленной задачи состоит в разбиении длины канала на слои путем введения сетки

$$\omega_{zx} = \omega_x \times \omega_z = \{(x_i, \dot{z}_k), x_i \in \omega_x, \dot{z}_k \in \omega_z\}, \quad (15)$$

$$\omega_z = \{\dot{z}_k | \dot{z}_k = \dot{z}_{k-1} + h_z, k = \overline{1, N_z}\},$$

$h_x = h_z = 0,01$ – шаг сетки разбиения; N_t – выбирается в зависимости от длины начального участка.

Ввиду нелинейности рассматриваемых уравнений численная реализация решения (1)-(6) с краевыми условиями (9)-(14) будет носить итерационный характер. Для решения поставленной задачи выбран метод конечных элементов, где в качестве базисных функций взяты локальные сплайны третьего порядка [12, 13].

На каждом слое сетки ω_z поле температур ищется из уравнения энергии с помощью значений гидродинамических характеристик и распределений концентраций мономера и инициатора, полученных из решения гидродинамической и массообменной частей задачи на предыдущем слое \dot{z}_k . Далее последовательно производится расчет полей концентраций мономера и инициатора, гидродинамических характеристик потока на этом же слое на основании найденного поля температур. Затем вновь производится расчет матрицы температур с использованием полученных гидродинамических характеристик и распределений концентраций мономера и инициатора. Расчет повторяется до тех пор, пока не будет достигнута необходимая точность, после чего совершается переход на следующий слой. На нулевом слое ($\dot{z}^0 = 0$) гидродинамические характеристики находятся с помощью значения температуры и концентраций мономера и инициатора на входе в трубу.

В силу того, что $Pr \gg 1$, полагаем на каждом слое сетки ω_z выражение $\partial W_z / \partial \dot{z} = 0$, при этом $\partial \dot{P} / \partial \dot{z} = \text{const}$, значение которого находится с помощью распределения W_z .

Таким образом, на каждом слое сетки поочередно решается уравнение переноса энергии (4), изменение концентрации мономера (5) и инициатора (6), упрощенное уравнение движения вида:

$$\frac{1}{x} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left[\dot{\mu}(j_2, \theta, \eta) \cdot x \cdot \frac{\partial W_z}{\partial x} \right] = \frac{\partial \dot{P}}{\partial z}; \frac{\partial \dot{P}}{\partial z} = \int_0^1 \dot{\mu} \left(\frac{\partial W_z}{\partial x} \right)^2 x dx; \quad x \in (0,1). \quad (16)$$

Уравнение неразрывности (3) используется для определения радиальной составляющей W_x , а уравнение (1) – для определения $\partial \dot{P} / \partial x$.

Решение задачи (2), (9), (13) с $W_x = 0$, с учетом, что $Pr \gg 1$, сводится к решению задачи (16), (9), (13) с $W_x = 0$. В качестве метода решения, используется метод конечных элементов с базисными функциями в виде локальных сплайнов третьего порядка [12, 13].

Результаты численных исследований

В качестве объекта численного исследования тепловых режимов в проточном гомофазном реакторе рассматривается полимеризующаяся среда.

Проведенный комплекс численных исследований показал, что при периодическом изменении температуры среды, окружающей реакцию смесь, наблюдается колебание температуры реагирующей массы, которое по длине трубы затухает в силу расхода реагентов реакции (инициатора и мономера). Как видно из рис. 1, а, колебаниям температуры рабочей среды сопутствует колебание ее вязкости, следовательно, осевой и радиальной составляющей вектора скорости и перепада давления ($\theta^* = 0,398$; $Bi = 2$; $\gamma = 0,1$; $\chi = 0,01$; $\beta = 0,1565$ [14]).

Если тепловые и гидродинамические характеристики могут как возрастать, так и убывать по длине трубы, то реокинетические – только убывать, так как количество инициатора и мономера в ходе реакции не возобновляется. Как показано на рис. 1, б инициатор и мономер расходуются интенсивнее на участках, где температура возрастает. Это связано с тем, что на данных участках температура среды, окружающая реакцию смесь, наибольшая, что, в свою очередь, приводит к интенсификации реакции полимеризации.

Одним из значимых управляющих параметров для реакций полимеризации является параметр δ , характеризующий интенсивность тепловыделения от химической реакции полимеризации. Значимость данного параметра обусловлена тем, что в данный безразмерный комплекс входят такие характеристики как тепловой эффект реакции полимеризации, константа скорости реакции полимеризации. Выявим закономерность температуры полимеризующейся среды от параметра δ в случае периодического

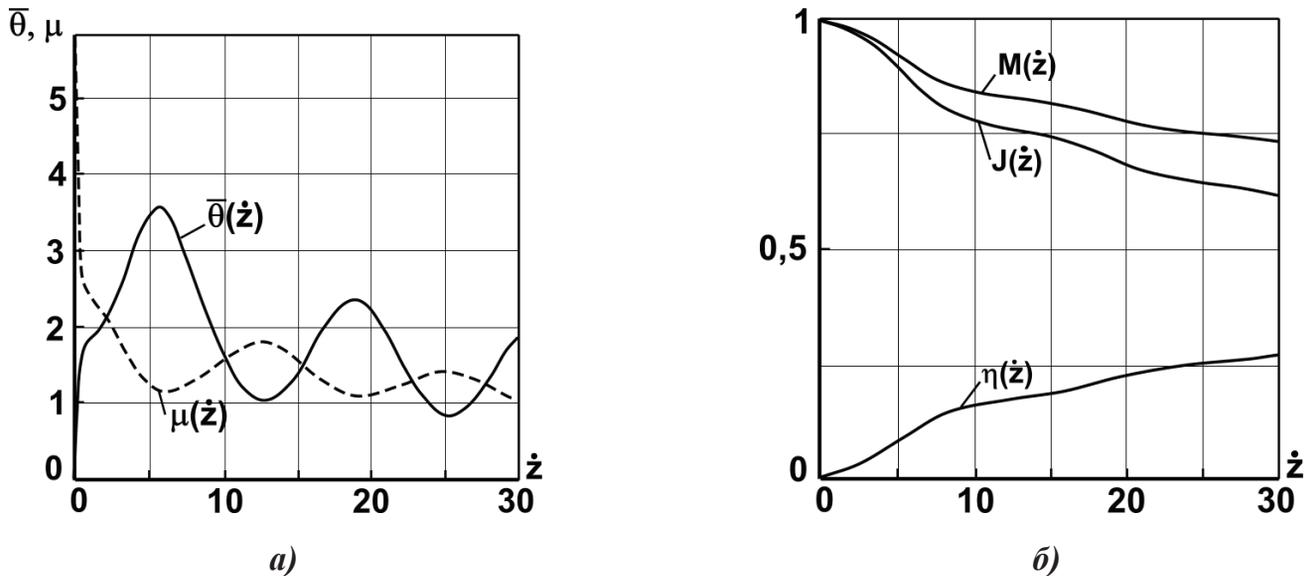


Рис. 1. Изменение тепловых, гидродинамических и реокинетических характеристик полимеризующейся среды; ($\delta=0,65$, $a=0,5$, $b=0,5$).

изменения температуры среды, окружающей реакционную смесь, а также условия возникновения прогрессивного нарастания температуры.

Для этого проведены исследования зависимости средней по сечению температуры полимеризующейся среды ($\bar{\theta}$) от амплитуды (a) и периода (b). Рассмотрим сначала случай, когда $a \leq 2$, $b=0,2$, где b имеет сравнительно малое значение.

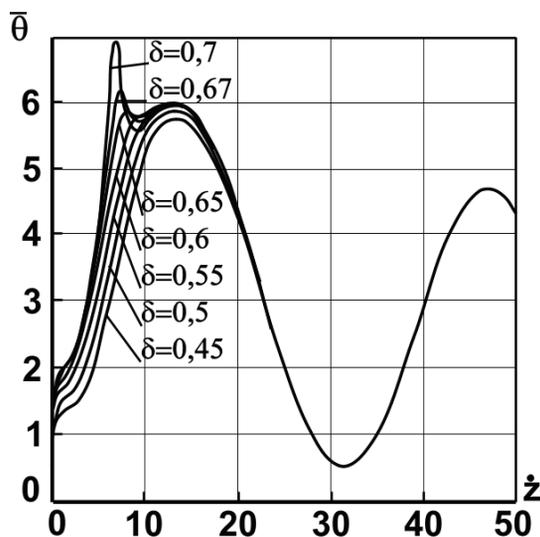


Рис. 2. Изменение температуры полимеризующейся среды для фиксированного значения периода $b=0,2$; $a=2$.

На рис. 2 представлены изменения безразмерной температуры полимеризующейся среды по длине реактора для различных значений параметра δ .

Как видно из рисунка при увеличении значения параметра δ возникает локальный максимум температуры реагирующей смеси, т.е. с увеличением теплового эффекта или скорости реакции полимеризации увеличивается теплоподвод в реагирующей системе, который не успевает отводиться во внешнюю среду, что приводит к появлению локального скачка температуры.

Если в случае $a \leq 2$, $b=0,2$ с увеличением параметра δ наблюдается локальный максимум температуры на участке, перед первым максимумом зависимости (13), то для больших значений периода $b \leq 4$ при $a=0,2$, (где a сравнительно малое значение) картина несколько иная (рис. 3).

В данном случае, с увеличением параметра δ наблюдается увеличение первого максимума зависимости $\bar{\theta}(\dot{z})$. Как показали исследования, увеличение максимального значения $\bar{\theta}$ в зависимости от δ характерны главным образом в первом периоде, а при достаточно больших значениях параметра b – и в последующих периодах.

В силу того, что на рис. 1-3 рассмотрены значения параметра δ , соответствующие случаю низкотемпературного режима реакции полимеризации, то при $a \leq 2$, $b = 0,2$ наблюдаются небольшие значения локальных максимумов, а при $b \leq 4$, $a = 0,2$ незначительное увеличение первого максимума зависимости $\bar{\theta}(\dot{z})$. Далее рассмотрим, к чему приводит дальнейшее увеличение параметра δ для приведенных ранее случаев (рис. 1-3).

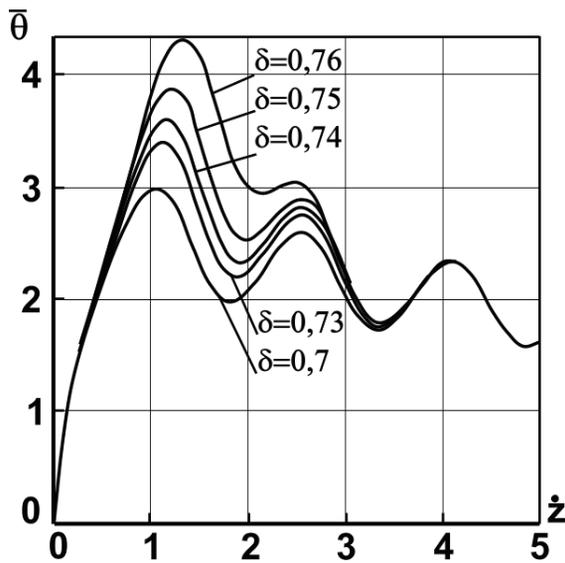


Рис. 3. Изменение температуры полимеризующей среды для фиксированного значения амплитуды $a=0,2$; $b=4$.

Численные расчеты показали, что для ($a \leq 1$, $b = 0,2$) увеличение предкритического значения параметра δ на 0,01 приводит к значительному росту температуры, наблюдается явление прогрессивного нарастания температуры. Однако, увеличение значения амплитуды приводит к уменьшению критического значения параметра δ , при котором достигаются критические значения температуры, и уменьшению величины скачка от предкритического к критическому (рис. 4)

В ходе проведения численных исследований для случая, когда значения периода b достаточно велики, а значения амплитуды незначительны, всегда будет существовать такое

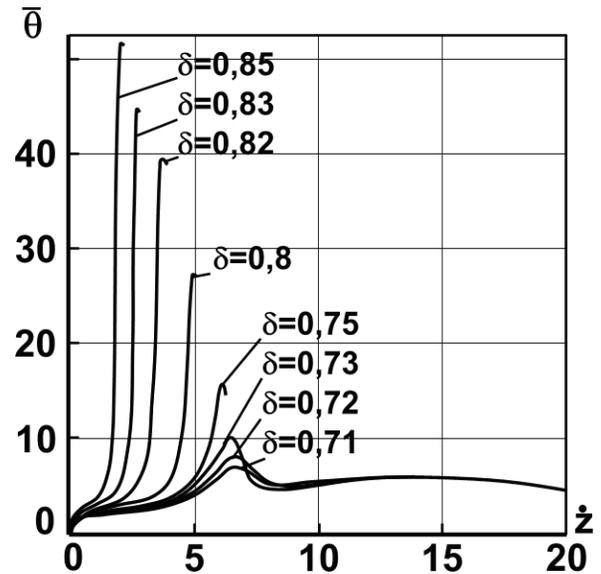


Рис. 4. Изменение температуры полимеризующей среды для фиксированного значения периода $b=0,2$; $a=2$.

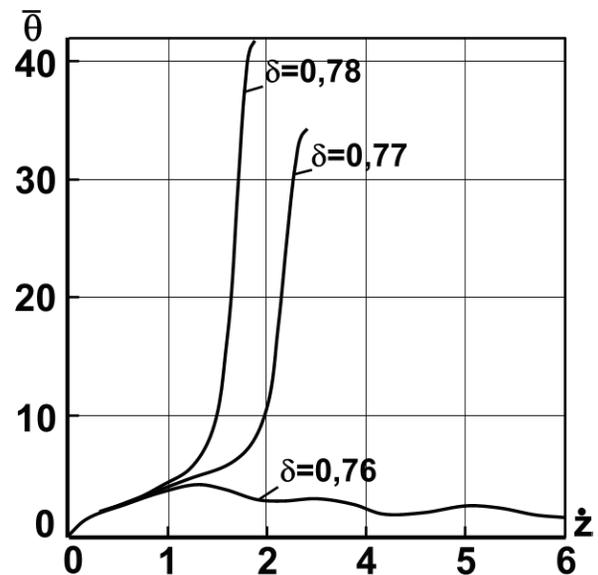


Рис. 5. Изменение температуры полимеризующей среды для фиксированного значения амплитуды $a=0,2$, $b=4$.

значение параметра δ , увеличение которого на сколь угодно малую величину приведет к возникновению прогрессивного нарастания температуры. Это говорит о том, что при малой амплитуде и большой частоте изменения температуры среды, окружающей реакцию смесь, пере-

ходы от низкотемпературного в высокотемпературный режим сопровождается явлением прогрессивного нарастания температуры, которое в свою очередь может привести к аварийной остановке реактора. Например, на рис. 5 представлен случай ($a = 0,2$, $b = 4$), иллюстрирующий данную зависимость. Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Выводы

1. При периодическом изменении температуры среды, окружающей реакционную смесь, наблюдается колебание температуры реагирующей массы, которое по длине трубы затухает в силу расхода реагентов реакции (инициатора и мономера).

2. Построенные зависимости температурных, гидродинамических, реологических и реокинетических характеристик среды показывают, что колебание температуры реагирующей смеси сопровождается колебаниями ее вязкости, компонент вектора скорости и перепада давления, при этом количество инициатора и мономера расходуются интенсивнее на участках, где температура возрастает.

3. Проведенные численные расчеты тепло-массопереноса в гомофазном полимеризационном реакторе непрерывного действия показывают, что наибольший рост температуры реагирующей смеси по длине реактора наблюдается при большой частоте и малой амплитуде изменения температуры среды, окружающей реакционную смесь.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№08-08-12109офи) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт по НК-144П).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучанов С.И. Проблема качества полимеров при переходе от периодического к непрерывному способу их получения // Химическая промышленность. – 1981. – №2. – С. 28-33.

2. Будтов В.П., Консетов В.В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.

3. Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных про-

цессов. – М.: Химия, 1980. – 312 с.

4. Бостанджиян С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А. Низкотемпературные режимы полимеризации в проточном реакторе // ПМТФ. – 1979. – № 1. – С. 130-137.

5. Маминов О.В., Назмеев Ю.Г. Трубчатые полимеризационные реакторы // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1987. – Т. 30, № 3. – С. 3-14.

6. Кадыров А.И. Исследование теплообмена в гомофазном полимеризационном реакторе при тепловых граничных условиях третьего рода // Труды Академэнерго. – 2006. – №.3. – С.3-15.

7. Гупало Ю., Олимшоев Р. Стабилизация режима работы химического реактора вытеснения с интегральным тепловыделением путем регулирования температуры на входе в реактор // ТОХТ. – 1987. – Т.21, № 3. – С. 328-333.

8. Steinberg A.S., Gorelski V.A., Viljoen H.J. et al. In: Proc. V Intern. Conf. "Wildlife Fires: Initiation, Spread, Suppressing and Ecological Consequences". Tomsk: Publ. House Tomsk Univ., 2003. P. 304-305.

9. Штейнберг А.С., Худяев С.И. Тепловой взрыв при наличии колебаний температуры среды, окружающей реакционную смесь // Докл. РАН. – 2005. – 403, № 2. – С. 212-215.

10. Кутателадзе С.С., Попов В.И., Хабахпашева Е.М. К гидродинамике жидкостей с переменной вязкостью // ПМТФ. – 1966. – № 1. – С. 45-49.

11. Назмеев Ю.Г. Гидродинамика и теплообмен закрученных потоков реологически сложных жидкостей. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 304 с.

12. Завьялов Ю.С., Квасов Б.И., Мирошниченко В.Л. Методы сплайн-функций. – М.: изд-во Наука, 1980. – 352 с.

13. Алберг Дж., Нильсон Э., Уолли Дж. Теория сплайнов и ее приложения: пер. с англ. Ю.Н. Субботина; под ред. Стечкина. – М.: Изд-во «Мир», 1972. – 316 с.

14. Назмеев Ю.Г., Миненков В.А., Мумладзе А.И. Тепловой взрыв при течении нелинейновязких сред в круглой трубе // ИФЖ. – 1988. – Т. 5, № 2. – С. 212-217.

Получено 09.10.2009 г.