

УДК 66.023:681.5

©2014. И. В. Махно

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЕЧНО-РАЗНОСТНОЙ АППРОКСИМАЦИИ НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Предложена модель процессов, происходящих в химическом реакторе полунепрерывного действия. Решена задача численного моделирования реактора, рассмотрена проблема сходимости алгоритма расчета. Выполнено моделирование процесса растворения вещества в химическом реакторе.

Ключевые слова: нанодисперсные порошки, химический реактор полунепрерывного действия, математическая модель, уравнение конвекции-диффузии-реакции, метод конечных разностей.

1. Введение. Как известно, в настоящее время международное научное общество переживает самый настоящий нанотехнологический бум, который формально сродни тому буму, который пережило это сообщество более 20 лет назад в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости. Нанотехнология – это междисциплинарная область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющая дело с созданием и использованием материалов, устройств и технических систем, функционирование которых определяется наноструктурой, т.е. ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм. Важнейшей составной частью нанотехнологии являются наноматериалы – материалы, созданные с использованием наночастиц, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале.

Среди материалов, привлекающих в настоящее время внимание ученых и практиков, особое место занимают нанопорошки, широкое применение которых в различных отраслях промышленности объясняется необычными эффектами в свойствах материалов на их основе при переходе к наноструктурному состоянию. Так, к примеру, в области оксидной керамики снижение размеров частиц исходного порошка от микро- до нанометров позволяет не только повысить плотность и улучшить механические характеристики керамических материалов, но и существенно изменить их физические свойства. Развитие технологии получения нанопорошков даст возможность Украине начать их широкое использование в таких областях промышленности, как энергетика, химическая промышленность, металлургия, электроника, машиностроение, медицина.

Наибольшее распространение получили методы изготовления порошков в жидкой фазе: в водных и неводных растворах, в расплавах. Мы будем рассматривать аналог процесса растворения железа в азотной кислоте в химическом реакторе полунепрерывного действия (в который непрерывно подаются исходные вещества, а продукты реакции удаляются периодически).

2. Постановка задачи. В качестве математической модели реактора принимается уравнение конвекции-диффузии-реакции [1]:

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = a \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C_x}{\partial x} + AC_x^n e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

где время является независимой переменной, текущая концентрация реагента – зависимой переменной, а остальные величины будем считать параметрами: a – коэффициент диффузии, v_x – линейная скорость подачи реагента, A – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, n – порядок реакции, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура реакционной системы.

Для численного исследования обратимся к физическим параметрам уравнения (1), представленным в таблице 1.

Таблица 1. Физические параметры реактора и вещества

Физические параметры	Значения параметров
Коэффициент диффузии, a	0.000000001 м ² /с
Линейная скорость подачи реагента, v_x	0.000001
Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, A	1000 м ³ /(кг*с)
Порядок реакции, n	1.5
Энергия активации, E	15000 Дж/моль
Универсальная газовая постоянная, R	8,31 Дж/(моль*К)
Температура реакционной системы, T	300 К

3. Решение задачи. Для решения уравнения конвекции-диффузии-реакции необходимо выполнить переход от математической модели к конкретному численному алгоритму.

Наиболее распространенным подходом является использование методов сеток [2]. Согласно методу прямых вводится разбиение по пространственной координате и выполняется переход к системе дифференциальных уравнений. Существуют различные вариации метода сеток. Простейшим вариантом является метод конечных разностей, согласно которому на регулярной сетке производные заменяются приближающими их конечными разностями [3].

Сеткой называется дискретная совокупность точек (узлов сетки), в данном случае на плоскости (τ, x) , где τ – время ($\tau \in [0, \infty)$), x – координата по длине реактора ($x \in [0, L)$). Для моделирования системы введем равномерную прямоугольную сетку (τ_n, x_m) , $\tau_n = \tau_0 + n\Delta\tau$, $x_m = x_0 + m\Delta x$, где $\Delta\tau$ и Δx – положительные числа, называемые шагами сетки.

При построении сеточных уравнений возможны разные варианты аппроксимации исходной производной. Совокупность узлов, которые используются при построении сеточных уравнений, называется шаблоном. В зависимости от шаблона и соответствующей схемы расчета выделяют явные и неявные схемы.

Мы будем использовать явную схему, при которой значения в $(i + 1)$ -й момент времени рассчитываются по значениям в i -й момент времени по формулам, задан-

ным в явном виде. Такая схема имеет условие устойчивости, которое накладывает ограничения на шаг по времени и координате.

В качестве явной схемы возьмем ориентированный уголок, для которого используется трехточечный шаблон (рис. 1).

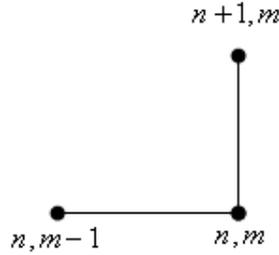


Рис. 1. Шаблон схемы «явный левый уголок»

Такая схема не представляет особых вычислительных сложностей, однако имеет ограничение на величины шагов разбиения по времени и длине реактора. Далее в процессе моделирования мы покажем, что эти шаги разбиения должны удовлетворять неравенству:

$$\tau \leq \frac{1}{\frac{2a}{x^2} + \frac{v_x}{x} + Ae^{-\frac{E}{RT}}}. \quad (2)$$

Если для выбранных шагов моделирования условие выполняется, то явная схема устойчива.

Вводя дискретный шаг по времени (разбиение на N отрезков с шагом $\Delta\tau$) и по длине (разбиение на M отрезков с шагом Δx) реактора получим для явного левого уголка представление в виде:

$$\frac{C_m^{n+1} - C_m^n}{\tau} = a \frac{C_{m+1}^n - 2C_m^n + C_{m-1}^n}{x^2} - v_x \frac{C_m^n - C_{m-1}^n}{x} - AC_m^n e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (3)$$

Выразим C_{m+1}^n в явном виде, получим:

$$C_{m+1}^n = \alpha_1 C_{m+1}^n + \alpha_2 C_m^n + \alpha_3 C_{m-1}^n, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{a}{x^2} \tau, \\ \alpha_2 &= 1 - \left(\frac{2a}{x^2} + \frac{v_x}{x} + Ae^{-\frac{E}{RT}} \right) \tau, \\ \alpha_3 &= \left(\frac{a}{x^2} + \frac{v_x}{x} \right) \tau. \end{aligned}$$

Условия устойчивости:

$$1) \alpha_1 \geq 0, \quad 2) \alpha_2 \geq 0, \quad 3) \alpha_3 \geq 0. \quad (5)$$

Поскольку условия 1) и 3) выполняются всегда, то для устойчивости схемы достаточно выполнения условия 2), откуда следует формула (2).

Моделирование будем выполнять, считая, что доступны результаты измерений значения начального распределения концентрации реагента по реактору $C_{0,1,\dots,M} = f(x)$.

Решение ищется в явном виде по формуле (4) при различных $\Delta\tau$ и Δx , удовлетворяющих условию устойчивости. Полученные графики переходных процессов представлены на рис. 2.

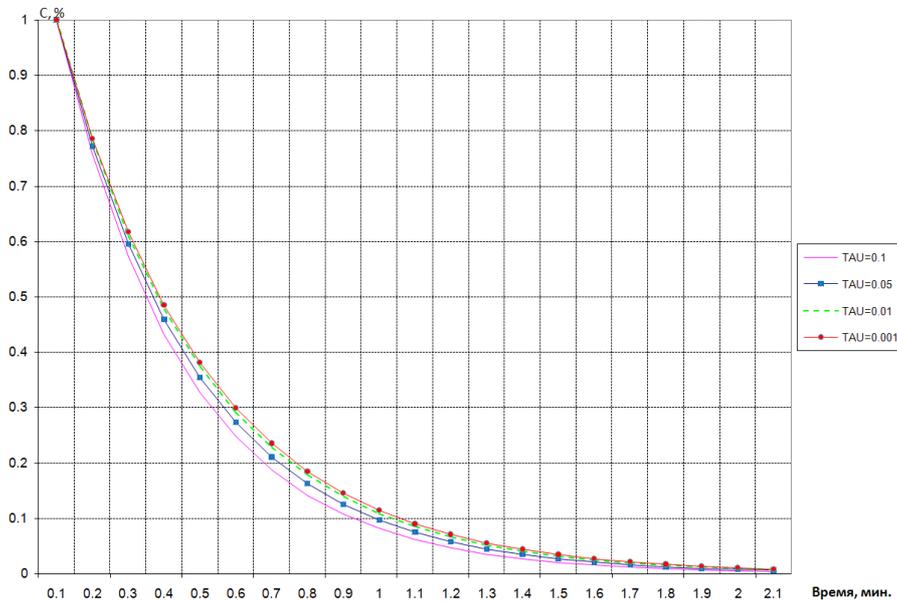


Рис. 2. Концентрация реагента (C_x) в химическом реакторе при различных значениях $\Delta\tau$

Отметим, что при $\Delta\tau = 0.01$ мин. дальнейшее уменьшение шага практически не влияет на переходной процесс: погрешность вычисления значений C_x при $\Delta\tau = 0.01$ и $\Delta\tau = 0.001$ не превышала 0.00778, т.е. была менее 1%. Шаг же разбиения по пространственной координате вообще не играет никакой роли: к примеру, для шага по времени $\Delta\tau = 0.04$ при $\Delta x = 0.05$, $\Delta x = 0.1$ и $\Delta x = 0.2$ значения концентрации были практически идентичны, процесс стабилизировался уже на третьем шаге, см. табл. 2–4.

Таблица 2. Изменение концентрации реагента (C_x) при $\Delta x = 0.05$

Время	x=0.00	x=0.05	x=0.10	x=0.15	x=0.20
0.00	1.00000	0.90251	0.90251	0.90251	0.90251
0.04	0.90251	0.81460	0.81452	0.81452	0.81452
0.08	0.81452	0.73533	0.73511	0.73511	0.73511
0.12	0.73511	0.66385	0.66344	0.66344	0.66344
0.16	0.66344	0.59940	0.59876	0.59876	0.59876
0.20	0.59876	0.54128	0.54038	0.54038	0.54038

Таблица 3. Изменение концентрации реагента (C_x) при $\Delta x = 0.1$

Время	x=0.00	x=0.05	x=0.10	x=0.15	x=0.20
0.00	1.00000	0.90251	0.90251	0.90251	0.90251
0.04	0.90251	0.81456	0.81452	0.81452	0.81452
0.08	0.81452	0.73522	0.73511	0.73511	0.73511
0.12	0.73511	0.66364	0.66344	0.66344	0.66344
0.16	0.66344	0.59908	0.59876	0.59876	0.59876
0.20	0.59876	0.54083	0.54038	0.54038	0.54038

Таблица 4. Изменение концентрации реагента (C_x) при $\Delta x = 0.2$

Время	x=0.00	x=0.05	x=0.10	x=0.15	x=0.20
0.00	1.00000	0.90251	0.90251	0.90251	0.90251
0.04	0.90251	0.81454	0.81452	0.81452	0.81452
0.08	0.81452	0.73516	0.73511	0.73511	0.73511
0.12	0.73511	0.66354	0.66344	0.66344	0.66344
0.16	0.66344	0.59892	0.59876	0.59876	0.59876
0.20	0.59876	0.54061	0.54038	0.54038	0.54038

Для полноты картины мы также провели исследование решения уравнения (1) для схемы «явный правый уголок»; аналогичное (3) представление запишется в виде:

$$\frac{C_m^{n+1} - C_m^n}{\tau} = a \frac{C_{m+1}^n - 2C_m^n + C_{m-1}^n}{x^2} - v_x \frac{C_{m+1}^n - C_m^n}{x} - AC_m^n e^{\frac{-E}{RT}}.$$

Теперь в (4) коэффициенты будут следующими:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \left(\frac{a}{x^2} - \frac{v_x}{x} \right) \tau, \\ \alpha_2 &= 1 + \left(\frac{v_x}{x} - \frac{2a}{x^2} - Ae^{\frac{-E}{RT}} \right) \tau, \\ \alpha_3 &= \frac{a}{x^2} \tau. \end{aligned}$$

Условие 3) устойчивости в (5) выполняется всегда, а из первых двух следует, что устойчивости схемы необходимо выполнение условий:

$$\begin{aligned} h &\leq \frac{a}{v_x}, \\ \tau &\leq \frac{1}{\frac{2a}{x^2} - \frac{v_x}{x} + Ae^{\frac{-E}{RT}}}. \end{aligned}$$

Наконец, для центральной схемы получили представление (3):

$$\frac{C_m^{n+1} - C_m^n}{\tau} = a \frac{C_{m+1}^n - 2C_m^n + C_{m-1}^n}{x^2} - v_x \frac{C_{m+1}^n - C_{m-1}^n}{2x} - AC_m^n e^{\frac{-E}{RT}}.$$

Коэффициенты (4):

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \left(\frac{a}{x^2} - \frac{v_x}{2x} \right) \tau, \\ \alpha_2 &= 1 - \left(\frac{2a}{x^2} + Ae^{\frac{-E}{RT}} \right) \tau, \\ \alpha_3 &= \left(\frac{a}{x^2} + \frac{v_x}{2x} \right) \tau. \end{aligned}$$

Условие 3) устойчивости в (5) также выполняется всегда, а из первых двух следует, что устойчивости схемы необходимо выполнение условий:

$$h \leq \frac{2a}{v_x},$$
$$\tau \leq \frac{1}{\frac{2a}{x^2} + A e^{\frac{-E}{RT}}}.$$

Расчеты для различных $\Delta\tau$ и Δx , удовлетворяющих условию устойчивости, показывают, что для всех явных схем (левый и правый уголки, центральная схема) значения концентрации C_x совпадают с точностью до погрешности вычислений.

4. Заключение. На основе уравнения конвекции-диффузии-реакции предложена модель процессов, происходящих в химическом реакторе полунепрерывного действия. Предложенная модель позволит промоделировать динамику химического реактора в процессе получения нанопорошков.

Методом сеток решена задача численного моделирования реактора, рассмотрена проблема сходимости алгоритма расчета, приведены условия устойчивости схемы расчета. Выполнено моделирование процесса растворения вещества в химическом реакторе и на основании полученных данных выбран оптимальный шаг разбиения по времени, при котором сохраняется точность моделирования, сопоставимая с точностью измерительной системы, и выполняется условие устойчивости схемы расчета. Показано, что точность расчетов практически не зависит от величины шага разбиения по длине реактора.

1. *Iordanidis A.A.* Mathematical Modelling of Catalytic Fixed Bed Reactors. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy / A.A. Iordanidis – Twente: placePlaceTypeUniversity of PlaceNameTwente, 2002. – 195 p.
2. *Чермак И.* Динамика регулируемых систем в теплоэнергетике и химии / И. Чермак, В. Петерка, И. Заборка. – М.: Мир, 1972. – 624 с.
3. *Пасконов В.М.* Численное моделирование процессов тепло- и массообмена / В.М. Пасконов, В.И. Полежаев, Л.А. Чудов – М. : Наука, 1984. – 288 с.

I. V. Makhno

Investigation of finite-difference approximation of the nonlinear model of a chemical reactors.

The model of the processes occurring in the semi-batch chemical reactor is proposed. The numerical simulation problem for the reactor is solved, the convergence condition of the calculation algorithm is obtained. Simulation process of dissolving the substance in the chemical reactor is fulfilled.

Keywords: *nano-sized powders, semi-batch chemical reactor, mathematical model of convection-diffusion-reaction, method of finite differences.*

Ин-т прикл. математики и механики НАН Украины, Донецк
makhno_i@iamm.ac.donetsk.ua

Получено 22.05.14