

В.С. Крылов, Х.Б. Бояджиев

# Нелинейный массоперенос

Нелинейный массоперенос

В.С. Крылов, Х.Б. Бояджиев



В.С. Крылов, Х.Б. Бояджиев

# НЕЛИНЕЙНЫЙ МАССОПЕРЕНОС



ИНСТИТУТ ТЕПЛОФИЗИКИ  
НОВОСИБИРСК

1996

**Нелинейный массоперенос** / В.С. Крылов, Хр. Бояджиев. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 231 с., 1996.

В книге рассматривается кинетика нелинейного массопереноса с интенсивным межфазным переносом вещества в электрохимических системах с высокой плотностью тока, а также в системах с химическими реакциями. Нелинейные эффекты массопереноса, возникающие благодаря концентрационной зависимости коэффициента диффузии и других параметров системы, рассматриваются как сопутствующие эффекты.

Проблема нелинейного массопереноса, как результат интенсивного массопереноса через межфазную границу в системах газ(жидкость)-твердое тело, газ-жидкость и жидкость-жидкость, решается в приближении диффузионного пограничного слоя, а в прямоугольном канале учитывается и продольная диффузия. Показано, что направление интенсивного межфазного массопереноса влияет на скорость тепло- и массопереноса и на скорость многокомпонентного массопереноса.

Нелинейный массоперенос в электрохимических системах с высокой плотностью тока обсуждается на примере растворения металла анода в потоке электролита и на примере поглощения электродом металлов из концентрированного раствора.

Нелинейный массоперенос в системах с химическими реакциями рассматривается как для случая нелинейности уравнений кинетики химической реакции, так и для случая интенсивного межфазного массопереноса и термокапиллярных эффектов, являющихся результатом химических реакций.

Книга обобщает научные результаты в области нелинейной теории массопереноса, которые были получены авторами за последние десять лет.

**Non-Linear Mass Transfer** / V.S. Krylov, Chr. Boyadjiev. – Novosibirsk: Institute of Thermophysics, 231 p., 1996.

The kinetics of the non-linear mass transfer in systems with intensive interphase mass transfer in electrochemical systems with high current density and in chemically reacting systems are discussed in the book. The non-linear effects of the mass transfer, as a result of the concentration dependence of the diffusive coefficient and other parameters of the system, are discussed as concomitant effects.

Non-linear mass transfer, as a result of the intensive interphase mass transfer in gas (liquid)-solid, gas-liquid and liquid-liquid systems, is discussed in the approximations of the diffusive boundary layer and in a rectangular channel with the longitudinal diffusion taken into account. It is demonstrated that the direction of the intensive interphase mass transfer influences the rate of heat and mass transfer and the rate of the multicomponent mass transfer.

Non-linear mass transfer in electrochemical systems with high current density is discussed on the examples of the anode dissolving of metals in the electrolyte flow and the electrode position of metals out of concentrated solutions.

Non-linear mass transfer in chemically reacting systems is discussed both in cases of non-linearity of the equations of chemical reactions kinetics and in the cases either of intensive interphase mass transfer or thermocapillary effects, as a result of chemical reactions.

The book summarises the scientific results in the field of the non-linear mass transfer theory, which has been obtained by the authors for the last ten years.

Проблемы нелинейного массопереноса возникают в связи с изучением систем с интенсивным массообменом. В этих условиях появляется ряд нелинейных эффектов в кинетике массопереноса, являющихся результатом возникновения очень больших градиентов концентрации переносимого вещества. Эти эффекты проявляются по-разному, но их влияние на скорость массопереноса всегда можно рассматривать как взаимосвязанное.

Теоретический анализ кинетики массопереноса позволяет разграничить несколько основных эффектов, которые принципиально отличаются друг от друга. Некоторые из них можно рассматривать только как количественные, т.е. влияющие на скорость массопереноса. Более интересными являются качественные эффекты, так как они влияют и на механизм массопереноса.

В качестве первого нелинейного эффекта можно рассматривать случай, когда зависимость плотности массового потока от градиента концентрации переносимого вещества является нелинейной. В этих условиях обычно используют модели, где коэффициент диффузии зависит от концентрации переносимого вещества [26], т.е. закон Фика является нелинейным. Этот нелинейный эффект существенен для жидкостных систем, но не для газов. Для технических расчетов можно частично учитывать этот эффект при помощи зависимости активности от концентрации переносимого вещества, если в уравнение Фика подставить градиент химического потенциала [59].

Другой нелинейный эффект, который проявляется и при не очень больших градиентах концентрации, связан с зависимостью коэффициента вязкости от концентрации переносимого вещества. Этот эффект влияет на конвективный массоперенос в жидкостях (в том числе в жидкостях со сложной реологией), но его влияние на скорость процесса не может изменить качественным образом кинетику массопереноса. Так например, было показано [31], что учет зависимости от концентрации коэффициентов вязкости и диффузии не может привести к изменению механизма массопереноса.

С теоретической и практической точек зрения самый интересный нелинейный эффект связан с созданием вторичного течения в условиях интенсивного массообмена [5, 12]. В результате появляется новый поток вещества, который участвует в общем балансе переносимого вещества, т.е. изменяется механизм массопереноса. Таким обра-

зом, интенсивный массообмен влияет на гидродинамику течения, а вместе с тем и на кинетику массопереноса. Этот нелинейный эффект имеет разные проявления, самым интересным из которых является влияние направления интенсивного массообмена на скорость массопереноса, теплопереноса и многокомпонентного массопереноса.

Другой интересный эффект связан с наличием нелинейного источника (стока) вещества в результате химических реакций в объеме фаз. На практике влияние этой нелинейности можно рассматривать как количественный эффект, так как нелинейность кинетики химической реакции не меняет существенно механизм массопереноса.

В предлагаемой книге, посвященной нелинейному массопереносу, авторы пытаются отразить современное состояние этой быстроразвивающейся области физико-химической гидромеханики и ввести в круг вопросов, относящихся к данной проблеме.

В книге рассмотрена кинетика нелинейного массопереноса в системах с интенсивным массообменом, в электрохимических системах при больших плотностях электрического тока и в химически реагирующих системах.

Нелинейный массоперенос, вызванный интенсивным массообменом в системах газ (жидкость)—твердая поверхность, газ—жидкость и жидкость—жидкость, рассматривается как в приближениях диффузионного пограничного слоя, так и в плоскопараллельном канале с учетом продольной диффузии. Показано, что направление интенсивного массообмена влияет на скорость тепломассопереноса и многокомпонентного массопереноса.

Нелинейный массоперенос в электрохимических системах при больших плотностях электрического тока рассмотрен на примерах анодного растворения металлов в потоке электролита и электровыделения металлов из концентрированных растворов. На этой основе развивается и теория широко используемого на практике метода размерной электрохимической обработки металлов и сплавов.

Нелинейный массоперенос в химически реагирующих системах рассматривается как в случаях нелинейности уравнений кинетики химической реакции, так и в случаях интенсивного массообмена или термокапиллярного эффекта в результате химических реакций. На этой основе рассматриваются механизмы и макрокинетика химических превращений в газо-жидкостных системах.

Основная часть результатов в первой главе книги получена при финансовом содействии Национального фонда "Научные исследования" Республики Болгария.

## СИСТЕМЫ С ИНТЕНСИВНЫМ МАССООБМЕНОМ

Современное развитие энергетики, химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, пищевой и др. отраслей промышленности требует создания систем с интенсивным массообменом. Для этой цели можно использовать процессы массопереноса в двухфазных системах при больших градиентах концентрации переносимого вещества. В этих условиях большие потоки массы вещества через фазовую границу инициируют вторичные течения на межфазной поверхности. Это приводит к изменению гидродинамики течения, что влияет существенно на механизм и кинетику массопереноса.

### 1.1. ОСОБЕННОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ИНТЕНСИВНОГО МАССООБМЕНА

Анализ механизма и кинетики конвективного переноса массы в двухфазных системах во многих случаях оказывается возможным, если сначала найти распределение скоростей, а затем, подставив это распределение в уравнение конвективной диффузии, определить скорость межфазного обмена. Однако применение такой процедуры к системам, в которых перенос массы осуществляется в условиях больших градиентов концентрации, неправомерно из-за возникновения течения на межфазной поверхности, индуцированного массообменом. Скорость этого течения перпендикулярна к межфазной границе и направлена в сторону массопередачи. Физической причиной этого движения является механический импульс, который передается от одной фазы к другой частицами, ответственными за массообмен. В линейной теории массопереноса этот импульс считается несущественным, однако при больших потоках массы через межфазную поверхность при интенсивном массообмене его нужно учитывать. Поскольку передаваемый импульс пропорционален диффузионному потоку частиц, участ-

вующих в массопередаче, то поле скоростей вблизи межфазной границы оказывается зависящим от поля концентрации. Конкретный вид этой зависимости определяется системой уравнений совместного переноса количества движения и массы, а также граничными условиями, связывающими потоки количества движения и массы на межфазной границе.

### 1.1.1. Влияние интенсивного массообмена на гидродинамику

Скорость индуцированного движения на межфазной поверхности определяется гидродинамическим эффектом интенсивного массообмена. Этот эффект сказывается, в первую очередь, на граничных условиях к уравнениям гидродинамики и массопереноса, т.е. эти уравнения не могут быть решены отдельно в отличие от случая систем с малыми скоростями межфазного массообмена. С целью установления связи между локальной скоростью движения жидкости на границе раздела фаз и скоростью межфазного массообмена, рассмотрим для примера изотермический процесс переноса растворенного вещества из фазы 1 в фазу 2. Будем считать, что каждая из фаз представляет собой двухкомпонентную жидкую смесь (раствор вещества  $m$  в соответствующем растворителе), причем растворители будем предполагать взаимно не смешивающимися. Диффузионный поток  $\vec{j}_m^{(i)}$  вещества  $m$  в любой точке пространства внутри фазы  $i$  определяется следующим образом [20]:

$$\vec{j}_m^{(i)} = M_m c_m^{(i)} (\vec{v}_m^{(i)} - \vec{v}^{(i)}) \quad i = 1, 2. \quad (1.1)$$

Здесь  $c_m^{(i)}$  — молярная концентрация переносимого вещества в фазе  $i$ ,  $M_m$  — молекулярная масса этого вещества,  $\vec{v}_m^{(i)}$  — средняя статистическая скорость движения частиц вещества  $m$  в произвольной, но фиксированной системе координат,  $\vec{v}^{(i)}$  — скорость движения центра масс всей жидкой смеси в той же системе координат. Скорость  $\vec{v}^{(i)}$  описывается системой уравнений гидродинамики (в случае ламинарного режима течения — системой уравнений Навье-Стокса). Вместе с тем, эта скорость, по определению, связана со скоростями движения компонентов смеси соотношением

$$\rho^{(i)} \vec{v}^{(i)} = M_m c_m^{(i)} \vec{v}_m^{(i)} + M_0 c_0^{(i)} \vec{v}_0^{(i)}, \quad (1.2)$$

где величины с нижним индексом "0" относятся к соответствующему растворителю,  $\rho^{(i)} = M_m c_m^{(i)} + M_0 c_0^{(i)}$  — суммарная плотность раствора в фазе  $i$  (в общем случае эта плотность является функцией пространственных координат и времени). Представим каждую из скоростей в соотношении (1.2) как сумму скорости движения межфазной поверхности  $d\vec{r}_s/dt$  ( $\vec{r}_s$  — радиус-вектор произвольной точки на границе раздела) и скорости движения относительно этой поверхности  $\vec{v}_{rk}^{(i)}$  ( $k = m, 0$ ). Вследствие несмешиваемости растворителей нормальные составляющие скоростей  $\vec{v}_{r0}^{(1)}$  и  $\vec{v}_{r0}^{(2)}$  на межфазной границе должны быть равны нулю. Поэтому уравнение (1.2), будучи спроецировано на направление нормали к межфазной границе, имеет в каждой точке на этой границе следующий вид:

$$\rho^{(i)} (\vec{v}_r^{(i)}, \vec{n}) = M_m c_m^{(i)} (\vec{v}_m^{(i)}, \vec{n}). \quad (1.3)$$

Аналогичная операция проецирования уравнения (1.1) на направление нормали  $\vec{n}$  приводит (с учетом соотношения (1.3)) к уравнению

$$(\vec{v}_s^{(i)}, \vec{n}) = \left( \frac{d\vec{r}_s}{dt}, \vec{n} \right) + \frac{(\vec{j}_{ms}^{(i)}, \vec{n})}{\rho_s^{(i)} - M_m c_m^{(i)}}, \quad (1.4)$$

справедливого для любой точки на межфазной поверхности. Индекс  $s$  в этом уравнении означает, что соответствующая величина относится к границе раздела фаз. Если форма поверхности задана одним из уравнений

$$y = f_1(x, t), \quad z = f_2(r, t), \quad r = f_3(\theta, t),$$

то для первого члена в правой части (1.4) справедливы выражения

$$\left( \frac{d\vec{r}_s}{dt}, \vec{n} \right) = \begin{cases} \left[ 1 + \left( \frac{\partial f_1}{\partial x} \right)^2 \right]^{-1/2} \frac{\partial f_1}{\partial t} & \text{в прямоугольной системе координат} \\ \left[ 1 + \left( \frac{\partial f_2}{\partial r} \right)^2 \right]^{-1/2} \frac{\partial f_2}{\partial t} & \text{в цилиндрической системе координат} \\ \left[ 1 + \left( \frac{\partial f_3}{\partial \theta} \right)^2 \right]^{-1/2} \frac{\partial f_3}{\partial t} & \text{в сферической системе координат.} \end{cases}$$

Из (1.4) следует, что в случае достаточно высоких скоростей массообмена гидродинамическая задача не может быть решена независимо от задачи о конвективной диффузии.

В литературе описано множество представляющих практический интерес систем, в которых интенсивный массообмен приводит к существенному изменению гидродинамических условий теплообмена. Наиболее наглядными примерами являются: конденсация пара на охлаждаемой стенке [13, 26], испарение жидкости с поверхности капель и пузырей [8, 48, 50, 56, 57], кристаллизация и растворение солей [9, 51, 53, 54, 62], теплообмен в условиях интенсивного вдува (отсоса) газа через пористую стенку [24, 55, 58, 60, 66]. Нужно отметить, что эффекты нелинейного массопереноса, которые рассматриваются в дальнейшем, являются результатом большого градиента концентрации (в жидкостях) или парциального давления (в газах) переносимого вещества, т.е. массовый поток через границу раздела фаз в этих случаях определяется скоростью конвективной диффузии. В этом смысле они отличаются от стефановских потоков [22] и эффектов вдува (отсоса), которые являются эффектами перепада общего давления.

### 1.1.2. Граничные условия задачи нелинейного массопереноса

Математическая формулировка задачи массопереноса с учетом влияния массообмена на гидродинамику впервые была дана в работах [14, 15, 16]. Основным выводом [12] является уравнение (1.4), где скорость индуцированного течения определяется при помощи массового потока через фазовую границу. Для конкретных случаев в (1.4) нужно подставить конкретное выражение для массового потока.

В общем случае можно рассмотреть [5] одну из фаз двухфазной системы в декартовых координатах, где  $y = h(x)$  является границей раздела фаз. В отличие от (1.4), будем предполагать, что межфазная поверхность постоянна во времени, т.е. не будем рассматривать волновые поверхности и поверхности нарастающих капель и пузырей. Массовый поток переносимого вещества в каждой точке рассматриваемой фазы может быть выражен через среднюю статистическую скорость этого вещества (молекул, атомов, ионов)  $\bar{v}$  и скорость центра масс частиц смеси (фазы)  $\bar{v}_1$ :

$$\bar{j} = Mc(\bar{v} - \bar{v}_1). \quad (1.5)$$

Скорость  $\bar{v}_1$  должна удовлетворять уравнениям гидродинамики и должна быть связана со скоростями компонентов смеси (фазы) уравнением

$$\rho \bar{v}_1 = M_0 c_0 \bar{v}_0 + Mc \bar{v}, \quad (1.6)$$

где  $\rho$  – плотность фазы (смеси), а индекс "0" обозначает параметры фазы (смеси) в отсутствие переносимого вещества. Таким образом, для плотности рассматриваемой фазы можно написать:

$$\rho = M_0 c_0 + Mc = \rho_0 + Mc. \quad (1.7)$$

Проекция векторного уравнения (1.6) на нормаль к межфазной поверхности (вектор  $\bar{n}$ ) дает

$$\rho^*(\bar{v}_1^*, \bar{n}) = Mc^*(\bar{v}^*, \bar{n}), \quad (1.8)$$

где верхним индексом (\*) обозначается значение функции на границе раздела фаз. Для получения (1.8) используется условие полной взаимной нерастворимости обеих фаз

$$(\bar{v}_0^*, \bar{n}) = 0. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.8) выражает наличие нормальной составляющей скорости жидкости или газа  $(\bar{v}_1^*, \bar{n})$  на межфазной поверхности, которая определяется скоростью диффузии  $(\bar{v}^*, \bar{n})$ , а скорость межфазной поверхности имеет только касательную составляющую.

Наличие индуцированного течения на межфазной поверхности создает конвективный поток, т.е. массовый поток переносимого вещества через межфазную поверхность имеет диффузионный и конвективный компоненты:

$$\bar{I} = -MD \left( \frac{\partial c}{\partial n} \right)_{y=h} + Mc^*(\bar{v}_1^*, \bar{n}), \quad (1.10)$$

где  $\partial/\partial n$  – производная в направлении нормали межфазной поверхности.

Диффузионный компонент можно выразить с помощью проекции векторного уравнения (1.5) на вектор нормали к поверхности

$$(\bar{j}^*, \bar{n}) = -MD \left( \frac{\partial c}{\partial n} \right)_{y=h} = Mc^*(\bar{v}^*, \bar{n}) - Mc^*(\bar{v}_1^*, \bar{n}). \quad (1.11)$$

Из уравнений (1.8)–(1.11) получаем

$$\bar{I} = \rho^* (\bar{v}_1^*, \bar{n}) = - \frac{\rho^*}{\rho^* - Mc^*} MD \left( \frac{\partial c}{\partial n} \right)_{y=h}, \quad (1.12)$$

где

$$\rho^* = M_0 c_0^* + Mc^* = \rho_0^* + Mc^*. \quad (1.13)$$

Для не очень больших концентраций переносимого вещества

$$\rho_0^* \approx \rho_0. \quad (1.14)$$

Выражение (1.12) можно представить в виде:

$$\bar{I} = \rho^* \frac{v^* - h'u^*}{\sqrt{1+h'^2}} = \frac{MD\rho^*}{\rho_0^*} \frac{h' \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{y=h} - \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h}}{\sqrt{1+h'^2}}, \quad (1.15)$$

где  $u^*$  и  $v^*$  – составляющие скорости  $\bar{v}_1$  вдоль осей  $x$  и  $y$  соответственно.

Уравнение (1.15) дает связь между скоростью газа или жидкости на межфазной поверхности и градиентом концентрации переносимого вещества и будет использоваться в дальнейшем в качестве граничного условия уравнений движения. В приближениях линейной теории массопереноса (1.15) является условием "непротекания" межфазной поверхности

$$\frac{v^* - h'u^*}{\sqrt{1+h'^2}} = 0. \quad (1.16)$$

## 1.2. СИСТЕМА

### ГАЗ (ЖИДКОСТЬ)–ТВЕРДАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Процессы нелинейного массопереноса, теплопереноса и многокомпонентного массопереноса в системах газ (жидкость)–твердая поверхность будут рассмотрены на примере продольного обтекания полубесконечной пластины в приближениях пограничного слоя. Нелинейный эффект учитывается введением скорости индуцированного

течения  $v^*$  на фазовой границе  $y = 0$ . Эта скорость получается непосредственно из (1.15), если иметь в виду, что  $u^* = 0$  и  $h = 0$ :

$$v^* = - \frac{MD}{\rho_0^*} \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0}. \quad (1.17)$$

#### 1.2.1. Нелинейный массоперенос в пограничном слое

Кинетика нелинейного массопереноса в приближениях пограничного слоя [40, 41, 46, 65] будет рассмотрена на основе решения уравнений гидродинамики и конвективной диффузии, с граничными условиями, учитывающими влияние массопереноса на гидродинамику. В прямоугольной системе координат, где  $y = 0$  соответствует межфазной поверхности газ (жидкость)–твердая поверхность, математическое описание нелинейного массопереноса имеет вид:

$$\begin{aligned} u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} &= v \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} &= 0, \\ u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}; \end{aligned} \quad (1.18)$$

$$x = 0, \quad u = u_0, \quad c = c_0;$$

$$y = 0, \quad u = 0, \quad v = - \frac{MD}{\rho_0^*} \frac{\partial c}{\partial y}, \quad c = c^*;$$

$$y \rightarrow \infty, \quad u = u_0, \quad c = c_0.$$

Здесь предполагается продольное обтекание полубесконечной пластины потенциальным потоком газа (жидкости) со скоростью  $u_0$  и концентрацией переносимого вещества  $c_0$ . На твердой поверхности всегда сохраняется постоянная концентрация  $c^*$  в результате быстрого установления термодинамического равновесия, а нормальная составляющая скорости определяется выражением (1.17) из-за интенсивного массообмена.

Скорость массопереноса для поверхности длиной  $L$  находим из (1.18), осредняя локальный массовый поток,

$$J = Mk(c^* - c_0) = \frac{1}{L} \int_0^L \bar{I} dx, \quad (1.19)$$

где  $k$  является коэффициентом массопереноса, а  $\bar{I}$  определяется из (1.15):

$$\bar{I} = -\frac{MD\rho^*}{\rho_0^*} \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (1.20)$$

Для решения задачи (1.18) нужно ввести автомодельные переменные

$$\begin{aligned} u &= 0,5u_0\varepsilon\phi', \\ v &= 0,5\left(\frac{u_0v}{x}\right)^{0,5}(\eta\phi' - \phi), \\ c &= c_0 + (c^* - c_0)\psi, \\ y &= \eta\left(\frac{u_0}{4Dx}\right)^{-0,5}, \end{aligned} \quad (1.21)$$

где

$$\varepsilon = Sc^{0,5}, \quad Sc = \frac{v}{D}, \quad \phi = \phi(\eta), \quad \psi = \psi(\eta). \quad (1.22)$$

В новых переменных задача (1.18) имеет вид:

$$\begin{aligned} \phi''' + \varepsilon^{-1}\phi\phi'' &= 0, \quad \psi'' + \varepsilon\psi\psi' = 0, \\ \phi(0) &= \theta\psi'(0), \quad \phi'(0) = 0, \quad \psi(0) = 1, \\ \phi'(\infty) &= 2\varepsilon^{-1}, \quad \psi(\infty) = 0, \end{aligned} \quad (1.23)$$

где

$$\theta = \frac{M(c^* - c_0)}{\varepsilon\rho_0^*} \quad (1.24)$$

является параметром, учитывающим эффект нелинейного массопереноса. В линейной теории диффузионного пограничного слоя  $\theta = 0$ .

В новых переменных из (1.19) получим:

$$Sh = \frac{kL}{D} = -\frac{\rho^*}{\rho_0^*} Pe^{0,5}\psi'(0), \quad (1.25)$$

где

$$Pe = \frac{u_0L}{D}. \quad (1.26)$$

Из (1.25) видно, что кинетика массопереноса определяется из безразмерного диффузионного потока  $\psi'(0)$ , который можно получить решением задачи (1.23) методом возмущений, представив функции  $\phi$  и  $\psi$  в виде ряда по степеням малого параметра  $\theta$ :

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 + \theta\phi_1 + \theta^2\phi_2 + \dots, \\ \psi &= \psi_0 + \theta\psi_1 + \theta^2\psi_2 + \dots \end{aligned} \quad (1.27)$$

Если подставить (1.27) в (1.23), можно получить ряд краевых задач, которые решены в [40], и для функций в (1.27) можно записать:

$$\begin{aligned} \phi_0(\eta) &= f(z), \quad z = \frac{2}{\varepsilon}\eta, \\ \psi_0(\eta) &= 1 - \frac{1}{\varphi_0} \int_0^z E(\varepsilon, p) dp, \\ E(\varepsilon, p) &= \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2} \int_0^p f(s) ds\right], \\ \phi_1(\eta) &= -\frac{2}{\varepsilon\varphi_0} \varphi(z), \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$\psi_1(\eta) = \frac{\varepsilon\varphi_3}{\varphi_0^3} \int_0^z E(\varepsilon, p) dp - \frac{\varepsilon}{\varphi_0^2} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon, p) dp,$$



$$\begin{aligned} \phi_2(\eta) &= \frac{2\varphi_3}{\varphi_0^3} \varphi(z) - \frac{4}{\varepsilon^2 \varphi_0^2} \bar{\varphi}(z), \\ \psi_2(\eta) &= \left( -\frac{2\varepsilon^2 \varphi_3^2}{\varphi_0^5} + \frac{\varepsilon^2 \varphi_{33}}{2\varphi_0^4} + \frac{2\bar{\varphi}_{33}}{\varphi_0^4} \right) \int_0^z E(\varepsilon, p) dp + \\ &+ \frac{2\varepsilon^2 \varphi_3}{\varphi_0^4} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon, p) dp - \\ &- \frac{\varepsilon^2}{2\varphi_0^3} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\varepsilon, p) dp - \\ &- \frac{2}{\varphi_0^3} \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon, p) dp. \end{aligned}$$

В (1.28) функции  $f$ ,  $\varphi$  и  $\bar{\varphi}$  являются решениями краевых задач

$$\begin{aligned} 2f''' + ff'' &= 0, \\ 2\varphi''' + f\varphi'' + f''\varphi &= 0, \\ 2\bar{\varphi}''' + f\bar{\varphi}'' + f''\bar{\varphi} &= \varphi\varphi''; \\ f(0) = 0, \quad f'(0) = 0, \quad f'(\infty) &= 1, \\ \varphi(0) = 1, \quad \varphi'(0) = 0, \quad \varphi'(\infty) &= 0, \\ \bar{\varphi}(0) = 0, \quad \bar{\varphi}'(0) = 0, \quad \bar{\varphi}'(\infty) &= 0. \end{aligned} \quad (1.29)$$

В (1.28) параметры  $\varphi_0$ ,  $\varphi_3$ ,  $\varphi_{33}$  и  $\bar{\varphi}_{33}$  являются функциями числа Шмидта:

$$\varphi_0 = \int_0^\infty E(\varepsilon, p) dp \approx \begin{cases} 3,01 \text{ Sc}^{-0,35} & \text{— для газов} \\ 3,12 \text{ Sc}^{-0,34} & \text{— для жидкостей,} \end{cases}$$

$$\varphi_3 = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon, p) dp \approx \begin{cases} 6,56 \text{ Sc}^{-0,8} & \text{— для газов} \\ 5,08 \text{ Sc}^{-0,67} & \text{— для жидкостей,} \end{cases} \quad (1.30)$$

$$\varphi_{33} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\varepsilon, p) dp \approx \begin{cases} 24 \text{ Sc}^{-1,3} & \text{— для газов} \\ 12,2 \text{ Sc}^{-1} & \text{— для жидкостей,} \end{cases}$$

$$\bar{\varphi}_{33} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon, p) dp \approx \begin{cases} 0,326 \text{ Sc}^{-1,63} & \text{— для газов} \\ -0,035 \text{ Sc}^{-1,1} & \text{— для жидкостей.} \end{cases}$$

Безразмерный диффузионный поток в выражении для числа Шервуда (1.25) получается непосредственно из (1.28):

$$\begin{aligned} \psi'(0) &= -\frac{2}{\varepsilon\varphi_0} + \theta \frac{2\varphi_3}{\varphi_0^3} + \\ &+ \theta^2 \left( -\frac{4\varepsilon\varphi_3^2}{\varphi_0^5} + \frac{\varepsilon\varphi_{33}}{\varphi_0^4} + \frac{4\bar{\varphi}_{33}}{\varepsilon\varphi_0^4} \right). \end{aligned} \quad (1.31)$$

Уравнение (1.31) показывает, что точность этого основного результата асимптотической теории диффузионного пограничного слоя существенно зависит от  $\theta$  и  $\varepsilon$ . Если нужно получить теоретический результат с ошибкой меньше 10%, нужно, чтобы второе приближение по малому параметру  $\theta$  было меньше десятой части от нулевого приближения, т.е.

$$\left| \theta^2 \left( -\frac{4\varepsilon\varphi_3^2}{\varphi_0^5} + \frac{\varepsilon\varphi_{33}}{\varphi_0^4} + \frac{4\bar{\varphi}_{33}}{\varepsilon\varphi_0^4} \right) \right| < (0,1) \left| -\frac{2}{\varepsilon\varphi_0} \right|. \quad (1.32)$$

Из (1.32) получим

$$\begin{aligned} \varepsilon = 1, \quad \theta &< 0,41; \\ \varepsilon = 2, \quad \theta &< 0,23; \\ \varepsilon = 10, \quad \theta &< 0,056; \\ \varepsilon = 20, \quad \theta &< 0,025. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Для проверки точности асимптотической теории нелинейного массопереноса в диффузионном пограничном слое численным методом [41] была решена краевая задача (1.23), результаты которой представлены на рис. 1.1–1.3.

В табл. 1.1 сравниваются результаты асимптотической теории  $\psi'(0)$  с результатами численного эксперимента  $\psi'_N(0)$ . Отсутствующие в таблице данные соответствуют случаям, когда возрастают сингулярные возмущения в численном решении задачи. Из (1.33) видно, что эти случаи выходят за пределы допустимой точности асимптотической теории.

Полученные результаты показывают, что направление интенсивного массообмена существенно влияет на кинетику массопереноса и это нельзя предусмотреть в приближениях линейной теории ( $\theta = 0$ ). Когда массообмен направлен от объема к фазовой границе ( $\theta < 0$ ), увеличение градиента концентрации в диффузионном пограничном слое ( $c^* - c_0$ ) приводит к увеличению диффузионного массопереноса. В случаях, когда массообмен направлен от фазовой границы к объему ( $\theta > 0$ ), увеличение градиента концентрации приводит к уменьшению диффузионного массопереноса.

Таблица 1.1

$\theta$	$\varepsilon = 1$		$\varepsilon = 2$		$\varepsilon = 10$		$\varepsilon = 20$	
	$-\psi'_N(0)$	$-\psi'(0)$	$-\psi'_N(0)$	$-\psi'(0)$	$-\psi'_N(0)$	$-\psi'(0)$	$-\psi'_N(0)$	$-\psi'(0)$
0	0,664	0,664	0,535	0,535	0,314	0,305	0,250	0,246
+0,03	0,650	0,650	0,515	0,516	0,270	0,265	0,190	0,199
-0,03	0,679	0,679	0,553	0,555	0,384	0,365	0,406	0,363
+0,05	0,641	0,641	0,503	0,504	0,248	0,250	0,166	0,205
-0,05	0,689	0,689	0,572	0,570	0,459	0,415	-	0,479
+0,10	0,620	0,620	0,475	0,478	0,207	0,250	-	0,355
-0,10	0,716	0,716	0,616	0,611	-	0,581	-	0,903
+0,20	0,581	0,584	0,429	0,442	0,160	0,418	-	1,229
-0,20	0,779	0,776	0,736	0,707	-	1,080	-	2,325
+0,30	0,548	0,555	0,393	0,425	-	0,808	-	2,868
-0,30	0,855	0,843	0,936	0,822	-	1,800	-	4,512

Нелинейные эффекты в кинетике массопереноса в условиях интенсивного массообмена проявляются в тонком слое на поверхности раздела фаз (рис. 1.1), толщина которого приблизительно в три раза меньше толщины диффузионного пограничного слоя. На границе этого "слоя нелинейного массопереноса" меняется характер нелинейного эффекта, т.е. локальный диффузионный поток зависит от градиента концентрации, соответственно и от значения параметра  $\theta$ . В "слое нелинейного массопереноса" при  $\theta < 0$  ( $\theta > 0$ ) поток возрастает (убывает) с увеличением абсолютного значения  $\theta$ , а вне этого слоя зависимость становится обратной.

Изменение направления и значения градиента концентрации, соответственно знака и значения параметра  $\theta$ , влияет и на толщину диффузионного пограничного слоя [46, 65].

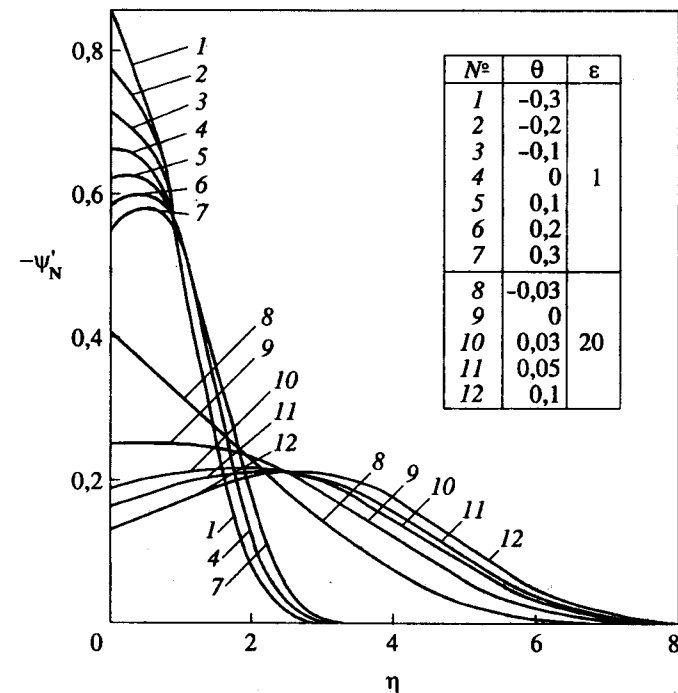


Рис. 1.1

При  $\theta < 0$  ( $\theta > 0$ ) толщина диффузионного пограничного слоя уменьшается (увеличивается) с увеличением абсолютного значения параметра  $\theta$  (рис. 1.2 и 1.3). Этим можно объяснить увеличение (уменьшение) диффузионного массопереноса с увеличением абсолютного значения  $\theta < 0$  ( $\theta > 0$ ), т.е. когда диффузия направлена из объема к межфазной поверхности (из межфазной поверхности к объему).

Кинетика нелинейного массопереноса определяется выражениями (1.19), (1.25) и (1.31). Анализ этих выражений [44] показывает многообразное влияние большого градиента концентрации. Имея в виду, что  $c^*$  и  $c_0$  являются концентрациями на границах диффузионного пограничного слоя,  $(c^* - c_0)$  можно рассматривать как среднее значение градиента концентрации в диффузионном пограничном слое. Для этой цели можно ввести безразмерный градиент концентрации с использованием плотности среды  $\rho_0^*$ :

$$\Delta c = M |c^* - c_0| / \rho_0 = (-1)^{m-1} \varepsilon \theta_m, \quad m = 1, 2, \quad (\theta_1 = \theta > 0, \quad \theta_2 = \theta < 0)$$

и определить его влияние на скорость массопереноса.

Первый член в (1.25) учитывает конвективный перенос в результате индуцирования вторичного течения (1.17). Этот эффект является существенным при больших концентрациях на границе раздела фаз и отсутствует при небольших градиентах концентрации или в случаях, когда  $c^* = 0$  ( $\theta < 0$ ).

В случаях  $\theta > 0$  скорость массопереноса зависит от  $\rho^* / \rho_0^*$ , а изменение  $\Delta c$  приводит к изменению  $\theta$ .

Из этих соображений интересно сравнить скорость массопереноса при одинаковых градиентах концентрации и разных направлениях массопереноса.

Скорость массопереноса в приближениях линейной теории  $J_0$  определяется из (1.25), если подставить  $\theta = 0$  и  $\rho^* / \rho_0^* = 1$ .

Скорость нелинейного массопереноса от межфазной поверхности к объему фазы  $J_1$  определяется из (1.25), когда  $\theta > 0$ .

Скорость нелинейного массопереноса от объема фазы к межфазной поверхности  $J_2$  определяется из (1.25) для  $c^* = 0$ , когда  $\theta = 0$  и  $\rho^* / \rho_0^* = 1$ .

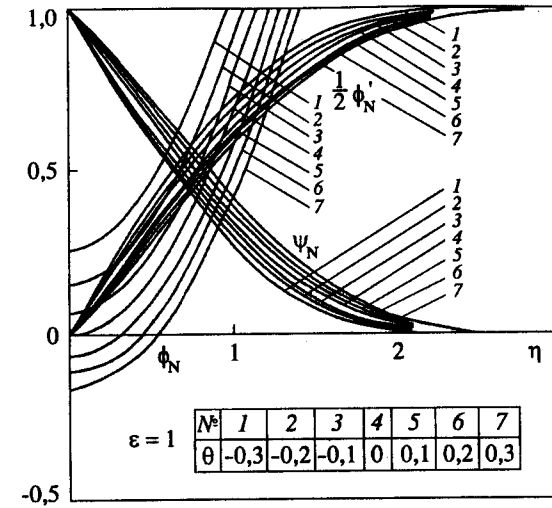


Рис. 1.2

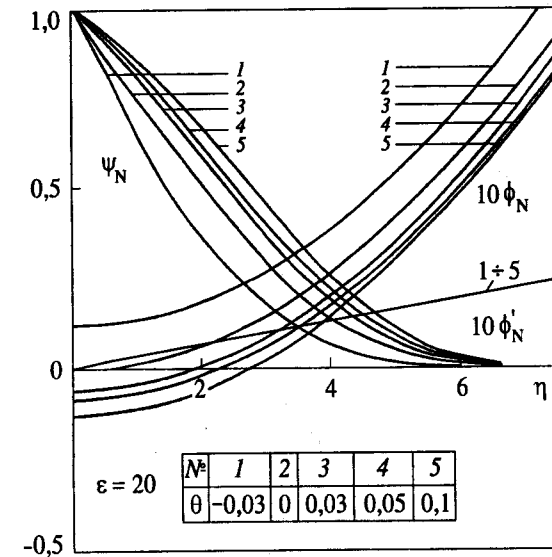


Рис. 1.3

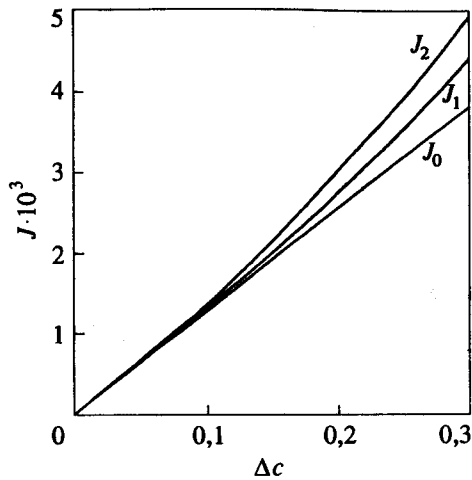


Рис. 1.4

Влияние градиента концентрации и направления массообмена на скорость переноса, а также отдельные эффекты нелинейного массопереноса для  $u_0 = 1$  м/с,  $L = 0,1$  м,  $D = 2,19 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с,  $\epsilon = 1$ , показаны на рис. 1.4 и в табл. 1.2 [44]. Как видно, увеличение градиента концентрации при  $\theta > 0$  приводит к увеличению  $\rho^*/\rho_0^*$  и к уменьшению  $\psi'(0)$ , однако скорость массопереноса  $J_1$  увеличивается и всегда больше скорости  $J_0$ , полученной в приближениях линейной теории ( $\theta = 0$ ).

Таблица 1.2

$\epsilon = 1, \quad \alpha = 2, \quad \bar{\epsilon}_t = 2, \quad \epsilon_t = 2^{0,5}$		
$\theta$	$-T'_N(0)$	$-T'(0)$
0	0,846	0,847
+0,1	0,762	0,765
-0,1	0,943	0,945
+0,2	0,690	0,700
-0,2	1,063	1,059
+0,3	0,633	0,652
-0,3	1,212	1,190

При  $\theta < 0$  скорость массопереноса  $J_2$  всегда больше скорости  $J_1$ . Эти результаты справедливы в случаях массопереноса в газах (например, диффузия водяного пара в воздухе). В жидкостях нелинейный массоперенос можно наблюдать только при неограниченной растворимости диффундирующего вещества. В обычных условиях максимальные градиенты концентрации заметного влияния на массоперенос не оказывают, так как практически  $\theta = 0$ .

Полученные здесь теоретические результаты (1.31) впервые показывают, что направление межфазного массообмена влияет на кинетику массопереноса в диффузионном пограничном слое. Этот эффект является гидродинамическим, т.е. интенсивный массообмен индуцирует нормальное течение на границе раздела фаз, что приводит к изменению распределения скоростей в диффузионном пограничном слое. Все это дает основание ожидать аналогичные эффекты и в кинетике теплопереноса, а также в кинетике массопереноса таких компонентов, для которых градиент концентрации не является очень большим.

### 1.2.2. Теплоперенос при нелинейном массопереносе

Интенсивный массообмен приводит к изменению распределения скоростей в пограничном слое. В результате, его влияние на массоперенос и теплоперенос должно быть аналогичным. Теоретический анализ кинетики теплопереноса, который сопровождается нелинейным массопереносом, был сделан [42] для случаев, когда не учитываются термодиффузия и диффузионная теплопроводность.

Влияние нелинейного массопереноса на теплоперенос можно определить, если к задаче (1.18) добавить уравнения конвективного теплопереноса в приближениях пограничного слоя:

$$\begin{aligned}
 u \frac{\partial t}{\partial x} + v \frac{\partial t}{\partial y} &= a \frac{\partial^2 t}{\partial y^2}; \\
 x = 0, \quad t &= t_0; \\
 y = 0, \quad t &= t^*; \\
 y \rightarrow \infty, \quad t &= t_0.
 \end{aligned}
 \tag{1.34}$$

В (1.34) нужно ввести автомодельные переменные (1.21) и в результате получим:

$$T'' + \bar{\varepsilon}_t \phi T' = 0 \quad (1.35)$$

$$T(0) = 1, \quad T(\infty) = 0,$$

где

$$\bar{\varepsilon}_t = \alpha_t \varepsilon, \quad \alpha_t = \frac{D}{a} = Le^{-1}, \quad (1.36)$$

$$T = \frac{t - t_0}{t^* - t_0}, \quad T = T(\eta).$$

В (1.35) надо подставить  $\phi(\eta)$  из (1.27) и (1.28), что дает возможность искать  $T(\eta)$  в виде ряда по степеням малого параметра  $\theta$ :

$$T = T_0 + \theta T_1 + \theta^2 T_2 + \dots \quad (1.37)$$

Таким образом, получается ряд краевых задач для отдельных приближений [32] и их решения имеют вид:

$$T_0(\eta) = 1 - \frac{1}{\varphi_{0t}} \int_0^z E(\varepsilon_t, p) dp, \quad z = \frac{2}{\varepsilon} \eta,$$

$$T_1(\eta) = \frac{\bar{\varepsilon}_t \varphi_{3t}}{\varphi_0 \varphi_{0t}^2} \int_0^z E(\varepsilon_t, p) dp -$$

$$- \frac{\bar{\varepsilon}_t}{\varphi_0 \varphi_{0t}} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_t, p) dp,$$

(1.38)

$$T_2(\eta) = - \left[ \frac{\bar{\varepsilon}_t \varepsilon \varphi_{3t}}{\varphi_0^2 \varphi_{0t}^2} \left( \frac{\varphi_3}{\varphi_0} + \frac{\bar{\varepsilon}_t \varphi_{3t}}{\varepsilon \varphi_{0t}} \right) - \frac{\bar{\varepsilon}_t^2 \varphi_{33t}}{2 \varphi_0^2 \varphi_{0t}^2} - \right.$$

$$\left. - \frac{\bar{\varepsilon}_t \varphi_{33t}}{2 \varepsilon \varphi_0^2 \varphi_{0t}^2} \right] \int_0^z E(\varepsilon_t, p) dp +$$

$$+ \frac{\bar{\varepsilon}_t \varepsilon}{\varphi_0^2 \varphi_{0t}} \left( \frac{\varphi_3}{\varphi_0} + \frac{\bar{\varepsilon}_t \varphi_{3t}}{\varepsilon \varphi_{0t}} \right) \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_t, p) dp -$$

$$- \frac{\bar{\varepsilon}_t^2}{2 \varphi_0^2 \varphi_{0t}} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\varepsilon_t, p) dp -$$

$$- \frac{\bar{\varepsilon}_t}{2 \varepsilon \varphi_0^2 \varphi_{0t}} \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_t, p) dp,$$

где

$$\varepsilon_t = (\varepsilon \bar{\varepsilon}_t)^{0.5},$$

$$E(\varepsilon_t, p) = \exp \left[ - \frac{\varepsilon_t^2}{2} \int_0^p f(s) ds \right],$$

$$\varphi_{0t} = \int_0^\infty E(\varepsilon_t, p) dp \approx 3,01 \varepsilon_t^{-0.7},$$

$$\varphi_{3t} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_t, p) dp \approx 6,56 \varepsilon_t^{-1.6}, \quad (1.39)$$

$$\varphi_{33t} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\varepsilon_t, p) dp \approx 24 \varepsilon_t^{-2.6},$$

$$\bar{\varphi}_{33t} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_t, p) dp \approx 0,326 \varepsilon_t^{-3.26}.$$

Выражения (1.38) и (1.39) являются справедливыми только для газов. В [42] было показано, что при больших значениях числа Льюиса для жидкостей ( $\alpha_t \sim 10^{-2}$ ) нелинейный массоперенос не влияет на теплоперенос, так как толщина диффузионного пограничного слоя намного меньше толщины температурного пограничного слоя. Нелиней-

ный массоперенос влияет на гидродинамику только в тонком диффузионном пограничном слое и это влияние является несущественным для теплопереноса в толстом температурном пограничном слое. Этот результат можно получить из (1.35), где гидродинамическим эффектом интенсивного массообмена ( $\phi(0) \neq 0$ ) при больших числах Льюиса ( $\alpha_t \ll 1$ ) можно пренебречь.

Скорость теплопереноса в газе на границе с твердой поверхностью длиной  $L$  определяется средним значением теплового потока:

$$J_t = k_t(t^* - t_0) = \frac{1}{L} \int_0^L I_t dx, \quad (1.40)$$

который имеет и конвективную составляющую в результате индуцированного течения:

$$I_t = -\lambda \left( \frac{\partial t}{\partial y} \right)_{y=0} + \rho_0^* c_p (v, t)_{y=0}. \quad (1.41)$$

Используя (1.21), (1.36), (1.40) и (1.41) можно получить выражение для числа Нуссельта

$$Nu = \frac{k_t L}{\lambda} = -Pe^{0.5} \left[ T'(0) + \theta \bar{\varepsilon}_t \frac{t^*}{t^* - t_0} \psi'(0) \right], \quad (1.42)$$

где  $Pe$  определяется из (1.26). В (1.42)  $\psi'(0)$  определяется из (1.31), а  $T'(0)$  получается из (1.37) и (1.38):

$$T'(0) = -\frac{2}{\varepsilon \Phi_{0t}} + \theta \frac{2\alpha_t \Phi_{3t}}{\Phi_0 \Phi_{0t}^2} - \theta^2 \left[ \frac{2\bar{\varepsilon}_t \Phi_{3t}}{\Phi_0^2 \Phi_{0t}^2} \left( \frac{\Phi_3}{\Phi_0} + \frac{\alpha_t \Phi_{3t}}{\Phi_{0t}} \right) - \frac{\alpha_t \bar{\varepsilon}_t \Phi_{33t}}{\Phi_0^2 \Phi_{0t}^2} \frac{\alpha_t \bar{\Phi}_{33t}}{\varepsilon \Phi_0^2 \Phi_{0t}^2} \right]. \quad (1.43)$$

Проверка точности асимптотической теории совместного тепло-массопереноса в пограничном слое в условиях интенсивного массообмена была сделана при решении задачи (1.35) численным методом [42]. Полученные результаты представлены на рис. 1.5.

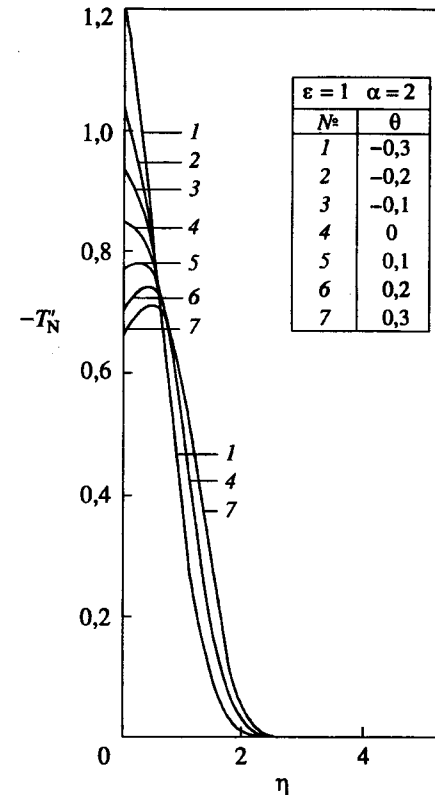


Рис. 1.5

Результаты асимптотической теории  $T'(0)$  хорошо согласуются с результатами численного эксперимента  $T'_N(0)$  (табл. 1.3). Видно, что в условиях интенсивного массообмена ( $\theta \neq 0$ ) нелинейный массоперенос и теплоперенос не являются независимыми, как это следует из линейной теории ( $\theta = 0$ ) при небольших градиентах концентрации. Если нелинейный массоперенос направлен к твердой поверхности ( $\theta < 0$ ), увеличение градиента концентрации приводит к увеличению  $T'(0)$ . В случаях интенсивного массообмена от твердой поверхности к газу ( $\theta > 0$ ) увеличение  $\theta$  приводит к уменьшению  $T'(0)$ .

Таблица 1.3

$\theta$	$\varepsilon = 1, \quad \alpha_i = 2, \quad \bar{\varepsilon}_i = 2$ $-\psi'_i(0)$	$-\psi'_{ia}(0)$
0	0,845	0,847
+0,1	0,762	0,765
-0,1	0,943	0,945
+0,2	0,689	0,700
-0,2	1,060	1,061
+0,3	0,633	0,652
-0,3	1,212	1,190

Кинетика теплопереноса в условиях нелинейного массопереноса определяется выражениями (1.40), (1.42), (1.43) и (1.31). Анализ этих выражений показывает, что кроме градиента концентрации следует учитывать и направление теплопереноса. Имея в виду, что  $t^*$  и  $t_0$  — температуры на границах температурного пограничного слоя,  $(t^* - t_0)$  можно рассматривать как среднее значение градиента температуры в температурном пограничном слое. Это позволяет определить безразмерный температурный градиент  $\Delta t = (t^* - t_0)/t^*$  и его влияние на скорость теплопереноса [44].

Выражение (1.42) показывает, что число Нуссельта зависит от градиентов концентрации и температуры, т.е.  $Nu_{mn} = Nu(\theta_m, \Delta t_n)$ , где  $m = 1, 2, n = 1, 2, \theta_1 = \theta > 0, \theta_2 = \theta < 0, \Delta t_1 = \Delta t > 0, \Delta t_2 = \Delta t < 0$ . В случаях  $m = n$  направления массопереноса и теплопереноса одинаковы, а когда  $m \neq n$  направления противоположны.

Сравнение результатов для  $Nu_{mn}$  ( $m = 1, 2; n = 1, 2$ ) с результатами линейной теории  $Nu_0$  ( $\theta = 0$ ) при одинаковых градиентах концентрации  $\Delta c$  показано на рис. 1.6. Эти данные [44] получены для  $Re = 10^4, \varepsilon = 1, \alpha_i = 2$  и  $\Delta t_n = (-1)^{n-1} (n = 1, 2)$ . Как видим, увеличение концентрации приводит к увеличению скорости теплопереноса в случаях, когда его направление совпадает с направлением нелинейного массопереноса ( $m = n$ ). В противном случае ( $m \neq n$ ) скорость теплопереноса уменьшается. Таким образом, можно использовать интенсивный массообмен для управления теплопереносом в системах газ-твердая поверхность.

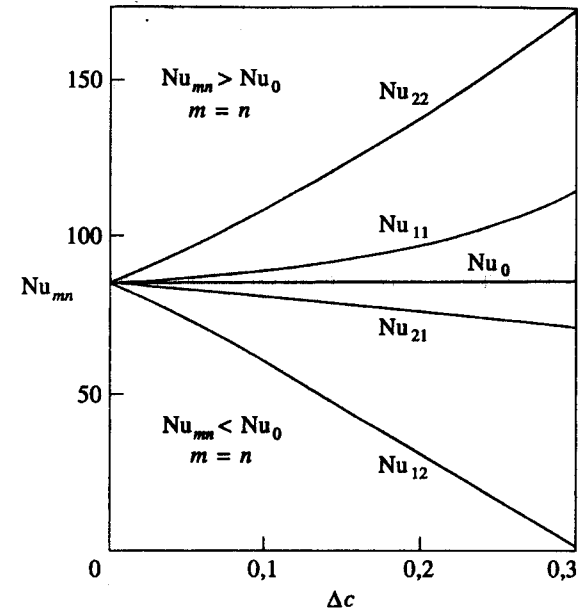


Рис. 1.6

### 1.2.3. Многокомпонентный массоперенос

Гидродинамическая природа нелинейного эффекта в кинетике массопереноса в условиях интенсивного массообмена дает основание предполагать, что аналогичный эффект можно наблюдать в условиях многокомпонентного массопереноса для всех компонентов, если происходит массоперенос одного из них при очень большом градиенте концентрации.

Теория диффузии в многокомпонентных системах [22, 59] показывает, что приближение независимой диффузии можно использовать как в случаях, когда концентрации компонентов являются низкими, так и в случаях, когда коэффициенты диффузии отдельных компонентов близки. Это позволяет, помимо нелинейного массопереноса с большим градиентом концентрации, рассмотреть аналогичным образом и массоперенос других компонентов, для которых градиенты концентраций  $c_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) не являются большими. Для этого к уравнениям (1.18) нужно добавить

$$u \frac{\partial c_i}{\partial x} + v \frac{\partial c_i}{\partial y} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}; \quad (1.44)$$

$$x = 0, \quad c_i = c_{0i};$$

$$y = 0, \quad c_i = c_i^*;$$

$$y \rightarrow \infty, \quad c_i = c_{0i}; \quad i = 1, \dots, n.$$

Используя безразмерные переменные (1.21), к уравнениям (1.23) добавляем:

$$\psi_i'' + \bar{\varepsilon}_i \phi \psi_i' = 0, \quad (1.45)$$

$$\psi_i(0) = 1, \quad \psi_i(\infty) = 0, \quad i = 1, \dots, n,$$

где

$$\bar{\varepsilon}_i = \alpha_i \varepsilon, \quad \alpha_i = \left( \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon} \right)^2, \quad \varepsilon_i = Sc_i^{0,5}, \quad (1.46)$$

$$Sc_i = \frac{v}{D_i}, \quad \psi_i = \psi_i(\eta) = \frac{c_i - c_{0i}}{c_i^* - c_{0i}}, \quad i = 1, \dots, n.$$

В (1.45) функция  $\phi(\eta)$  определена в виде ряда по степеням малого параметра  $\theta$ , что позволяет искать решение (1.45) аналогичным образом:

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \theta \psi_i^{(1)} + \theta^2 \psi_i^{(2)} + \dots, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.47)$$

Отдельные задачи для определения неизвестных функций в (1.47) решаются методом возмущений, где для  $\phi_0$ ,  $\phi_1$  и  $\phi_2$  используется (1.28). Таким образом, было получено [34]:

$$\psi_i^{(0)}(\eta) = 1 - \frac{1}{\Phi_{0i}} \int_0^z E(\varepsilon_i, p) dp, \quad (1.48)$$

$$\psi_i^{(1)}(\eta) = \frac{\bar{\varepsilon}_i \Phi_{33i}}{\Phi_0 \Phi_{0i}} \int_0^z E(\varepsilon_i, p) dp -$$

$$- \frac{\bar{\varepsilon}_i}{\Phi_0 \Phi_{0i}} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp,$$

$$\begin{aligned} \psi_i^{(2)}(\eta) = & - \left[ \frac{\varepsilon \bar{\varepsilon}_i \Phi_{33i}}{\Phi_0^2 \Phi_{0i}^2} \left( \frac{\Phi_3}{\Phi_0} + \frac{\bar{\varepsilon}_i \Phi_{33i}}{\varepsilon \Phi_{0i}} \right) - \frac{\bar{\varepsilon}_i^2 \Phi_{33i}}{2 \Phi_0^2 \Phi_{0i}^2} - \right. \\ & \left. - \frac{\bar{\varepsilon}_i \bar{\Phi}_{33i}}{2 \varepsilon \Phi_0^2 \Phi_{0i}^2} \right] \int_0^z E(\varepsilon_i, p) dp + \\ & + \frac{\varepsilon \bar{\varepsilon}_i}{\Phi_0^2 \Phi_{0i}} \left( \frac{\Phi_3}{\Phi_0} + \frac{\bar{\varepsilon}_i \Phi_{33i}}{\varepsilon \Phi_{0i}} \right) \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp - \\ & - \frac{\bar{\varepsilon}_i^2}{2 \Phi_0^2 \Phi_{0i}} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\varepsilon_i, p) dp - \\ & - \frac{\bar{\varepsilon}_i}{2 \varepsilon \Phi_0^2 \Phi_{0i}} \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp; \quad i = 1, \dots, n, \end{aligned}$$

где

$$E(\varepsilon_i, p) = \exp \left[ - \frac{\varepsilon_i^2}{2} \int_0^p f(s) ds \right], \quad (1.49)$$

$$\Phi_{0i} = \int_0^\infty E(\varepsilon_i, p) dp \approx \begin{cases} 3,01 Sc_i^{-0,35} & \text{— для газов} \\ 3,12 Sc_i^{-0,34} & \text{— для жидкостей} \end{cases}$$

$$\Phi_{3i} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp \approx \begin{cases} 6,56 Sc_i^{-0,8} & \text{— для газов} \\ 5,08 Sc_i^{-0,67} & \text{— для жидкостей} \end{cases}$$

$$\Phi_{33i} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\varepsilon_i, p) dp \approx \begin{cases} 24 Sc_i^{-1,3} & \text{— для газов} \\ 12,2 Sc_i^{-1} & \text{— для жидкостей} \end{cases}$$

$$\bar{\Phi}_{33i} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp \approx \begin{cases} 0,326 Sc_i^{-1,63} & \text{— для газов} \\ 0,035 Sc_i^{-1,1} & \text{— для жидкостей} \end{cases}$$

$$i = 1, \dots, n.$$



Скорость многокомпонентного массопереноса в газе (жидкости) на границе с твердой поверхностью длиной  $L$  определяется средним значением массового потока

$$J_i = M_i k_i (c_i^* - c_{0i}) = \frac{1}{L} \int_0^L I_i dx, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.50)$$

который имеет и конвективный компонент в результате индуцированного течения

$$I_i = -M_i D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{y=0} + M_i (c_i v)_{y=0} = -M_i D_i \left[ \left( \frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{y=0} + \frac{M}{\rho_0^*} \alpha_i \left( c_i \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} \right], \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.51)$$

Выражение для числа Шервуда получается из (1.21), (1.46), (1.50) и (1.51):

$$\text{Sh}_i = \frac{k_i L}{D_i} = -\text{Pe}^{0,5} \left[ \psi'_i(0) + \theta \bar{\varepsilon}_i \frac{c_i^*}{c_i^* - c_{0i}} \psi'(0) \right], \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.52)$$

где  $\psi'(0)$  вычисляется по (1.31), а  $\psi'_i(0)$  определяется из (1.48):

$$\psi'_i(0) = -\frac{2}{\varepsilon \varphi_{0i}} + \theta \frac{2 \bar{\varepsilon}_i \varphi_{3i}}{\varepsilon \varphi_0 \varphi_{0i}^2} - \theta^2 \left[ \frac{2 \bar{\varepsilon}_i \varphi_{3i}}{\varphi_0^2 \varphi_{0i}^2} \left( \frac{\varphi_3}{\varphi_0} + \frac{\bar{\varepsilon}_i \varphi_{3i}}{\varepsilon \varphi_{0i}} \right) - \frac{\bar{\varepsilon}_i^2 \varphi_{33i}}{\varepsilon \varphi_0^2 \varphi_{0i}^2} - \frac{\bar{\varepsilon}_i \varphi_{33i}}{\varepsilon^2 \varphi_0^2 \varphi_{0i}^2} \right], \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.53)$$

Точность основного результата (1.53) асимптотической теории многокомпонентного массопереноса в условиях интенсивного массообмена зависит от параметров  $\theta$ ,  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ). Границы применения теории можно определить выражением типа (1.32). Так например, для  $\varepsilon = 20$  и  $\bar{\varepsilon}_i = 10$  допустимыми значениями для  $\theta$  являются  $\theta < 0,033$ .

Таблица 1.4

$\varepsilon = 20, \quad \alpha_i = 0,5, \quad \bar{\varepsilon}_i = 10$		
$\theta$	$-\psi'_{iN}(0)$	$-\psi'_i(0)$
0	0,198	0,194
+0,03	0,167	0,169
-0,03	0,275	0,250
0,05	0,154	0,170
0,10	0,132	0,234

Для проверки точности выражения (1.53) численным методом были решены уравнения (1.23) и (1.15). Полученные значения для безразмерных параметров диффузионного потока на границе раздела фаз  $\psi'_{iN}(0)$  сравниваются [34] с результатами асимптотической теории, приведенными в табл. 1.4 и 1.5. Как видим, интенсивный массообмен одного из компонентов из объема к твердой поверхности ( $\theta < 0$ ) в условиях многокомпонентного массопереноса увеличивает диффузионный перенос для всех компонентов, который различается только значениями коэффициентов диффузии. В случаях, когда интенсивный массообмен направлен от твердой поверхности к объему ( $\theta > 0$ ), диффузионный массоперенос отдельных компонентов уменьшается.

Кинетика многокомпонентного массопереноса в случаях нелинейного массопереноса одного из компонентов (в результате большого градиента его концентрации) определяется выражениями (1.50), (1.52), (1.53) и (1.31). Анализ этих выражений показывает, что кроме боль-

Таблица 1.5

$\varepsilon_1 = 1, \quad \theta_1 = 0,1, \quad \theta_2 = 0,152$		
$\theta_3$	$-T'_{iN}(0)$	$-T'_i(0)$
0	0,730	0,738
-0,1	0,682	0,689
+0,1	0,785	0,787
-0,2	0,641	0,642
+0,2	0,851	0,837
-0,3	0,605	0,595
+0,3	0,932	0,888

шого градиента концентрации на кинетику многокомпонентного массопереноса влияет и направление массообмена отдельных компонентов [44].

В выражение (1.52) можно ввести безразмерный градиент концентрации отдельных компонентов  $\Delta c_i = (c_i^* - c_{i0})/c_i^*$ ,  $i = 1, \dots, n$ . Таким образом, число Нуссельта зависит от двух градиентов концентрации:  $Sh_{imq} = Nu_i(\theta_m, \Delta c_{iq})$ , ( $i = 1, \dots, n$ ;  $m = 1, 2$ ;  $q = 1, 2$ ), где  $\theta_1 = \theta > 0$ ,  $\theta_2 = \theta < 0$ ,  $\Delta c_{i1} = \Delta c_i > 0$  и  $\Delta c_{i2} = \Delta c_i < 0$  ( $i = 1, \dots, n$ ). В случаях, когда  $m = q$ , направления нелинейного массопереноса и многокомпонентного массопереноса одинаковы, а когда  $m \neq q$  – противоположны.

Сравнение значений  $Sh_{imq}$  ( $i = 1, \dots, n$ ;  $m = 1, 2$ ;  $q = 1, 2$ ) и  $Sh_{i0}$  ( $\theta = 0$ ) при одинаковых градиентах концентрации  $\Delta c$  приведено на рис. 1.7. Эти данные [44] получены для  $Pe = 4566$ ,  $\epsilon = 1$ ,  $\alpha_i = 1$ ,  $\Delta c_{iq} = (-1)^{q-1} \Delta c_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ;  $q = 1, 2$ ). Видно, что увеличение большого градиента концентрации приводит к увеличению скорости многокомпонентного массопереноса в случаях, когда его направление совпадает с направлением нелинейного массопереноса ( $m = q$ ). В противном случае ( $m \neq q$ ) скорость многокомпонентного массопереноса уменьшается.

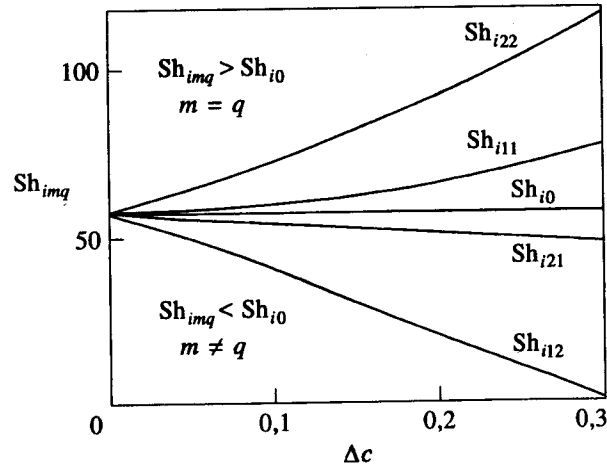


Рис. 1.7

#### 1.2.4. Нелинейный массоперенос в начальном участке канала

Нелинейный массоперенос в плоскопараллельном канале представляется интересным в связи с исследованием кинетики интенсивного массообмена в ряде химических и электрохимических технологий, где участвуют процессы растворения (отложения) вещества на стенках трубы круглого или прямоугольного сечения. Эта задача решалась [12] в приближениях течения Пуазейля.

Теоретический и практический интерес представляет нелинейный массоперенос в начальном участке канала, где накапливаются эффекты формирования скоростного профиля Пуазейля и индуцирования вторичного течения из-за большого градиента концентрации.

Предположим, что в плоскопараллельном канале шириной  $2b$  и длиной  $L_0$  движется газ (жидкость) со средней скоростью  $u_0$ . Ввиду симметричности задачи полная система уравнений имеет вид:

$$U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\alpha_0 \text{Re}} \left( \alpha_0^2 \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right),$$

$$\alpha^2 \left( U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} \right) = -\frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{\alpha_0}{\text{Re}} \left( \alpha_0^2 \frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right),$$

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0, \quad (1.54)$$

$$U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{\alpha_0^2 \text{Pe}} \left( \alpha_0^2 \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \right),$$

$$X = 0, \quad U = 1, \quad V = 0, \quad P = 1, \quad C = 0;$$

$$Y = 0, \quad U = 0, \quad V = -\theta_0 \frac{\partial C}{\partial Y}, \quad C = 1, \quad P = 1;$$

$$Y = 1, \quad \frac{\partial U}{\partial Y} = 0, \quad V = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial Y} = 0,$$

где

$$U = \frac{u}{u_0}, \quad V = \frac{v}{\alpha_0 u_0}, \quad P = \frac{p}{\rho_0 u_0^2}, \quad C = \frac{c - c_0}{c^* - c_0};$$

$$X = \frac{x}{L_0}, \quad Y = \frac{y}{b}, \quad \alpha_0 = \frac{b}{L_0}, \quad Re = \frac{u_0 b}{\nu}, \quad Pe = \frac{\varepsilon^2}{\alpha_0} Re; \quad (1.55)$$

$$\theta_0 = \frac{\theta}{\alpha_0 \varepsilon Re}.$$

В задаче (1.54) нужно добавить граничные условия для  $x \rightarrow \infty$ . Ввиду того, что уравнения (1.54) можно решать только численными методами, для больших значений  $x$  можно использовать условие, выражающее достижение асимптотических значений всех функций.

Решение задачи о плоском течении в начальном участке канала было сделано Г. Шлихтингом и условие  $x \rightarrow \infty$  в рассматриваемом случае будет  $x > 0,16 b Re$ , т.е.  $\alpha_0 > 6,25 \cdot 10^{-3}$ .

Число Шервуда можно определить из (1.19), (1.20) и (1.55):

$$Sh = \frac{kL}{D} = -\frac{1}{\alpha_0} \frac{\rho^*}{\rho_0^*} \int_0^{L/L_0} \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=0} dX = \frac{1}{\alpha_0} \frac{\rho^*}{\rho_0^*} F(L), \quad (1.56)$$

где  $L < L_0$ .

Решение задачи (1.54) было получено [61] методом стационарирования при помощи функции тока. Нестационарная задача решалась с использованием дробных шагов по схемам Письмена-Ракфорда [19, 21, 25, 49].

Результаты для  $F(L)$  в (1.56) были получены для случаев движения газа, когда  $Re = 10^3$ ,  $\alpha_0 = 10^{-2}$ ,  $\varepsilon = 1$ ,  $Pe = 10^5$  и  $-0,5 \leq \theta \leq 0,5$ .

Влияние направления массообмена на скорость массопереноса показано на рис.1.8.

Сравнение между (1.56) и (1.25) можно сделать, используя функцию

$$\varphi(X, \theta) = \frac{2\sqrt{X}}{\sqrt{\alpha_0 Pe}} \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=0}, \quad (1.57)$$

которая в приближениях пограничного слоя является константой:

$$\varphi = \psi'(0). \quad (1.58)$$

Представленную на рис. 1.9 функцию  $\varphi = \varphi(L, \theta)$  сравним с  $\psi'(0) = 0,664$  для  $\theta = 0$ . Как видим, для  $L > 0,02 \neq \text{const}$  формирование профиля Пуазейля существенно влияет на скорость массопереноса.

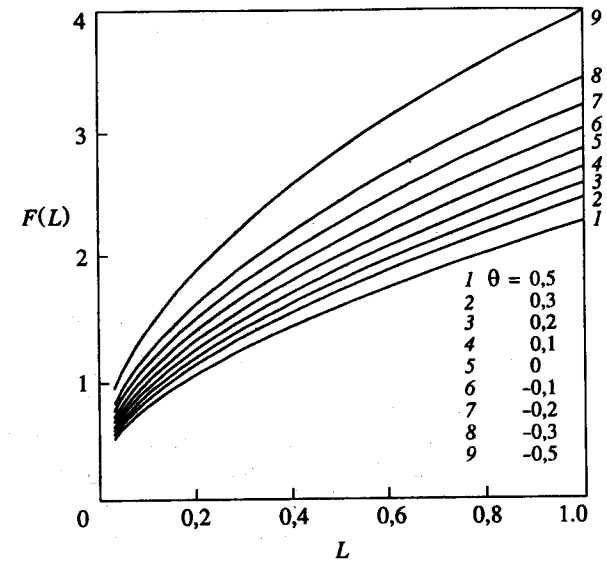


Рис. 1.8

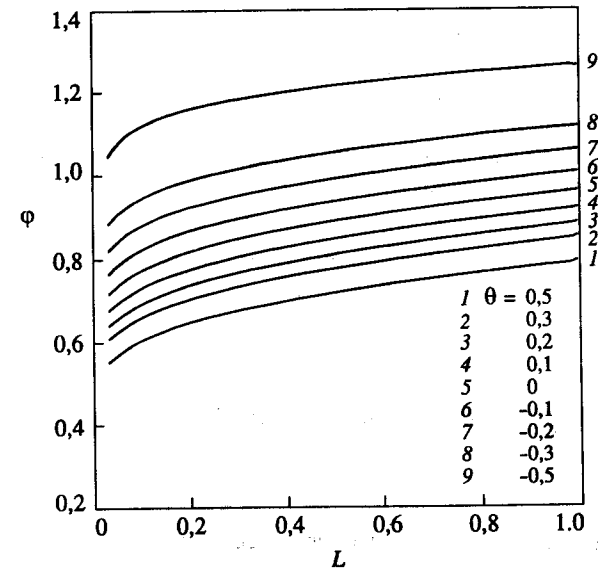


Рис. 1.9

### 1.3. СИСТЕМЫ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ И ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ

Массообмен в системах газ–жидкость и жидкость–жидкость связан прежде всего с промышленной абсорбцией и экстракцией. Интенсификация этого процесса путем создания больших градиентов концентрации в газе и жидкости приводит к проявлению нелинейных эффектов в кинетике массопереноса в газовой и жидкой фазах. Таким образом, массообмен в системах газ–жидкость и жидкость–жидкость становится нелинейным.

#### 1.3.1. Нелинейный массоперенос в пограничном слое в газе и жидкости

Абсорбция газов в промышленности чаще всего реализуется в колонных аппаратах с насадкой. Ввиду малости размеров используемых насадок, межфазный обмен абсорбируемого вещества происходит между тонкими слоями, прилежащими к подвижной фазовой границе между газом и жидкостью. В этих слоях происходит основное изменение концентрации абсорбируемого вещества, что позволяет сделать теоретический анализ кинетики нелинейного массообмена в системах газ–жидкость, используя приближение диффузионного пограничного слоя.

Кинетика нелинейного массообмена будет рассмотрена [5, 17] в случаях прямого движения газа и жидкости с плоской фазовой границей. Если газ и жидкость обозначить первой и второй фазой, уравнения (1.18) принимают вид:

$$u_j \frac{\partial u_j}{\partial x} + v_j \frac{\partial u_j}{\partial y} = v_j \frac{\partial^2 u_j}{\partial y^2},$$

$$\frac{\partial u_j}{\partial x} + \frac{\partial v_j}{\partial y} = 0, \quad (1.59)$$

$$u_j \frac{\partial c_j}{\partial x} + v_j \frac{\partial c_j}{\partial y} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial y^2}, \quad j = 1, 2$$

с граничными условиями, учитывающими непрерывность скоростей и потоков импульса и массы на фазовой границе:

$$x = 0, \quad u_j = u_{j0}, \quad c_j = c_{j0}, \quad j = 1, 2;$$

$$y = 0, \quad u_1 = u_2, \quad \mu_1 \frac{\partial u_1}{\partial y} = \mu_2 \frac{\partial u_2}{\partial y},$$

$$c_1 = \chi c_2, \quad \frac{D_1 \rho_1^*}{\rho_{10}} \frac{\partial c_1}{\partial y} = \frac{D_2 \rho_2^*}{\rho_{20}^*} \frac{\partial c_2}{\partial y}, \quad (1.60)$$

$$v_j = -\frac{MD_j}{\rho_{j0}^*} \frac{\partial c_j}{\partial y}, \quad j = 1, 2;$$

$$y \rightarrow \infty, \quad u_1 = u_{10}, \quad c_1 = c_{10};$$

$$y \rightarrow -\infty, \quad u = u_{20}, \quad c = c_{20}.$$

Скорость массообмена для поверхности длиной  $L$  определяется осреднением локального массового потока:

$$J = MK_1(c_{10} - \chi c_{20}) = -\frac{1}{L} \int_0^L I_1 dx =$$

$$= MK_2 \left( \frac{c_{10}}{\chi} - c_{20} \right) = -\frac{1}{L} \int_0^L I_2 dx, \quad (1.61)$$

где  $K_j (j = 1, 2)$  – коэффициент массообмена, а локальные массовые потоки определяются из (1.20):

$$I_j = -\frac{MD_j \rho_j^*}{\rho_{j0}^*} \left( \frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{y=0}, \quad j = 1, 2. \quad (1.62)$$

Из (1.61) и (1.62) определим число Шервуда:

$$Sh_j = \frac{K_j L}{D_j} = \frac{\rho_j^*}{\rho_{j0}^*} \frac{\chi^{j-1}}{c_{10} - \chi c_{20}} \int_0^L \left( \frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{y=0} dx, \quad j = 1, 2. \quad (1.63)$$

Уравнения (1.59) и (1.60) можно решить, если ввести автомодельные переменные:

$$u_j = 0,5 j u_{j0} \varepsilon_j \phi_j',$$

$$v_j = (-1)^{j-1} 0,5 j \left( \frac{u_{j0} v_j}{x} \right)^{0,5} (\xi_j \phi_j' - \phi_j),$$

$$c_j = c_{j0} - (-\chi)^{1-j} (c_{10} - \chi c_{20}) \psi_j, \quad (1.64)$$

$$\phi_j = \phi_j(\xi_j), \quad \psi_j = \psi_j(\xi_j),$$

$$\xi_j = (-1)^{j-1} y \left( \frac{u_{j0}}{4D_j x} \right)^{0.5},$$

$$\varepsilon_j = Sc_j^{0.5}, \quad Sc_j = \frac{\nu_j}{D_j}, \quad j = 1, 2.$$

В результате получается:

$$\begin{aligned} \phi_j''' + j\varepsilon_j^{-1} \phi_j \phi_j'' &= 0, \\ \psi_j'' + j\varepsilon_j \phi_j \psi_j' &= 0; \\ \phi_j(0) &= (-1)^j \theta_{j+2} \psi_j'(0), \quad \phi_j'(\infty) = \frac{2}{j\varepsilon_j}, \\ \psi_j(\infty) &= 0, \quad j = 1, 2; \\ \phi_1'(0) &= 2\theta_1 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \phi_2'(0), \\ \phi_2''(0) &= -0,5\theta_2 \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^2 \phi_1''(0), \\ \psi_2'(0) &= \frac{\chi}{\varepsilon_0} \psi_1'(0), \quad \psi_1(0) + \psi_2(0) = 1, \end{aligned} \quad (1.65)$$

где

$$\begin{aligned} \theta_1 &= u_{20}/u_{10}, \quad \theta_2 = (\mu_1/\mu_2)(\nu_1/\nu_2)^{-0.5} (u_{10}/u_{20})^{1.5}, \\ \theta_3 &= \frac{M(c_{10} - \chi c_{20})}{\varepsilon_1 \rho_{10}^*}, \quad \theta_4 = \frac{M(c_{10} - \chi c_{20})}{2\varepsilon_2 \rho_{20}^* \chi}, \\ \varepsilon_0 &= \frac{\rho_{10}^* \rho_{20}^*}{\rho_{20}^* \rho_{10}^*} \left( \frac{D_2 u_{20}}{D_1 u_{10}} \right)^{0.5}. \end{aligned} \quad (1.66)$$

Из (1.65) следует, что концентрация абсорбируемого вещества на границе раздела фаз ( $Y = 0$ ) является константой. Это позволяет использовать новые граничные условия

$$\psi_1(0) = A, \quad \psi_2(0) = 1 - A, \quad (1.67)$$

где  $A$  определяется из условия непрерывности массового потока на межфазной поверхности. Таким образом, (1.67) дает возможность решать (1.65) как две независимые задачи.

Параметры  $\theta_1$  и  $\theta_2$  учитывают кинетическое и динамическое взаимодействие фаз, а  $\theta_3$  и  $\theta_4$  – нелинейные эффекты в газовой и жидкой фазах. Для практически интересных случаев параметры  $\theta_k < 1$  ( $k = 1, \dots, 4$ ) и задачу можно решить методом возмущений [45], представив искомые функции в виде разложений

$$F = F^{(0)} + \theta_1 F^{(1)} + \theta_2 F^{(2)} + \theta_3 F^{(3)} + \theta_4 F^{(4)} + \dots, \quad (1.68)$$

где  $F$  – вектор-функция

$$F = F(\phi_1, \phi_2, \psi_1, \psi_2, A). \quad (1.69)$$

Нулевое приближение получается из (1.65), если подставить  $\theta_k = 0$ ,  $k = 1, \dots, 4$ .

Первые приближения находятся из уравнений

$$\begin{aligned} \phi_j^{(k)'''} + j\varepsilon_j^{-1} \left( \phi_j^{(k)''} \phi_j^{(0)} + \phi_j^{(0)''} \phi_j^{(k)} \right) &= 0, \\ \psi_j^{(k)''} + j\varepsilon_j \left( \phi_j^{(k)} \psi_j^{(0)'} + \phi_j^{(0)'} \psi_j^{(k)'} \right) &= 0, \\ k &= 1, \dots, 4, \quad j = 1, 2 \end{aligned} \quad (1.70)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \phi_j^{(k)}(0) &= 0, \quad k = 1, 2, \quad j = 1, 2; \\ \phi_1^{(3)}(0) &= -\psi_1^{(0)'}(0), \quad \phi_2^{(4)}(0) = -\psi_2^{(0)'}(0), \\ \phi_1^{(4)}(0) &= 0, \quad \phi_2^{(3)}(0) = 0; \\ \phi_1^{(k)'}(0) &= 0, \quad k = 2, 3, 4; \end{aligned} \quad (1.71)$$

$$\phi_1^{(1)'}(0) = 2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \phi_2^{(0)'}(0);$$

$$\phi_j^{(k)'}(0) = 0, \quad k = 1, \dots, 4, \quad j = 1, 2;$$

$$\psi_1^{(k)}(0) = A^{(k)}, \quad k = 1, \dots, 4;$$

$$\psi_j^{(k)}(\infty) = 0, \quad k = 1, \dots, 4, \quad j = 1, 2;$$

$$\phi_2^{(k)''}(0) = 0, \quad k = 1, 3, 4;$$

$$\phi_2^{(2)}(0) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^2 \phi_1^{(0)''}(0);$$

$$\psi_2^{(k)}(0) = -A^{(k)}, \quad k = 1, \dots, 4.$$

Числа  $A^{(k)}$  ( $k = 1, \dots, 4$ ) определяются из уравнения

$$\psi_2^{(k)'}(0) = \frac{\chi}{\varepsilon_0} \psi_1^{(k)'}(0), \quad k = 1, \dots, 4. \quad (1.72)$$

Задачи типа (1.65) решались в ряде работ [4, 6, 27, 28, 29, 36, 38, 39, 40, 45, 63]. Используя эти решения, можно написать:

$$\phi_1^{(0)}(\xi_1) = f(z), \quad z = \frac{2}{\varepsilon_1} \xi_1,$$

$$\psi_1^{(0)}(\xi_1) = A^{(0)} \left( 1 - \frac{1}{\Phi_{10}} \right) \int_0^z E(\varepsilon_1, p) dp,$$

$$E(\varepsilon_1, p) = \exp \left[ -\frac{\varepsilon_1^2}{2} \int_0^p f(s) ds \right],$$

$$\phi_2^{(0)}(\xi_2) = \varepsilon_2^{-1} \xi_2, \quad \psi_2^{(0)}(\xi_2) = (1 - A^{(0)}) \operatorname{erfc} \xi_2,$$

$$A^{(0)} = \frac{1}{1+a}, \quad a = \frac{\chi \sqrt{\pi}}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \Phi_{10}},$$

$$\phi_1^{(1)}(\xi_1) = \frac{1}{\alpha} f'(z), \quad \phi_2^{(1)}(\xi_2) \equiv 0, \quad \alpha = f''(0), \quad (1.73)$$

$$\psi_1^{(1)}(\xi_1) = A^{(1)} + \frac{A^{(0)}}{\alpha \Phi_{10}} [1 - E(\varepsilon_1, z)] -$$

$$-\left( \frac{A^{(1)}}{\Phi_{10}} + \frac{A^{(0)}}{\alpha \Phi_{10}^2} \right) \int_0^z E(\varepsilon_1, p) dp,$$

$$\psi_2^{(1)}(\xi_2) = -A^{(1)} \operatorname{erfc} \xi_2, \quad A^{(1)} = -\frac{1}{\alpha \Phi_{10}} \frac{a_0}{(1+a_0)^2},$$

$$\phi_1^{(2)}(\xi_1) \equiv 0, \quad \phi_2^{(2)}(\xi_2) = \alpha \sqrt{\pi} \int_0^{\xi_2/\varepsilon_2} \operatorname{erfc} p dp,$$

$$\psi_1^{(2)}(\xi_1) = A^{(2)} \left[ 1 - \frac{1}{\Phi_{10}} \int_0^z E(\varepsilon_1, p) dp \right],$$

$$\psi_2^{(2)}(\xi_2) = -A^{(2)} + [A^{(2)} - 4\alpha\varepsilon_2(1 - A^{(0)})\bar{\Phi}_2] \operatorname{erf} \xi_2 + 4\alpha\varepsilon_2(1 - A^{(0)})Q(\varepsilon_2, \xi_2),$$

$$Q(\varepsilon_2, \xi_2) = \int_0^{\xi_2} \left[ \exp(-q^2) \int_0^q \left( \int_0^{p/\varepsilon_2} \operatorname{erfc} s ds \right) dp \right] dq \approx \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\operatorname{Sc}_2}} \operatorname{erf} \xi_2 - \frac{1}{4\sqrt{\operatorname{Sc}_2}} \xi_2 \exp(-\xi_2^2),$$

$$A^{(2)} = 4\alpha\varepsilon_2\bar{\Phi}_2 \frac{a}{(1+a)^2}, \quad \bar{\Phi}_2 = Q(\varepsilon_2, \infty) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\operatorname{Sc}_2}},$$

$$\phi_1^{(3)}(\xi_1) = \frac{2A^{(0)}}{\varepsilon_1 \Phi_{10}} \varphi(z), \quad \phi_2^{(3)}(\xi_2) \equiv 0,$$

$$\psi_1^{(3)}(\xi_1) = A^{(3)} - \left( \frac{A^{(3)}}{\Phi_{10}} + \frac{\varepsilon_1 A^{(0)} \Phi_{13}}{\Phi_{10}^3} \right) \int_0^z E(\varepsilon_1, p) dp + \frac{\varepsilon_1 A^{(0)}}{\Phi_{10}^2} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp,$$

$$\psi_2^{(3)}(\xi_2) = -A^{(3)} \operatorname{erfc} \xi_2, \quad A^{(3)} = -\frac{\varepsilon_1 \Phi_{13}}{\Phi_{10}^2} \frac{a_0}{(1+a_0)^2},$$

$$\phi_1^{(4)}(\xi_1) \equiv 0, \quad \phi_2^{(4)}(\xi_2) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} (1 - A^{(0)}),$$

$$\psi_1^{(4)}(\xi_1) = A^{(4)} \left( 1 - \frac{1}{\Phi_{10}} \int_0^z E(\varepsilon_1, p) dp \right),$$

$$\psi_2^{(4)}(\xi_2) = -A^{(4)} - \frac{4\varepsilon_2}{\pi} (1 - A^{(0)})^2 + \frac{4\varepsilon_2}{\pi} (1 - A^{(0)})^2 \exp(-\xi_2^2) + \left[ A^{(4)} + \frac{4\varepsilon_2}{\pi} (1 - A^{(0)})^2 \right] \operatorname{erf} \xi_2,$$

$$A^{(4)} = -\frac{4\varepsilon_2}{\pi} \frac{a^2}{(1+a)^3},$$

где  $f$  и  $\varphi$  получаются решением (1.29), а  $\Phi_{10}$  и  $\Phi_{13}$  имеют вид:

$$\Phi_{10} = \int_0^{\infty} E(\varepsilon_1, p) dp \approx 3,01 \operatorname{Sc}_1^{-0,35}, \quad (1.74)$$

$$\Phi_{13} = \int_0^{\infty} \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp \approx 6,56 \operatorname{Sc}_1^{-0,8},$$

т.е. их можно получить из  $\Phi_0$  и  $\Phi_3$  в (1.30), если подставить  $\varepsilon = \varepsilon_1$  ( $\operatorname{Sc} = \operatorname{Sc}_1$ ).

Скорость нелинейного массообмена, а соответственно и число Шервуда, определяется из (1.63):

$$\operatorname{Sh}_j = -\frac{\rho_j^*}{\rho_{j0}^*} \sqrt{\operatorname{Pe}_j} \psi_j'(0), \quad \operatorname{Pe}_j = \frac{u_{j0} L}{D_j}, \quad j = 1, 2, \quad (1.75)$$

где  $\psi_1'(0)$  и  $\psi_2'(0)$  получаются из (1.73):

$$\psi_1'(0) = -\frac{2}{\varepsilon_1 \Phi_{10}} \frac{1}{1+a} - \frac{2\theta_1}{\alpha \Phi_{10}^2 \varepsilon_1} \frac{1}{(1+a)^2} - \quad (1.76)$$

$$-8\theta_2 \alpha \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \frac{\bar{\Phi}_2}{\Phi_{10}} \frac{a}{(1+a)^2} - 2\theta_3 \frac{\Phi_{13}}{\Phi_{10}^3} \frac{1}{(1+a)^2} + 8\theta_4 \frac{\varepsilon_2}{\pi \Phi_{10} \varepsilon_1} \frac{a^2}{(1+a)^3},$$

$$\psi_2'(0) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{a}{1+a} - \theta_1 \frac{2}{\sqrt{\pi \alpha \Phi_{10}}} \frac{a}{(1+a)^2} - 8\theta_2 \frac{\alpha \varepsilon_2 \bar{\Phi}_2}{\sqrt{\pi}} \frac{a^2}{(1+a)^2} -$$

$$-2\theta_3 \frac{\varepsilon_1 \Phi_{13}}{\sqrt{\pi \Phi_{10}^2}} \frac{a}{(1+a)^3} + 8\theta_4 \frac{\varepsilon_2}{\pi \sqrt{\pi}} \frac{a^3}{(1+a)^3}.$$

В случаях, когда скорость межфазного массообмена лимитируется диффузионным сопротивлением в газе, из последнего условия в (1.65) следует, что  $\chi/\varepsilon_0 \rightarrow 0$ , т.е.  $a \rightarrow 0$ , и для числа Шервуда можно записать

$$\operatorname{Sh}_1 = \frac{\rho_1^*}{\rho_{10}^*} \operatorname{Pe}_1^{0,5} \left( \frac{2}{\varepsilon_1 \Phi_{10}} + \frac{2\theta_1}{\varepsilon_1 \alpha \Phi_{10}^2} + 2\theta_3 \frac{\Phi_{13}}{\Phi_{10}^3} \right). \quad (1.77)$$

Когда процесс лимитируется сопротивлением жидкой фазы,  $\chi/\varepsilon_0 \rightarrow \infty$ ,  $a \rightarrow \infty$ , т.е.

$$\operatorname{Sh}_2 = \frac{\rho_2^*}{\rho_{20}^*} \operatorname{Pe}_2^{0,5} \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} + 8\theta_2 \frac{\alpha \varepsilon_2 \bar{\Phi}_2}{\sqrt{\pi}} - 8\theta_4 \frac{\varepsilon_2}{\pi \sqrt{\pi}} \right). \quad (1.78)$$

Сравнение нелинейных эффектов в газе и жидкости [63] показывает, что отношение параметров  $\theta_3$  и  $\theta_4$  имеет вид:

$$\frac{\theta_3}{\theta_4} = \frac{2\varepsilon_2 \rho_{20}^* \chi}{\varepsilon_1 \rho_{10}^*} \gg 1 \quad (1.79)$$

и всегда больше единицы. Минимальное значение этого отношения имеет место в случаях хорошо растворимых газов, когда  $\theta_3$  больше  $\theta_4$  на два порядка, т.е. для численных расчетов можно всегда принимать  $\theta_4 = 0$ .

Для проверки асимптотической теории было выполнено численное решение уравнений (1.70, 1.71) и полученные результаты [63, 64] показаны на рис. 1.10–1.12.

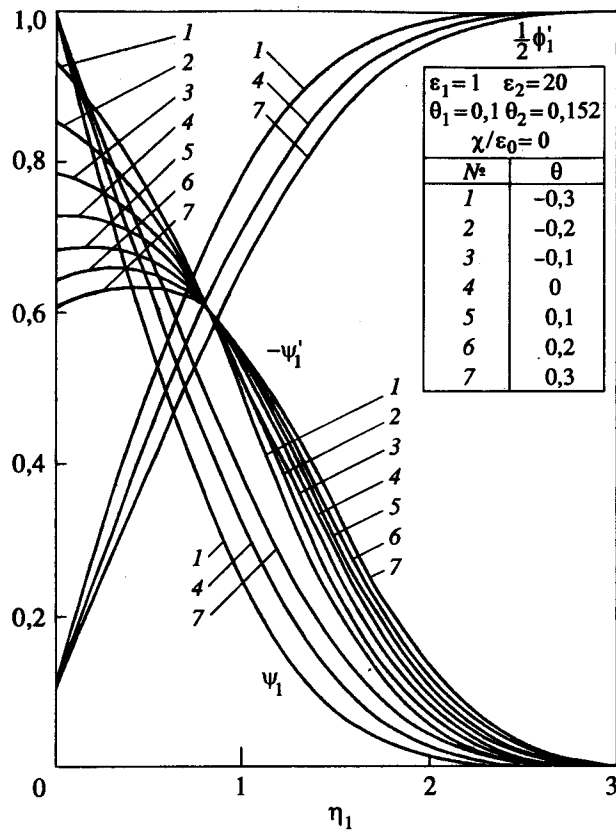


Рис. 1.10

Анализ результатов показывает (рис. 1.10), что нелинейные эффекты являются самыми существенными в случаях, когда нелинейный массообмен лимитируется массопереносом в газовой фазе ( $\chi/\varepsilon_0 = 0$ ). В случаях соизмеримых диффузионных сопротивлений ( $\chi/\varepsilon \sim 1$ ) нелинейные эффекты значительно меньше (рис. 1.11), а их проявление в жидкой фазе (рис. 1.12) является результатом гидродинамического влияния газовой фазы. Эти эффекты отсутствуют полностью, когда процесс лимитируется массопереносом в жидкой фазе.

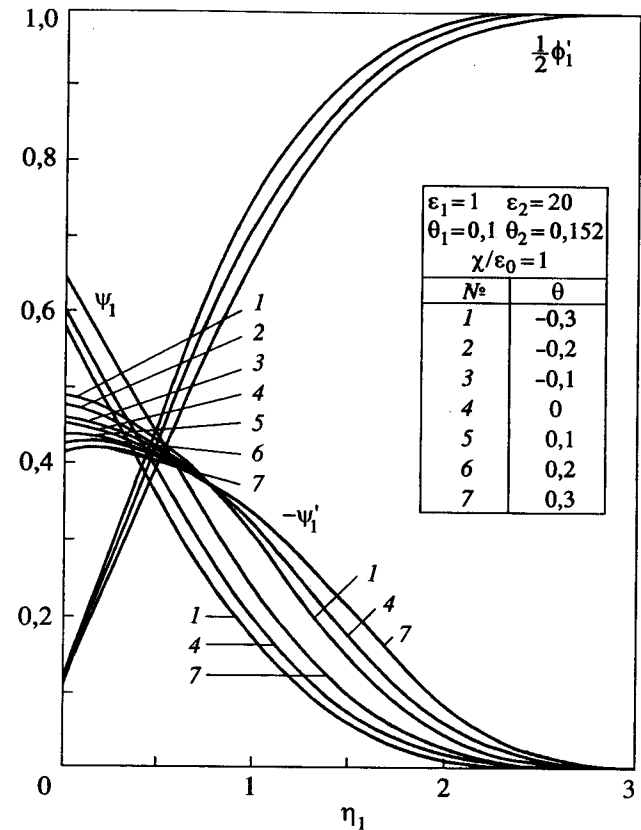


Рис. 1.11

Влияние направления массообмена на кинетику массопереноса в системах газ-жидкость аналогично тому, что наблюдалось в системах газ (жидкость)-твердая поверхность, т.е. диффузионный перенос при абсорбции больше диффузионного переноса при десорбции.

Из рис. 1.10 видно, что отклонения нелинейного массопереноса (в случаях абсорбции и десорбции) от линейного ( $\theta_3 = 0$ ) не являются симметричными, если градиенты концентрации одинаковы и меняются только их направления. Это "противоречит" асимптотической теории (1.77), что объясняется отсутствием квадратичных членов (пропорцио-



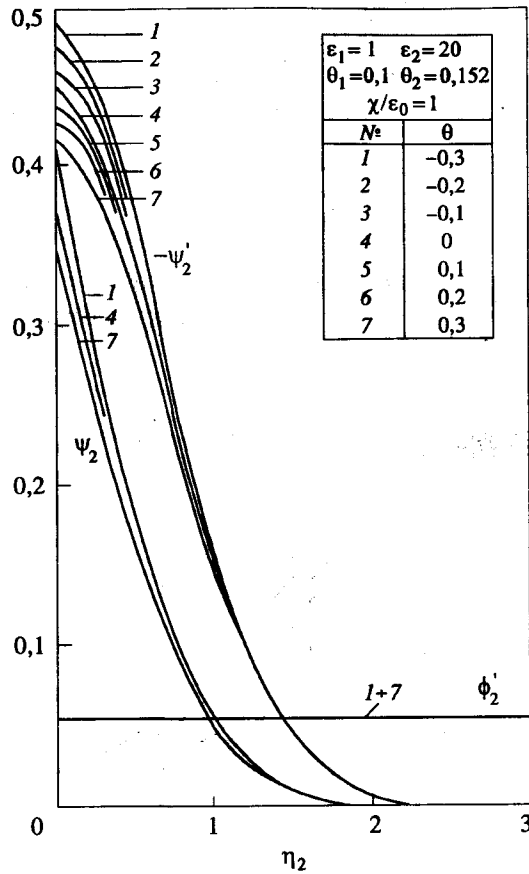


Рис. 1.12

нальных  $\theta_3^2$ ). Очевидно, что асимптотическая теория требует уточнения и учета всех квадратичных членов. В случаях, когда нелинейный массообмен лимитируется массопереносом в газовой фазе, уравнения (1.65) принимают вид:

$$\phi_1''' + \varepsilon_1^{-1} \phi_1 \phi_1'' = 0,$$

$$\phi_2''' + 2\varepsilon_2^{-1} \phi_2 \phi_2'' = 0,$$

$$\psi_1'' + \varepsilon_1 \phi_1 \psi_1' = 0;$$

$$\phi_1(0) = -\theta_3 \psi_1'(0), \quad \phi_2(0) = 0, \quad (1.80)$$

$$\phi_1'(\infty) = \frac{2}{\varepsilon_1}, \quad \phi_2'(\infty) = \frac{1}{\varepsilon_2},$$

$$\phi_1'(0) = 2\theta_1 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \phi_2'(0),$$

$$\phi_2''(0) = -0,5\theta_2 \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)^2 \phi_1''(0),$$

$$\psi_1(0) = 1, \quad \psi_1(\infty) = 0.$$

Для решения задачи (1.80) используем разложение (1.68), где нужно добавить члены

$$\theta_1^2 F^{(11)} + \theta_3^2 F^{(33)} + \theta_1 \theta_3 F^{(13)},$$

а в выражениях (1.73) подставить  $a_0 = 0$ .

Приближения, пропорциональные  $\theta_1^2$ , были получены в [27, 28]:

$$\phi_1^{(11)}(\xi_1) = F(z), \quad \phi_2^{(11)}(\xi_2) \equiv 0,$$

$$\begin{aligned} \psi_1^{(11)}(\xi_1) = & \left( \frac{\varepsilon_1^4 \phi_{11}}{8\alpha^2 \phi_{10}^3} - \frac{\varepsilon_1^2 \phi_{12}}{2\phi_{10}^2} - \frac{\varepsilon_1}{2\alpha^2 \phi_{10}^3} \right) \int_0^z E(\varepsilon_1, p) dp + \\ & + \frac{\varepsilon_1^2}{2\phi_{10}} \int_0^z \left[ \int_0^p F(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp + \end{aligned} \quad (1.81)$$

$$+ \frac{\varepsilon_1}{2\alpha^2 \phi_{10}^2} [1 - E(\varepsilon_1, z)] - \frac{\varepsilon_1^4}{8\alpha^2 \phi_{10}} \int_0^z f^2(p) E(\varepsilon_1, p) dp,$$

где функция  $F$  является решением

$$2F''' + fF'' + f''F = -\frac{1}{\alpha^2} f f''', \quad (1.82)$$

$$F(0) = F'(\infty) = F''(\infty) = 0$$

и табулирована в [39], а  $\phi_{11}$  и  $\phi_{12}$  получены в [27]:

$$\Phi_{11} = \int_0^{\infty} f^2(p) E(\varepsilon_1, p) dp \approx 3,01 Sc_1^{-1,608}, \quad (1.83)$$

$$\Phi_{12} = \int_0^{\infty} \left[ \int_0^p F(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp \approx 3,05 Sc_1^{-1,285}.$$

Приближения, пропорциональные  $\theta_3^2$ , были получены в [33]:

$$\phi_1^{(33)}(\xi_1) = \frac{2\Phi_3}{\Phi_{10}^3} \varphi(z) - \frac{4}{\varepsilon_1^2 \Phi_{10}^2} \bar{\varphi}(z), \quad \phi_2^{(33)}(\xi_2) \equiv 0,$$

$$\psi_1^{(33)}(\xi_1) = \left( -\frac{\varepsilon_1^2 \Phi_{13}^2}{\Phi_{10}^5} + \frac{\varepsilon_1^2 \Phi_{133}}{2\Phi_{10}^4} + \frac{2\bar{\Phi}_{133}}{\Phi_{10}^4} \right) \int_0^z E(\varepsilon_1, p) dp + \quad (1.84)$$

$$+ \frac{\varepsilon_1^2 \Phi_{13}}{\Phi_{10}^4} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp - \frac{\varepsilon_1^2}{2\Phi_{10}^3} \int_0^z \left[ \int_0^p f(s) ds \right]^2 E(\varepsilon_1, p) dp -$$

$$- \frac{2}{\Phi_{10}^3} \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp,$$

где  $\bar{\varphi}$  является решением (1.29), а для  $\Phi_{133}$  и  $\bar{\Phi}_{133}$  можно написать

$$\Phi_{133} = \int_0^{\infty} \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\varepsilon_1, p) dp \approx 24 Sc_1^{-1,3}, \quad (1.85)$$

$$\bar{\Phi}_{133} = \int_0^{\infty} \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp \approx 0,326 Sc_1^{-1,63},$$

т.е. их можно получить из  $\Phi_{33}$  и  $\bar{\Phi}_{33}$  в (1.30), если подставить  $\varepsilon = \varepsilon_1$  ( $Sc = Sc_1$ ). Из (1.28) и (1.84) видно, что  $\psi_1^{(33)}(\xi_1) \equiv \psi_2(\eta)$ , если  $\varepsilon_1 = \varepsilon$ .

Приближения, пропорциональные  $\theta_1 \theta_3$ , были получены в [33]:

$$\phi_1^{(13)} = \frac{1}{\alpha \Phi_{10}^2} \varphi(z) - \frac{2}{\varepsilon_1 \alpha \Phi_{10}} \bar{\varphi}(z), \quad \phi_2^{(13)}(\xi_2) \equiv 0, \quad (1.86)$$

$$\psi_1^{(13)}(\xi_1) = \left( -\frac{\varepsilon_1^2 \Phi_{13}}{2\alpha \Phi_{10}^4} + \frac{\varepsilon_1 \Phi_{113}}{\alpha \Phi_{10}^3} + \frac{\varepsilon_1 \bar{\Phi}_{113}}{\alpha \Phi_{10}^3} - \frac{2\varepsilon_1 \Phi_{13}}{\alpha \Phi_{10}^4} \right) \int_0^z E(\varepsilon_1, p) dp +$$

$$+ \left( \frac{\varepsilon_1}{\alpha \Phi_{10}^3} + \frac{\varepsilon_1^2}{2\alpha \Phi_{10}^3} \right) \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp - \frac{\varepsilon_1}{\alpha \Phi_{10}^2} \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp +$$

$$+ \frac{\varepsilon_1}{\alpha \Phi_{10}^2} E(\varepsilon_1, z) \int_0^z \varphi(p) dp - \frac{\varepsilon_1}{\alpha \Phi_{10}^2} \int_0^z \varphi(p) E(\varepsilon_1, p) dp +$$

$$+ \frac{\varepsilon_1 \Phi_{113}}{\alpha \Phi_{10}^3} [1 - E(\varepsilon_1, z)],$$

где  $\bar{\varphi}$  является решением задачи

$$2\bar{\varphi}''' + f\bar{\varphi}'' + f'\bar{\varphi}' = f'\varphi'' + f''\varphi, \quad (1.87)$$

$$\bar{\varphi}(0) = \bar{\varphi}'(0) = \bar{\varphi}(\infty) = 0,$$

а  $\Phi_{113}$  и  $\bar{\Phi}_{113}$  получены в [7]:

$$\Phi_{113} = \int_0^{\infty} \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_1, p) dp \approx Sc_1^{-1,3}, \quad (1.88)$$

$$\bar{\Phi}_{113} = \int_0^{\infty} \varphi(p) E(\varepsilon_1, p) dp \approx 4,18 Sc_1^{-0,46}. \quad (1.89)$$

Полученные выражения позволяют определить скорость нелинейного массообмена в системе газ-жидкость, когда процесс лимитируется массопереносом в газе. Из (1.75) получим

$$Sh_1 = \frac{K_1 L}{D_1} = -\frac{\rho_1^*}{\rho_{10}^*} \sqrt{Pe_1} \psi_1'(0), \quad (1.90)$$

где  $\psi_1'(0)$  вычисляется с учетом всех квадратичных приближений

$$-\psi_1'(0) = \frac{2}{\varepsilon_1 \Phi_{10}^3} + \theta_1 \frac{2}{\varepsilon_1 \alpha \Phi_{10}^2} + \theta_3 \frac{2\Phi_{13}}{\Phi_{10}^3} +$$

$$\begin{aligned}
& +\theta_1^2 \left( -\frac{\varepsilon_1^3 \varphi_{11}}{4\alpha^2 \varphi_{10}^2} + \frac{\varepsilon_1 \varphi_{12}}{\varphi_{10}^2} + \frac{2}{\varepsilon_1 \alpha^2 \varphi_{10}^3} \right) + \\
& +\theta_3^2 \left( \frac{2\varepsilon_1 \varphi_{13}^2}{\varphi_{10}^5} - \frac{\varepsilon_1 \varphi_{133}}{\varphi_{10}^4} - \frac{4\bar{\varphi}_{133}}{\varepsilon_1 \varphi_{10}^4} \right) + \\
& +\theta_1 \theta_3 \left( \frac{\varepsilon_1 \varphi_{13}}{\alpha \varphi_{10}^4} - \frac{2\varphi_{113}}{\alpha \varphi_{10}^3} - \frac{2\bar{\varphi}_{113}}{\alpha \varphi_{10}^3} + \frac{4\varphi_{13}}{\alpha \varphi_{10}^4} \right). \quad (1.91)
\end{aligned}$$

Выражение (1.91) является основным результатом асимптотической теории нелинейного массообмена в системах газ-жидкость и находится в хорошем согласии (табл. 1.6) с результатами численного решения  $\psi'_{IN}(0)$  задачи (1.65), полученными в [64].

Кинетика линейного массообмена в системах газ-жидкость, лимитируемая нелинейным массопереносом в газе, определяется выражениями (1.61), (1.90) и (1.91). Имея в виду, что  $c_{10}$  и  $\chi c_{20}$  - концентрации на границах диффузионного пограничного слоя в газе,  $(c_{10} - \chi c_{20})$  можно рассматривать как среднее значение градиента концентрации в диффузионном пограничном слое. Для анализа влияния большого градиента концентрации на скорость массообмена нужно использовать [44] его безразмерную форму:

$$\Delta c_1 = M |c_{10} - \chi c_{20}| / \rho_{10}^* = (-1)^m \varepsilon_1 \theta_{3m} \quad (\theta_{31} = \theta_3 < 0, \theta_{32} = \theta_3 > 0).$$

Таблица 1.6

$\varepsilon_1 = 1, \theta_1 = 0,1, \theta_2 = 0,152$		
$\theta_4$	$-\psi'_{IN}(0)$	$-\psi'_1(0)$
0	0,730	0,738
-0,1	0,682	0,689
+0,1	0,785	0,787
-0,2	0,641	0,642
+0,2	0,851	0,837
-0,3	0,605	0,595
+0,3	0,932	0,888

Первый член в (1.90) учитывает конвективный массоперенос в результате индуцирования вторичного течения. Этот эффект является существенным при больших концентрациях на границе раздела фаз ( $\chi c_{20}$ ) при десорбции. В случаях небольших значений  $\Delta c_1$  при десорбции или при абсорбции, когда  $\chi c_{20} = 0$ , этот эффект можно не учитывать.

В случаях десорбции ( $\theta_3 < 0$ ) скорость массообмена зависит от изменения  $\Delta c_1$ , т.е. от изменения  $\theta_3$ .

Эти соображения показывают, что влияние большого градиента концентрации является многообразным, и представляет интерес сравнить скорость массообмена при одинаковых значениях градиента концентрации  $\Delta c_1$  и разных направлениях массопереноса ( $\theta_3 \leq 0$ ).

Скорость массообмена в приближениях линейной теории  $J_{10}$  определяется из (1.61), если в (1.90) и (1.91) подставить  $\theta_3 = 0$  и  $\rho_1^* / \rho_{10}^* = 1$ .

Скорость нелинейного массообмена в случаях десорбции  $J_1$  определяется из (1.61) для значений  $\theta_3 < 0$ .

В случаях абсорбции ( $\theta_3 > 0$ ) и  $\chi c_{20} = 0$  в уравнение для скорости массообмена нужно подставить  $\rho_1^* / \rho_{10}^* = 1$ .

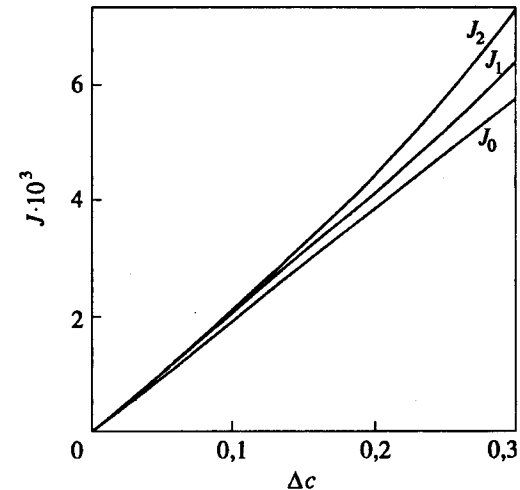


Рис. 1.13

Таблица 1.7

$\Delta c_1 \cdot 10^2$	$\theta_3$	$\rho_1^*/\rho_{10}^*$	$-\psi_1'(0)$	$Sh_1$
0,00	0,000	1,00	0,730	73,0
0,65	0,113	1,11	0,676	75,0
1,30	0,274	1,27	0,614	78,0
1,95	0,517	1,52	0,535	81,3
0,65	-0,100	1,00	0,785	78,5
1,30	-0,200	1,00	0,851	85,1
1,95	-0,300	1,00	0,932	93,2

На рис. 1.13 и в табл. 1.7 показано влияние большого градиента концентрации  $\Delta c_1$  и направления переноса на скорость нелинейного массообмена и отдельных эффектов в нелинейном массопереносе для  $Re_1 = 10^4$  и  $\varepsilon = 1$ . Как видим, увеличение градиента концентрации в газе  $\Delta c_1$  в случаях десорбции ( $\theta_3 < 0$ ) приводит к увеличению отношения  $\rho_1^*/\rho_{10}^*$  и к уменьшению  $\psi_1'(0)$ , однако скорость массообмена  $J_1$  увеличивается и всегда больше скорости  $J_0$ , полученной в приближениях линейной теории ( $\theta_3 = 0$ ). В случаях абсорбции ( $\theta_3 > 0$ ) скорость массообмена  $J_2$  всегда больше скорости десорбции  $J_1$ .

Полученный теоретический результат впервые показывает, что направление интенсивного массообмена в системах газ-жидкость влияет на его кинетику. Этот эффект является гидродинамическим, т.е. интенсивный массообмен индуцирует течение на границе раздела фаз, скорость которого нормальна к этой поверхности. Это дает основание ожидать аналогичные эффекты в кинетике многокомпонентного массообмена для тех компонентов, для которых градиент концентрации не является очень большим.

### 1.3.2. Многокомпонентный массообмен при интенсивном массопереносе в газе

Кинетика многокомпонентного массообмена в системах газ-жидкость представляет практический интерес в случаях, когда массообмен одного из компонентов является интенсивным и гидродинамика

течения газа и жидкости зависит от нелинейного массопереноса этого компонента в газовой фазе.

Рассмотрим  $n$  компонентов, для которых массообмен связан с градиентами концентраций, на практике не влияющих на гидродинамику течения. При небольших концентрациях  $c_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) диффундирующих веществ и несущественных различиях в коэффициентах диффузии  $D_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) теорию многокомпонентного массообмена можно рассматривать в приближениях независимой диффузии [22, 59]. Для этого в уравнениях (1.59) и (1.60) нужно подставить  $c_2 \equiv c_{20}$  и добавить уравнения переноса для компонентов с небольшими градиентами концентраций:

$$u_j \frac{\partial c_{ij}}{\partial x} + v_j \frac{\partial c_{ij}}{\partial y} = D_{ij} \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial y^2}, \quad (1.92)$$

$$x = 0, \quad c_{ij} = c_{ij0},$$

$$y = 0, \quad c_{i1} = \chi_i c_{i2}, \quad -D_{i1} \frac{\partial c_{i1}}{\partial y} + c_{i1} v_1 = -D_{i2} \frac{\partial c_{i2}}{\partial y},$$

$$y \rightarrow \infty, \quad c_{i1} = c_{i10},$$

$$y \rightarrow -\infty, \quad c_{i2} = c_{i20}, \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, 2.$$

В безразмерных переменных (1.64) к уравнениям (1.80) нужно добавить:

$$\psi_{ij}'' + j \varepsilon_j \alpha_{ij} \phi_j \psi_{ij}' = 0, \quad (1.93)$$

$$\psi_{i1}(0) + \psi_{i2}(0) = 1,$$

$$\psi_{i1}'(0) = \frac{\varepsilon_{i0}}{\chi_i} \psi_{i2}'(0) + \varepsilon_1 \theta_3 \alpha_{i1} \left[ \psi_{i1}(0) - \frac{c_{i10}}{c_{i10} - \chi_i c_{i20}} \right] \psi_{i1}'(0),$$

$$\psi_{ij}(\infty) = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, 2,$$

где

$$\psi_{ij} = \psi_{ij}(\xi_j) = -(-\chi_i)^{j-1} \frac{c_{ij} - c_{ij0}}{c_{i10} - \chi_i c_{i20}}, \quad (1.94)$$

$$\varepsilon_{i0} = \frac{D_{i2}}{D_{i1}} \left( \frac{u_{20} D_1}{u_{10} D_{i1}} \right)^{0.5}, \quad \alpha_{ij} = \frac{D_j}{D_{ij}},$$

а  $\chi_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) – число Генри для отдельных компонентов.

Уравнения для скорости многокомпонентного массообмена можно получить аналогично решениям (1.61) и (1.90):

$$\begin{aligned} J_{ij} &= M_i K_{ij} \chi_i^{1-j} (c_{i10} - \chi_i c_{i20}) = \\ &= -\frac{1}{L} \int_0^L I_{ij} dx, \\ I_{ij} &= -M_i D_{ij} \left( \frac{\partial c_{ij}}{\partial y} \right)_{y=0} + (2-j) M_i (v_j c_{ij})_{y=0}, \end{aligned} \quad (1.95)$$

$$\begin{aligned} \text{Sh}_{ij} &= \frac{K_{ij} L}{D_{ij}} = -\sqrt{\text{Pe}_j} \left\{ \psi'_{ij}(0) + \right. \\ &\left. + (2-j) \varepsilon_j \theta_3 \alpha_{ij} \psi'_j(0) \left[ \frac{c_{ij0}}{c_{i10} - \chi_i c_{i20}} - \psi_{ij}(0) \right] \right\}, \\ i &= 1, \dots, n, \quad j = 1, 2. \end{aligned}$$

Для решения задачи (1.93) нужно использовать (как это было сделано в (1.67)) граничные условия

$$\psi_{i1}(0) = A_i, \quad \psi_{i2}(0) = 1 - A_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.96)$$

В (1.93) функции  $\phi_j$  ( $j = 1, 2$ ) можно представить в виде

$$\phi_j = \phi_j^{(0)} + \theta_1 \phi_j^{(1)} + \theta_2 \phi_j^{(2)} + \theta_3 \phi_j^{(3)} + \dots, \quad j = 1, 2, \quad (1.97)$$

что дает возможность найти  $\psi_{ij}$  ( $i = 1, \dots, n; j = 1, 2$ ) в виде разложения по степеням малых параметров  $\theta_k$  ( $k = 1, \dots, 3$ ):

$$\psi_{ij} = \psi_{ij}^{(0)} + \theta_1 \psi_{ij}^{(1)} + \theta_2 \psi_{ij}^{(2)} + \theta_3 \psi_{ij}^{(3)} + \dots; \quad i = 1, \dots, n; \quad j = 1, 2. \quad (1.98)$$

Если подставить (1.98) в (1.93) и сделать разложение, аналогичное (1.96), можно получить методом возмущений ряд краевых задач для отдельных приближений. Эти задачи решаются как и (1.73), в результате имеем:

$$\begin{aligned} \psi_{i1}^{(0)}(\xi_1) &= A_i^{(0)} \left[ 1 - \frac{1}{\Phi_{10i}} \int_0^z E(\bar{\varepsilon}_{i1}, p) dp \right], \\ E(\varepsilon_{i1}, p) &= \exp \left[ -\frac{\bar{\varepsilon}_{i1}^2}{2} \int_0^p f(s) ds \right], \\ z &= \frac{2}{\varepsilon_1} \xi_1, \quad \bar{\varepsilon}_{ij} = \sqrt{\varepsilon_j \varepsilon_{ij}} = \varepsilon_j \sqrt{\alpha_{ij}}, \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_j \alpha_{ij}, \\ \Phi_{10i} &= \int_0^\infty E(\bar{\varepsilon}_{i1}, p) dp \approx 3,01 \bar{\varepsilon}_{i1}^{-0,7}, \\ \psi_{i2}^{(0)}(\xi_2) &= (1 - A_i^{(0)}) \operatorname{erfc} \sqrt{\alpha_{i2}} \xi_2, \quad (1.99) \\ A_i^{(0)} &= \frac{1}{1 + a_i}, \quad a_i = \frac{\sqrt{\pi} \chi_i}{\Phi_{10i} \varepsilon_1 \varepsilon_{i0} \sqrt{\alpha_{i2}}}, \\ \psi_{i1}^{(1)}(\xi_1) &= A_i^{(1)} + \frac{A_i^{(0)}}{\alpha \Phi_{10i}} [1 - E(\bar{\varepsilon}_{i1}, z)] - \\ &- \left( \frac{A_i^{(1)}}{\Phi_{10i}} + \frac{A_i^{(0)}}{\alpha \Phi_{10i}^2} \right) \int_0^z E(\bar{\varepsilon}_{i1}, p) dp, \\ \psi_{i2}^{(1)}(\xi_2) &= -A_i^{(1)} \operatorname{erfc} \sqrt{\alpha_{i2}} \xi_2, \\ A_i^{(1)} &= -\frac{1}{\alpha \Phi_{10i}} \frac{a_i}{(1 + a_i)^2}, \\ \psi_{i1}^{(2)}(\xi_1) &= A_i^{(2)} \left[ 1 - \frac{1}{\Phi_{10i}} \int_0^z E(\bar{\varepsilon}_{i1}, p) dp \right], \end{aligned}$$

$$\psi_{i2}^{(2)}(\xi_2) = -A_i^{(2)} + \left[ A_i^{(2)} - \frac{4\alpha_{i2}\bar{\Phi}_{i2}}{\sqrt{\alpha_{i2}}} (1 - A_i^{(0)}) \right] \operatorname{erf} \sqrt{\alpha_{i2}} \xi_2 + \frac{4\alpha_{i2}}{\sqrt{\alpha_{i2}}} (1 - A_i^{(0)}) Q(\alpha_{i2}, \varepsilon_2, \xi_2),$$

$$Q(\alpha_{i2}, \varepsilon_2, \xi_2) = \int_0^{\sqrt{\alpha_{i2}}\xi_2} \left[ \exp(-q^2) \int_0^q \left( \int_0^{p/\varepsilon_2\sqrt{\alpha_{i2}}} \operatorname{erfc} s ds \right) dp \right] dq =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{8\varepsilon_2\sqrt{\alpha_{i2}}} \operatorname{erf} \sqrt{\alpha_{i2}} \xi_2 - \frac{1}{4\varepsilon_2} \xi_2 \exp(-\alpha_{i2}\xi_2^2) -$$

$$- \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{\varepsilon_2^{-(2m+2)} \alpha_{i2}^{-(m+1)} J_m}{m!(2m+1)(2m+2)(2m+3)} \approx$$

$$\approx \frac{\sqrt{\pi}}{8\varepsilon_2\sqrt{\alpha_{i2}}} \operatorname{erf} \sqrt{\alpha_{i2}} \xi_2 - \frac{1}{4\varepsilon_2} \xi_2 \exp(-\alpha_{i2}\xi_2^2),$$

$$J_m = \int_0^{\sqrt{\alpha_{i2}}\xi_2} q^{2m+3} \exp(-q^2) dq =$$

$$= -\frac{1}{2} \alpha_{i2}^{m+1} \varepsilon_2^{2m+2} \exp(-\alpha_{i2}\xi_2^2) + (m+1)J_{m-1},$$

$$J_{-1} = \frac{1}{2} [1 - \exp(-\alpha_{i2}\xi_2^2)],$$

$$\bar{\Phi}_{i2} = Q(\alpha_{i2}, \varepsilon_i, \infty) \approx \frac{\sqrt{\pi}}{8\varepsilon_2\sqrt{\alpha_{i2}}},$$

$$A_i^{(2)} = \frac{4\alpha_{i2}\bar{\Phi}_{i2}}{\sqrt{\alpha_{i2}}} \frac{a_i}{(1+a_i)^2},$$

$$\psi_{i1}^{(3)}(\xi_1) = A_i^{(3)} - \left( \frac{A_i^{(3)}}{\Phi_{10i}} + \frac{\varepsilon_{i1}A_i^{(0)}\Phi_{13i}}{\Phi_{10}\Phi_{10i}} \right) \int_0^z E(\bar{\varepsilon}_{i1}, p) dp +$$

$$+ \frac{\varepsilon_{i1}A_i^{(0)}}{\Phi_{10}\Phi_{10i}} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}_{i1}, p) dp,$$

$$\psi_{i2}^{(3)}(\xi_2) = -A_i^{(3)} \operatorname{erfc} \sqrt{\alpha_{i2}} \xi_2,$$

$$A_i^{(3)} = -\frac{\varepsilon_{i1}\Phi_{13i}}{\Phi_{10}\Phi_{10i}} \frac{a_i}{(1+a_i)^2} + \frac{\varepsilon_{i1}\varepsilon_{i1}\Phi_{10i}}{2} \left( A_i^{(0)} - \frac{c_{i10}}{c_{i10} - \chi_i c_{i20}} \right) \frac{a_i}{1+a_i},$$

$$\Phi_{13i} = \int_0^{\infty} \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}_{i1}, p) \approx 6,56\bar{\varepsilon}_{i1}^{-1,6}, \quad i = 1, \dots, n.$$

Из (1.95) и (1.99) получим выражения для числа Шервуда

$$\operatorname{Sh}_{i1} = -\sqrt{\operatorname{Pe}_1} \left\{ \psi'_{i1}(0) + \theta_3 \varepsilon_{i1} \psi'_1(0) \left[ \frac{c_{i10}}{c_{i10} - \chi_i c_{i20}} - \psi_{i1}(0) \right] \right\}, \quad (1.100)$$

$$\operatorname{Sh}_{i2} = -\sqrt{\operatorname{Pe}_2} \psi'_{i2}(0), \quad i = 1, \dots, n,$$

где для  $\psi'_{i1}(0)$  и  $\psi_{i1}(0)$  можно использовать нулевые приближения

$$\psi_1^{(0)'}(0) = -\frac{2}{\varepsilon_1\Phi_{10}}, \quad \psi_{i1}^{(0)}(0) = \frac{1}{1+a_i}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.101)$$

а  $\psi'_{i1}(0)$  и  $\psi'_{i2}(0)$  принимают вид:

$$-\psi'_{i1}(0) = \frac{2}{\varepsilon_i\Phi_{10i}} \frac{1}{1+a_i} + \frac{2\theta_1}{\alpha_{i1}\Phi_{10i}^2} \frac{1}{(1+a_i)^2} + \frac{8\theta_2\alpha_{i2}\bar{\Phi}_{i2}}{\varepsilon_i\Phi_{10i}\sqrt{\alpha_{i2}}} \frac{a_i}{(1+a_i)^2} + \theta_3 \left[ \frac{2\alpha_{i1}\bar{\Phi}_{13i}}{\Phi_{10}\Phi_{10i}^2} \frac{1}{(1+a_i)^2} + \frac{\varepsilon_{i1}}{\Phi_{10}} \frac{a_i}{1+a_i} \left( \frac{2}{1+a_i} - \frac{c_{i10}}{c_{i10} - \chi_i c_{i20}} \right) \right], \quad (1.102)$$

$$\begin{aligned}
-\psi'_{i2}(0) = & \frac{2\sqrt{\alpha_{i2}}}{\sqrt{\pi}} \frac{a_i}{1+a_i} + \frac{2\theta_1\sqrt{\alpha_{i2}}}{\sqrt{\pi}\alpha\varphi_{10i}} \frac{a_i}{(1+a_i)^2} + \\
& + \frac{8\theta_2\alpha\varepsilon_{i2}\bar{\varphi}_{i2}}{\sqrt{\pi}} \frac{a_i^2}{(1+a_i)^2} + \theta_3 \left[ \frac{2\sqrt{\alpha_{i2}}\varepsilon_{i1}\varphi_{13i}}{\sqrt{\pi}\varphi_{10}\varphi_{10i}} \frac{a_i}{(1+a_i)^2} - \right. \\
& \left. - \frac{\sqrt{\alpha_{i2}}\varepsilon_i\varepsilon_{i1}\varphi_{10i}}{\sqrt{\pi}\varphi_{10}} \frac{a_i}{1+a_i} \left( \frac{1}{1+a_i} - \frac{c_{i10}}{c_{i10} - \chi_i c_{i20}} \right) \right], \quad i = 1, \dots, n.
\end{aligned}$$

В случаях, когда массообмен лимитируется массопереносом в газовой фазе,  $\chi_i \rightarrow 0$  и в (1.102) можно подставить

$$\chi_i/\varepsilon_{i0} = 0, \quad a_i = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.103)$$

выражение (1.100) для  $Sh_{i1}$  принимает вид:

$$Sh_{i1} = \sqrt{Pe_1} \left( \frac{2}{\varepsilon_1\varphi_{10i}} + \frac{2\theta_1}{\alpha\varepsilon_1\varphi_{10i}^2} + \frac{2\theta_3\alpha_{i1}\varphi_{13i}}{\varphi_{10}\varphi_{10i}^2} \right), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.104)$$

Если массообмен лимитируется массопереносом в жидкой фазе,  $\chi_i \rightarrow \infty$  и в (1.102) можно подставить

$$\varepsilon_{i0}/\chi_i = 0, \quad a_i \rightarrow \infty, \quad i = 1, \dots, n,$$

то выражение (1.100) для  $Sh_{i2}$  принимает вид:

$$Sh_{i2} = \sqrt{Pe_2} \left( \frac{2\sqrt{\alpha_{i2}}}{\sqrt{\pi}} + \frac{8\theta_2\alpha\varepsilon_{i2}\bar{\varphi}_{i2}}{\sqrt{\pi}} \right), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.105)$$

В случаях, когда диффузионные сопротивления обеих фаз соизмеримы ( $\chi_i/\varepsilon_{i0} \sim 1$ ), из (1.99) получим

$$\psi_{i1}^{(3y)}(0) < 0, \quad \psi_{i2}^{(3y)}(0) > 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.106)$$

Из (1.102) и (1.106) следует, что увеличение большого градиента концентрации ( $\theta$ ) приводит к увеличению диффузионного переноса в газовой фазе и к его уменьшению в жидкой фазе.

Как видим из (1.105), в случаях, когда многокомпонентный массообмен лимитируется массопереносом в жидкой фазе, нелинейные эффекты в газе не влияют на скорость процесса.

### 1.3.3. Нелинейный массообмен между двумя жидкостями

Количественное описание кинетики массообмена в системах жидкость-жидкость является основой расчета экстракционных процессов и аппаратов. Интенсификация этого процесса путем создания больших градиентов концентрации приводит к проявлению нелинейных эффектов в кинетике массопереноса в обеих фазах. В ряде случаев эти эффекты связаны с индуцированием тангенциальных течений на фазовой границе (эффект Марангони) в результате создания градиента поверхностного (межфазного) натяжения. Как было уже показано, большие массовые потоки могут индуцировать вторичные течения, скорость которых является нормальной к фазовой границе. Теоретический анализ влияния этих вторичных течений на кинетику массообмена в системах жидкость-жидкость дает возможность отделить этот нелинейный эффект от эффекта Марангони и является основой для расчета экстракционных процессов с интенсивным массообменом.

Экстракционные процессы реализуются чаще всего в аппаратах, где одна из жидкостей находится в виде капель. Маленькие размеры капель являются причиной того, что изменения скоростей и концентрации происходят в тонких слоях на границе раздела фаз. Это позволяет использовать приближения пограничного слоя для теоретического анализа кинетики экстракции в условиях интенсивного массообмена.

На практике обе жидкости движутся, однако одна из них является дисперсной фазой, а другая – дисперсной средой. Поскольку кинетика массообмена зависит в основном от относительной скорости капель, в дальнейшем будет рассматриваться массообмен между двумя жидкостями, одна из которых неподвижна.

Подвижную фазу можно рассматривать как фазу 1, а неподвижную – как фазу 2. Таким образом, для массопереноса в обеих жидкостях можно использовать (1.59) и (1.60), если подставить

$$u_{20} = 0, \quad \chi = m, \quad (1.107)$$

где  $m$  – коэффициент распределения экстрагируемого вещества в жидкостях 1 и 2.

Скорость массообмена и число Шервуда получаются из уравнений (1.61)–(1.63):

$$J = MK_j m^{1-j} (c_{10} - m c_{20}) = -\frac{1}{L} \int_0^L I_j dx, \quad (1.108)$$

$$\text{Sh}_j = \frac{K_j L}{D_j} = \frac{\rho_j^*}{\rho_{j0}^*} \frac{m^{j-1}}{c_{10} - mc_{20}} \int_0^L \left( \frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{y=0} dx, \quad j = 1, 2.$$

Решение задачи (1.59), (1.60) с учетом (1.107) возможно, если ввести автомодельные переменные:

$$\begin{aligned} u_j &= 0,5u_{10}\phi_j, \\ v_j &= (-1)^{j-1} \left( \frac{u_{10}D_j}{4x} \right)^{0,5} (\xi_j \phi_j' - \phi_j), \\ c_j &= c_{j0} + (-1)^{j-1} \frac{c_{10} - mc_{20}}{m^{j-1}} \psi_j, \\ \phi_j &= \phi_j(\xi_j), \quad \psi_j = \psi_j(\xi_j), \\ \xi_j &= (-1)^{j-1} y \left( \frac{u_{10}}{4D_j x} \right)^{0,5}, \quad \varepsilon_j = \text{Sc}_j^{0,5}, \end{aligned} \quad (1.109)$$

$$\text{Sc}_j = \frac{v_j}{D_j}, \quad j = 1, 2.$$

В результате получим

$$\begin{aligned} \phi_j''' + \varepsilon_j^{-2} \phi_j \phi_j'' &= 0, \\ \psi_j'' + \phi_j \psi_j' &= 0, \\ \phi_j(0) &= (-1)^{j-1} \Delta_j \psi_j'(0), \\ \phi_1'(0) &= \phi_2'(0), \quad \phi_1''(0) = -a\phi_2''(0), \\ \psi_1(0) &= 1 - \psi_2(0), \quad \psi_1'(0) = \frac{b}{m} \psi_2'(0), \\ \phi_1'(\infty) &= 2, \quad \phi_2'(\infty) = 0, \quad \phi_j'(\infty) = 0, \quad j = 1, 2, \end{aligned} \quad (1.110)$$

где

$$\Delta_j = \frac{M(mc_{20} - c_{10})}{\rho_{j0}^* m^{j-1}}, \quad (1.111)$$

$$a = \frac{\varepsilon_2 \rho_{20}}{\varepsilon_1 \rho_{10}} \sqrt{\frac{v_2}{v_1}}, \quad v_j = \frac{\mu_j}{\rho_{j0}},$$

$$b = \frac{\rho_{10} \rho_{20}^*}{\rho_1^* \rho_{20}^*} \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}, \quad j = 1, 2.$$

В новых переменных выражение для числа Шервуда (1.108) принимает вид:

$$\text{Sh}_j = -\frac{\rho_j^*}{\rho_{j0}^*} \text{Pe}_j^{0,5} \psi_j'(0), \quad (1.112)$$

$$\text{Pe}_j = \frac{u_{10}L}{D_j}, \quad j = 1, 2,$$

где  $\psi_j'(0)$  ( $j = 1, 2$ ) получается решением (1.110).

В (1.110)  $\varepsilon_j \ll 1$ , т.е.  $\phi_j$  ( $j = 1, 2$ ) можно определить в нулевом приближении по этим параметрам с точностью до произвольных констант:

$$\phi_j = \alpha_j \xi_j^2 + \beta_j \xi_j + \gamma_j, \quad j = 1, 2, \quad (1.113)$$

которые определяются из граничных условий. Таким образом, (1.110) можно записать как:

$$\psi_j'' + (\alpha_j \xi_j^2 + \beta_j \xi_j + \gamma_j) \psi_j' = 0, \quad (1.114)$$

$$\psi_1(0) = 1 - \psi_2(0), \quad \psi_1'(0) = \frac{b}{m} \psi_2'(0),$$

$$\psi_j(\infty) = 0, \quad j = 1, 2.$$

Решение этих уравнений получим в виде:

$$\psi_j = \frac{(2-j)b\phi_1 + (j-1)m\phi_2}{b\phi_1 + m\phi_2} \left( 1 - \phi_j^{-1} \int_0^{\xi_j} E(p_j) dp_j \right), \quad (1.115)$$

$$E(p_j) = \exp\left(-\frac{\alpha_j}{3} p_j^3 - \frac{\beta_j}{2} p_j^2 - \gamma_j p_j\right),$$



$$\varphi_j = \int_0^{\infty} E(p_j) dp_j, \quad j = 1, 2.$$

Полученный результат позволяет определить  $\psi_j'(0)$ :

$$\psi_j'(0) = \frac{(2-j)b\varphi_1 + (j-1)m\varphi_2}{b\varphi_1 + m\varphi_2} \cdot \frac{1}{\varphi_j}, \quad j = 1, 2 \quad (1.116)$$

и подставить в (1.112) для вычисления числа Шервуда.

Сразу видно, что интеграционные константы нельзя получить в приближениях диффузионного пограничного слоя (1.109). Для этой цели можно использовать переменные ламинарного пограничного слоя:

$$\phi_j(\xi_j) = \varepsilon_j f_j(z_j), \quad \varepsilon_j z_j = \xi_j, \quad j = 1, 2. \quad (1.117)$$

Таким образом, из (1.112) получается:

$$f_j''' + f_j f_j'' = 0, \quad (1.118)$$

$$f_2(0) = (-1)^{j-1} \frac{\Delta_j}{\varepsilon_j} \psi_j'(0) = \frac{\gamma_j}{\varepsilon_j},$$

$$f_1'(0) = f_2'(0) = \beta_1 = \beta_2 = \beta, \quad f_1''(0) = -\alpha_0 \cdot f_2''(0) = \alpha,$$

$$f_1'(\infty) = 2, \quad f_2'(\infty) = 0, \quad j = 1, 2,$$

где

$$\alpha_0 = \frac{\mu_2}{\mu_1} \left( \frac{\nu_1}{\nu_2} \right)^{0.5}, \quad \psi_j = \psi_j(\xi_j), \quad j = 1, 2. \quad (1.119)$$

Совместное решение системы уравнений (1.114) и (1.118) для определения  $f_j$  и  $\psi_j$  ( $j = 1, 2$ ) можно заменить итеративным решением, где начальными приближениями являются  $f_j^{(0)}$  и  $\psi_j^{(0)}$  ( $j = 1, 2$ ), т.е. нулевые приближения решения задач (1.114) и (1.118) для  $f_j$  и  $\psi_j$  относительно малых параметров  $\Delta_j$  ( $j = 1, 2$ ). Таким образом, получим:

$$f_j^{(0)''''} + f_j^{(0)} f_j^{(0)''} = 0, \quad (1.120)$$

$$f_1^{(0)}(0) = f_2^{(0)}(0) = 0, \quad f_1^{(0)'}(0) = f_2^{(0)'}(0) = b_0,$$

$$f_1^{(0)''}(0) = -\alpha_0 \cdot f_2^{(0)''}(0) = \alpha_0; \quad f_1^{(0)' }(\infty) = 2, \quad f_2^{(0)' }(\infty) = 0;$$

$$\psi_j^{(0)''} + \phi_j^{(0)} \psi_j^{(0)'} = 0, \quad (1.121)$$

$$\psi_1^{(0)}(0) = 1 - \psi_2^{(0)}(0), \quad \psi_1^{(0)' }(\infty) = \frac{b}{m} \psi_2^{(0)' }(\infty),$$

$$\psi_j^{(0)}(\infty) = 0, \quad j = 1, 2;$$

где

$$\phi_j^{(0)} = \alpha_j^{(0)} \xi_j^2 + \beta_j^{(0)} \xi_j = \varepsilon_j f_j^{(0)}(z_j), \quad j = 1, 2 \quad (1.122)$$

$$\alpha_1^{(0)} = \frac{a_0}{2\varepsilon_1}, \quad \alpha_2^{(0)} = -\frac{a_0}{2\alpha_0\varepsilon_2}, \quad \beta_1^{(0)} = \beta_2^{(0)} = b_0.$$

Параметры  $a_0$  и  $b_0$  получаются в ходе численного определения  $f_j^{(0)}$  ( $j = 1, 2$ ). На этой основе можно определить и  $\psi_j^{(0)}$  ( $j = 1, 2$ ):

$$\psi_j^{(0)} = \frac{(2-j)b\varphi_{10} + (j-1)m\varphi_{20}}{b\varphi_{10} + m\varphi_{20}} \cdot \left( 1 - \varphi_{j0}^{-1} \int_0^{\xi_j} E_0(p_j) dp_j \right) \quad (1.123)$$

$$E_0(p_j) = \exp \left( -\frac{\alpha_j^{(0)}}{3} p_j^3 - \frac{\beta_j^{(0)}}{2} p_j^2 \right)$$

$$\varphi_{j0} = \int_0^{\infty} E_0(p_j) dp_j, \quad j = 1, 2.$$

Первая итерация решения начинается решением (1.118), если подставить

$$\psi_j'(0) = \psi_j^{(0)' }(\infty), \quad j = 1, 2. \quad (1.124)$$

Численное решение (1.118) позволяет определить  $\alpha$  и  $\beta$ , вычислить константы интегрирования в (1.113):

$$\alpha_1 = \frac{\alpha}{2\varepsilon_1}, \quad \alpha_2 = -\frac{\alpha}{2\alpha_0\varepsilon_2}, \quad \beta_j = \beta, \quad (1.125)$$

$$\gamma_j = -(-1)^{j-1} \frac{(2-j)b\varphi_{10} + (j-1)m\varphi_{20}}{b\varphi_{10} + m\varphi_{20}} \cdot \frac{\Delta_j}{\varphi_{j0}}, \quad j = 1, 2.$$

Первая итерация заканчивается решением системы (1.114) и получением значения интеграла в (1.115), что позволяет определить  $\psi'_j(0)$  ( $j = 1, 2$ ) в числе Шервуда (1.118).

Следующие итерации получаются аналогичным образом, т.е. вычисляются последовательно  $f_j, \phi_j, \psi_j$ , используя  $\psi'_j(0)$  от предыдущей итерации.

Этот итеративный подход был использован для решения задачи (1.110) при  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 10$ ,  $\Delta_1 = \Delta_2 = \pm 0,1, \pm 0,3, \pm 0,5$ ,  $a = b = m = 1$ , а также в случаях, когда массообмен лимитируется массопереносом в первой ( $m/b = 0$ ) или второй ( $b/m = 0$ ) фазе.

Полученные результаты показывают быструю сходимость итеративного метода. В большинстве случаев две итерации являются вполне достаточными и только в исключительных случаях ( $\Delta_2 = 0,5$ ,  $b/m = 0$ ) нужно использовать третью итерацию.

В табл. 1.8 приведены значения  $\psi'_j(0)$ ,  $j = 1, 2$ , позволяющие определить числа Шервуда из (1.112). Как видим, направление массообмена влияет на диффузионный массоперенос так же, как это было уже

Таблица 1.8

$a = 1, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 10$			
$\theta_1 = \theta_2$	$b/m = 1,$ $\psi'_1(0) = \psi'_2(0)$	$m/b = 0,$ $\psi'_2(0) = 0$	$b/m = 0,$ $\psi'_1(0) = 0$
	$-\psi'_1(0)$	$-\psi'_1(0)$	$-\psi'_2(0)$
0	0,4319	0,8786	0,8497
0,1	0,4316	0,8261	0,9073
-0,1	0,4316	0,9400	0,8003
0,3	0,4289	0,7398	1,0562
-0,3	0,4289	1,0996	0,7189
0,5	0,4237	0,6689	1,2703
-0,5	0,4238	1,3305	0,6519

показано в системах газ-жидкость. В случаях соизмеримости диффузионных сопротивлений ( $b/m \sim 1$ ) увеличение скорости диффузионного массопереноса в одной фазе связано с уменьшением скорости диффузионного массопереноса в другой. В частном случае ( $b/m = 1$ ,  $\Delta_1 = \Delta_2$ ) эти два эффекта компенсируются полностью и результаты нелинейной теории ( $\Delta_1 = \Delta_2 \neq 0$ ) совпадают с результатами линейной теории ( $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$ ).

#### 1.4. СИСТЕМА ГАЗ-СТЕКАЮЩАЯ ПЛЕНКА ЖИДКОСТИ - ТВЕРДАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Теоретические исследования нелинейного массопереноса в системах газ-жидкость показывают [45, 63], что на практике нелинейные эффекты являются существенными, когда процесс массообмена лимитируется массопереносом в газовой фазе. В случаях соизмеримых диффузионных сопротивлений, нелинейные эффекты уменьшаются значительно и, когда процесс лимитируется диффузионным сопротивлением в жидкости, они практически отсутствуют (при нормальном давлении).

Обзор работ в области теории кинетики нелинейного массопереноса в двухфазных системах с интенсивным массообменом указывает на большую значимость проблемы создания теории нелинейного массообмена между газом и стекающей пленкой жидкости в случаях, когда процесс лимитируется массопереносом в газовой фазе. На этой основе будет сделана попытка объяснить разницу в скорости массопереноса, которая наблюдается экспериментально при абсорбции и десорбции хорошо растворимых газов.

##### 1.4.1. Нелинейный массообмен между газом и стекающей пленкой

Нелинейный массообмен между газом и стекающей пленкой жидкости в случаях абсорбции или десорбции газов можно описать при помощи уравнений движения и конвективной диффузии в жидкости и газе и уравнения макроскопического баланса жидкости пленки, т.е. условие "непротекания" через поверхность пленки. В случаях интенсивного массообмена нужно добавить условие, позволяющее определить вторичное течение в зависимости от массового потока, а условие "непротекания" уже является условием "протекания", учитывая скорость вторичного течения.

Теоретические и экспериментальные исследования [5, 35] показывают, что течение пленки жидкости по вертикальной поверхности можно описать с достаточной точностью уравнениями движения в нулевом приближении по малому параметру  $(h_0/L)^2$ :

$$v \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + g = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0. \quad (1.126)$$

Поэтому все уравнения математического описания в дальнейшем являются нулевыми приближениями по малому параметру  $(h_0/L)^2$ .

Граничные условия системы (1.126) выражают "прилипание" на твердой поверхности  $y = 0$  и непрерывность тензора напряжений на фазовой границе  $y = h$ :

$$y = 0, \quad u = 0, \quad v = 0; \quad (1.127)$$

$$y = h, \quad \mu \frac{\partial u}{\partial y} = \tilde{\mu} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y}.$$

Толщина пленки определяется [5, 35] из макроскопического баланса (условия "протекания" на фазовой границе) с учетом вторичного течения в пленке жидкости [30] в результате интенсивного массообмена с газом:

$$y = h, \quad h'u - v = \frac{MD}{\rho_0^*} \frac{\partial c}{\partial y}. \quad (1.128)$$

Изменение толщины пленки связано с изменением скорости жидкости по длине пленки. Это приводит к необходимости ввести граничные условия для скорости и толщины по длине пленки. При теоретическом анализе пленочного течения [1, 5, 29] показано, что в результате малой толщины пленки эти эффекты быстро затухают и на некотором расстоянии от начала пленки ( $L_\infty$ ) наблюдается асимптотическое течение, т.е. скорость течения не зависит от продольной координаты. Это дает основание использовать в качестве граничных условий

$$x \rightarrow L_\infty, \quad \frac{\partial u}{\partial x} \rightarrow 0, \quad h \rightarrow h_0. \quad (1.129)$$

Для определения концентрации абсорбируемого (десорбируемого) вещества в (1.128) нужно решить уравнение конвективной диффузии в жидкости. На практике толщина диффузионного пограничного слоя в жидкости всегда меньше толщины пленки, в результате чего можно использовать приближение пограничного слоя:

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (1.130)$$

с граничными условиями, учитывающими непроницаемость твердой стенки и непрерывность массового потока через фазовую границу:

$$x = 0, \quad c = c_0;$$

$$y = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0; \quad (1.131)$$

$$y = h, \quad \frac{D\rho^*}{\rho_0^*} \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\tilde{D}\tilde{\rho}^*}{\tilde{\rho}_0^*} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y}.$$

В (1.131) предусматривается (см. 3.1) наличие и конвективного потока вещества, т.е.  $\rho^* = \rho_0 + Mc^*$  и  $\tilde{\rho}^* = \tilde{\rho}_0 + M\tilde{c}^*$ , где  $\tilde{c}^*$  и  $c^*$  ( $\tilde{c}^* = \chi c^*$ ) – концентрация абсорбируемого вещества на межфазной поверхности. Здесь нужно иметь в виду, что при обычном давлении

$$\frac{\rho^*}{\rho_0^*} \approx 1.$$

Из теоретического анализа совместного движения газа и пленки жидкости [5, 29, 35] видно, что уравнения движения газа можно записать в приближениях пограничного слоя:

$$\tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} = \tilde{\nu} \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} + \frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} = 0. \quad (1.132)$$

Граничные условия уравнений (1.119) выражают непрерывность скоростей на фазовой границе и потенциальное течение газа вне пограничного слоя

$$x = 0, \quad \tilde{u} = \tilde{u}_0; \quad (1.133)$$

$$y = h, \quad \tilde{u} = u, \quad \tilde{v} = v;$$

$$y \rightarrow \infty, \quad \tilde{u} = \tilde{u}_0.$$

Толщины ламинарного и диффузионного пограничных слоев в газах имеют один и тот же порядок, и для описания массопереноса в газовой фазе можно использовать аналогичное приближение

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} = \bar{v} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} \quad (1.134)$$

с граничными условиями, выражающими термодинамическое равновесие на фазовой границе и постоянную концентрацию вне пограничного слоя:

$$\begin{aligned} x = 0, \quad \bar{c} &= \bar{c}_0; \\ y = h, \quad \bar{c} &= \chi c; \\ y \rightarrow \infty, \quad \bar{c} &= \bar{c}_0. \end{aligned} \quad (1.135)$$

Интенсивный массообмен между газом и жидкостью индуцирует вторичное течение [5, 35, 45]. Скорость этого течения  $\bar{v}_n$  (в вышеуказанных приближениях) можно выразить массовым потоком через фазовую границу:

$$\bar{v}_n = \bar{v}(x, h) - h' \bar{u}(x, h) = -\frac{MD}{\bar{\rho}_0^*} \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right)_{y=h} \quad (1.136)$$

Уравнение (1.136) позволяет учесть влияние массопереноса на гидродинамику и становится источником нелинейности в левой части (1.134), т.е. (1.136) является основой для расчета нелинейного массопереноса в условиях интенсивного массообмена. Скорость массообмена между газом и жидкостью в рассматриваемом случае определяется кинетикой нелинейного массопереноса в газовой фазе. Эту скорость можно получить осреднением массового потока для данной длины пленки  $L$ :

$$J = M \bar{K} (\bar{c}_0 - \chi c_0) = \frac{1}{L} \int_0^L \bar{I} dx, \quad (1.137)$$

где локальный массовый поток имеет (в результате вторичного течения) диффузионную и конвективную составляющие:

$$\bar{I} = -M \bar{D} \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right)_{y=h} + M \chi c_0 [\bar{v}(x, h) - h' \bar{u}(x, h)] =$$

$$= -\frac{M \bar{D} \bar{\rho}^*}{\bar{\rho}_0^*} \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right)_{y=h}, \quad \bar{\rho}^* = \bar{\rho}_0^* + M \chi c^*. \quad (1.138)$$

Выражения (1.137) и (1.138) позволяют определить число Шервуда  $\bar{Sh}$  после решения уравнений (1.126)–(1.136):

$$\bar{Sh} = \frac{\bar{K} L}{\bar{D}} = -\frac{\bar{\rho}^*}{\bar{\rho}_0^*} \frac{1}{\bar{c}_0 - \chi c_0} \int_0^L \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right)_{y=h} dx. \quad (1.139)$$

Для решения системы уравнений (1.126)–(1.136) нужно ввести следующие безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} X &= \frac{x}{L}, \quad Y = \frac{y}{h_0}, \\ U(X, Y) &= \frac{u}{u_0}, \quad V(X, Y) = \frac{v}{\varepsilon_0 u_0}, \\ H(X) &= \frac{h}{h_0}, \quad \tilde{Y} = \frac{y-h}{\tilde{\delta}}, \\ \tilde{U}(X, \tilde{Y}) &= \frac{\bar{u}}{\bar{u}_0}, \quad \tilde{V}(X, \tilde{Y}) = \frac{\bar{v}}{\varepsilon_0 \bar{u}_0}, \\ C &= \frac{c - c_0}{\bar{c}_0 - \chi c_0}, \quad \tilde{C} = \frac{\bar{c} - \chi c_0}{\bar{c}_0 - \chi c_0}, \end{aligned} \quad (1.140)$$

где

$$\varepsilon_0 = \frac{h_0}{L}, \quad u_0 = \frac{gh_0^2}{3\nu}, \quad \tilde{\varepsilon}_0 = \frac{\tilde{\delta}}{L}, \quad \tilde{\delta} = \sqrt{\frac{\tilde{D}L}{\bar{u}_0}}. \quad (1.141)$$

Таким образом, получается пять взаимно связанных краевых задач:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} &= -3, \quad \frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0; \\ Y = 0, \quad U &= 0, \quad V = 0; \\ Y = H, \quad \frac{\partial U}{\partial Y} &= \theta_2 \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{Y}} \right)_{\tilde{Y}=0}; \end{aligned} \quad (1.142)$$

$$X \rightarrow L_\infty/L, \quad \frac{\partial U}{\partial X} \rightarrow 0.$$

$$H'U(X, H) = V(X, H) + \theta_4 \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=H}; \quad (1.143)$$

$$X \rightarrow L_\infty/L, \quad H \rightarrow 1.$$

$$U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = Fo \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}; \quad (1.144)$$

$$X = 0, \quad C = 0;$$

$$Y = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial Y} = 0;$$

$$Y = H, \quad \frac{\partial C}{\partial Y} = \beta \left( \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} \right)_{\tilde{Y}=0}.$$

$$\tilde{U} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial X} + \tilde{V} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{Y}} = \tilde{Sc} \frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial \tilde{Y}^2} + \delta_0 H' \tilde{U} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{Y}}; \quad (1.145)$$

$$\frac{\partial \tilde{U}}{\partial X} + \frac{\partial \tilde{V}}{\partial \tilde{Y}} = \delta_0 H' \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{Y}};$$

$$X = 0, \quad \tilde{U} = 1;$$

$$\tilde{Y} = 0, \quad \tilde{U} = \theta_1 U(X, H), \quad \tilde{V} = -\theta_3 \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} + \delta_0 H' \tilde{U};$$

$$\tilde{Y} \rightarrow \infty, \quad \tilde{U} = 1.$$

$$\tilde{U} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial X} + \tilde{V} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} = \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}^2} + \delta_0 H' \tilde{U} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}}; \quad (1.146)$$

$$\tilde{Y} = 0, \quad \tilde{C} = 0;$$

$$\tilde{Y} \rightarrow \infty, \quad \tilde{C} = 1,$$

где

$$\delta_0 = \frac{h_0}{\delta}, \quad Fo = \frac{DL}{u_0 h_0^2}, \quad \tilde{Sc} = \frac{\tilde{\nu}}{D}, \quad (1.147)$$

$$\theta_1 = \frac{u_0}{\tilde{u}_0}, \quad \theta_2 = \frac{\tilde{\mu} \delta_0}{\mu \theta_1}, \quad \theta_3 = \frac{M}{\tilde{\rho}_0^*} (\tilde{c}_0 - \chi c_0),$$

$$\theta_4 = \frac{MD(\tilde{c}_0 - \chi c_0)}{\varepsilon_0 u_0 h_0 \rho_0^* \chi}, \quad \beta = \frac{\delta_0 \chi \tilde{D} \tilde{\rho}^*}{D \tilde{\rho}_0^*}.$$

Параметр  $\theta_3$  определяет направление массообмена [41]. В случаях абсорбции  $\theta_3 > 0$ , а при десорбции  $\theta_3 < 0$ . В приближениях линейной теории массопереноса  $\theta_3 = 0$  [27].

Решение задачи (1.142)–(1.146) позволяет определить число Шервуда из (1.139), которое в новых переменных имеет вид:

$$Sh = -\frac{\tilde{\rho}^*}{\rho_0^*} \sqrt{\tilde{Pe}} \int_0^1 \left( \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} \right)_{\tilde{Y}=0} dX, \quad \tilde{Pe} = \frac{\tilde{u}_0 L}{D}. \quad (1.148)$$

В случаях хорошо растворимых газов, когда процесс лимитируется массопереносом в газовой фазе, параметры  $\beta$  и  $\delta_0$  в уравнениях (1.142)–(1.146) практически равны нулю. Если в (1.142)–(1.146) подставить  $\beta = \delta_0 = 0$ , из (1.144) вытекает, что  $C \equiv 0$ , а в (1.143) следует заменить

$$\theta_4 \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=H} = \theta_0 \theta_3 \left( \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} \right)_{\tilde{Y}=0}, \quad \theta_0 = \frac{\tilde{\rho}^* \sqrt{\tilde{u}_0 \tilde{D} L}}{h_0 u_0 \rho_0^*}, \quad (1.149)$$

используя условия непрерывности массового потока через фазовую границу. В этих приближениях возможно решать (1.142)–(1.143) и (1.145)–(1.146) как две условно независимые задачи в жидкости и газе.

Распределение скоростей в пленке определяется из (1.142):

$$U = -\frac{3}{2} Y^2 + \left[ 3H + \theta_2 \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{Y}} \right)_{\tilde{Y}=0} \right] Y, \quad (1.150)$$

$$V = -\frac{1}{2} \left[ 3H' + \theta_2 \frac{d}{dX} \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{Y}} \right)_{\tilde{Y}=0} \right] Y^2.$$

Подставив выражения (1.150) в уравнение (1.143), найдем толщину пленки:

$$H^3 = 1 - \frac{1}{2} \theta_2 \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{Y}} \right)_{\bar{Y}=0} H^2 - \theta_0 \theta_3 \int_X^{L_\infty/L} \left( \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{Y}} \right)_{\bar{Y}=0} dX. \quad (1.151)$$

Уравнения распределения скоростей (1.150) и толщины пленки (1.151) получают окончательный вид после решения (1.145), (1.146).

В выражениях (1.150)  $\theta_2$  является малым параметром, т.е. в них можно подставить  $\bar{U}$  в нулевом приближении по  $\theta_2$ . Это позволяет решать (1.145) в нулевом приближении по  $\theta_2$ , если в (1.145) подставить  $U(X, H)$  в нулевом приближении по малому параметру  $\theta_2$ , т.е.

$$U(X, H) = \frac{3}{2}. \quad (1.152)$$

Распределение скоростей и концентраций в газе получается из (1.145) и (1.146) при помощи автомодельных переменных

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \bar{\varepsilon} \phi', \quad \bar{V} = \frac{\bar{\varepsilon}}{2} \frac{1}{\sqrt{X}} (\eta \phi' - \phi), \quad \bar{C} = 1 - \psi, \quad (1.153)$$

$$\phi = \phi(\eta), \quad \psi = \psi(\eta), \quad \eta = \frac{\bar{Y}}{2\sqrt{X}}, \quad \bar{\varepsilon} = \sqrt{\tilde{S}c}.$$

В результате получим:

$$\phi''' + \frac{1}{\bar{\varepsilon}} \phi \phi'' = 0, \quad \psi'' + \bar{\varepsilon} \phi \psi' = 0, \quad (1.154)$$

$$\phi(0) = -\frac{\theta_3}{\bar{\varepsilon}} \psi'(0), \quad \phi'(0) = \frac{3\theta_1}{\bar{\varepsilon}}, \quad \phi'(\infty) = \frac{2}{\bar{\varepsilon}},$$

$$\psi(0) = 1, \quad \psi(\infty) = 0.$$

Скорость массопереноса определяется числом Шервуда из (1.148). В новых переменных это выражение принимает вид:

$$\tilde{Sh} = \frac{\bar{\rho}^*}{\bar{\rho}_0} \sqrt{\bar{Pe}} \psi'(0), \quad (1.155)$$

где  $\psi'(0)$  получается решением задачи (1.154). Для практически интересных случаев параметры  $\theta_1$  и  $\theta_3$  в (1.154) малы, что позволяет использовать метод возмущений, т.е. подставить

$$A = A_0 + \theta_1 A_1 + \theta_3 A_3 + \theta_1^2 A_{11} + \theta_3^2 A_{33} + \theta_1 \theta_3 A_{13} + \dots, \quad (1.156)$$

где  $A$  – вектор-функция:

$$A = (\phi, \psi). \quad (1.157)$$

В (1.154) можно подставить

$$-\frac{\theta_3}{\bar{\varepsilon}} = \theta \quad (1.158)$$

и сравнить с (1.23). Видно, что некоторые из функций в (1.156) можно определить из (1.28). Если подставить (1.156) в (1.154), можно получить ряд краевых задач, которые решены для отдельных приближений [7]:

$$\phi_0(\eta) = f(z), \quad \psi_0(\eta) = 1 - \frac{1}{\varphi_0} \int_0^z E(\bar{\varepsilon}, p) dp, \quad z = \frac{2}{\bar{\varepsilon}} \eta,$$

$$\phi_0 = \int_0^\infty E(\bar{\varepsilon}, p) dp \approx 3,01 \tilde{S}c^{-0,35}, \quad E(\bar{\varepsilon}, p) = \exp \left[ -\frac{\bar{\varepsilon}^2}{2} \int_0^p f(s) ds \right],$$

$$\phi_1(\eta) = \frac{3}{2\alpha} f'(z), \quad \psi_1(\eta) = \frac{3}{2\alpha_0 \varphi_0} \left[ 1 - E(\bar{\varepsilon}, z) - \frac{1}{\varphi_0} \int_0^z E(\bar{\varepsilon}, p) dp \right],$$

$$\phi_{11}(\eta) = \frac{9}{4} F(z), \quad (1.159)$$

$$\psi_{11}(\eta) = \left( -\frac{9\bar{\varepsilon}^2 \varphi_2}{8\varphi_0^2} - \frac{9}{4\alpha^2 \varphi_0^3} + \frac{9\bar{\varepsilon}^4 \varphi_1}{32\alpha^2 \varphi_0^2} \right) \int_0^z E(\bar{\varepsilon}, p) dp +$$

$$+ \frac{9\bar{\varepsilon}^2}{8\varphi_0} \int_0^z \left[ \int_0^p F(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}, p) dp + \frac{9}{4\alpha^2 \varphi_0^2} [1 - E(\bar{\varepsilon}, z)] -$$

$$- \frac{9\bar{\varepsilon}^4}{32\alpha^2 \varphi_0} \int_0^z f^2(p) E(\bar{\varepsilon}, p) dp,$$

$$\phi_1 = \int_0^\infty f^2(p) E(\bar{\varepsilon}, p) dp \approx 3,011 \tilde{S}c^{-1,608},$$

$$\varphi_2 = \int_0^\infty \left[ \int_0^p F(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}, p) dp \approx 3,052\bar{S}c^{-1,283},$$

$$\phi_3(\eta) = \frac{2}{\bar{\varepsilon}^2 \varphi_0} \varphi(z),$$

$$\psi_3(\eta) = \frac{1}{\varphi_0^2} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}, p) dp - \frac{\varphi_3}{\varphi_0^3} \int_0^z E(\bar{\varepsilon}, p) dp,$$

$$\varphi_3 = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}, p) dp \approx 6,56\bar{S}c^{-0,8},$$

$$\phi_{33}(\eta) = \frac{2\varphi_3}{\bar{\varepsilon}^2 \varphi_0^3} \varphi(z) - \frac{4}{\bar{\varepsilon}^4 \varphi_0^2} \bar{\varphi}(z),$$

$$\psi_{33}(\eta) = \left( -\frac{2\varphi_3^2}{\varphi_0^5} + \frac{\varphi_{33}}{2\varphi_0^4} + \frac{2\bar{\varphi}_{33}}{\bar{\varepsilon}^2 \varphi_0^4} \right) \int_0^z E(\bar{\varepsilon}, p) dp +$$

$$+ \frac{2\varphi_3}{\varphi_0^4} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}, p) dp - \frac{1}{2\varphi_0^3} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\bar{\varepsilon}, p) dp -$$

$$- \frac{2}{\bar{\varepsilon}^2 \varphi_0^3} \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}, p) dp,$$

$$\varphi_{33} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\bar{\varepsilon}, p) dp \approx 24\bar{S}c^{-1,3},$$

$$\bar{\varphi}_{33} = \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right]^2 E(\bar{\varepsilon}, p) dp \approx 0,326\bar{S}c^{-1,63},$$

$$\phi_{13}(\eta) = \frac{3}{\alpha \bar{\varepsilon}^2 \varphi_0^2} \varphi(z) - \frac{3}{\alpha \bar{\varepsilon}^2 \varphi_0} \bar{\bar{\varphi}}(z),$$

$$\psi_{13}(\eta) = \left( -\frac{9\varphi_3}{2\alpha \varphi_0^4} + \frac{3\varphi_{13}}{2\alpha \varphi_0^3} + \frac{3\bar{\bar{\varphi}}_{13}}{2\alpha \varphi_0^3} \right) \int_0^z E(\bar{\varepsilon}, p) dp +$$

$$+ \frac{3}{\alpha \varphi_0^3} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}, p) dp -$$

$$- \frac{3}{2\alpha \varphi_0^2} \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\bar{\varphi}}(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}, p) dp + \frac{3}{2\alpha \varphi_0^2} E(\bar{\varepsilon}, z) \int_0^z \varphi(s) ds -$$

$$- \frac{3}{2\alpha \varphi_0^2} \int_0^z \varphi(p) E(\bar{\varepsilon}, p) dp + \frac{3\varphi_3}{2\alpha \varphi_0^3} [1 - E(\bar{\varepsilon}, z)],$$

$$\varphi_{13} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \bar{\bar{\varphi}}(s) ds \right] E(\bar{\varepsilon}, p) dp \approx \bar{S}c^{-1,3},$$

$$\bar{\bar{\varphi}}_{13} = \int_0^\infty \varphi(p) E(\bar{\varepsilon}, p) dp \approx 4,18\bar{S}c^{-0,46}.$$

В этих выражениях функции  $f$ ,  $F$ ,  $\varphi$ ,  $\bar{\varphi}$ ,  $\bar{\bar{\varphi}}$  получаются решением системы (1.29), если добавить

$$2F''' + fF'' + f''F = -\frac{1}{\alpha^2} f'f''',$$

$$2\bar{\bar{\varphi}}'' + f\bar{\bar{\varphi}}'' + f'\bar{\bar{\varphi}} = f'\varphi'' + f''\varphi,$$

(1.160)

$$F(0) = F'(0) = F'(\infty) = 0,$$

$$\bar{\bar{\varphi}}(0) = \bar{\bar{\varphi}}'(0) = \bar{\bar{\varphi}}'(\infty) = 0.$$

Нелинейные эффекты в газе влияют на гидродинамику пленки так, как было уже показано в (1.150) и (1.151), т.е. распределение скоростей и толщины пленки зависит от градиента скорости и концентрации в газе. Гидродинамика пленки зависит от малого параметра  $\theta_2$ , который получается как в (1.147) из условия непрерывности тензора напряжений на фазовой границе и учитывает динамическое взаимодействие жидкости и газа. Сохраняя порядок точности полученных до сих пор приближений, распределение скоростей в жидкости можно получить в первом приближении по малому параметру  $\theta_2$ :

$$U = -\frac{3}{2}Y^2 + \left[ 3H + \theta_2 \frac{\bar{\varepsilon}}{4\sqrt{X}} \phi_0''(0) \right] Y, \quad (1.161)$$

$$V = -\frac{1}{2} \left[ 3H' - \theta_2 \frac{\bar{\varepsilon}}{8X\sqrt{X}} \phi_0''(0) \right] Y^2,$$

где  $H$  определяется из

$$H^3 = 1 - \theta_2 \frac{\bar{\varepsilon}}{8\sqrt{X}} \phi_0''(0) H^2 + \theta_0 \theta_3 [\psi_0'(0) + \theta_1 \psi_1'(0) + \theta_3 \psi_3'(0)] (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X}). \quad (1.162)$$

Для определения  $H$  удобно использовать разложение

$$H = 1 + \theta_2 H_2 + \theta_3 H_3 + \theta_3^2 H_{33} + \theta_1 \theta_3 H_{13} + \dots \quad (1.163)$$

Если подставить (1.149) в (1.148) и приравнять члены с одинаковыми степенями  $\theta_2$ ,  $\theta_3$ ,  $\theta_3^2$  и  $\theta_1 \theta_3$ , учитывая (1.159), получим:

$$H_2 = -\frac{\alpha}{6\bar{\varepsilon}\sqrt{X}}, \quad H_3 = -\frac{2\theta_0}{3\bar{\varepsilon}\phi_0} (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X}),$$

$$H_{33} = -\frac{4\theta_0^2}{9\bar{\varepsilon}^2\phi_0^2} (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X})^2 - \frac{2\theta_0\phi_3}{3\bar{\varepsilon}\phi_0^3} (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X}), \quad (1.164)$$

$$H_{13} = -\frac{\theta_0}{\alpha\bar{\varepsilon}\phi_0^2} (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X}).$$

Подставив  $\phi_0''(0)$  из (1.159) в (1.161) и (1.164) в (1.163), окончательно будем иметь:

$$U = -\frac{3}{2}Y^2 + \left[ 3H + \frac{\alpha\theta_2}{\bar{\varepsilon}\sqrt{X}} \right] Y, \quad (1.165)$$

$$V = -\frac{1}{2} + \left[ 3H' + \frac{\alpha\theta_2}{2\bar{\varepsilon}X\sqrt{X}} \right] Y^2,$$

где  $H$  определяется из

$$H = 1 - \frac{\alpha\theta_2}{6\bar{\varepsilon}\sqrt{X}} - \frac{2\theta_0\theta_3}{2\bar{\varepsilon}\phi_0} (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X}) - \theta_3^2 \left[ \frac{4\theta_0^2}{9\bar{\varepsilon}^2\phi_0^2} (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X})^2 + \frac{2\theta_0\phi_3}{3\bar{\varepsilon}\phi_0^3} (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X}) \right] - \theta_1\theta_3 \frac{\theta_0}{\alpha\bar{\varepsilon}\phi_0^2} (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X}). \quad (1.166)$$

Скорость массопереноса в рассматриваемом случае определяется числом Шервуда из (1.155), где  $\psi'(0)$  можно получить из (1.159):

$$\psi'(0) = - \left[ \frac{2}{\bar{\varepsilon}\phi_0} + \frac{3\theta_1}{\bar{\varepsilon}\alpha\phi_0^2} + \frac{2\theta_3\phi_3}{\bar{\varepsilon}\phi_0^3} + \theta_1^2 \left( \frac{9\bar{\varepsilon}\phi_2}{4\phi_0^2} + \frac{9}{2\bar{\varepsilon}\alpha^2\phi_0^3} - \frac{9\bar{\varepsilon}^3\phi_1}{16\alpha^2\phi_0^2} \right) + \theta_3^2 \left( \frac{4\phi_3^2}{\bar{\varepsilon}\phi_0^5} - \frac{\phi_{33}}{\bar{\varepsilon}\phi_0^4} - \frac{4\bar{\phi}_{33}}{\bar{\varepsilon}^3\phi_0^4} \right) + \theta_1\theta_3 \left( \frac{9\phi_3}{\alpha\bar{\varepsilon}\phi_0^4} - \frac{3\phi_{13}}{\alpha\bar{\varepsilon}\phi_0^3} - \frac{3\bar{\phi}_{13}}{\alpha\bar{\varepsilon}\phi_0^3} \right) \right]. \quad (1.167)$$

Из (1.167) видно, что нелинейные эффекты увеличивают диффузионный перенос при абсорбции ( $\theta_3 > 0$ ) и уменьшают его при десорбции ( $\theta_3 < 0$ ) по сравнению с переносом, который получается из линейной теории ( $\theta_3 = 0$ ). Если при абсорбции ( $\theta_3 > 0$ ), десорбции ( $\theta_3 < 0$ ) и при малых градиентах концентрации ( $\theta_3 = 0$ ), когда скорости абсорбции и десорбции являются практически равными, выразим  $\psi'(0)$  через  $\psi'_+$ ,  $\psi'_-$  и  $\psi'_0$ , то из (1.155) и (1.167) получим:

$$\frac{\psi'_+ - \psi'_0}{\psi'_+ - \psi'_-} = \frac{1}{2} + \theta_3 \frac{\frac{1}{\bar{\varepsilon}^2\phi_0^2} (4\bar{\varepsilon}^2\phi_3^2 - \bar{\varepsilon}^2\phi_0\phi_{33} - 4\phi_0\bar{\phi}_{33})}{4\phi_3 + \frac{6\theta_1}{\alpha\phi_0} (3\phi_3 - \phi_0\phi_{13} - \phi_0\bar{\phi}_{13})}. \quad (1.168)$$



Таблица 1.9

$\theta_3$	$\theta_1$	$\phi_N(0)$	$\phi(0)$	$-\psi'_N(0)$	$-\psi'(0)$
0	0,0720	0	0	0,730	0,733
0,1	0,0723	0,0785	0,0784	0,785	0,794
-0,1	0,0718	-0,0682	-0,0687	0,682	0,690
0,2	0,0725	0,1700	0,1660	0,851	0,857
-0,2	0,0716	-0,1280	-0,1280	0,641	0,650
0,3	0,0730	0,2800	0,2640	0,932	0,929
-0,3	0,0714	-0,1820	-0,1770	0,605	0,618

Выражение (1.168), которое является прямым следствием из нелинейной теории массопереноса, можно проверить на основе экспериментальных данных для коэффициента массопереноса при абсорбции и десорбции хорошо растворимого газа при больших и малых градиентах концентрации.

Точность результатов асимптотической теории была определена [2] численным решением задачи (1.154). Численные результаты (рис. 1.14) показывают, что в случаях абсорбции хорошо растворимых газов, при больших градиентах концентрации, диффузионный массоперенос больше, чем в случаях десорбции.

В табл. 1.9 приведены теоретические результаты для скорости вторичного течения  $\phi_N(0)$  и диффузионного массопереноса  $\psi'_N(0)$ , полученные численным методом, и результаты асимптотической теории  $\phi(0)$  и  $\psi'(0)$ . Из таблицы видно, что точности приближения асимптотической теории достаточно для практических расчетов кинетики нелинейного массопереноса.

Разница в скорости массопереноса в процессах абсорбции и десорбции хорошо растворимых газов наблюдалась экспериментально рядом авторов [18, 23, 47, 52]. Во всех случаях это объяснялось эффектом Марангони, т.е. гидродинамическим эффектом, вызванным индуцированием вторичного течения, скорость которого является касательной к межфазной поверхности. Это течение считается результатом создания градиента поверхностного натяжения из-за неравномерного распределения температур и (или) концентраций на межфазной поверхности. Здесь предлагается теория, которая может объяснить эти экспериментальные результаты при помощи нелинейных эффектов, вызванных индуцированием вторичных течений, скорость которых

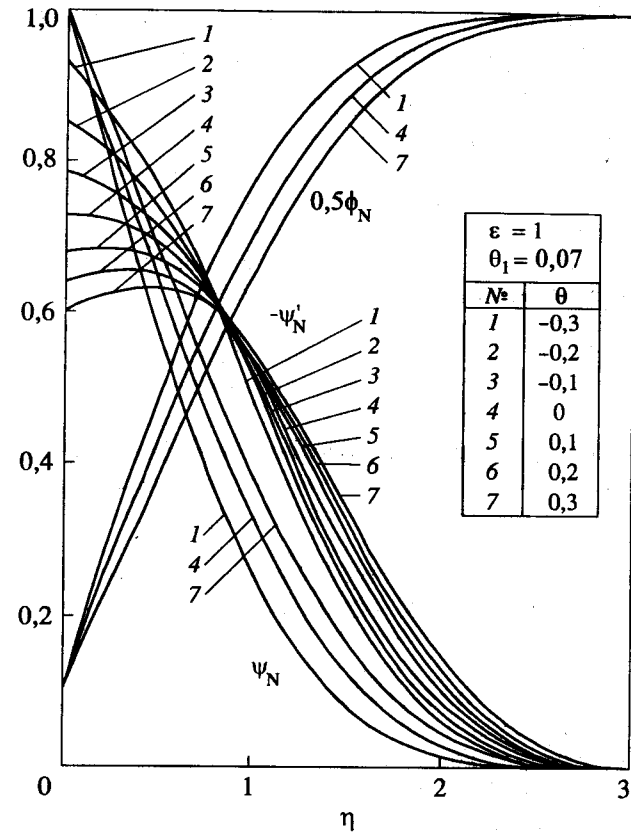


Рис. 1.14

является нормальной к фазовой границе. Выяснение механизма массопереноса в случаях интенсивного массообмена очевидно требует экспериментальных данных по абсорбции и десорбции и сравнительный анализ этих данных при помощи теории нелинейного массопереноса и эффекта Марангони. В этом отношении интересно определить и влияние нормальных вторичных течений (в результате интенсивного массообмена) на гидродинамическую устойчивость течения жидкости на межфазной поверхности.

### 1.4.2. Нелинейные эффекты при многокомпонентном массообмене между газом и пленкой жидкости

В предыдущем параграфе было показано, что нелинейный массообмен (в результате интенсивного массопереноса в газовой фазе) приводит к существенным изменениям распределения скоростей в жидкости и газе. В случаях многокомпонентного массопереноса это приводит не только к изменению скорости массопереноса компонента с большим градиентом концентрации, но и к изменениям скоростей массопереноса компонентов, градиенты концентрации которых не влияют на гидродинамику течения.

В литературе известен ряд экспериментальных работ [10, 11, 23], где в результате параллельного массообмена в системах газ-жидкость и жидкость-жидкость массоперенос одного компонента приводит к изменению скорости массопереноса другого компонента. В этих случаях обычно наблюдается увеличение скорости массопереноса, что объясняется эффектом Марангони, так как это нельзя объяснить при помощи линейной теории массопереноса [5].

Здесь этот эффект будет рассматриваться на примере многокомпонентного массопереноса в случае, когда в газовой фазе градиент концентрации одного из компонентов влияет на гидродинамику течения.

Теория диффузии в многокомпонентных системах [22, 59] показывает, что приближение независимой диффузии можно использовать не только в случаях, когда концентрации компонентов низкие, но и когда коэффициенты диффузии отдельных компонентов близки. Это позволяет решать задачи кинетики нелинейного массообмена между газом и стекающей пленкой жидкости в случаях многокомпонентного массопереноса, используя решение для массопереноса любого компонента в приближениях линейной теории массопереноса, где распределение скоростей учитывает влияние нелинейного массопереноса одного компонента.

Пусть  $\tilde{c}_i$  и  $c_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) являются концентрациями любого компонента в газе и жидкости, массоперенос которого не влияет на гидродинамику течения. Распределение этих концентраций определяется из

$$\tilde{u} \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial y} = \tilde{D}_i \frac{\partial^2 \tilde{c}_i}{\partial y^2}; \quad (1.169)$$

$$\begin{aligned} x = 0, \quad \tilde{c}_i &= \tilde{c}_{0i}; \\ y = h, \quad \tilde{c}_i &= \chi_i c_i; \\ y \rightarrow \infty, \quad \tilde{c}_i &= \tilde{c}_{0i}; \\ u \frac{\partial c_i}{\partial x} + v \frac{\partial c_i}{\partial y} &= D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}; \\ x = 0, \quad c_i &= c_{0i}; \\ y = 0, \quad \frac{\partial c_i}{\partial y} &= 0; \end{aligned}$$

$$y = h, \quad I_i = \tilde{I}_i, \quad i = 1, \dots, n,$$

где массовые потоки  $I_i$  и  $\tilde{I}_i$  имеют диффузионную и конвективную составляющие из-за нелинейного массопереноса компонента с большим градиентом концентрации:

$$\begin{aligned} \tilde{I}_i &= -M_i \tilde{D}_i \left( \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial y} \right)_{y=h} + M_i \tilde{v}_n(\tilde{c}_i)_{y=h}, \\ I_i &= -M_i D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{y=h} + M_i v_n(c_i)_{y=h}, \quad i = 1, \dots, n, \end{aligned} \quad (1.170)$$

$$\tilde{v}_n = -\frac{M \tilde{D}}{\tilde{\rho}_0^*} \left( \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \right)_{y=h}, \quad v_n = -\frac{M D}{\rho_0^*} \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h}.$$

В (1.169) и (1.170) распределение скоростей определены в 1.4.1 с учетом нелинейного массопереноса одного компонента в газовой фазе.

Решение задачи (1.169) позволяет определить скорость массообмена:

$$\begin{aligned} J_i &= M_i \tilde{K}_i (\tilde{c}_{0i} - \chi_i c_{0i}) = \frac{1}{L} \int_0^L \tilde{I}_i dx = \\ &= M_i \tilde{K}_i (\tilde{c}_{0i} / \chi_i - c_{0i}) = \frac{1}{L} \int_0^L I_i dx, \quad i = 1, \dots, n. \end{aligned} \quad (1.171)$$

Здесь, как и в (1.51), используется математическое описание в нулевом приближении к малому параметру  $(h_0/L)^2$ .

Из (1.170) получается число Шервуда для газа и жидкости:

$$\bar{Sh}_i = \frac{\bar{K}_i L}{\bar{D}_i} = \frac{1}{M_i \bar{D}_i (\bar{c}_{0i} - \chi_i c_{0i})} \int_0^L \bar{I}_i dx, \quad (1.172)$$

$$Sh_i = \frac{K_i L}{D_i} = \frac{\chi_i}{M_i D_i (\bar{c}_{0i} - \chi_i c_{0i})} \int_0^L I_i dx, \quad i = 1, \dots, n.$$

Для решения задачи (1.169) нужно ввести безразмерные переменные (1.140) и

$$\bar{C}_i = \frac{\bar{c}_i - \chi_i c_{0i}}{\bar{c}_{0i} - \chi_i c_{0i}}, \quad C_i = \frac{\bar{c}_i - c_{0i}}{\bar{c}_{0i}/\chi_i - c_{0i}}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.173)$$

В новых переменных задача (1.169) имеет вид:

$$\bar{U} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial X} + \bar{V} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}} = \left( \frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon_i} \right)^2 \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}^2} + \delta_0 H' \bar{U} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}}; \quad (1.174)$$

$$X = 0, \quad \bar{C}_i = 1;$$

$$\bar{Y} = 0, \quad \bar{C}_i = (C_i)_{Y=H};$$

$$\bar{Y} \rightarrow \infty, \quad \bar{C}_i = 1; \quad i = 1, \dots, n.$$

$$U \frac{\partial C_i}{\partial X} + V \frac{\partial C_i}{\partial Y} = Fo_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y^2}; \quad (1.175)$$

$$X = 0, \quad C_i = 0;$$

$$Y = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial Y} = 0;$$

$$Y = H, \quad \frac{\partial C_i}{\partial Y} = \beta_i \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}} \right)_{\bar{Y}=0} +$$

$$+ \theta_3 \beta_i \frac{\bar{D}}{D_i} \left[ \frac{\chi_i c_{0i}}{\bar{c}_{0i} - \chi_i c_{0i}} + (\bar{C}_i)_{\bar{Y}=0} \right] \left( \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{Y}} \right)_{\bar{Y}=0} -$$

$$- \varepsilon_0 \theta_3 \frac{\bar{D} \bar{\rho}^*}{D_i \rho_0^*} \left[ \frac{\chi_i c_{i0}}{\bar{c}_{i0} - \chi_i c_{i0}} + (C_i)_{Y=H} \right] \left( \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{Y}} \right)_{\bar{Y}=0}, \quad i = 1, \dots, n,$$

где

$$\bar{\varepsilon}_i = \bar{S} c_1^{1/2}, \quad \bar{S} c_i = \frac{\bar{v}}{\bar{D}_i}, \quad \beta_i = \frac{\delta_0 \chi_i \bar{D}_i}{D_i}, \quad Fo_i = \frac{D_i L}{u_0 h_0^2}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.176)$$

В работах [3, 7] было показано, что в случаях нелинейного массопереноса хорошо растворимых газов  $\delta_0 \rightarrow 0$ , т.е. в (1.174) и (1.175) можно не учитывать члены, пропорциональные  $\delta_0$ .

Скорость массообмена лимитируется массопереносом в газовой фазе, когда  $\beta_i \ll 1$ . В этом случае из (1.176) следует

$$\beta_i = 0, \quad \left( \frac{\partial C_i}{\partial Y} \right)_{Y=H} = 0, \quad C_i \equiv 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.177)$$

т.е. нужно решать только задачу (1.175). С этой целью введем автономные переменные

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \bar{\varepsilon} \phi', \quad \bar{V} = \frac{\bar{\varepsilon}}{2\sqrt{X}} (\eta \phi' - \phi), \quad \bar{C}_i = 1 - \bar{\psi}_i, \quad (1.178)$$

$$\phi = \phi(\eta), \quad \bar{\psi}_i = \bar{\psi}_i(\eta), \quad \eta = \frac{\bar{Y}}{2\sqrt{X}}, \quad i = 1, \dots, n.$$

Таким образом, (1.175) принимает вид

$$\psi_i'' + \bar{a}_i \phi \psi_i' = 0, \quad (1.179)$$

$$\psi_i(0) = 1, \quad \psi_i(\infty) = 0, \quad i = 1, \dots, n,$$

где  $\bar{a}_i = \varepsilon_i^2 / \bar{\varepsilon}$ , а  $\phi(\eta)$  учитывает нелинейный массоперенос в газе и определяется в 1.4.1 асимптотическим методом. Ввиду того, что  $\phi$  зависит от двух малых параметров  $\theta_1$  и  $\theta_3$ , для решения (1.179) можно использовать разложение

$$A = A_0 + \theta_1 A_1 + \theta_3 A_3 + \theta_1^2 A_{11} + \theta_3^2 A_{33} + \theta_1 \theta_3 A_{13} + \dots, \quad (1.180)$$

где  $A$  – вектор-функция:

$$A = (\phi, \bar{\psi}_i), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.181)$$

Используя из 1.4.1 приближения для  $\phi$ , получаем ряд краевых задач для  $\tilde{\psi}_i$  [44], которые решаются методами, использованными для получения (1.159). Таким образом, для решения отдельных задач можно записать:

$$\tilde{\psi}_{0i}(\eta) = 1 - \frac{1}{\varphi_{0i}} \int_0^z E(\varepsilon_i, p) dp, \quad z = \frac{2}{\varepsilon} \eta, \quad (1.182)$$

$$\varphi_{0i} = \int_0^\infty E(\varepsilon_i, p) dp \approx 3,01\tilde{S}c_i^{-0,35}, \quad E(\varepsilon_i, p) = \exp\left[-\frac{\varepsilon_i^2}{2} - \int_0^p f(s) ds\right],$$

$$\tilde{\psi}_{1i}(\eta) = \frac{3}{2\alpha\varphi_{0i}} - \frac{3}{2\alpha\varphi_{0i}^2} \int_0^z E(\varepsilon_i, p) dp - \frac{3}{2\alpha\varphi_{0i}} E(\varepsilon_i, z),$$

$$\tilde{\psi}_{3i}(\eta) = \frac{\bar{a}_i}{\bar{\varepsilon}\varphi_0\varphi_{0i}} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp - \frac{\bar{a}_i\varphi_{3i}}{\bar{\varepsilon}\varphi_0\varphi_{0i}^2} \int_0^z E(\varepsilon_i, p) dp,$$

$$\varphi_{3i} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp \approx 6,56\tilde{S}c_i^{-0,8},$$

$$\tilde{\psi}_{11i}(\eta) = \left( -\frac{9\bar{a}_i\bar{\varepsilon}\varphi_{2i}}{8\varphi_{0i}^2} - \frac{9}{4\alpha^2\varphi_{0i}^3} + \frac{9\bar{a}_i^2\bar{\varepsilon}^2\varphi_{1i}}{32\alpha^2\varphi_{0i}^2} \right) \int_0^z E(\varepsilon_i, p) dp +$$

$$+ \frac{9\bar{a}_i\bar{\varepsilon}}{8\varphi_{0i}} \int_0^z \left[ \int_0^p F(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp +$$

$$+ \frac{9}{4\alpha^2\varphi_{0i}^2} [1 - E(\varepsilon_i, z)] - \frac{9\bar{a}_i^2\bar{\varepsilon}^2}{32\alpha^2\varphi_{0i}^2} \int_0^z f^2(p) E(\varepsilon_i, p) dp,$$

$$\varphi_{1i} = \int_0^\infty f^2(p) E(\varepsilon_i, p) dp \approx 3,011\tilde{S}c_i^{-1,608},$$

$$\varphi_{2i} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p F(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp \approx 3,052\tilde{S}c_i^{-1,283},$$

$$\psi_{33i}(\eta) = \left( -\frac{\bar{a}_i\varphi_3\varphi_{3i}}{\bar{\varepsilon}\varphi_0^3\varphi_{0i}^2} - \frac{\bar{a}_i^2\varphi_{3i}^2}{\bar{\varepsilon}^2\varphi_0^2\varphi_{0i}^3} + \frac{\bar{a}_i^2\varphi_{33i}}{2\bar{\varepsilon}^2\varphi_0^2\varphi_{0i}^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{2\bar{a}_i\varphi_{33i}}{\bar{\varepsilon}^3\varphi_0^2\varphi_{0i}^2} \right) \int_0^z E(\varepsilon_i, p) dp + \left( \frac{\bar{a}_i\varphi_3}{\varepsilon\varphi_0^3\varphi_{0i}} + \right.$$

$$\left. + \frac{\bar{a}_i^2\varphi_{3i}}{\bar{\varepsilon}^2\varphi_0^2\varphi_{0i}^2} \right) \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp -$$

$$- \frac{\bar{a}_i^2}{2\bar{\varepsilon}^2\varphi_0^2\varphi_{0i}^2} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\varepsilon_i, p) dp - \frac{2\bar{a}_i}{\bar{\varepsilon}^3\varphi_0\varphi_{0i}} \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp,$$

$$\varphi_{33i} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right]^2 E(\varepsilon_i, p) dp \approx 24\tilde{S}c_i^{-1,3},$$

$$\bar{\varphi}_{33i} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp \approx 0,326\tilde{S}c_i^{-1,63},$$

$$\tilde{\psi}_{13}(\eta) = \left( -\frac{3\bar{a}_i\varphi_{3i}(\varphi_{0i} + \varphi_0)}{2\alpha\bar{\varepsilon}\varphi_0^2\varphi_{0i}^2} + \frac{3\bar{a}_i\varphi_{13i}}{2\alpha\bar{\varepsilon}\varphi_0\varphi_{0i}^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{3\bar{a}_i\varphi_{13i}}{2\alpha\bar{\varepsilon}\varphi_0\varphi_{0i}^2} \right) \int_0^z E(\varepsilon_i, p) dp + \frac{3\bar{a}_i(\varphi_{0i} + \varphi_0)}{2\alpha\bar{\varepsilon}\varphi_0^2\varphi_{0i}^2} \int_0^z \left[ \int_0^p \varphi(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp -$$

$$- \frac{3\bar{a}_i}{2\alpha\bar{\varepsilon}\varphi_0\varphi_{0i}} \int_0^z \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp +$$

$$+ \frac{3\bar{a}_i}{2\alpha\bar{\varepsilon}\varphi_0\varphi_{0i}} E(\varepsilon_i, z) \int_0^z \varphi(s) ds - \frac{3\bar{a}_i}{2\alpha\bar{\varepsilon}\varphi_0\varphi_{0i}} \int_0^z \varphi(p) E(\varepsilon_i, p) dp +$$

$$+ \frac{3\bar{a}_i\varphi_{3i}}{2\alpha\bar{\varepsilon}\varphi_0\varphi_{0i}^2} [1 - E(\varepsilon_i, z)],$$

$$\varphi_{13i} = \int_0^\infty \left[ \int_0^p \bar{\varphi}(s) ds \right] E(\varepsilon_i, p) dp \approx \tilde{S}c_i^{-1,3},$$

$$\bar{\varphi}_{13i} = \int_0^\infty \varphi(p) E(\varepsilon_i, p) dp \approx 4,18\tilde{S}c_i^{-1,46}, \quad i = 1, \dots, n.$$

Полученные выражения (1.182) позволяют определить число Шервуда. Для этого подставляем (1.170) и (1.173) в (1.172):

$$\bar{Sh}_i = \sqrt{\text{Pe}} \left[ - \int_0^1 \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}} \right)_{\bar{Y}=0} dX - \theta_3 \frac{\bar{D} \chi_i c_{0i}}{\bar{D}_i (\bar{c}_{0i} - \chi_i c_{0i})} \int_0^1 \left( \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{Y}} \right)_{\bar{Y}=0} dX \right], \quad (1.183)$$

$$i = 1, \dots, n.$$

В случаях хорошо растворимых газов  $\chi_i \rightarrow 0$ , т.е. второй член является несущественным. Используя это условие и (1.179), получаем:

$$\bar{Sh}_i = -\sqrt{\text{Pe}} \int_0^1 \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}} \right)_{\bar{Y}=0} dX = \sqrt{\text{Pe}} \psi'_i(0), \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.184)$$

где  $\psi'_i(0)$  определяется выражением

$$\begin{aligned} \psi'_i(0) = & -\frac{2}{\bar{\varepsilon} \varphi_{0i}} - \theta_1 \frac{3}{\alpha \bar{\varepsilon} \varphi_{0i}^2} - \theta_3 \frac{2 \bar{a}_i \varphi_{3i}}{\bar{\varepsilon}^2 \varphi_{0i}^2} - \\ & - \theta_1^2 \left( \frac{9 \bar{a}_i \varphi_{2i}}{4 \varphi_{0i}^2} + \frac{9}{2 \alpha^2 \bar{\varepsilon} \varphi_{0i}^3} - \frac{9 \bar{a}_i^2 \varepsilon \varphi_{1i}}{16 \alpha^2 \varphi_{0i}^2} \right) - \\ & - \theta_3^2 \left( \frac{2 \bar{a}_i \varphi_3 \varphi_{3i}}{\bar{\varepsilon}^2 \varphi_{0i}^3} + \frac{2 \bar{a}_i^2 \varphi_{3i}^2}{\bar{\varepsilon}^3 \varphi_{0i}^2} - \frac{\bar{a}_i^2 \varphi_{33i}}{\bar{\varepsilon}^3 \varphi_{0i}^2} - \frac{4 \bar{a}_i \bar{\varphi}_{33i}}{\bar{\varepsilon}^4 \varphi_{0i}^2} \right) - \\ & - \theta_1 \theta_3 \frac{3 \bar{a}_i}{\alpha \bar{\varepsilon}^2 \varphi_{0i}^2} \left[ \varphi_{3i} \left( 1 + \frac{\varphi_{0i}}{\varphi_0} \right) + \varphi_{13i} + \bar{\varphi}_{13i} \right], \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.185) \end{aligned}$$

Сравнение значений  $\bar{\psi}'_i(0)$  со значениями  $\psi'(0)$ , полученными в 1.4.1, показывает, что они мало отличаются из-за несущественной разницы в значениях  $\bar{\varepsilon}_i$  и  $\bar{\varepsilon}$ . Из этого следует, что в случаях многокомпонентного массопереноса, когда массоперенос одного компонента является нелинейным из-за большого градиента концентраций, коэффициенты массопереноса для всех компонентов имеют близкие значения. Таким образом, нелинейные эффекты одинаковы для коэффициентов массопереноса всех компонентов.

Скорость массообмена лимитируется массопереносом в жидкой фазе, когда  $\beta_i \gg 1$ . В этом случае из (1.175) следует:

$$\beta_i^{-1} = 0, \quad \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}} \right)_{\bar{Y}=0} = 0, \quad \bar{C}_i = 1, \quad (C_i)_{Y=H} = (\bar{C}_i)_{\bar{Y}=0} = 1, \quad i = 1, \dots, n \quad (1.186)$$

и задача сводится к решению (1.175) с учетом (1.186), а  $U$ ,  $V$  и  $H$  определены в 1.4.1. С этой целью вводятся переменные диффузионного пограничного слоя

$$Y_i = \frac{H - Y}{\sqrt{\text{Fo}_i}}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.187)$$

Таким образом, задача (1.175) принимает вид:

$$U \frac{\partial C_i}{\partial X} + \frac{H'U - V}{\sqrt{\text{Fo}_i}} \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_i^2}, \quad (1.188)$$

$$X = 0, \quad C_i = 0;$$

$$Y_i = 0, \quad C_i = 1;$$

$$Y_i \rightarrow \infty, \quad C_i = 0, \quad i = 1, \dots, n.$$

Если обозначить

$$\delta_{1i} = \text{Fo}_i, \quad \delta_2 = \theta_2, \quad \delta_3 = \theta_0 \theta_3, \quad \delta_{4i} = \frac{\theta_0 \theta_3}{\sqrt{\text{Fo}_i}}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.189)$$

то в первом приближении по малым параметрам  $\delta_{1i}$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$ ,  $\delta_{4i}$  ( $i = 1, \dots, n$ ), задача (1.188) запишется так:

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{3}{2} (1 - \delta_{1i} Y_i^2) + \delta_2 \frac{\alpha}{2 \bar{\varepsilon} \sqrt{X}} - \delta_3 \frac{2}{\bar{\varepsilon} \varphi_0} (\sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X}) \right] \frac{\partial C_i}{\partial X} + \\ & + \left[ \delta_2 \frac{\alpha Y_i}{4 \bar{\varepsilon} X \sqrt{X}} - \delta_3 \frac{Y_i}{\bar{\varepsilon} \varphi_0 \sqrt{X}} + \delta_{4i} \frac{1}{\bar{\varepsilon} \varphi_0 \sqrt{X}} \right] \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_i^2}, \quad (1.190) \end{aligned}$$

$$X = 0, \quad C_i = 0;$$

$$Y_i = 0, \quad C_i = 1;$$

$$Y_i \rightarrow \infty, \quad C_i = 0; \quad i = 1, \dots, n.$$

Из (1.190) следует, что для решения задачи можно использовать разложение

$$C_i = C_{0i} + \delta_{1i}C_{1i} + \delta_{2i}C_{2i} + \delta_{3i}C_{3i} + \delta_{4i}C_{4i} + \dots \quad (1.191)$$

Таким образом, при помощи метода возмущений получается ряд краевых задач.

В нулевом приближении можно записать:

$$\frac{3}{2} \frac{\partial C_{0i}}{\partial X} = \frac{\partial^2 C_{0i}}{\partial Y_i^2}; \quad (1.192)$$

$$X = 0, \quad C_{0i} = 0;$$

$$Y_i = 0, \quad C_{0i} = 1;$$

$$Y_i \rightarrow \infty, \quad C_{0i} = 0; \quad i = 1, \dots, n,$$

где для  $C_{0i}$  было получено [5]:

$$C_{0i} = \operatorname{erfc} \zeta_i, \quad \zeta_i = \left( \frac{3Y_i^2}{8X} \right)^{1/2}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.193)$$

В первом приближении по  $\delta_{1i}$  запишем

$$\frac{3}{2} \frac{\partial C_{1i}}{\partial X} = \frac{\partial^2 C_{1i}}{\partial Y_i^2} + \frac{3}{2} Y_i^2 \frac{\partial C_{0i}}{\partial X}; \quad (1.194)$$

$$X = 0, \quad C_{1i} = 0;$$

$$Y_i = 0, \quad C_{1i} = 0;$$

$$Y_i \rightarrow \infty, \quad C_{1i} = 0; \quad i = 1, \dots, n,$$

где  $C_{1i}$  определяется [5] при помощи функции Грина:

$$C_{1i} = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \left( Y_i \sqrt{X} + \frac{Y_i^3}{2\sqrt{X}} \right) \exp \left( -\frac{3Y_i^2}{8X} \right), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.195)$$

В первом приближении по  $\delta_2$  запишем

$$\frac{3}{2} \frac{\partial C_{2i}}{\partial X} - \frac{\partial^2 C_{2i}}{\partial Y_i^2} = \frac{\alpha}{2\tilde{\varepsilon}\sqrt{X}} \left( \frac{\partial C_{0i}}{\partial X} + \frac{Y_i}{2\sqrt{X}} \frac{\partial C_{0i}}{\partial Y_i} \right); \quad (1.196)$$

$$X = 0, \quad C_{2i} = 0;$$

$$Y_i = 0, \quad C_{2i} = 0;$$

$$Y_i \rightarrow \infty, \quad C_{2i} = 0; \quad i = 1, \dots, n,$$

где правая часть равна нулю, т.е.  $C_{2i} \equiv 0$ .

В первом приближении по  $\delta_3$  запишем

$$\frac{3}{2} \frac{\partial C_{3i}}{\partial X} = \frac{\partial^2 C_{3i}}{\partial Y_i^2} + \frac{2}{\tilde{\varepsilon}_0 \varphi} \left( \sqrt{L_\infty/L} - \sqrt{X} \right) \frac{\partial C_{0i}}{\partial X} + \frac{Y_i}{\tilde{\varepsilon}_0 \varphi \sqrt{X}} \frac{\partial C_{0i}}{\partial Y_i}; \quad (1.197)$$

$$X = 0, \quad C_{3i} = 0;$$

$$Y_i = 0, \quad C_{3i} = 0;$$

$$Y_i \rightarrow \infty, \quad C_{3i} = 0; \quad i = 1, \dots, n,$$

где  $C_{3i}$  можно определить при помощи функции Грина:

$$C_{3i} = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_0 \varphi} \left( \sqrt{L_\infty/L} \frac{Y_i}{\sqrt{X}} - \frac{4}{3} Y_i \right) \exp \left( -\frac{3Y_i^2}{8X} \right), \quad (1.198)$$

$$i = 1, \dots, n.$$

В первом приближении по  $\delta_{4i}$  запишем

$$\frac{3}{2} \frac{\partial C_{4i}}{\partial X} = \frac{\partial^2 C_{4i}}{\partial Y_i^2} - \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_0 \varphi \sqrt{X}} \frac{\partial C_{0i}}{\partial Y_i}; \quad (1.199)$$

$$X = 0, \quad C_{4i} = 0;$$

$$Y_i = 0, \quad C_{4i} = 0;$$

$$Y_i \rightarrow \infty, \quad C_{4i} = 0; \quad i = 1, \dots, n,$$

где  $C_{4i}$  определяется при помощи функции Грина:

$$C_{4i} = \frac{2}{\tilde{\varepsilon}_0 \varphi} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \left[ \exp \left( -\frac{3Y_i^2}{8X} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{3Y_i^2}{8X} \right)^{1/2} \right], \quad (1.200)$$

$$i = 1, \dots, n.$$

Полученные выражения для  $C_{1i} - C_{4i}$ ,  $i = 1, \dots, n$ , позволяют определить число Шервуда. С этой целью из (1.170)–(1.173) и (1.187) найдем:

$$\begin{aligned}
Sh_i = & \sqrt{Pe_i} \int_0^1 \left( \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i=0} dX - \\
& - \frac{\tilde{c}_0 - \chi c_0}{\chi} \frac{MDL\beta}{\rho_0^* D_i h_0} \left[ \frac{\chi_i c_{i0}}{\tilde{c}_{0i} - \chi_i c_{0i}} \int_0^1 \left( \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} \right)_{\tilde{Y}=0} dX + \right. \\
& \left. + \int_0^1 (C_i)_{Y_i=0} \left( \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} \right)_{\tilde{Y}=0} dX \right] \approx \sqrt{Pe_i} \int_0^1 \left( \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i=0} dX, \quad (1.201) \\
& i = 1, \dots, n,
\end{aligned}$$

где  $Pe_i = u_0 L / D_i$ . Из (1.179)–(1.188) окончательно имеем

$$\begin{aligned}
Sh_i = & -\sqrt{\frac{6Pe_i}{\pi}} \left[ 1 - \frac{\delta_{1i}}{9} - \frac{2\delta_3}{3\tilde{\epsilon}\phi_0} \left( \sqrt{L_\infty/L} - \frac{2}{3} \right) - \right. \\
& \left. - \frac{2\delta_{4i}}{\tilde{\epsilon}\phi_0} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \right], \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.202)
\end{aligned}$$

Из (1.189) видно, что параметры  $\delta_3$  и  $\delta_{4i}$  имеют вид:

$$\begin{aligned}
\delta_3 = & \frac{\tilde{\rho}^*}{\tilde{\rho}_0^*} \frac{\sqrt{\tilde{D}\tilde{u}_0 L}}{u_0 h_0} \frac{M(\tilde{c}_0 - \chi c_0)}{\rho_0^*}, \\
\delta_{4i} = & \frac{\tilde{\rho}^*}{\tilde{\rho}_0^*} \frac{\sqrt{\tilde{D}\tilde{u}_0 h_0}}{D_i u_0} \frac{M(\tilde{c}_0 - \chi c_0)}{\rho_0^*}, \quad i = 1, \dots, n
\end{aligned} \quad (1.203)$$

и зависят от градиентов концентрации компонента с интенсивным массообменом, т.е. скорость массопереноса компонентов в жидкости определяется градиентом концентрации компонента с интенсивным массообменом и зависит от направления массообмена.

Абсорбция (десорбция) компонента с интенсивным массообменом приводит к уменьшению (увеличению) диффузионного массопереноса остальных компонентов в жидкости. Сравнивая (1.186) и (1.203), видим, что эффект направления интенсивного массообмена является обратным в случаях, когда массообмен компонентов с небольшими градиентами концентрации лимитируется массопереносом в газе или жидкости.

## Глава 2

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПРИ БОЛЬШИХ ПЛОТНОСТЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Анализ механизма и закономерностей конвективного переноса массы и заряда в электрохимических системах во многих случаях оказывается возможным, если сначала найти распределение гидродинамических скоростей, а затем, подставив это распределение в уравнения конвективного переноса, определить скорость межфазного обмена. Однако в применении к системам, в которых перенос заряда и массы осуществляется в условиях больших градиентов ионных концентраций и электрического потенциала, такая процедура решения неправомерна из-за возникновения конвективного движения, индуцированного массообменом. Как было уже показано в 1.1, скорость индуцированного движения перпендикулярна к межфазной границе и направлена в сторону массопередачи. Конкретный вид этой зависимости определяется системой уравнений совместного переноса количества движения, массы и заряда, а также граничными условиями, связывающими перенос количества движения и массы на межфазной границе. Эти эффекты будут рассмотрены в электрохимических системах при электрорастворении и электровыделении металлов, а также в условиях неизотермичности и газовыделения.

#### 2.1. ОСНОВЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МАССЫ И ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

При изучении процессов межфазного обмена в системах со сравнительно быстрыми электрохимическими реакциями возникает необходимость в количественном теоретическом рассмотрении кинетики переноса ионных и дипольных реагентов из глубины раствора к межфазной поверхности. Вблизи заряженных межфазных границ результи-

рующая скорость массопереноса ионных и дипольных реагентов содержит вклад миграционного механизма, связанного с дрейфом реагентов в электрическом поле. Если при этом заряд или дипольный момент дискретных дрейфующих частиц достаточно велик, то начинают играть существенную роль эффекты взаимодействия между переносимыми частицами, с одной стороны, и дополнительным электрическим полем, возникающим на межфазной границе вследствие поляризации ее дискретными зарядами и дипольными моментами переносимых частиц, с другой стороны. Не менее важным аспектом теории массопереноса в электрических системах является проблема корректного учета сил межионного взаимодействия в растворах умеренных и высоких концентраций. Сложность этой проблемы связана с трудностями, которые возникают при одновременном учете сил взаимодействия и короткодействия в задачах неравновесной статистической механики. Важность проблемы обусловлена тем фактором, что во многих электрохимических системах, представляющих практический интерес, концентрации растворов, в которых осуществляется ионный массоперенос, заведомо превышают пределы, допускающие упрощенное, модельное рассмотрение эффектов межионного взаимодействия.

Существуют три подхода к математическому описанию процессов массопереноса в растворах электролитов. Эти подходы основаны на различных физических предположениях и математических упрощениях, поэтому эффективность их применения к конкретным системам существенно зависит от того, в какой мере состав, физико-химические свойства и молекулярно-кинетические характеристики рассматриваемых систем соответствуют представлениям, принятым в теории. Ниже будет дано изложение каждого из упомянутых подходов, проанализированы их физические основы и сформулированы условия применимости.

### 2.1.1. Метод самосогласованного поля

В рамках этого метода электрическое поле, создающее движущую силу миграционного массопереноса, рассматривается как квазивнешнее по отношению к переносимым частицам. Если рассмотреть процесс диффузии частиц сорта  $i$  во внешнем силовом поле (сила  $\vec{F}_i$ , создаваемая внешним полем, не зависит по определению от концентрации частиц  $c_i$ ), то массовый поток  $\vec{j}_i$  этих частиц будет представлять собой сумму диффузионного и миграционного потоков:

$$\vec{j}_i = M_i(D_i \nabla c_i - c_i u_i \vec{F}_i), \quad (2.1)$$

где  $M_i$ ,  $D_i$  и  $u_i$  – молекулярная масса, коэффициент диффузии и подвижность переносимых частиц. Используя соотношение Нернста-Эйнштейна  $D_i = u_i kT$ , выражение для потока можно представить в виде

$$\vec{j}_i = -D_i M_i \left( \nabla c_i - \frac{c_i}{kT} \vec{F}_i \right). \quad (2.2)$$

При переносе ионов с зарядом  $ez_i$  ( $e$  – элементарный заряд,  $z_i$  – валентность) во внешнем электрическом поле с напряженностью  $\vec{E}$  сила  $\vec{F}_i = ez_i \vec{E}$  и уравнение (2.2) принимает вид:

$$\vec{j}_i = -D_i M_i \left( \nabla c_i - \frac{ez_i c_i}{kT} \vec{E} \right). \quad (2.3)$$

Система уравнений в форме (2.3) была впервые сформулирована Нернстом [113]. Если поле  $\vec{E}$  считать заданным, то уравнение

$$M_i \frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_i = Q_i, \quad (2.4)$$

где  $Q_i$  – мощность источника (или стока), вырабатывающего (или потребляющего) переносимые частицы, будет адекватным образом описывать процесс массопереноса. Применимость этого уравнения к реальным процессам будет определяться только правомерностью представления диффузионного потока в виде линейной функции градиента концентрации.

Метод самосогласованного поля постулирует возможность применения уравнения (2.3) также и в случаях процессов ионного массопереноса, в которых сила  $\vec{F}_i$  создается так называемым самосогласованным электрическим полем с напряженностью  $\vec{E}$ , зависящей от концентрации переносимых ионных компонентов раствора. Свойство самосогласованности поля  $\vec{E}$  состоит в том, что его пространственное распределение, вместе с распределениями ионных концентраций  $c_i$ , удовлетворяет замкнутой системе уравнений

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \text{div} \left\{ D_i \nabla c_i - \frac{ez_i D_i c_i}{kT} \vec{E} \right\} = \frac{Q_i}{M_i}, \quad (2.5)$$



$$\operatorname{div}(\epsilon_0 \vec{E}) = 4\pi\epsilon \sum_i z_i c_i, \quad (2.6)$$

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость среды.

В случае термодинамического равновесия по всем ионным компонентам раствора ( $\vec{j}_i = 0$  для всех  $i$ ) и в отсутствие объемных химических реакций ( $Q_i = 0$ ) система (2.5)–(2.6) может быть сведена к одному уравнению Пуассона-Больцмана

$$\operatorname{div}(\epsilon_0 \nabla \varphi) + 4\pi\epsilon \sum_i z_i c_{i0} \exp\left[-\frac{ez_i \varphi}{kT}\right] = 0 \quad (2.7)$$

для потенциала самосогласованного поля  $\varphi$ , определяемого соотношением  $\vec{E} = -\nabla \varphi$  ( $c_{i0}$  – объемные значения ионных концентраций). Уравнение (2.7) составляет основу теории диффузного двойного электрического слоя Гуи-Чепмена. Если  $L$  – характерное расстояние, на котором происходит изменение профилей  $c_i(\vec{r}, t)$  и  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ , то систему уравнений (2.5)–(2.6) можно представить в следующем безразмерном виде:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau_i} - \operatorname{div}^* \left\{ \nabla^* C_i - ez_i C_i \vec{e} \right\} = \frac{L^2 Q_i}{D_i M_i c_{i0}}, \quad (2.8)$$

$$(\kappa L)^{-2} \operatorname{div}^* (\epsilon_0 \vec{e}) = A \sum_i z_i C_i,$$

$$\tau_i = D_i t / L^2, \quad C_i = c_i / c_{i0}, \quad \vec{e} = kT \vec{E} / L,$$

$$\kappa = \left[ 4\pi e^2 \sum_i z_i^2 c_{i0} / \epsilon_0 kT \right]^{1/2},$$

$A$  – множитель порядка единицы. Величина  $\kappa^{-1}$ , так называемая длина Гуи, по порядку величины равна  $\epsilon_0 / c_0^{1/2} \cdot 10^{-8}$  см, где  $c_0$  – характерная объемная концентрация раствора, выраженная в молях на литр. Поскольку длина  $L$ , определяемая условиями перемешивания раствора, для большинства реальных систем составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  см, то параметр  $(\kappa L)^{-2}$  мал по сравнению с единицей, и в нулевом приближении по этому параметру уравнение (2.6) можно заменить уравнением

$$\sum_i z_i c_i = 0, \quad (2.9)$$

выражающим условие локальной электронейтральности раствора.

Система уравнений (2.3) и (2.9) была сформулирована и использована для описания стационарного ионного массопереноса в некоторых простейших случаях и было показано, что условие (2.9) выполняется, строго говоря, только за пределами диффузного двойного слоя толщиной  $\kappa^{-1}$ . Внутри же диффузного слоя для описания кинетики ионного массопереноса следует использовать полную систему (2.5)–(2.6).

Статистико-механический анализ условий применимости метода самосогласованного поля был дан в работе [21]. Было, в частности, показано, что система уравнений (2.5)–(2.6), лежащая в основе этого метода, получается из полной системы уравнений для цепочки коррелятивных функций, описывающих пространственно-временное распределение точечных заряженных частиц вблизи поляризованной межфазной границы в неравновесных условиях в нулевом приближении по параметру  $\kappa^3 V$ , где  $V$  – средний объем, приходящийся на одну частицу в растворе. Для водных растворов одно-одновалентных электролитов при комнатной температуре этот параметр равен

$$\kappa^3 V \approx 54 \sqrt{c_0}, \quad (2.10)$$

где объемная концентрация электролита  $c_0$  выражена в молях на литр.

Таким образом, с точки зрения законов статистической механики, система уравнений ионного массопереноса, основанная на концепции самосогласованного поля, справедлива лишь при весьма малых (порядка  $10^{-3}$  М и менее) объемных концентрациях электролита.

### 2.1.2. Перенос нейтральных молекул в самосогласованном поле двойного электрического слоя

Уравнение (2.2) может быть использовано для описания механизма переноса нейтральных частиц, обладающих собственным дипольным моментом, в неоднородном электрическом поле, создаваемом заряженной межфазной границей и ионами раствора, в условиях избыточного по отношению к переносимым частицам содержания электролита в растворе. В этом случае, если объемная концентрация электролита удовлетворяет условию  $\kappa^3 V \ll 1$ , распределение потенциала вблизи межфазной границы описывается уравнением (2.7), и самосогласованное электрическое поле  $\vec{E}$ , определяемое этим уравнением, не зависит от локальной концентрации переносимых частиц  $c_i(x)$ , будучи для них квазивнешним. Задача о массопереносе в таких системах состоит, таким образом, в нахождении явного вида зависимости силы  $\vec{F}$ , входящей в уравнение (2.2), от параметров двойного электрического слоя.

Согласно общему определению, проекция силы  $\vec{F}$  на  $i$ -ось фиксированной системы координат равна

$$F_i = \sum_{k=1}^3 \int_S \sigma_{ik} n_k dS, \quad (2.11)$$

где  $\sigma_{ik}$  – тензор напряжений,  $n_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) – проекции вектора единичной нормали  $\vec{n}$  к элементу поверхности  $dS$ , для которой определяется сила  $\vec{F}$ . В рассматриваемом здесь случае массопереноса в двойном электрическом слое, тензор напряжений  $\sigma_{ik}$  включает влияние электрических и осмотических сил:

$$\sigma_{ik} = \frac{\epsilon_0}{4\pi} \left( E_i E_k - \frac{1}{2} \delta_{ik} E^2 \right) + kT \sum_a \{ c_a(x) - c_{a0} \}, \quad (2.12)$$

где  $\sigma_{ik}$  – символ Кронекера,  $c_a(x)$  и  $c_{a0}$  – значения концентрации ионов сорта  $a$  в точке  $x$  и в глубине раствора. Первое слагаемое в правой части (2.12) представляет собой максвелловский тензор напряжений, второе слагаемое характеризует осмотическое давление, связанное с неоднородностью пространственного распределения частиц (в данном случае ионов электролита), создающих внешнее силовое поле.

В рамках теории Гуи–Чепмена для плоскопараллельного двойного электрического слоя, создаваемого бинарным  $z$ - $z$ -валентным электролитом с объемной концентрацией  $c_\phi$ , справедливы следующие соотношения:

$$E_x = \left( \frac{32\pi c_\phi kT}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \text{sh} \left( \frac{ez\varphi(x)}{2kT} \right), \quad E_y = E_z = 0, \quad (2.13)$$

$$\sum_a \{ c_a(x) - c_{a0} \} = \frac{\epsilon_0 E_x^2}{8\pi kT} = 4c_\phi \text{sh}^2 \left( \frac{ez\varphi(x)}{2kT} \right),$$

где  $\varphi(x)$  – распределение потенциала в диффузионной части двойного электрического слоя. Из этих соотношений следует, в частности, что тензор  $\sigma_{ik}$  имеет одну отличную от нуля компоненту  $\sigma_{xx}$ :

$$\sigma_{xx} = \frac{\epsilon_0}{4\pi} E_x^2. \quad (2.14)$$

Приведенные выше соотношения показывают, что осмотическое давление вносит в величину  $\sigma_{xx}$  в точности такой же вклад, что и электрическая сила, создаваемая двойным слоем. Этот факт был впервые отмечен Фрумкинским [56] при вычислении поверхностного натяже-

ния растворов электролитов. Как показано в работе [56], учет осмотического давления приводит к двукратному занижению рассчитываемого значения поверхностного натяжения.

Формулы (2.11) и (2.14) позволяют рассчитать в рамках модели самосогласованного поля силу, действующую на помещенную в это поле однородную частицу. Если частицу представить в виде тонкого (по сравнению с длиной Гуи) диска площадью  $S$  и толщиной  $l$ , ось которого параллельна оси  $x$ , то этот диск будет испытывать со стороны двойного слоя силу, направленную в отрицательную сторону оси  $x$  и равную выражению:

$$F_x = -ezE_x^2 S l \sqrt{\frac{2c_\phi \epsilon_0}{\pi kT} \left( 1 + \frac{\epsilon_0 E_x^2}{32\pi c_\phi kT} \right)}. \quad (2.15)$$

Эта сила характеризует скорость миграционного переноса, определяемую вторым слагаемым в правой части уравнения (2.2).

Рассмотренный выше пример массопереноса в неоднородном внешнем электрическом поле имеет непосредственное отношение к математической теории межфазного обмена в таких процессах, как флотация органических примесей заряженными коллоидными частицами минералов, электроэкстракция растворенных металлов жидкими ионоселективными мембранами, электроосмотическое разделение растворов и др.

### 2.1.3. Метод локального термодинамического равновесия

В более общем виде, чем это было рассмотрено в предыдущем разделе, уравнения массопереноса для гетерогенных систем могут быть получены при помощи метода локального термодинамического равновесия, лежащего в основе термодинамики необратимых процессов. В рамках такого подхода движущая сила массопереноса каждого из компонентов раствора выражается в виде линейной комбинации градиентов химического (для ионов – электрохимического) потенциала всех веществ, присутствующих в растворе. При этом предполагается, что в каждой фиксированной точке пространства в фиксированный момент времени локальный химический потенциал связан с локальными концентрациями компонентов и локальными характеристиками электрического поля (для ионов – с локальным электрическим потенциалом) при помощи равновесных термодинамических соотношений, полученных в отсутствие массопереноса. Принцип локального термодинамического равновесия применим к достаточно медленным процессам

(каковыми являются диффузия и миграция), характерные времена которых значительно превышают так называемое время корреляции, т.е. время установления равновесного значения энергии взаимодействия между частицами, участвующими в процессе.

В работе [124] при помощи метода локального термодинамического равновесия была установлена связь между градиентом химического потенциала произвольного фиксированного ( $i$ -го) компонента раствора  $\nabla\mu_i$  и диффузионно-миграционными потоками  $\vec{j}_k$  всех компонентов. Эта связь определяется уравнением:

$$\sum_{k=1}^n \left\{ M_i c_i c_k \nabla\mu_i + \frac{kT}{M_k D_{ik}} (M_k c_k \vec{j}_i - M_i c_i \vec{j}_k) \right\} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2.16)$$

где  $n$  – полное число компонентов, присутствующих в растворе (включая растворитель),  $D_{ik}$  – коэффициенты взаимной диффузии компонентов в соответствующих бинарных смесях. Эти коэффициенты удовлетворяют соотношению взаимности:  $D_{ik} = D_{ki}$ . Если  $\mu_i = \mu_i(c_1, c_2, \dots, c_n, \varphi)$  являются известными (из равновесной термодинамики) функциями локальных концентраций и электрического потенциала, то решение системы (2.16) совместно с уравнениями непрерывности (2.5), Максвелла (2.6) и Гиббса–Дюгема в виде

$$\sum_{k=1}^n c_k \nabla\mu_k = 0 \quad (2.17)$$

полностью определяет кинетику массопереноса.

Основная проблема, которая возникает при описании ионного массопереноса в рамках указанной выше системы уравнений, состоит в том, что из-за наличия эффектов сильной корреляции, обусловленной кулоновским взаимодействием между ионами, коэффициенты взаимной диффузии ионов  $D_{ik}$  не поддаются экспериментальному определению и не могут быть вычислены при помощи существующих теоретических методов [38, 110, 111, 116, 117]. Эту проблему удастся удовлетворительно решить только для частного случая раствора бинарного электролита в условиях стационарного режима протекания электрического тока [35]. В этом случае, разрешив систему (2.16)–(2.17) относительно потоков  $\vec{j}_1$ ,  $\vec{j}_2$ , и  $\vec{j}_3$  соответственно для катионов, анионов и молекул растворителя, получим следующие уравнения:

$$\frac{(z_1 - z_2)}{M_1 D_{\text{эф}}} \vec{j}_1 = \frac{M_3 z_2 c}{\rho kT} (c_1 \nabla\mu_1 + c_2 \nabla\mu_2) - \frac{\vec{i}}{e D_{23}} \left[ \frac{c_1}{\rho D_{13}} (M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) - 1 \right], \quad (2.18)$$

$$\frac{(z_1 - z_2)}{M_2 D_{\text{эф}}} \vec{j}_2 = \frac{M_3 z_1 c}{\rho kT} (c_1 \nabla\mu_1 + c_2 \nabla\mu_2) - \frac{\vec{i}}{e D_{13}} \left[ \frac{c_2}{\rho D_{23}} (M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) + 1 \right], \quad (2.19)$$

$$\frac{(z_1 - z_2)}{M_3 D_{\text{эф}}} \vec{j}_3 = \frac{(z_2 M_1 - z_1 M_2) c}{\rho kT} (c_1 \nabla\mu_1 + c_2 \nabla\mu_2) - \frac{(M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) c_3 \vec{i}}{e \rho D_{13} D_{23}}. \quad (2.20)$$

Здесь  $\vec{i} = e \left[ (z_1 \vec{j}_1 / M_1) + (z_2 \vec{j}_2 / M_2) \right]$  – вектор плотности электрического тока,  $\rho = M_1 c_1 + M_2 c_2 + M_3 c_3$  – локальная плотность раствора,  $c_3$  – концентрация растворителя,  $c = c_1 + c_2 + c_3$  – суммарная концентрация жидкой фазы,  $D_{\text{эф}}$  – эффективный коэффициент ионного массопереноса, определяемый соотношением

$$D_{\text{эф}} = \frac{\rho (z_2 - z_1) D_{13} D_{23}}{(z_1 c_1 + z_2 c_2) (M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) + \rho (z_2 D_{23} - z_1 D_{13})}. \quad (2.21)$$

Из выражений (2.18)–(2.21) следует, что система уравнений ионного массопереноса не содержит неизмеряемого коэффициента диффузии  $D_{12}$ . В случае растворов с тремя или более сортами ионов исключение коэффициентов взаимной диффузии, соответствующих различным парам взаимодействующих сортов ионов, становится невозможным [37, 38].

Электрохимические потенциалы ионов можно представить в виде

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + e z_i \varphi + kT \ln(c_i \gamma_i / c_0), \quad (2.22)$$

где  $\mu_i^{(0)}$  – стандартное значение, зависящее от температуры и давления в растворе,  $\gamma_i$  – коэффициент активности,  $c_0$  – характеристическая концентрация, относящаяся к объемной фазе. В случае, если выполняется условие локальной электронейтральности (2.9), из уравнений (2.18)–(2.20) получаются следующие выражения для массовых потоков ионов в растворе бинарного электролита:

$$\bar{j}_1 = -\frac{D_{эф} M_1 M_3 c}{\rho} g(c_1, c_2) \nabla c_1 + \frac{M_1 D_{13} \bar{i}}{e(z_2 D_{23} - z_1 D_{13})} \left[ \frac{c_1}{\rho D_{13}} (M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) - 1 \right], \quad (2.23)$$

$$\bar{j}_2 = -\frac{D_{эф} M_2 M_3 c}{\rho} g(c_1, c_2) \nabla c_2 + \frac{M_2 D_{23} \bar{i}}{e(z_2 D_{23} - z_1 D_{13})} \left[ \frac{c_2}{\rho D_{23}} (M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) + 1 \right]. \quad (2.24)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$g(c_1, c_2) = 1 + \frac{d \ln \gamma_{12}}{d \ln(c_1/c_0)}, \quad \ln \gamma_{12} = \frac{\nu_1 \ln \gamma_1 + \nu_2 \ln \gamma_2}{\nu_1 + \nu_2}, \quad (2.25)$$

где  $\nu_1$  и  $\nu_2$  – числа катионов и анионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита. Величина  $\gamma_{12}$  представляет собой средний коэффициент активности электролита.

## 2.2. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПОТОКЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Математическое описание макрокинетики процессов интенсивного анодного растворения, используемых в практике размерной обработки металлов, обычно основывают на так называемой модели "идеального" процесса [5, 104]. Эта модель предполагает: 1) закон Ома справедлив во всем пространстве, занимаемом раствором, вплоть до самой поверхности электродов; 2) распределение электрического потенциала всюду в растворе описывается уравнением Лапласа; 3) реакция анодного растворения металла протекает с постоянным, как правило

100%-м, выходом по току. Это означает, что расчеты в рамках модели "идеального" процесса могут приводить к сколько-нибудь удовлетворительным результатам только для систем, в которых эффекты химического и концентрационного перенапряжения не играют заметной роли, а основное электрическое сопротивление определяется объемными свойствами раствора, которые постоянны во всех точках межэлектродного зазора. В математическом отношении задача об "идеальном" процессе анодного растворения принципиально не отличается от задачи о фильтрации жидкостей через пористые среды в условиях, когда гидродинамическое сопротивление описывается законом Дарси [51]. Основная трудность при этом сводится к нахождению решения уравнения Лапласа для области, границы которой связаны с этим решением посредством известного дифференциального уравнения. Даже в столь упрощенной, модельной формулировке задача об определении формы межэлектродного зазора остается весьма сложной и ее решение в большинстве случаев сопряжено с использованием численных методов. В аналитическом виде задачу удается решать лишь в отдельных случаях, главным образом для областей с двумерной геометрией, к которым применимы методы теории функций комплексного переменного [24, 32, 42, 82, 119, 121]. Изысканный аналитический метод, основанный на установлении связи компонентов искомого комплексного потенциала с решениями характеристического гипергеометрического уравнения, разработан Полубариновой-Кочиной [51] применительно к задачам теории фильтрации. Этот метод без каких бы то ни было модификаций может быть использован для решения стационарных задач электрохимического формообразования в рамках модели "идеального" процесса (заданные значения функции тока на границах области фильтрации, форма которых подлежит определению, являются прямыми аналогами заданных значений потенциала на электродах электрохимической ячейки).

Поскольку на практике приходится иметь дело с неидеальными процессами, то расчеты, выполненные на основе модели "идеального" процесса, как правило, не удовлетворяют практическим требованиям. На следующем примере можно проиллюстрировать некорректность экстраполяции закона Ома на приэлектродную область раствора в случае больших плотностей тока анодного растворения. В рамках диффузионной модели Нернста в работах [33, 86, 125] получены решения системы уравнений ионного массопереноса для некоторых конкретных случаев анодного растворения металлов в растворе индифферентного электролита. Из этих решений следует, что в случае одно-одновалент-

ного электролита напряженность электрического поля  $E$  вблизи поверхности анода связана с плотностью анодного тока соотношением

$$E = \frac{iRT}{2D_m F^2 c_0} \left( 1 + \frac{i\delta}{2D_m F c_0} \right)^{-1}, \quad (2.26)$$

где  $D_m$  – коэффициент диффузии ионов металла в растворе,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $c_0$  – объемная концентрация индифферентного электролита,  $\delta$  – эффективная толщина диффузионного слоя Нернста. Оценки показывают, что для растворов достаточно высокой концентрации ( $c_0 > 1$  моль/л) при плотностях тока порядка 100 А/см<sup>2</sup> второй член в круглых скобках приведенного выше соотношения превышает единицу даже в условиях очень интенсивного перемешивания раствора ( $\delta < 10^{-4}$  см). Это означает, что формула закона Ома

$$E = \frac{iRT}{(D_A + D_K) F^2 c_0}, \quad (2.27)$$

которая была использована в работах [88, 89, 109] для решения задач формообразования ( $D_A$  и  $D_K$  – коэффициенты диффузии анионов и катионов индифферентного электролита), в действительности не применима в области раствора, непосредственно прилегающей к поверхности анода. Экстраполяция этой зависимости из объема раствора в прианодную область может приводить к серьезным погрешностям при количественных расчетах.

Корректное описание кинетики процесса анодного растворения можно осуществить, воспользовавшись системой уравнений (2.5), (2.6), (2.16) и (2.17). С учетом гидродинамических особенностей, которые были обсуждены выше, граничные условия к этой системе должны существенно отличаться от условий для случая малых скоростей массообмена. При постановке граничных условий целесообразно исходить из качественной картины распределения потенциала, которая устанавливается в растворе электролита, движущегося по межэлектродному зазору при больших, по сравнению с единицей, числах Рейнольдса.

На рис. 2.1 показана схема распределения потенциала в электрохимической ячейке, где области I и VII – гельмгольцевские двойные электрические слои, II и VI – диффузные двойные электрические слои, III и V – диффузионные пограничные слои, IV – область омического падения потенциала.

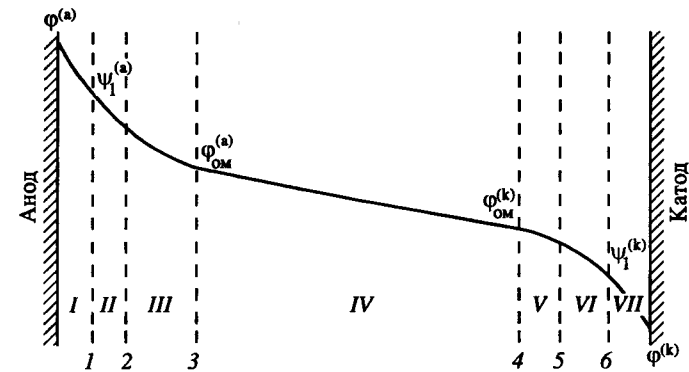


Рис. 2.1

Падение потенциала в диффузионных пограничных слоях (концентрационное перенапряжение) запишем так:

$$\eta_{\text{конц}}^{(a)} = \psi_1^{(a)} - \psi_{1p}^{(a)} - \varphi_{\text{ом}}^{(a)}, \quad \eta_{\text{конц}}^{(k)} = \varphi_{\text{ом}}^{(k)} - \psi_1^{(k)} + \psi_{1p}^{(k)}, \quad (2.28)$$

где  $\psi_{1p}^{(a)}$  и  $\psi_{1p}^{(k)}$  – падение потенциала в анодном и катодном диффузных двойных электрических слоях при отсутствии протекания электрического тока через ячейку. Электрохимическое перенапряжение

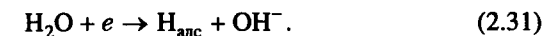
$$\eta_{\text{хим}}^{(a)} = \varphi^{(a)} - \psi_1^{(a)} - (\varphi_p^{(a)} - \psi_{1p}^{(a)}) \quad (2.29)$$

связано с локальной плотностью тока  $i_a$  соотношением [57]:

$$i_a = i_a^{(0)} \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha z_m F}{RT} \eta_{\text{хим}}^{(a)} \right] - k_a c_m^{(s_a)} \exp \left[ - \frac{(1-\alpha) z_m F}{RT} \eta_{\text{хим}}^{(a)} \right] \right\}, \quad (2.30)$$

где  $i_a^{(0)}$  – плотность тока обмена на аноде,  $\alpha$  – макроскопический коэффициент переноса,  $k_a$  – константа скорости реакции электрохимического восстановления катионов на аноде.

Катодное электрохимическое перенапряжение в условиях электрохимической обработки обычно связано с протеканием реакции разложения воды:



Если обозначить через  $i_k^{(0)}$  плотность тока обмена этой реакции и через  $c_\Gamma^{(S_k)}$  концентрацию гидроксил-ионов на поверхности катода, то катодное химическое перенапряжение

$$\eta_{\text{хим}}^{(k)} = \varphi_p^{(k)} - \psi_{1p}^{(k)} - (\varphi^{(k)} - \psi_1^{(k)}) \quad (2.32)$$

будет связано с плотностью катодного тока  $i_k$  соотношением

$$i_k = i_k^{(0)} \left\{ \exp \left[ \frac{\beta F}{RT} \eta_{\text{хим}}^{(k)} \right] - k_k c_\Gamma^{(S_k)} \exp \left[ - \frac{(1-\beta)F}{RT} \eta_{\text{хим}}^{(k)} \right] \right\}, \quad (2.33)$$

где  $\beta$  – катодный макроскопический коэффициент переноса.

В области IV все ионные концентрации относительно напряженности электрического поля распределены однородно, а между плотностью электрического тока и напряженностью существует линейная связь, определяемая законом Ома:

$$\vec{i} = F \sum_k \frac{z_k}{M_k} \vec{j}_k = -\sigma \nabla \varphi. \quad (2.34)$$

В случае плоскопараллельного зазора уравнение (2.34) имеет только одну составляющую (в направлении, перпендикулярном электродам) и может быть записано в следующей скалярной форме:

$$\Delta \varphi_{\text{ом}} = \varphi_{\text{ом}}^{(a)} - \varphi_{\text{ом}}^{(k)} = \frac{hi}{\sigma}. \quad (2.35)$$

Здесь  $h$  – ширина области, в которой справедлив закон Ома.

Величины  $i_a$  и  $i_k$  связаны с полными массовыми потоками ионов, присутствующих в растворе, соотношениями

$$\begin{aligned} -\frac{i_a}{F} &= \sum_i z_i \left\{ \frac{\vec{j}_i^{(S_a)}, \vec{n}^{(a)}}{M_i} + c_i \left[ \vec{v}^{(S_a)} - \frac{d\vec{r}^{(a)}}{dt}, \vec{n}^{(a)} \right] \right\}, \\ -\frac{i_k}{F} &= \sum_k z_k \left\{ \frac{\vec{j}_i^{(S_k)}, \vec{n}^{(k)}}{M_i} + c_i \left[ \vec{v}^{(S_k)} - \frac{d\vec{r}^{(k)}}{dt}, \vec{n}^{(k)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Здесь  $\vec{n}^{(a)}$  и  $\vec{n}^{(k)}$  – внешние по отношению к раствору единичные нормали к поверхности, соответственно, анода и катода. Предполагая, что единственной электрохимической реакцией на аноде является реакция ионизации атомов металла, и используя граничное условие (1.4), а также выражения (2.30) и (2.36), получим:

$$\frac{(\vec{j}_m^{(S_a)}, \vec{n}^{(a)})}{\rho^{(S_a)} - M_m c_m^{(S_a)}} = - \frac{M_m i_a}{\rho^{(S_a)} z_m F}, \quad (2.37)$$

$$(\vec{j}_i^{(S_a)}, \vec{n}^{(a)}) = \frac{M_i M_m c_i^{(S_a)} i_a}{\rho^{(S_a)} z_m F}, \quad (i \neq m).$$

В условиях, когда эффекты, связанные с наличием массового потока раствора на катоде, пренебрежимо малы, граничные условия для ионных потоков на катоде имеют вид:

$$(\vec{j}_\Gamma^{(S_k)}, \vec{n}^{(k)}) = - \frac{M_\Gamma i_k}{F}, \quad (2.38)$$

$$(\vec{j}_i^{(S_k)}, \vec{n}^{(k)}) = 0, \quad (i \neq \Gamma).$$

Из условия сохранения ионного заряда следует, что величины  $i_a$  и  $i_k$  однозначно связаны между собой. Эта связь может быть установлена из общего уравнения баланса массы для произвольного  $i$ -го ионного компонента раствора. Это уравнение, в применении ко всему межэлектродному зазору, имеет вид

$$\begin{aligned} & \int_{S_a} \left\{ c_i \left[ \left[ \vec{v}^{(S_a)} - \frac{d\vec{r}^{(a)}}{dt}, \vec{n}^{(a)} \right] + \frac{1}{M_i} (\vec{j}_i^{(S_a)}, \vec{n}^{(a)}) \right] \right\} dS_a + \\ & + \int_{S_k} \left\{ c_i \left[ \left[ \vec{v}^{(S_k)} - \frac{d\vec{r}^{(k)}}{dt}, \vec{n}^{(k)} \right] + \frac{1}{M_i} (\vec{j}_i^{(S_k)}, \vec{n}^{(k)}) \right] \right\} dS_k = 0, \end{aligned} \quad (2.39)$$

где  $S_a$  и  $S_k$  – площади поверхности анода и катода. Умножив все члены последнего уравнения на  $z_i F$ , просуммировав по всем сортам ионов и воспользовавшись определениями (2.36), получим:

$$\int_{S_a} i_a dS_a = \int_{S_k} i_k dS_k = I, \quad (2.40)$$

где  $I$  – полный ток, текущий через ячейку. В соответствии со сказанным выше, для электродных потенциалов  $\phi^{(a)}$  и  $\phi^{(k)}$  справедливы выражения:

$$\phi^{(a)} = \phi^{(a)} - \phi_{\text{ом}}^{(a)} = \phi_p^{(a)} - \eta_{\text{конц}}^{(a)} - \eta_{\text{хим}}^{(a)}, \quad (2.41)$$

$$\phi^{(k)} = \phi^{(k)} - \phi_{\text{ом}}^{(k)} = \phi_p^{(k)} + \eta_{\text{конц}}^{(k)} + \eta_{\text{хим}}^{(k)}.$$

Найдя распределения ионных концентраций и используя соотношения (2.30), (2.40), (2.41), можно, при заданных значениях  $\phi^{(a)}$  и  $\phi^{(k)}$ , определить величину  $(\bar{j}_m^{(S_a)}, \bar{n}^{(a)})$  как функцию геометрии ячейки и тока  $I$ .

### 2.2.1. Растворение поверхностей, равнодоступных в отношении ионного массообмена

В качестве примера применения приведенных выше уравнений переноса и граничных условий рассмотрим задачу об анодном растворении металла в растворе собственной соли (например, о растворении железа в растворе хлорида железа). С целью получения аналитического решения этой задачи введем ряд упрощающих предположений. Будем считать, что рассматриваемая система удовлетворяет следующим условиям [26, 28, 29, 30]:

1. Поверхность, подвергаемая анодному растворению, равнодоступна в диффузионном отношении.

2. Процесс растворения стационарен, т.е. концентрация каждого из компонентов на любом фиксированном расстоянии от поверхности анода не зависит от времени.

3. Ионный массоперенос происходит при очень больших числах Шмидта, вследствие чего профиль скоростей в пределах диффузионного пограничного слоя можно аппроксимировать однородным распределением с постоянным значением скорости, равным скорости движения раствора непосредственно на поверхности анода ( $\bar{V} = \bar{V}_s$ ).

4. Отношение эффективных толщин диффузного и диффузионного прианодных пограничных слоев является пренебрежимо малой ве-

личной, так что раствор можно считать электронейтральным во всех точках вплоть до межфазной границы; другими словами, уравнение (2.6) можно заменить уравнением (2.9).

Условие равнодоступности в отношении массообмена означает, что локальная концентрация каждого компонента раствора зависит только от расстояния до поверхности анода и от времени:

$$c_i = c_i \left\{ \left( \left[ \bar{r} - \bar{r}^{(a)} \right], \bar{n} \right), t \right\}. \quad (2.42)$$

Введя в уравнениях (2.5) вместо  $\bar{r}$  новую независимую переменную  $x = (\bar{r}; \bar{n}) - (\bar{r}^{(a)}; \bar{n})$ , получим:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \left\{ (\bar{v}, \bar{n}) - \left( \frac{d\bar{r}^{(a)}}{dt}, \bar{n} \right) \right\} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{1}{M_i} (\bar{j}_i, \bar{n}) = 0, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (2.43)$$

Предположения о стационарности процесса массопереноса и однородности профиля скоростей позволяют опустить производную по времени и заменить выражение, заключенное в фигурные скобки, правой частью уравнения (1.4):

$$\frac{M_i (\bar{j}_i, \bar{n})}{\rho_s - M_1 c_{1s}} \frac{dc_i}{dx} + \frac{d}{dx} (\bar{j}_i, \bar{n}) = 0, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (2.44)$$

Интегрирование этих уравнений с использованием граничных условий (2.37) дает следующий результат:

$$(\bar{j}_i, \bar{n}) = \frac{M_i i}{z_1 F} \left( \frac{M_i c_i}{\rho_s} - \delta_{1i} \right), \quad (2.45)$$

где  $\delta_{1i}$  – символ Кронекера.

После подстановки в левую часть (2.45) вместо потоков  $\bar{j}_i$  их выражение через градиенты электрохимических потенциалов (см. формулы (2.18)–(2.20)) и простых преобразований получим, с использованием соотношения (2.9), два независимых уравнения:

$$\left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{12}}{d \ln c_1} \right) \frac{dc_1}{dx} + \frac{i}{(z_1 - z_2) F M_3 D_{23} c} \left\{ \frac{M_1 D_{13} - M_2 D_{23}}{D_{13}} c_1 - \right.$$

$$-\rho \left[ 1 - \frac{(z_1 - z_2)D_{23}}{z_1 D_{\text{эф}}} \left( 1 - \frac{M_1 c_{1s}}{\rho_s} \right) \right] = 0, \quad (2.46)$$

$$\left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{12}}{d \ln c_1} \right) \frac{dc_1}{dx} - \frac{z_2 i}{(z_2 M_1 - z_1 M_2) F c} \left\{ \frac{M_1 D_{13} - M_2 D_{23}}{(z_1 - z_2) D_{13} D_{23}} c_3 - \frac{\rho M_1 c_{3s}}{z_1 \rho_s D_{\text{эф}}} \right\} = 0.$$

Здесь величина  $\gamma_{12}$  представляет собой средний коэффициент активности электролита.

Если известна функциональная форма зависимости  $\gamma_{12} = \gamma_{12}(c_1, c_2, c_3)$ , то уравнения (2.9) и (2.46) образуют замкнутую систему уравнений для определения локальных концентраций  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$ . Однако, ввиду существенно нелинейного характера этой системы, получение аналитического решения невозможно без дальнейших упрощений. Рассмотрим частный случай состава раствора, при котором, с одной стороны, локальные концентрации ионов малы по сравнению с концентрацией растворителя ( $c \approx c_3$ ), а с другой стороны, из-за большой молекулярной массы растворяющегося металла, локальная плотность катионов в растворе  $M_1 c_1$  сравнима с локальной плотностью раствора  $\rho$ . Положив  $c = c_3 = \text{const}$ , из (2.46) получим следующее уравнение относительно концентрации  $c_1$ :

$$\begin{aligned} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{12}}{d \ln c_1} \right) \frac{dc_1}{dx} - \frac{i M c_1}{z_1 F D_{\text{эф}} \rho_s} = \\ = \frac{i}{(z_1 - z_2) F D_{23}} \left[ 1 - \frac{(z_1 - z_2) D_{23}}{z_1 D_{\text{эф}}} \left( 1 - \frac{M_1 c_{1s}}{\rho_s} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Существующие эмпирические корреляции для коэффициентов активности электролитов [54] имеют весьма сложный вид, вследствие чего строгое интегрирование уравнения (2.47) невозможно без применения численных методов. Однако количественное исследование особенности ионного массообмена в условиях интенсивного анодного растворения можно провести в рамках уравнения (2.47) и в аналитической форме. Действительно, если не учитывать взаимодействия процессов переноса количества движения и массы (в условиях анодного растворения это взаимодействие описывается граничными условиями

(1.4) и (2.37)), то перенос катионов, как нетрудно показать, должен описываться уравнением

$$\left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{12}}{d \ln c_1} \right) \frac{dc_1}{dx} = \frac{z_2 i}{z_1 (z_1 - z_2) F D_{13}}. \quad (2.48)$$

Сравнение уравнения (2.47) и (2.48) показывает, что эффект взаимного влияния процессов межфазного обмена массой и количеством движения начинает сказываться именно в условиях интенсивного анодного растворения, когда парциальная плотность катионов  $M_1 c_{1s}$  в прианодном слое становится сравнимой с прианодным значением плотности раствора  $\rho_s$ . Количественную оценку вклада указанного эффекта можно, без потери общности, осуществить, рассмотрев ограниченную область концентрации вблизи минимума кривой  $\ln \gamma_{12}$ ,  $c_1$  (этот минимум для большинства водных растворов электролитов расположен при концентрациях порядка 1 моль/л [54], т.е. в области, где отношение  $M_1 c_{1s} / \rho_s$  может достигать нескольких десятков процентов). В этом случае, положив в уравнении (2.48)  $d \ln \gamma_{12} / d \ln c_1 = 0$  и приняв, что на расстоянии  $x = \delta$  от анода концентрация  $c_1$  принимает свое объемное значение  $c_{10}$  (величина  $\delta$  может быть отождествлена с эффективной толщиной диффузионного пограничного слоя) после интегрирования получим

$$\begin{aligned} c_1 = (c_{10} + A) \exp \left[ - \frac{i M_1 (\sigma - x)}{z_1 F D_{\text{эф}} \rho_s} \right] - A, \\ A = c_{1s} + \frac{z_2 D_{23} \rho_s}{M_1 (z_1 D_{13} - z_2 D_{23})}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Из выражений (2.49) можно получить уравнение для определения прианодного значения концентрации катионов  $c_{1s}$ :

$$\begin{aligned} \left\{ 2 - \exp \left[ - \frac{i M_1 \delta}{z_1 F D_{\text{эф}} \rho_s} \right] \right\} c_{1s} = \\ = \left[ c_{10} + \frac{z_2 D_{23} \rho_s}{M_1 (z_1 D_{13} - z_2 D_{23})} \right] \exp \left[ - \frac{i M_1 \delta}{z_1 F D_{\text{эф}} \rho_s} \right] - \frac{z_2 D_{23} \rho_s}{M_1 (z_1 D_{13} - z_2 D_{23})}. \end{aligned} \quad (2.50)$$



В отсутствие влияния диффузионного потока на конвективный ионный массоперенос с поверхности анода уравнение для  $c_{1s}$ , как следует из (2.48), имело бы вид:

$$c_{1s} = c_{10} - \frac{z_2 i \delta}{z_1 (z_1 - z_2) F D_{13}} \quad (2.51)$$

Анализ уравнения (2.50) показывает, что определяемое им значение  $c_{1s}$  при любой фиксированной плотности тока  $i$  меньше соответствующего значения, определяемого уравнением (2.51).

Описываемая уравнением (2.50) зависимость  $c_{1s} = c_{1s}(i)$  имеет монотонный характер и при формально неограниченном возрастании тока дает, в отличие от уравнения (2.51), не бесконечное значение  $c_{1s}$ , а конечное асимптотическое значение, определяемое формулой

$$c_{1s}^{(\max)} = - \frac{z_2 D_{23} \rho_s}{2 M_1 (z_1 D_{13} - z_2 D_{23})} \quad (2.52)$$

Полученный результат означает, что при заданной плотности анодного тока истинное значение концентрации катионов в прианодном слое в действительности всегда меньше, чем значение, рассчитанное без учета взаимного влияния процессов переноса массы и количества движения. Важным выводом из этого результата является предсказание возможности достижения более высоких плотностей тока (по сравнению с теми, которые получаются в рамках традиционной теории конвективной диффузии, справедливой для систем с малыми скоростями межфазного массообмена) при заданном "критическом" значении прианодной концентрации катионов металла. Существование этого "критического" значения в реальных условиях может быть связано с перенасыщением раствора, либо с другими ограничениями, например, с протеканием реакций комплексообразования или объемных химических реакций, образованием пассивирующих пленок и т.п. Проведенный выше анализ указывает на необходимость учета взаимодействия процессов переноса массы и количества движения при расчете технологических режимов размерной электрохимической обработки. Оценки показывают, что данное взаимодействие существенно влияет на точность расчетов при плотностях тока порядка  $10 \text{ A/cm}^2$  и более в растворах молярной концентрации.

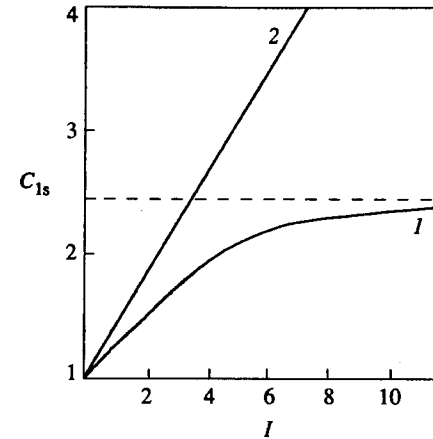


Рис. 2.2

На рис. 2.2 изображена зависимость безразмерной прианодной концентрации катионов  $c_{1s} = c_{1s}/c_{10}$  (кривая 1) от безразмерной плотности анодного тока  $I = i |z_2| \delta / z_1 (z_1 - z_2) F D_{13} c_{10}$  для случая растворения двухвалентного железа в водном растворе  $1 \text{ N FeCl}_2$  при  $\delta = 10^{-3} \text{ см}$ , и для сравнения приведена линейная зависимость (2), соответствующая условиям отсутствия массового потока на поверхности анода. Из рисунка следует, что при заданной плотности анодного тока истинное значение концентрации катионов в прианодном слое всегда меньше, чем значение, рассчитанное без учета взаимного влияния процессов переноса массы и количества движения.

Анализ макрокинетики анодного растворения, проведенный выше для случая раствора бинарного электролита, может быть обобщен на случай растворов, содержащих три сорта ионов: катионы растворяющегося металла и ионы индифферентного электролита. Такой обобщенный анализ был дан в работах [28, 30, 31, 33, 34].

На рис. 2.3 приведены кривые изменения безразмерной прианодной концентрации катионов растворяющегося металла  $C_{1s} = c_{1s}/c_0$ , где  $c_0$  — объемная концентрация индифферентного электролита, с изменением безразмерной плотности анодного тока  $I$  для системы  $\text{Ni}^{2+}/\text{CuSO}_4$ . Рассчитана прианодная концентрация катионов  $\text{Ni}^{2+}$  в условиях растворения никеля в  $5 \text{ N}$  (кривая 1) и  $1 \text{ N}$  (кривая 2) водных растворах  $\text{CuSO}_4$ . Кривая 3 рассчитана без учета влияния межфазного массообмена на гидродинамику.

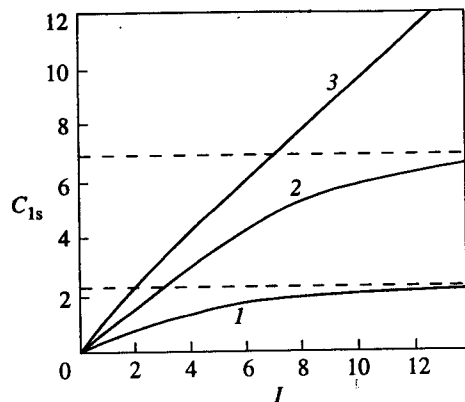


Рис. 2.3

Как и в случае бинарного электролита (см. рис. 2.2), кривые 1 и 2 выходят на асимптотическое значение концентрации. Это значение не зависит от концентрации индифферентного электролита и для никеля составляет приблизительно 9 моль/л. Расчеты показывают, что при  $\delta = 10^{-3}$  см предельное значение концентрации катионов может быть достигнуто лишь при плотностях тока более  $100 \text{ А/см}^2$ . При плотностях же тока менее  $10 \text{ А/см}^2$  концентрация катионов никеля вблизи анода не превышает, согласно проведенным оценкам,  $0,8 \text{ М}$  при  $c_0 = 1 \text{ М}$  и  $3,6 \text{ М}$  при  $c_0 = 5 \text{ М}$ .

Физическая причина эффекта "насыщения" прианодного слоя состоит в том, что при больших плотностях анодного тока скорость отвода катионов от анода конвективным механизмом переноса, связанным с влиянием массообмена на гидродинамику, становится равной скорости накопления катионов вблизи анода в результате растворения.

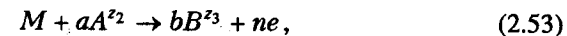
### 2.2.2. Ионный массоперенос при анодном растворении, осложненном реакцией комплексообразования

Во многих процессах анодного растворения металлов наблюдают непосредственное участие анионов раствора [19, 23]. При этом, как правило, скорость ионизации металла увеличивается с увеличением концентрации анионов. В некоторых случаях (например, при анодном растворении вольфрама в щелочи [95] или палладия в хлористом натрии [201]) наблюдаются "предельные" анодные токи, пропорциональные концентрации анионов электролита в растворе с соответствующей

степенью. Причину возникновения этих "предельных" анодных токов обычно связывают с замедленностью стадии отвода продуктов реакции от поверхности электрода [12, 106], а также с образованием солевых [13] или окисных [74, 75] пленок. На основании анализа зависимости плотности "предельного" анодного тока от состава раствора и растворимости соли, в ряде работ [11, 14, 105] было высказано предположение о том, что в режиме "предельного" тока концентрация раствора у поверхности анода равна значению, соответствующему полному насыщению раствора продуктами электродной реакции. Трудность однозначной интерпретации указанных закономерностей связана, главным образом, с тем обстоятельством, что растворение металлов сопровождается пассивацией электродов. Явление пассивации часто контролируется условиями диффузии у поверхности электрода [18, 99], что существенно затрудняет расшифровку механизма ограничения скорости анодного растворения металлов.

В связи с вышеизложенными причинами несомненную важность представляет теоретический расчет распределений ионных концентраций и электрического потенциала в прианодном слое. Такой расчет может, в частности, позволить предсказать принципиальную возможность наступления предельных токов растворения, сформулировать условия реализации режимов с такими токами и найти их численные значения. В работах [1, 2, 53] были рассчитаны скорости ионного массопереноса при анодном растворении металлов в условиях образования комплексов между катионами металла и анионами раствора. В этих работах зарядности всех ионов, присутствующих в растворе, предполагались одинаковыми. В дальнейшем [36] результаты упомянутых работ были обобщены на случай произвольных зарядностей ионов.

Рассмотрим стационарный процесс анодного растворения металла  $M$  в растворе электролита, состоящего из катионов  $K^{z_1}$  и анионов  $A^{z_2}$ , с образованием ионного комплекса  $B^{z_3}$  в результате следующей электрохимической реакции:



где  $n = bz_3 - az_2$ . Будем, как и в двух предыдущих разделах, предполагать, что условия перемешивания раствора могут быть с достаточной точностью описаны в рамках диффузионной модели Нернста с толщиной диффузионного слоя  $\delta$ , одинаковой для всех ионов. Кроме того, будем считать раствор достаточно концентрированным и по этой причине будем пренебрегать падением потенциала в диффузионной

части двойного слоя. Используя диффузионную модель Нернста, запишем систему уравнений ионного массопереноса:

$$j_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i D_i c_i F}{RT} \frac{d\phi}{dx}, \quad (2.54)$$

$$\sum_{i=1}^3 z_i c_i = 0.$$

Здесь  $j_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – диффузионные потоки ионов  $K^{z_1}$ ,  $A^{z_2}$ ,  $B^{z_3}$ ;  $c_i$  и  $D_i$  – локальные концентрации и коэффициенты диффузии этих ионов;  $\phi$  – электрический потенциал, зависящий от глубины раствора. Если обозначить плотность анодного тока через  $i$  и предположить, что катионы  $K^{z_1}$  не участвуют в электродной реакции, то для потоков  $j_i$  будут справедливы следующие выражения:

$$j_1 = 0, \quad j_2 = -\frac{ai}{nF}, \quad j_3 = -\frac{bi}{nF}. \quad (2.55)$$

Плотность тока  $i$  связана с электродным потенциалом  $\phi_0$  соотношением, даваемым теорией замедленного разряда:

$$i = Knc_{2s}^a \exp\left[\frac{\alpha nF(\phi_0 - \phi_s)}{RT}\right], \quad (2.56)$$

где  $K$  и  $\alpha$  – константы, индекс  $s$  означает, что соответствующая величина должна быть взята при  $x = 0$ .

Граничные условия для системы (2.54) таковы:

$$c_1 = c_{10}, \quad c_2 = c_{20}, \quad c_3 = 0, \quad \phi = 0 \quad \text{при } x = \delta. \quad (2.57)$$

Введем в рассмотрение следующие безразмерные переменные:

$$y = \frac{x}{\delta}, \quad C_i = \frac{c_i}{c_{20}}, \quad \phi = \frac{F\phi}{RT}, \quad J_i = \frac{j_i \delta}{D_i c_{20}}, \quad I = \frac{i \delta}{nFD_2 c_{20}}. \quad (2.58)$$

В этих переменных система (2.54) и граничные условия (2.57) записываются следующим образом:

$$\frac{dC_i}{dy} + z_i C_i \frac{d\phi}{dy} + J_i = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.59)$$

$$\sum_{i=1}^3 z_i C_i = 0, \quad (2.60)$$

$$y = 1, \quad C_1 = -z_2/z_1, \quad C_2 = 1, \quad C_3 = 0, \quad \phi = 0. \quad (2.61)$$

Умножив все члены уравнения (2.59) на  $z_i$  и просуммировав по индексу  $i$ , получим, с учетом условия (2.60), следующее соотношение:

$$\frac{d\phi}{dy} = -\frac{a(z_3 - \lambda z_2)}{\lambda} I \left( \sum_{i=1}^3 z_i^2 C_i \right)^{-1}, \quad (2.62)$$

где  $\lambda = aD_3/bD_2$ . Используя безразмерный потенциал  $\phi$  в качестве независимой переменной, из (2.59)–(2.62) получим систему уравнений

$$\frac{dC_i}{d\phi} + z_i C_i - \frac{\lambda J_i}{aI(z_3 - \lambda z_2)} \sum_{k=1}^3 z_k^2 C_k = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.63)$$

$$\phi = 0, \quad C_1 = -z_2/z_1, \quad C_2 = 1, \quad C_3 = 0.$$

Решение этой системы имеет вид

$$C_1 = -(z_2/z_1) \exp(-z_1 \phi),$$

$$C_2 = \frac{1}{1 - \lambda z^*} \left\{ \exp\left[\frac{z_2 z_3 (\lambda - 1)}{z_3 - \lambda z_2} \phi\right] - \lambda z^* \exp(-z_1 \phi) \right\}, \quad (2.64)$$

$$C_3 = \frac{z_2}{z_3(1 - \lambda z^*)} \left\{ \exp(-z_1 \phi) - \exp\left[\frac{z_2 z_3 (\lambda - 1)}{z_3 - \lambda z_2} \phi\right] \right\},$$

где  $z^* = z_2(z_1 - z_3)/z_3(z_1 - z_2)$ . Подставив выражения (2.64) в уравнение (2.62) и проинтегрировав последнее, получим соотношение, описывающее в неявном виде пространственное распределение потенциала:

$$\frac{az_1 z_3 (1 - \lambda z^*)}{\lambda} I(1 - y) = \frac{z_1(z_3 - z_2)}{\lambda - 1} \left\{ 1 - \exp\left[\frac{z_2 z_3 (\lambda - 1)}{z_3 - \lambda z_2} \phi\right] \right\} - z_2(z_1 - z_3) \{1 - \exp(-z_1 \phi)\}. \quad (2.65)$$

При  $z_1 = z_3 = 1$ ,  $z_2 = -1$ ,  $a = b = 1$  выражения (2.64) совпадают с соответствующими выражениями, полученными в работе [1]. При  $z_2 = z_3 = -z_1 = -z$ ,  $b = 1$  из (2.64) получается результат работы [2].

Зная распределения ионных концентраций и потенциала, можно определить вольт-амперную характеристику процесса анодного растворения. С этой целью представим кинетическое уравнение (2.56), используя выражение (2.64), в следующей безразмерной форме:

$$I = I_0 \left[ \frac{\eta}{z_2 z_3 (\lambda - 1)} \right]^a \exp(\alpha n \phi_0) \left\{ z_3 (z_1 - z_2) \exp \left[ \left( \frac{z_2 z_3 (\lambda - 1)}{z_3 - \lambda z_2} - \frac{\alpha n}{a} \right) \phi_s \right] - \lambda z_2 (z_1 - z_3) \exp \left[ - \left( z_1 + \frac{\alpha n}{a} \right) \phi_s \right] \right\}^a, \quad (2.66)$$

где  $I_0 = K \delta c_{20}^{a-1} / F D_2$ ,  $\eta = z_2 z_3 (\lambda - 1) / [z_3 (z_1 - z_2) - \lambda z_2 (z_1 - z_3)]$ .

Потенциал внешней гельмгольцевской плоскости  $\phi_3$  как функцию потенциала электрода  $\phi_0$  найдем, воспользовавшись соотношением (2.65). Положив в этом соотношении  $y = 0$  и подставив результирующее выражение для  $I$  в (2.66), получим

$$I_0 \exp[\alpha n (\phi_0 - \phi_s)] \left\{ z_3 (z_1 - z_2) \exp \left[ \frac{z_2 z_3 (\lambda - 1)}{z_3 - \lambda z_2} \phi_s \right] - \lambda z_2 (z_1 - z_3) \exp(-z_1 \phi_s) \right\}^a = \\ = \frac{\lambda (z_1 - z_2)}{a z_1} \left[ \frac{z_2 z_3 (\lambda - 1)}{\eta} \right]^{a-1} \left\{ \frac{z_2 z_3}{\eta} - \frac{z_1 (z_3 - z_2)}{\lambda - 1} \exp \left[ \frac{z_2 z_3 (\lambda - 1)}{z_3 - \lambda z_2} \phi_s \right] + \right. \\ \left. + z_2 (z_1 - z_3) \exp(-z_1 \phi_s) \right\}. \quad (2.67)$$

Уравнения (2.66)–(2.67) описывают в параметрической форме зависимость  $I(\phi_0)$ , т. е. вольт-амперную характеристику процесса.

Полученные зависимости позволяют исследовать практически важный вопрос о существовании предельного тока анодного растворения при наличии реакции комплексообразования. Анализ выражений (2.66)–(2.67) показывает, что в случае  $z_3 > 0$  предельный ток может наступать только при  $\lambda > 1$ . В этих условиях

$$I_{\text{пр}} = \frac{\lambda (z_1 - z_2)}{a z_1 (\lambda - 1)}. \quad (2.68)$$

Заметим, что для реакции, лимитируемой исключительно доставкой анионов  $A^{z_2}$  к поверхности электрода, было бы справедливо соотношение  $I_{\text{пр}} = I$  (в режиме предельного диффузионного тока, связанного с потреблением анионов на электроде). Тот факт, что величина, стоящая в правой части уравнения (2.68), может быть существенно больше единицы, означает, что реагент (анион  $A^{z_2}$ ) и продукт реакции (катион  $B^{z_3}$ ) взаимодействуют между собой в процессе миграционного переноса. Если коэффициент диффузии ионов  $B^{z_3}$  не слишком велик, т. е. величина  $\lambda$  не сильно превышает единицу, то присутствие избыточного (по отношению к объему раствора) количества этих ионов в приэлектродном слое способствует увеличению (из-за электростатического притяжения) приэлектродной концентрации анионов  $A^{z_2}$ . Следовательно, для достижения режима предельного тока с равной нулю концентрацией  $c_2$  при  $y = 0$  нужны более высокие плотности тока ( $I_{\text{пр}} > 1$ ). Эффект значительного возрастания плотности предельного диффузионного тока вследствие миграционного взаимодействия между противоположно заряженными ионными реагентами и продуктами реакции имеет, по существу, ту же физическую природу, что и так называемый эффект экзальтации тока, описанный в литературе [8, 15, 58, 97]. Последний состоит в том, что результирующий ток двух параллельных электродных процессов (например, восстановления катионов электролита и молекул растворенного кислорода) превышает алгебраическую сумму парциальных предельных диффузионных токов для каждого из процессов.

При  $z_3 = 0$  предельный ток не зависит от  $\lambda$  и равен

$$I_{\text{пр}} = \frac{z_1 - z_2}{a z_1}. \quad (2.69)$$

В случае  $z_3 < 0$  предельный ток существует при любых значениях параметра  $\lambda$  и определяется уравнением:

$$I_{\text{пр}} = \frac{z_1 - z_2}{a z_1 (\lambda - 1)} \left[ \lambda - (\lambda z^*)^n \right]. \quad (2.70)$$

При  $\lambda \rightarrow \infty$  и конечном значении  $a$  из (2.70), получается следующее асимптотическое значение предельного тока:

$$I_{\text{пр}}^* = \frac{z_1 - z_2}{az_1}. \quad (2.71)$$

Уравнение (2.71) позволяет получить еще два простых выражения для предельного тока, соответствующих частным случаям:

$$\lambda = 1, \quad I_{\text{пр}} = \frac{z_1 - z_2}{az_1} \left\{ 1 + \frac{z_2 z_3}{z_1(z_3 - z_2)} \ln \left[ \frac{z_3(z_1 - z_2)}{z_2(z_1 - z_3)} \right] \right\};$$

$$\lambda = z_3(z_1 - z_2)/z_2(z_1 - z_3),$$

$$I_{\text{пр}} = \frac{z_3(z_1 - z_2)^2}{az_1^2(z_3 - z_2)} \left\{ 1 - \frac{z_2(z_1 - z_3)}{z_3(z_1 - z_2)} \exp \left[ \frac{z_1(z_2 - z_3)}{(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)} \right] \right\}. \quad (2.72)$$

Полученные выше результаты могут быть обобщены на случай, когда объемная концентрация ионов  $B^{z_3}$  отлична от нуля. Соответствующие обобщенные формулы приведены в работе [39].

### 2.2.3. Сравнение теории с экспериментальными данными

Ярко выраженный участок "предельного" тока наблюдается на поляризационных кривых анодного растворения вольфрама [74, 95]. Данное в работе [74] объяснение происхождения этого участка основано на допущении о присутствии твердой пленки из окиси вольфрама на поверхности анода и о лимитирующем влиянии стадии отвода продуктов растворения этой пленки. Проведенные дополнительные экспериментальные исследования закономерностей растворения вольфрама в щелочных растворах позволили заключить [25], что более вероятной причиной появления "предельных" анодных токов является потребление гидроксил-ионов в процессе растворения. Некоторые из экспериментальных поляризационных кривых, которые были получены в растворах КОН потенциодинамическим методом на вращающемся дисковом электроде, приведены на рис. 2.4. Даны экспериментальные поляризационные кривые процесса анодного растворения вольфрама в однонормальном водном растворе КОН при трех различных скоростях вращения диска (об/мин): 3500, 2100 и 1200 (соответственно кривые 1, 2 и 3). Штриховые линии являются результатами расчета по формулам, приведенным в 2.2.2.

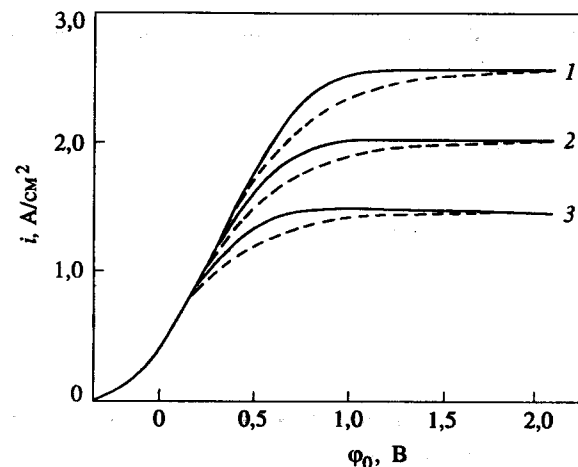


Рис. 2.4

Рисунок 2.5 иллюстрирует зависимость плотности "предельного" анодного тока  $i_{\text{пр}}$  от концентрации щелочи  $c_0$ . Даны расчетная (сплошная прямая) и измеренная (светлые кружки) зависимости предельного тока анодного растворения вольфрамового диска, вращающегося в водном растворе КОН со скоростью 750 об/мин, от концентрации раствора.

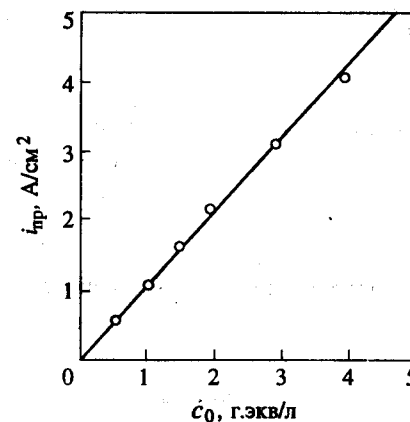
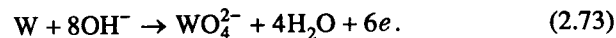


Рис. 2.5

При теоретической интерпретации полученных данных исходили из уравнения суммарной электрохимической реакции ионизации атомов в растворе щелочи:



В случае протекания этой реакции должен, согласно развитым в предыдущем разделе представлениям, наблюдаться предельный ток по подводу ионов  $OH^-$  к поверхности электрода. Плотность этого тока  $i_{пр}$  определяется уравнением (2.70), которое в размерной форме имеет вид:

$$i_{пр} = \frac{3FD_2c_0}{2\delta(\lambda - 1)} \left[ \lambda - \left( \frac{3}{4} \lambda \right)^{2(\lambda-1)/(3\lambda-4)} \right], \quad (2.74)$$

где  $\lambda = 8D_3/D_2$ ,  $D_2$  – коэффициент диффузии гидроксил-ионов,  $D_3$  – коэффициент диффузии ионов  $WO_4^{2-}$ . При расчетах полагали  $D_2 = 5,26 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, величину  $D_3$  определяли при помощи соотношения Нернста-Эйнштейна [47] с использованием значения предельной эквивалентной электропроводности ионов, взятого из справочной литературы. Толщину диффузионного пограничного слоя  $\delta$  вычисляли по известной теории вращающегося дискового электрода. [50]. Расчет поляризационных кривых производили по уравнению (2.66), в котором полагали  $I_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha = 0,5$ .

Как видно, имеется вполне хорошее согласие между результатами расчета и экспериментальными данными. Особенно важной является вытекающая из проведенного анализа возможность предсказания величины "предельного" тока, которая, в отличие от токов, зависящих от потенциала, не требует знания детального механизма процесса растворения металла, в том числе знания кинетических параметров лимитирующей стадии (в рассматриваемом случае – параметров  $I_0$  и  $\alpha$ ). Ценность информации, даваемой величиной  $i_{пр}$ , определяется тем фактом, что в области "предельного" тока происходит электрохимическое полирование вольфрама [95]. Кроме того, предельным током ограничена производительность электрохимической размерной обработки деталей из вольфрама.

#### 2.2.4. Влияние ионного массообмена на гидродинамику в условиях растворения поверхности вращающегося диска

Диффузионная модель Нернста позволяет получить простые и наглядные выражения для описания кинетики ионного массопереноса. Однако во многих случаях эта модель не в состоянии отразить количественной стороны взаимодействия процессов переноса массы и количества движения. Это происходит потому, что конвективный массоперенос, отсутствующий, по существу, в уравнениях, постулируемых этой моделью, приводит к изменению не только зависимости толщины диффузионного слоя  $\delta$  от транспортных свойств раствора, но изменяет сам тип уравнений массопереноса. По этой причине целесообразно разработать метод, который, с одной стороны, позволял бы корректно учитывать вклад конвективного массопереноса в результирующую скорость межфазного массообмена и, с другой стороны, мог бы быть использован для оценки точности результатов, даваемых моделью Нернста.

В качестве объекта для иллюстрации такого метода возьмем диск, вращающийся в ламинарной жидкости. Уравнения гидродинамики для такой системы были сформулированы с учетом переменных транспортных свойств и решены для некоторых конкретных случаев в работах [6, 118, 122, 136]. В настоящем разделе предлагается общий метод решения, основанный на процедуре "сращивания" асимптотических разложений для поля скоростей.

Запишем уравнения Навье-Стокса в цилиндрической системе координат с полярной осью  $x$ , проходящей через центр диска. Свойство равнодоступности поверхности диска в диффузионном отношении позволяет считать плотность ( $\rho$ ) и кинематическую вязкость ( $\nu$ ) раствора, зависящие от концентрации растворяющегося вещества, функциями только координаты  $x$ . Введем вместо  $x$  новую независимую переменную  $\zeta$ , определяемую соотношением

$$\zeta = \sqrt{\omega} \int_0^x \frac{dx'}{\sqrt{\nu(x')}} \quad (2.75)$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения диска. Представим распределения скоростей  $v_r$ ,  $v_\theta$  и  $v_x$  в виде

$$v_r = r\omega F(\zeta), \quad v_\theta = r\omega G(\zeta), \quad v_x = \sqrt{\nu\omega} H(\zeta). \quad (2.76)$$

Подставив эти выражения в систему уравнений Навье-Стокса, после простых преобразований получим:

$$\begin{aligned} F^2 - G^2 + HF' - F'' &= F' \left( \ln \sqrt{\frac{\rho^2 v}{\rho_0^2 v_0}} \right)', \\ 2FG + HG' - G'' &= G' \left( \ln \sqrt{\frac{\rho^2 v}{\rho_0^2 v_0}} \right)', \\ 2F + H' &= -H \left( \ln \sqrt{\frac{\rho^2 v}{\rho_0^2 v_0}} \right)', \end{aligned} \quad (2.77)$$

где  $\rho_0$  и  $v_0$  - значения плотности и вязкости вдали от диска (при  $x \rightarrow \infty$ ), штрихами обозначены соответствующие производные по  $\zeta$ . Поскольку уравнения переноса не содержат более высоких, чем первая, производных от функции  $H(\zeta)$ , то для определения этой функции достаточно только одного граничного условия. С учетом массового потока раствора при  $x = 0$ , обусловленного движением центра масс жидкой фазы вследствие растворения (см. (1.4)), граничные условия для функций  $F$ ,  $G$  и  $H$  принимают вид:

$$F(0) = 0, \quad G(0) = 1, \quad H(0) = c_0 \lambda_0^2 I \sqrt{\frac{v_0}{v_s}} \left( \frac{\rho_s}{M_1} - c_{1s} \right)^{-1}, \quad (2.78)$$

$$F(\infty) = 0, \quad G(\infty) = 0.$$

Здесь  $\lambda_0 = (D_1/v_0)^{1/3}$ ,  $I = i v_0^{1/6} D_1^{-2/3} / z_1 F c_0 \sqrt{\omega}$ ,  $D_1$  - коэффициент диффузии катионов растворяющегося металла (эти катионы имеют, по предположению, зарядность  $z_1$ ),  $i$  - плотность анодного тока,  $c_0$  - концентрация электролита в глубине раствора,  $c_{1s}$  - локальная концентрация катионов на поверхности диска (индекс  $s$ , как и ранее, относится к условиям на поверхности).

Параметр  $\lambda_0$  для жидкостей, из-за малости коэффициента диффузии, мал по сравнению с единицей. Если скорость вращения  $\omega$  и концентрация  $c_0$  достаточно велики, так что в интервале значений  $i$ , обес-

печивающих интенсивный массообмен, выполняется условие  $\lambda_0^2 I \ll 1$ , то для решения гидродинамической задачи может быть использован метод "сращиваемых" асимптотических разложений [4]. С этой целью представим функции  $F$ ,  $G$  и  $H$  в виде следующих разложений:

$$\begin{aligned} F &= F_0(\zeta) + \lambda_0 f(y) + \dots, \\ G &= G_0(\zeta) + \lambda_0 g(y) + \dots, \\ H &= H_0(\zeta) + \lambda_0^2 h(y) + \dots, \end{aligned} \quad (2.79)$$

где  $y = \zeta/\lambda_0$ ,  $F_0$ ,  $G_0$  и  $H_0$  - функции, являющиеся решением задачи Кармана [101], справедливым в случае постоянных физических свойств ( $\rho = \rho_0$ ,  $v = v_0$ ) и в отсутствие массообмена ( $I = 0$ ). При  $\zeta \ll 1$  функции  $F_0$ ,  $G_0$  и  $H_0$  имеют вид:

$$F_0 = a\zeta, \quad G_0 = 1 - b\zeta, \quad H_0 = -a\zeta^2 \quad (a = 0,51; \quad b = 0,62). \quad (2.80)$$

Подставляя приведенные выше разложения в уравнения переноса и приравнявая члены при одинаковых степенях  $\lambda_0$ , получаем для функций  $f$ ,  $g$  и  $h$  следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f}{dy^2} + \left( \frac{df}{dy} + a \right) \frac{d}{dy} \left( \ln \sqrt{\frac{\rho^2 v}{\rho_0^2 v_0}} \right) &= 0, \\ \frac{d^2 g}{dy^2} + \left( \frac{dg}{dy} - b \right) \frac{d}{dy} \left( \ln \sqrt{\frac{\rho^2 v}{\rho_0^2 v_0}} \right) &= 0, \end{aligned} \quad (2.81)$$

$$\frac{dh}{dy} + (h - ay^2) \frac{d}{dy} \left( \ln \sqrt{\frac{\rho v^2}{\rho_0^2 v_0}} \right) + 2f = 0.$$

Граничные условия для этих функций при  $y = 0$  имеют вид:

$$f(0) = 0, \quad g(0) = 0, \quad h(0) = c_0 I \sqrt{\frac{v_0}{v}} \left( \frac{\rho_s}{M_1} - c_{1s} \right)^{-1}. \quad (2.82)$$

Решение уравнения для  $f$ , обращающееся в нуль при  $y = 0$ , таково:

$$f(y) = -ay + B\sqrt{\rho_0^2 v_0} \int_0^y \frac{dy'}{\sqrt{\rho^2 v}}. \quad (2.83)$$

Для определения произвольной постоянной  $B$  следует представить "внутреннее" решение  $F(y)$  как функцию "внешней" независимой переменной  $\zeta = \lambda_0 y$ . При  $y \rightarrow \infty$  и конечных значениях  $\zeta$  "внутреннее" решение должно переходить во "внешнее" решение  $F = a\zeta$ . Математически условие "срачивания" формулируется следующим образом:

$$a\zeta = B\sqrt{\rho_0^2 v_0} \lim_{\lambda_0 \rightarrow 0} \left\{ \lambda_0 \int_0^{\zeta/\lambda_0} \frac{dy'}{\sqrt{\rho^2 v}} \right\}. \quad (2.84)$$

Из этого условия находим:  $B = a$ . Аналогичным образом может быть получено решение для  $g(y)$ . Зная явный вид функции  $f(y)$ , можно найти функцию  $h(y)$ :

$$h(y) = c_0 I \frac{\rho_s}{\rho_0} \sqrt{\frac{\rho_0^2 v_0}{\rho^2 v}} \left( \frac{\rho_s}{M_1} - c_{1s} \right)^{-1} + ay^2 - 2a \sqrt{\frac{\rho_0^2 v_0}{\rho^2 v}} \int_0^y dy' \sqrt{\rho^2 v} \int_0^{y'} \frac{dy''}{\sqrt{\rho^2 v}}. \quad (2.85)$$

Таким образом, с точностью до членов порядка  $\lambda_0^2$ , для функции  $H(y)$  (в пределах диффузионного пограничного слоя) справедливо следующее выражение:

$$H(y) = \frac{\lambda_0^2}{\rho} \sqrt{\frac{v_0}{v}} \left\{ \frac{c_0 \rho_s M_1 I}{\rho_s - M_1 c_{1s}} - 2a \rho_0 \int_0^y \int_0^{y'} \frac{\rho(y') \sqrt{v(y') dy'' dy'}{\rho(y'') \sqrt{v(y'')}} \right\}. \quad (2.86)$$

При постоянных  $\rho$  и  $v$  и в отсутствие массообмена, функция принимает обычный вид:

$$H(y) = -a\lambda_0^2 y^2. \quad (2.87)$$

Количественные оценки влияния массового потока и переменных транспортных свойств на скорость анодного растворения будут проведены в следующем разделе.

## 2.2.5. Анодное растворение металлов в концентрированных растворах с переменными физическими свойствами

Одна из принципиальных трудностей при теоретическом описании макрокинетики анодного растворения металлов связана с необходимостью учета зависимости эффективных коэффициентов переноса массы и количества движения от концентрации ионов электролита. Особенно важен такой учет при количественном описании процессов переноса в прианодной области, где локальные концентрации катионов растворяющегося металла могут во много раз, а иногда и на порядки величин, превышать соответствующие объемные значения. Ввиду того, что в настоящее время отсутствуют сколько-нибудь надежные методы экспериментального определения приэлектродных значений ионных концентраций и локальных транспортных свойств жидкостей в системах с интенсивным массообменом, представляется целесообразным проанализировать качественную картину ионного массопереноса в концентрированных растворах электролитов и оценить относительный вклад механизмов молекулярной вязкости и конвективно-миграционной диффузии в результирующую скорость анодного растворения. В ряде более ранних работ [6, 84, 120, 122, 136] были развиты методы математического описания систем с интенсивным межфазным тепло- и массообменом в применении к чисто физическим процессам без учета переноса заряда и влияния электрического поля. В работе [118] было проанализировано влияние переменных физических свойств и зависимости от концентрации эффективных коэффициентов диффузии на скорость электроосаждения металлов из концентрированных растворов. В работе [38] были проведены численные расчеты вольт-амперных кривых анодного растворения с учетом модельного, описываемого теорией Дебая-Хюккеля, распределения локальных коэффициентов активности ионов. При этом плотность и вязкость раствора предполагались постоянными. В работах [41, 40, 43, 71, 72] было проведено количественное рассмотрение эффектов переменной вязкости и ионных коэффициентов активности на примере растворения металлического диска, вращающегося в ламинарном растворе бинарного электролита.

В случае, когда растворяющаяся поверхность равнодоступна в отношении массообмена и раствор является достаточно концентрированным, так что диффузная часть двойного электрического слоя не оказывает сопротивления ионному массопереносу, уравнение, описывающее профиль концентраций катионов в прианодной области раствора бинарного электролита, имеет вид:



$$\operatorname{div}(\vec{j}_1 + c_1 \vec{v}) = 0, \quad (2.88)$$

где  $\vec{j}_1$  определяется соотношением (2.23). Подставив в это уравнение величину  $\vec{j}_1$  в явном виде и воспользовавшись условием несжимаемости раствора

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0, \quad (2.89)$$

получим:

$$v \left[ 1 - \frac{d\rho}{dc_1} \frac{c_1}{\rho} \right] \frac{dc_1}{dy} - \frac{D_{\text{эф}} i (M_1 D_1 - M_2 D_2)}{F(z_1 - z_2) D_1 D_2} \frac{d}{dy} \left( \frac{c_1}{\rho} \right) = \\ = \frac{D_{\text{эф}} M_3 v_0^{1/3} \sqrt{\omega}}{D_1^{1/3}} \frac{d}{dy} \left( \frac{cg}{\rho \sqrt{v}} \frac{dc_1}{dy} \right). \quad (2.90)$$

Здесь все величины имеют тот же смысл, что и в предыдущих разделах. Граничные условия к этому уравнению, как следует из формулы (2.23), таковы:

$$y = 0,$$

$$\frac{(z_2 - z_1) D_2 \sqrt{v_0} M_3 cg}{z_1 D_1 \sqrt{v_s} \rho_s c_{20} I} \left( \frac{dc_1}{dy} \right)_s + \left\{ \frac{D_2}{D_1} \left( M_2 + \frac{z_2 M_1}{z_1} \right) - 2M_1 \right\} \frac{c_{1s}}{\rho_s} = \\ = \frac{z_2 D_2}{z_1 D_1} - 2, \quad (2.91)$$

$$y \rightarrow \infty, \quad c_1 = c_{10}.$$

Условие (2.91) получается, если приравнять нормальную к электроду составляющую потока  $\vec{j}_1$  к величине  $M_1 i / z_1 \rho_s F$  (см. уравнение (2.37)).

Для нахождения распределения скоростей  $v = v(y)$  необходимо решить систему уравнений Навье-Стокса с граничными условиями, учитывающими влияние массообмена на гидродинамику (в условиях интенсивного растворения на форму прианодного профиля скоростей существенно влияет механический импульс, передаваемый раствору ионами растворяющегося металла). В предыдущем разделе такое решение было получено (см. формулу (2.86)) с точностью до членов второго порядка малости по параметру  $\lambda_0 = (D_1 / v_0)^{1/3}$ . Это решение в принятых здесь обозначениях имеет вид:

$$v(y) = \frac{\lambda_0^2 \sqrt{v_0 \omega}}{\rho} \left\{ \frac{M_1 \rho_s c_{10} i}{\rho_s - M_1 c_{1s}} - 2a \rho_0 \int_0^y \int_0^{y'} \frac{\rho(y') \sqrt{v(y') dy' dy'}}{\rho(y'') \sqrt{v(y'')}} \right\}. \quad (2.92)$$

Чтобы получить замкнутую систему уравнений, описывающую профили ионных концентраций вблизи поверхности анода, необходимо конкретизировать вид пространственных распределений плотности и вязкости раствора. Имеющиеся в литературе [6, 52, 85, 87, 94, 108] экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при интенсивном массообмене распределения плотности и вязкости раствора, а также и ионных коэффициентов, активность вблизи поверхности массообмена с достаточной точностью может быть описана экспоненциальными функциями:

$$g = g_s \exp \left[ -\frac{k}{c_{20}} (c_1 - c_{1s}) \right], \quad \rho = \rho_s \exp \left[ \frac{m}{c_{20}} (c_1 - c_{1s}) \right], \quad (2.93)$$

$$v = v_s \exp \left[ \frac{n}{c_{20}} (c_1 - c_{1s}) \right],$$

где  $k$ ,  $m$  и  $n$  – эмпирические положительные константы.

В безразмерных переменных

$$C = \frac{c}{c_{20}}, \quad C_1 = \frac{c_1}{c_{20}}, \quad C_{1s} = \frac{c_{1s}}{c_{20}}, \quad I = \frac{i v_0^{1/6} D_1^{-2/3}}{z_1 F_1 c_{20} \sqrt{\omega}}, \quad (2.94)$$

где  $c_{20}$  – объемное значение концентрации анионов, уравнение (2.90) и граничные условия (2.91) имеют вид:

$$\frac{d}{dy} \left\{ g_s C \exp \left[ -\left( m + \frac{n}{2} + k \right) (C_1 - C_{1s}) \right] \frac{dC_1}{dy} \right\} + \\ + A \exp \left[ -m(C_1 - C_{1s}) \right] (1 - m C_{1s}) \frac{dC_1}{dy} \int_0^y \int_0^{y'} \exp \left\{ \left( m + \frac{n}{2} \right) [C_1(y') - C_1(y'')] \right\} dy'' dy' + \\ + B \frac{d}{dy} \left\{ \exp \left[ -m(C_1 - C_{1s}) \right] C_1 \right\} - M \exp \left[ -m(C_1 - C_{1s}) \right] \frac{dC_1}{dy} = 0; \quad (2.95)$$

$$y = 0, \quad \frac{dC_1}{dy} = N;$$

$$y \rightarrow \infty, \quad C_1 = -\frac{z_2}{z_1}.$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$A = \frac{2a\rho_0(z_1D_1 - z_2D_2)}{(z_1 - z_2)D_2M_3c_{20}} \sqrt{\frac{v_s}{v_0}}, \quad B = \frac{z_1I(M_1D_1 - M_2D_2)}{(z_1 - z_2)D_2M_3} \sqrt{\frac{v_s}{v_0}},$$

$$M = \frac{M_1I(z_1D_1 - z_2D_2)}{(z_1 - z_2)D_2M_3} \sqrt{\frac{v_s}{v_0}}, \quad (2.96)$$

$$N = \frac{z_2\rho_s I}{(z_1 - z_2)g_s C_s M_3 c_{20}} \left[ 1 + \frac{c_{1s}(z_1M_2 - z_2M_1)}{z_2\rho_s} \right] \sqrt{\frac{v_s}{v_0}}.$$

Если предположить, что показатели всех экспоненциальных функций в формулах (2.93) по абсолютной величине малы по сравнению с единицей, то уравнение (2.95) может быть линеаризовано. Решение линеаризованного уравнения с граничными условиями  $C_1 = C_{1s}$  при  $y = 0$  и  $C_1 = -z_2/z_1$  при  $y \rightarrow \infty$  определяет приэлектродный профиль концентраций катионов металла как функцию величины  $C_{1s}$ . Вычислив значение производной  $dC_1/dy$  при  $y = 0$  и подставив это значение в граничное условие (2.95), получим соотношение, связывающее величины  $I$  и  $C_{1s}$ . Это соотношение имеет вид [71, 72]:

$$I = I_0 \left\{ 1 + A_1 + A_2 + 0,562(B_1 + B_2)\Delta C_1 + \left( \frac{2z_2}{3z_1} - 0,408\Delta C_1 \right) k + \right.$$

$$\left. + \left( \frac{z_2}{z_1} - 0,674\Delta C_1 \right) m + \left( \frac{z_2}{6z_1} - 0,244\Delta C_1 \right) n \right\} \left( \frac{v_0}{v} \right)^{1/6}. \quad (2.97)$$

Здесь через  $I_0$  обозначена безразмерная плотность тока, соответствующая теории массопереноса к вращающемуся диску в бесконечно разбавленном растворе [50]:

$$I_0 = 0,62 \left( 1 - \frac{z_1}{z_2} \right) \left( \frac{D_1}{D_{\text{эф}}} \right)^{1/3} \Delta C_1. \quad (2.98)$$

Величина  $\bar{v}$  соответствует бесконечно разбавленному раствору,  $\Delta C_1 = (c_{1s} - c_{10})/c_{20}$  - безразмерная движущая сила процесса растворения, остальные параметры определяются выражениями

$$A_1 = \frac{(M_1D_1 - M_2D_2)z_1c_{1s}}{z_2D_2\rho_s}, \quad A_2 = \frac{(z_2D_2 - z_1D_1)M_1c_{1s}}{z_2D_2\rho_s},$$

$$B_1 = \frac{(M_1D_1 - M_2D_2)z_1c_{10}}{z_2D_2\rho_s}, \quad B_2 = \frac{(z_2D_2 - z_1D_1)M_1c_{10}}{z_2D_2\rho_s}. \quad (2.99)$$

Величины  $A_1$  и  $B_1$  возникли в уравнении (2.97) в результате учета взаимного влияния миграционно-диффузионных потоков ионных компонентов раствора, величины  $A_2$  и  $B_2$  - за счет отличной от нуля нормальной составляющей гидродинамической скорости на поверхности диска;  $A_1$  и  $A_2$  учитывают проявление соответствующих эффектов непосредственно на поверхности диска,  $B_1$  и  $B_2$  - в глубине раствора.

### 2.2.6. Эффект насыщения прианодного слоя продуктами электродной реакции

Уравнение (2.97) может быть использовано для расчета значений приэлектродной концентрации катионов растворяющегося металла при условии, что из независимых экспериментов известны параметры  $k$ ,  $m$  и  $n$ . Такой расчет представляет практический интерес, поскольку на его основе можно осуществлять проверку тех или иных гипотез о механизме процесса анодного растворения, а также предсказывать некоторые критические (связанные с достижением определенного значения концентрации) режимы этого процесса. Как уже отмечалось выше (см. 2.2.2), рядом авторов, пытавшихся дать интерпретацию "предельных" анодных токов, было высказано предположение о том, что в режиме "предельного" тока концентрация раствора у поверхности анода равна значению, соответствующему полному насыщению раствора продуктами электродной реакции. С целью проверки правильности этого предположения в работе [10] была измерена зависимость "предельного"

анодного тока от концентрации при растворении никелевого электрода, вращающегося в растворе  $\text{NiCl}_2$  со скоростью 1540 об/мин. По этой зависимости с использованием уравнения (2.97) и табличных значений коэффициентов  $m$  и  $n$  была определена константа  $k$ , которая в интервале концентраций  $c_{20}$  от 0,5 до 4,0 М оказалась независимой от концентрации и равной 0,18. Затем по уравнению (2.97) и измеренным значениям плотности анодного тока были рассчитаны кривые зависимости  $c_{1s}$  от  $i$  при различных объемных концентрациях раствора. Эти кривые приведены на рис. 2.6. Сплошными линиями 1–6 обозначены зависимости, рассчитанные с учетом переменных физических и транспортных свойств раствора и массового потока, индуцированного массообменом на поверхности дискового электрода. Прямая линия 7 соответствует постоянным физическим свойствам раствора и отсутствию как массового потока на поверхности электрода, так и миграционного ионного массопереноса. Светлыми кружками обозначены экспериментальные точки, полученные в работе [10] и соответствующие плотности "предельного" анодного тока для данной концентрации раствора. Как видно, точки оказываются расположенными на одной горизонтальной прямой, соответствующей значению концентрации ( $c_{1s} = 4,36$  М) насыщенного раствора хлорида никеля. Это обстоятельство является доказательством справедливости сделанного в работах [11, 14, 105] допущения о насыщенности раствора в режиме "предельного" тока. Аналогичный результат был получен в той же работе [10] при исследовании анодного растворения медного дискового электрода, вращающегося в растворе сульфата меди. Эксперименты в этом случае были проведены с одной объемной концентрацией (0,5 М) соли, а константа  $k$  была определена из независимых экспериментов по катодному выделению меди из раствора  $\text{CuSO}_4$ . Оказалось, что наблюдаемое значение плотности "предельного" анодного тока соответствует концентрации насыщенного раствора  $\text{CuSO}_4$ .

Из анализа кривых, приведенных на рис. 2.6, следует, что конвективный механизм переноса, связанный с передачей механического импульса раствору в результате интенсивного растворения, приводит к заметному уменьшению приэлектродной концентрации катионов растворяющегося металла, причем это уменьшение выражено более сильно в менее концентрированных растворах. Этот результат имеет важное практическое значение, поскольку из него следует возможность достижения более высоких плотностей тока в условиях, когда приэлектродная концентрация катионов не может, в силу тех или иных причин

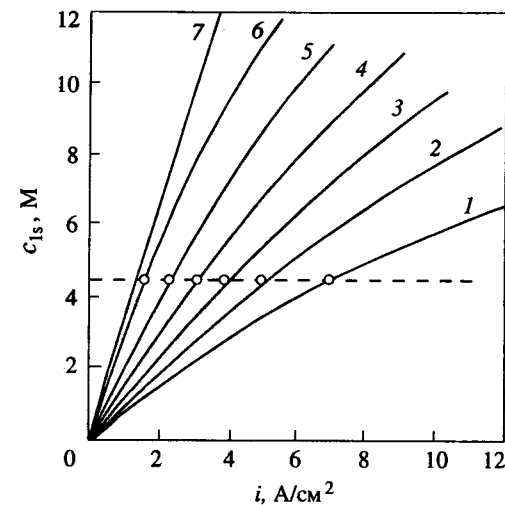


Рис. 2.6

(например, как уже было указано выше, из-за насыщения раствора или вследствие протекания реакций комплексообразования на аноде), превышать определенного значения.

### 2.2.7. Электрохимическое растворение металлических включений в каналах

В настоящем разделе приводится пример решения простейшей (однако до настоящего времени еще не рассмотренной в литературе) задачи электрохимического формообразования – задачи об анодном растворении металла, заполняющего полубесконечный канал со стенками из изолирующего материала. Эта задача имеет отношение к ряду практически важных электрохимических процессов, таких как локальная коррозия металлов, процессы, контролируемые работой некоторых типов электрохимических преобразователей информации, технология изготовления матриц для полиграфической и электронной техники и др. Ниже будет рассмотрена модель одномерного канала  $0 \leq x < \infty$ , по которому в положительном направлении оси  $x$  движется в результате электрохимического растворения граница раздела металл–раствор, причем область  $0 \leq x \leq L(t)$  занята раствором соли растворяющегося металла (бинарный электролит), область  $L < x < \infty$

соответствует металлической фазе. Скорость углубления канала будем рассчитывать в предположении о постоянстве во времени концентрации в устье (при  $x = 0$ ) и на границе раздела металл-раствор (при  $x = L$ ). Концентрация соли на границе  $x = 0$  определяется начальными условиями эксперимента, а при  $x = L$  она равна концентрации насыщенного раствора. Первое условие принимается для упрощения расчета, второе же условие может выводиться во многих реальных электрохимических системах. Например, оно соответствует реальной картине питтинговой коррозии металлов. Скорость растворения на дне питтинга часто достигает столь больших значений, что концентрация катионов растворяющегося металла на границе  $x = L$  практически сразу после образования питтинга становится равной пределу растворимости соли. В технологических процессах электрохимического вытравливания металлов из каналов условие насыщенности раствора на растворяющейся поверхности соответствует максимальной производительности. В отличие от всех других работ, где были предприняты попытки математического описания процесса вытравливания металлов, здесь эта задача будет решена на основе совместного рассмотрения системы уравнений гидродинамики и ионного массопереноса с учетом движения межфазной поверхности и зависимости физических и транспортных свойств раствора от концентрации.

Математическая формулировка задачи в рамках одномерной модели канала [63] имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} &= 0, \quad 0 \leq x \leq L(t); \\ \frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(j_1 + c_1 v) &= 0, \quad 0 \leq x \leq L(t); \\ \frac{\partial L}{\partial t} &= \frac{i M_1}{z_1 F \rho_m}; \\ x = L(t), \quad \rho_s v &= \frac{i M_1}{z_1 F}, \quad j_1 + c_{1s} v = \frac{i}{z_1 F}, \quad c_1 = c_{1s}; \\ x = 0, \quad c_1 &= c_{10}; \quad t = 0, \quad L = 0. \end{aligned} \quad (2.100)$$

Здесь через  $v = v(x, t)$  обозначена локальная скорость движения раствора, индуцированная межфазным массообменом. Величина  $i = i(t)$  представляет собой плотность анодного тока, через  $\rho$  обозначена плот-

ность раствора, которая зависит от локальной концентрации катионов растворяющегося металла (и, следовательно, от координаты  $x$  и времени  $t$ ), величина  $\rho_m$  представляет собой плотность металлической фазы,  $z_1$  - зарядность катионов металла,  $M_1$  - их атомная масса,  $j_1$  - диффузионно-миграционный поток катионов, определяемый соотношением (2.23), которое здесь удобно представить в виде

$$\begin{aligned} j_1 &= -\frac{D_{эф} M_3 c g(c_1)}{\rho(c)} \frac{\partial c_1}{\partial x} + \\ &+ \frac{D_1 i}{F(z_2 D_2 - z_1 D_1)} \left[ \frac{c_1}{\rho(c_1) D_1} (M_1 D_1 - M_2 D_2) - 1 \right], \end{aligned} \quad (2.101)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  - коэффициенты диффузии катионов и анионов в бесконечно разбавленном растворе.

Задача, определяемая уравнениями (2.100), представляет собой так называемую задачу Стефана [17, 90], точное решение которой известно лишь для очень ограниченного числа частных случаев.

Рассмотрим сначала идеализированный случай, когда плотность раствора  $\rho$  и функция  $g$  не зависят от концентрации  $c_1$  (этот случай соответствует условию бесконечного разбавления раствора). Из уравнения (2.100) для этого случая получаем:

$$v = \frac{i M_1}{z_1 F \rho_0}, \quad (2.102)$$

где  $\rho_0$  - плотность раствора при бесконечном его разбавлении.

Будем искать функцию  $L(t)$  в виде

$$L(t) = 2\bar{\lambda} \sqrt{D_{эф} t}, \quad (2.103)$$

где  $\bar{\lambda}$  - некоторая неизвестная постоянная. Введем следующие безразмерные величины:

$$C = \frac{c_1 - c_{1s}}{c_{10} - c_{1s}}, \quad y = \frac{x}{2\sqrt{D_{эф} t}}, \quad A = \frac{\rho_m}{\rho} (1 + \zeta), \quad (2.104)$$

$$B = \frac{2z_2 D_2 \rho_m}{M_1 (c_{1s} - c_{10}) (z_2 D_2 - z_1 D_1)}, \quad N = \frac{2\rho_m c_{1s} (1 + \zeta)}{\rho_0 (c_{1s} - c_{10})}, \quad \zeta = \frac{z_1 (M_1 D_1 - M_2 D_2)}{M_1 (z_2 D_2 - z_1 D_1)}.$$

Можно показать, что при сделанных выше предположениях стефановская задача формулируется следующим образом:

$$\frac{d^2C}{dy^2} + 2(y + \bar{\lambda}A) \frac{dC}{dy} = 0, \quad 0 \leq x \leq \bar{\lambda}, \quad (2.105)$$

$$y = 0, \quad C = 0, \quad y = \bar{\lambda}, \quad C = 1, \quad \frac{dC}{dy} = \bar{\lambda}(B - 2A - N).$$

Последнее граничное условие определяет величину параметра  $\bar{\lambda}$ .

Параметры  $A$  и  $N$  учитывают наличие нормальной составляющей гидродинамической скорости на межфазной границе и взаимное влияние диффузионных потоков катионов и анионов (последний эффект описывается параметром  $\zeta$ ). В предельном случае бесконечно разбавленных растворов параметры  $B$  и  $N$  обращаются в нуль.

Первое слагаемое в круглых скобках в уравнении (2.105) возникает за счет члена  $\partial c_1 / \partial t$  в исходном уравнении (2.100) и его максимальное значение равно  $\lambda$ . Поскольку для большинства реальных систем величина  $A$  существенно превышает единицу (выполняется условие  $y \ll \bar{\lambda}A$ ), то формулировка стефановской задачи с учетом члена  $\partial c_1 / \partial t$  и одновременно без учета нормальной составляющей гидродинамической скорости (пренебрежение членом  $\bar{\lambda}A$ ) является физически некорректной.

Решение уравнения (2.105) имеет вид:

$$C = \frac{\varphi(y + \bar{\lambda}A) - \varphi(\bar{\lambda}A)}{\varphi(\bar{\lambda} + \bar{\lambda}A) - \varphi(\bar{\lambda}A)}, \quad (2.106)$$

где  $\varphi(x)$  – интеграл вероятности.

Подставив выражение (2.106) в последнее граничное условие в (2.105), находим:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp[-\bar{\lambda}^2(1+A)^2]}{\varphi(\bar{\lambda} + \bar{\lambda}A) - \varphi(\bar{\lambda}A)} = \bar{\lambda}(B - 2A - N). \quad (2.107)$$

Если решать исходное уравнение (2.100) в пренебрежении производной  $\partial c_1 / \partial t$ , что соответствует отсутствию первого слагаемого в круглых скобках в уравнении (2.105), то результирующие формулы для  $C$  и  $\bar{\lambda}$  будут такими:

$$C = \frac{1 - \exp(-2\bar{\lambda}Ay)}{1 - \exp(-2\bar{\lambda}^2A)}, \quad (2.108)$$

$$\frac{2\bar{\lambda}A \exp(-2\bar{\lambda}^2A)}{1 - \exp(-2\bar{\lambda}^2A)} = \bar{\lambda}(B - 2A - N).$$

Можно показать, что при  $\bar{\lambda} \ll 1$  левые части уравнений (2.107) и (2.108) совпадают и приводят к следующему выражению для  $\bar{\lambda}$ :

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{B - N}}. \quad (2.109)$$

Значение  $\bar{\lambda}$ , определяемое выражением (2.109), отличается от корней уравнений (2.107) и (2.108) менее, чем на 1% при  $\bar{\lambda} \leq 0,1$ . Последнее условие выполняется в случае слаборастворимых веществ. Можно однако показать, что при достаточно малых значениях объемной концентрации электролита, корни уравнений (2.107), (2.108) и (2.109) отличаются между собой всего на несколько процентов даже в случае сильной растворимости металла. Таким образом, можно утверждать, что в системах с постоянными физическими свойствами ( $\rho = \text{const}$ ,  $g = 1$ ) растворение происходит столь медленно, что для каждого мгновенного значения  $L(t)$  распределение концентрации катионов вблизи поверхности практически совпадает со стационарным распределением, которое реализовалось бы при  $L = \text{const}$ . Этот вывод остается в силе и для систем с переменными физическими свойствами, так как учет переменных физических свойств приводит к уменьшению расчетных значений скорости растворения.

Перейдем теперь к рассмотрению общего случая растворения металла в растворе с переменными физическими свойствами:  $\rho = \rho(c_1)$ ,  $g = g(c_1)$ . В соответствии со сделанным выше выводом о квазистационарности процесса опустим члены  $\partial \rho / \partial t$  и  $\partial c_1 / \partial t$  в уравнениях (2.100). Используя граничные условия в (2.100), получим следующие первые интегралы уравнений переноса:

$$v = \frac{iM_1}{z_1 F \rho}, \quad (2.110)$$

$$j_1 + c_1 v = \frac{i}{z_1 F}$$

Из решений (2.110) и граничных условий в (2.100) можно найти зависимость  $i(L)$ . Подставив затем  $i(L)$  в (2.100), получим величину  $L$  как функцию времени:

$$L(t) = \sqrt{L_{кр}^2 + 4\bar{\lambda}^2 D_{эф}(t - t_{кр})}, \quad (2.111)$$

$$\bar{\lambda}^2 = \frac{M_3 c_{30}}{2\rho_m} \int_{c_{10}}^{c_{1s}} \frac{g(c_1) dc_1}{P c_1 + Q \rho(c_1)},$$

$$P = \frac{(M_2/M_1) z_1 D_2 - z_2 D_1}{z_2 D_2 - z_1 D_1},$$

$$Q = \frac{z_2 D_2}{M_1 (z_2 D_2 - z_1 D_1)}.$$

Величина  $L_{кр}$  определяется как максимальная длина канала, которую можно достичь при заданной постоянной плотности тока  $\bar{i}$  без перехода в "предельный" режим, т.е. без достижения критического значения концентрации  $c_{1s}$ . Значение  $L_{кр}$  достигается за период времени  $t_{кр}$ , определяемый выражением  $t_{кр} = L_{кр}/\bar{v}$ , где  $\bar{v} = -\bar{i} M_1 / z_1 F \rho_m$ . Величину  $L_{кр}$  можно найти из (2.111) при условии, что

$$t = t_{кр}, \quad \frac{dL}{dt} = \bar{v}, \quad (2.112)$$

т.е.

$$L_{кр} = \frac{2\bar{\lambda}^2 D_{эф}}{\bar{v}}. \quad (2.113)$$

Если величина  $\bar{i} = \bar{i}_{кр}$  такова, что процесс вытравления практически сразу после включения тока выходит на "предельный" режим, то  $L_{кр} = 0$  и длина канала как функция времени описывается выражением  $L = 2\bar{\lambda} \sqrt{D_{эф} t}$ , в котором параметр  $\bar{\lambda}$  определяется соотношениями (2.111).

При  $\bar{i} < \bar{i}_{кр}$  длину канала как функцию времени можно представить в следующем виде:

$$t \leq t_{кр}, \quad L(t) = \bar{v} t; \quad (2.114)$$

$$t \geq t_{кр}, \quad L(t) = \sqrt{L_{кр}^2 + 4\bar{\lambda}^2 D_{эф}(t - t_{кр})}.$$

При весьма малых  $\bar{i}$  процесс вытравления не выходит на "предельный" режим в течение всего времени обработки и описывается выражением (2.114) при  $t \leq t_{кр}$ .

Здесь следует отметить, что полученное решение должно давать несколько завышенное значение скорости растворения в "предельном" режиме, поскольку при расчетах не было учтено тормозящее влияние стенок канала на нормальную (к поверхности растворения) составляющую гидродинамической скорости.

## 2.2.8. Растворение стенки плоскопараллельного канала

Задача об интенсивном массообмене между стенкой круглого или плоскопараллельного канала и потоком жидкости, движущимся по этому каналу, представляет интерес с точки зрения количественного описания элементарного акта процессов растворения и осаждения, находящих широкое применение в химической и электрохимической технологиях. Как было отмечено выше, характерной особенностью систем с интенсивным массообменом является существование дополнительного конвективного механизма переноса, связанного с влиянием механического импульса, который передается жидкой фазе частицами растворяющегося или осаждающегося металла. Поскольку передаваемый импульс пропорционален диффузионному потоку частиц, ответственных за массообмен, то поле скоростей вблизи поверхности массообмена оказывается существенно зависящим от поля концентраций. В этом отношении системы с интенсивным массообменом сходны с системами, в которых с той или иной целью (например, для интенсификации теплопередачи) осуществляется вдув или отсос газа через пористую стенку [123, 134]: в обоих случаях на межфазной границе существует нормальная составляющая гидродинамической скорости, связанная либо с перепадом давления по разные стороны от проницаемой стенки, либо с поверхностной концентрацией переносимого вещества и нормальной составляющей градиента этой концентрации. В химической технологии находят

важное применение системы с полупроницаемыми разделительными мембранами, на стенке которых существует нормальный поток жидкости [91, 127, 128]. Гидродинамические условия в каналах с такими мембранами резко отличаются от условий, реализующихся в каналах с абсолютно непроницаемыми стенками. Соответственно отличаются и скорости межфазного массообмена. Типичным примером систем, в которых заметно сказывается взаимное влияние гидродинамики и массопереноса, является плоский металлический анод, растворяющийся в потоке концентрированного раствора электролита, который движется по узкому межэлектродному зазору. Такого рода системы используются в практике размерной электрохимической обработки металлов и сплавов [76, 77, 81, 102, 103, 108, 109, 130].

По этой причине представляет несомненный практический интерес проанализировать закономерности электрохимической кинетики массопереноса при интенсивном анодном растворении стенки плоскопараллельного канала с учетом влияния массообмена на гидродинамику [66, 67, 69, 70].

В практике электрохимической размерной обработки металлов и в некоторых других областях электрохимической технологии большое значение имеет знание закономерностей ионного массопереноса вблизи металлической поверхности, обтекаемой потоком раствора электролита. В частности, представляет большой практический интерес расчет длины массообменного входного участка в плоскопараллельном канале, одна из стенок которого растворяется в потоке электролита под действием электрического тока высокой плотности. Имеющиеся в литературе данные по теплообмену в ламинарных потоках, движущихся по трубам [48, 49], свидетельствуют о том, что в системах с достаточно большими значениями числа Пекле длина входного участка может составлять значительную часть длины поверхности массообмена. В работе [69] на примере анодного растворения при заданном значении поверхностной концентрации ионов растворяющегося металла было показано, что в электрохимических системах с интенсивным конвективным массообменом, протекающим в ламинарном режиме, входной участок может занимать практически всю растворяющуюся поверхность. При ламинарном течении раствора, содержащего избыток индифферентного электролита, на гидродинамическом входном участке горизонтального плоскопараллельного канала, одна из стенок которого ( $y = 0$ ) интенсивно растворяется под действием электрического тока, распределение скоростей имеет следующий вид [25]:

$$V_x = 6(Y - Y^2) \left\{ 1 + \sigma \int_0^X I(X') dX' \right\}, \quad V_y = \sigma I(X) (1 - 3Y^2 + 2Y^3). \quad (2.115)$$

Здесь  $V_x$  и  $V_y$  – безразмерные составляющие вектора скорости по  $x$  и по  $y$ , связанные с размерными составляющими  $v_x$  и  $v_y$  посредством соотношений  $V_x = v_x/\bar{v}_x$ ,  $V_y = h v_y/D$  ( $\bar{v}_x$  – средняя по сечению канала скорость на входе в канал, т.е. при  $x = 0$ ,  $h$  – высота канала,  $D$  – коэффициент диффузии катионов растворяющегося металла); безразмерные независимые переменные  $X$  и  $Y$  определены выражениями  $X = Dx/h^2\bar{v}_x$ ,  $Y = y/h$ ; функция  $I = hi/zDFc_0$  представляет собой безразмерную плотность анодного тока ( $z$  – зарядность катионов растворяющегося металла,  $c_0$  – объемная концентрация индифферентного электролита); через  $\sigma = Mc_0/\rho_s$ , где  $M$  – атомная масса металла,  $\rho_s$  – плотность раствора непосредственно вблизи поверхности анода, обозначен безразмерный малый параметр.

Задача о конвективном массообмене в поле скоростей (2.115) при больших числах Пекле формулируется следующим образом:

$$V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_y \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}, \quad (2.116)$$

$$X = 0, \quad C = 0;$$

$$Y = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial Y} = -I(1 - \sigma C);$$

$$Y = 1, \quad C = 0.$$

Граничное условие при  $Y = 0$  учитывает влияние механического импульса, передаваемого раствору катионами растворяющегося металла; условие при  $y = 1$  следует интерпретировать как условие существования физического механизма, осуществляющего отвод катионов металла из межэлектродного зазора. Безразмерная концентрация  $C$  выражена в единицах концентрации  $c_0$ . Величину  $I$  в (2.116) будем считать постоянной, не зависящей от координаты  $X$ .

Как было показано в работе [25], при рассмотрении длин канала  $L$ , удовлетворяющих условию  $DL/h^2\bar{v}_x < 10^{-4}$ , в (2.116) правомерно

опустить члены, содержащие переменную  $Y$  в более высокой степени, чем первая, а также не учитывать вклад интегрального члена в выражении для  $V_x$ . В результате такого упрощения задача сводится к решению уравнения

$$6Y \frac{\partial C}{\partial X} + \sigma I \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \quad (2.117)$$

с граничными условиями в (2.116).

Будем решать эту задачу, заменив формально граничное условие на твердой поверхности условием  $C = C_s(X)$  при  $Y = 0$ . Функцию  $C_s(X)$  можно будет найти из граничного условия при  $Y = 0$  после решения задачи. Имея в виду, что существует известная теорема Дюгамеля, позволяющая решить задачу с произвольной функцией  $C_s(X)$  через решение при  $C_s = \text{const}$ , введем новые независимые переменные

$$\eta = Y \left( \frac{2}{3X} \right)^{1/3}, \quad \zeta = X^{1/3}, \quad (2.118)$$

и в этих переменных запишем уравнение (2.117) для вспомогательной функции  $U(\eta, \zeta)$ :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} + (3\eta^2 - (3/2)^{1/3} \sigma \zeta I) \frac{\partial U}{\partial \eta} - 3\eta \zeta \frac{\partial U}{\partial \zeta} = 0. \quad (2.119)$$

Эта функция должна удовлетворять следующим граничным условиям:

$$\begin{aligned} \zeta = 0, \quad U = 0; \\ \eta = 0, \quad U = 1; \\ \eta \rightarrow \infty, \quad U \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (2.120)$$

Поскольку при принятом выше ограничении на длину канала  $L$  величина  $X$ , а с нею и  $\zeta$ , значительно меньше единицы, то решение уравнения (2.119) можно искать в виде

$$U(\eta, \zeta) = U_0(\eta) + \zeta U_1(\eta) + \dots \quad (2.121)$$

Подставив это разложение и граничные условия (2.120) в уравнение (2.119) и используя известные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений, получим:

$$U_0 = 1 - \frac{1}{\Gamma(4/3)} \int_0^\eta e^{-t^3} dt, \quad (2.122)$$

$$U_1 = \frac{(3/2)^{1/3} \sigma \eta I}{2\Gamma(4/3)} \left\{ \Gamma(4/3) - \int_0^\eta e^{-t^3} dt \right\}.$$

Заметим, что нулевое приближение по параметру  $\zeta$  соответствует известному приближению Левека [107]. Степень точности, обеспечиваемая этим приближением, зависит от величины безразмерного расстояния  $X$ . Как показано в работе [115] для случая круглой трубы, относительная ошибка, которая вносится при замене точного решения решением Левека, составляет около 15% при  $X = 0,01$  и 6,5% при  $X = 0,001$ .

Перейдя в выражениях для  $U_0$  и  $U_1$  к старым переменным  $X$  и  $Y$  и воспользовавшись теоремой Дюгамеля, найдем решение, справедливое при любой функции  $C_s(X)$ :

$$C_s = \int_0^X \left\{ U_0(X - \bar{\lambda}, Y) + (X - \bar{\lambda})^{1/3} U_1(X - \bar{\lambda}, Y) \right\} dC_s(\bar{\lambda}), \quad (2.123)$$

где интеграл следует понимать в смысле Стильтьеса.

Подстановка выражения для  $C$  в старое граничное условие (2.116) позволяет получить интегральное уравнение для функции  $C_s(X)$ :

$$\int_0^X \left\{ \frac{1}{\Gamma(4/3)} \left[ \frac{2}{3(X - \bar{\lambda})} \right]^{1/3} - \frac{1}{2} \sigma I \right\} dC_s(\bar{\lambda}) = \{1 - \sigma C_s(X)\} I. \quad (2.124)$$

Функцию  $C_s(X)$  будем искать методом разложения по малому параметру  $\sigma$ :

$$C_s(X) = C_s^{(0)}(X) + \sigma C_s^{(1)}(X) + \dots \quad (2.125)$$

В нулевом приближении получаем следующее уравнение:

$$I = \frac{(2/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} \int_0^X (X - \bar{\lambda})^{-1/3} dC_s^{(0)}(\bar{\lambda}). \quad (2.126)$$



Применяя к обеим частям этого уравнения преобразование Лапласа, находим:

$$I = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} \frac{\Gamma(2/3)}{\Gamma(4/3)} s^{1/3} L\left(\frac{\partial C_s^{(0)}}{\partial X}\right), \quad (2.127)$$

где  $L$  – оператор Лапласа, определяемый соотношением

$$L(f) = \int_0^{\infty} e^{-st} \cdot f(t) dt. \quad (2.128)$$

Обратное преобразование Лапласа приводит к следующему результату:

$$C_s^{(0)} = \frac{(2/3)^{2/3} IX^{1/3}}{\Gamma(5/3)}. \quad (2.129)$$

Аналогичным образом может быть найдено решение задачи в первом приближении по параметру  $\sigma$ . В этом приближении необходимо рассмотреть уравнение

$$\int_0^X \frac{dC_s^{(1)}(\bar{\lambda})}{(X - \bar{\lambda})^{1/3}} = -\frac{(2/3^{1/3})\Gamma(4/3)}{2\Gamma(5/3)} I^2 X^{1/3}. \quad (2.130)$$

Решая его методом преобразования Лапласа, находим:

$$C_s^{(1)} = \frac{(2/3)^{4/3} [\Gamma(4/3)]^2}{2[\Gamma(5/3)]^2} I^2 X^{2/3}. \quad (2.131)$$

Поскольку величина  $C_s^{(1)}$  отрицательна, то полученный результат означает, что наличие индуцированного массообменом массового потока раствора на поверхности анода (этот поток приводит к возникновению нормальной составляющей скорости  $V_y$ ) вызывает понижение прианодной концентрации катионов растворяющегося металла. Отсюда следует, в частности, весьма важный вывод о том, что при заданной плотности тока длина  $l$ , на которой происходит изменение концентрации  $C_s$  от нуля (на входе в канал) до единицы (это значение соответствует насыщению прианодного слоя раствора катионами растворяющегося металла), может заметно превышать значение  $l_0$ , рассчитанное без учета влияния массообмена на гидродинамику. Действительно,

решив уравнение  $C_s(l) = 1$  относительно величины  $l$ , можно, с учетом полученных выше выражений для  $C_s^{(0)}$  и  $C_s^{(1)}$ , вывести следующее соотношение:

$$l = l_0 \left\{ 1 + \frac{3\sigma [\Gamma(4/3)]^2}{2\Gamma(5/3)} \right\}.$$

Здесь величина  $l_0$ , равная

$$l_0 = \frac{9[\Gamma(5/3)]^3}{4I^3} \frac{h^2 \bar{v}_x}{D}, \quad (2.132)$$

является решением уравнения  $C_s^{(0)}(l_0) = 1$  и определяет длину, на которой концентрация  $C_s$  возросла бы от 0 до 1 в отсутствие поперечной составляющей скорости.

Количественную оценку погрешности, вносимой в расчеты локальных характеристик диффузионного входного участка плоскопараллельного канала без учета поперечной составляющей скорости  $V_y$ , можно провести, сопоставив между собой значения величин  $C_s^{(0)}$  и  $\sigma C_s^{(1)}$ , определяемые формулами (2.129) и (2.131). Если относительную величину этой погрешности обозначить через  $\Delta$ , то, по определению,

$$\Delta = \frac{|\sigma C_s^{(1)}(X)|}{C_s^{(0)}(X)} = 0,37\sigma IX^{1/3}. \quad (2.133)$$

Анализ показывает [69], что при плотностях тока 0,5–2 А / см<sup>2</sup> погрешность  $\Delta$  достигает значений около 30 % и для более точных расчетов необходимо учитывать члены более высокого порядка по параметру  $\zeta$ .

Задача об электрохимическом растворении стенки канала в турбулентном потоке раствора электролита имеет непосредственное отношение к теории электрохимической размерной обработки металлов [66, 70]. При этом, как и в случае ламинарного режима течения, существенное значение имеет учет влияния перпендикулярной составляющей скорости, индуцированной интенсивным массообменом, на гидродинамику и ионный массоперенос в прианодном слое раствора. Основное

отличие условий переноса между стенкой канала и турбулентным потоком жидкости от соответствующих условий при ламинарном режиме состоит, во-первых, в существовании дополнительного конвективного переноса, осуществляемого турбулентными пульсациями поля скоростей, и, во-вторых, в существенно различных длинах входного массообменного участка. Здесь, на основе имеющихся в литературе сведений о пристенной турбулентности, проведена полуколичественная оценка эффекта, связанного с влиянием специфических граничных условий. Они обусловлены воздействием массообмена и на гидродинамику при интенсивном межфазном массообмене, и на прианодную концентрацию катионов растворяющегося металла.

В случае ламинарного режима течения, длина массообменного входного участка  $l_0$  определяется соотношением  $l_0/h = 0,05\text{Re}$ , где  $h$  – средний гидравлический диаметр канала,  $\text{Re}$  – число Пекле [48]. В большинстве реальных электрохимических систем с ламинарным потоком электролита отношение  $l_0/h$  превышает  $10^4$ , тогда как длина канала превосходит величину  $h$  не более, чем в  $10^2$ – $10^3$  раз. Это означает, что при ламинарном режиме входной участок занимает всю длину канала. При турбулентном же режиме отношение  $l_0/d$  по порядку величины редко превышает 10 и, в отличие от случая ламинарного режима, уменьшается с ростом числа Шмидта  $Sc$  (или числа Прандтля  $\text{Pr}$  в случае теплообмена). По данным работы [137] при изменении числа Рейнольдса от 5000 до 75000 (круглая труба,  $Sc = 10^3$ ) отношение  $l_0/d$  возрастает от 0,5 до 2,0. В работе [93] было получено численное решение задачи о теплообмене при турбулентном течении между двумя параллельными пластинами для случаев постоянной температуры и плотности теплового потока на одной из пластин при условии теплоизоляции другой пластины и при нескольких значениях числа  $\text{Pr}$ . Расчеты показали, что при изменении  $\text{Pr}$  от 1 до 10 отношение  $l_0/d$  уменьшается вдвое (от 20 до 10). Было также показано [131], что при  $\text{Pr} \geq 10$  пристенный профиль температур слабо чувствителен к типу граничного условия (граничные условия первого и второго рода дают приблизительно одинаковый вид пристенного профиля) и практически совпадает с упрощенным аналитическим решением, полученным в работе [83].

На основании анализа результатов работ [93, 137] можно предположить, что при числах Шмидта порядка  $10^3$  и выше (именно такие значения представляют интерес для электрохимического растворения) концентрация катионов растворяющегося металла падает от значения

$c_{1s}$  на аноде до среднего объемного значения  $c_{10}$  на расстоянии  $y = \delta$  от поверхности анода, причем величина  $\delta$  не зависит от координаты  $x$  вдоль оси канала и столь мала, что продольным (по длине канала) конвективным массопереносом в области  $0 \leq y \leq \delta$  можно пренебречь и считать, что конвективный перенос в поперечном (вдоль оси  $y$ ) направлении осуществляется с постоянной скоростью, равной скорости движения раствора  $v_s$ , непосредственно на поверхности анода. В дальнейшем ось  $y$  будем считать направленной от анода ( $y = 0$ ) к катоду ( $y = h$ ), величину  $c_{10}$  для простоты будем считать равной нулю. Таким образом, упрощающие предположения, которые будут использованы ниже, состоят в следующем: 1) конвективный перенос вдоль оси плоскопараллельного канала не сказывается на профилях ионных концентраций в диффузионном пограничном слое; 2) эффективную толщину диффузионного пограничного слоя  $\delta$  можно, вследствие ее малости, считать постоянной, не зависящей от продольной координаты  $x$ ; 3) конвективный массоперенос в поперечном (вдоль оси  $y$ , перпендикулярном к растворяющейся поверхности) направлении осуществляется с постоянной скоростью, равной скорости движения раствора  $v_s$ , непосредственно на поверхности анода ( $v_s = M_1 i / \rho_s z_1 F$ ). Рассмотрим ионный массоперенос в растворе, содержащем, помимо катионов металла (с локальной концентрацией  $c_1$ ), катионы и анионы индифферентного электролита (с соответствующими концентрациями  $c_2$  и  $c_3$ ), причем вдали от поверхности анода, практически при  $y \geq \delta$ , концентрацию  $c_1$  будем считать равной нулю, а концентрации  $c_2$  и  $c_3$  положим равными своим объемным значениям  $c_{20}$  и  $c_{30}$ . Если пренебречь влиянием двойного электрического слоя, система уравнений переноса в диффузионном пограничном слое имеет вид:

$$-(D_k + D_t) \frac{dc_k}{dy} + \frac{z_k D_k F c_k}{RT} \varepsilon + v_s c_k = \frac{j_k}{M_k} \quad (k = 1, 2, 3), \quad (2.134)$$

$$\sum_{k=1}^3 z_k c_k = 0.$$

Здесь  $D_k$  и  $z_k$  – коэффициент молекулярной диффузии и валентность соответствующего сорта ионов,  $D_t = D_t(y)$  – эффективный коэффициент турбулентной диффузии,  $\varepsilon$  – напряженность локального электри-

ческого поля,  $M_k$  – молекулярная масса ионов сорта  $k$ . Полные массовые потоки ионов  $j_k$  определяются выражениями

$$j_1 = \frac{M_1 i}{z_1 F}, \quad j_2 = j_3 = 0. \quad (2.135)$$

Граничные условия к уравнениям переноса выглядят, в соответствии с принятыми допущениями, следующим образом:

$$y = \delta, \quad c_1 = 0, \quad c_2 = c_{20}, \quad c_3 = c_{30}. \quad (2.136)$$

Будем в дальнейшем считать выполненными соотношения

$$D_1 = D_2 = D_3 = D, \quad z_1 = z_2 = -z_3 = z, \quad c_{20} = c_{30} = c_0 \quad (2.137)$$

и введем следующие безразмерные переменные:

$$y^+ = y \frac{v^*}{\delta}, \quad C_k = \frac{c_k}{c_0}, \quad E = \frac{zFD\varepsilon}{RTv^*}, \quad \delta^+ = \frac{\delta v^*}{\delta}, \quad (2.138)$$

$$I = \frac{i}{zFv^*c_0}, \quad \sigma = \frac{M_1 c_0}{\rho_s}, \quad v^* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_s}}, \quad \lambda^* = \frac{D + D_t}{v}.$$

Здесь через  $\tau_0$  обозначено касательное напряжение на поверхности анода (при  $y = 0$ ).

В безразмерных переменных уравнения переноса имеют вид:

$$\begin{aligned} \lambda^* \frac{dC_1}{dy^+} - EC_1 - \sigma IC_1 + I &= 0, \\ \lambda^* \frac{dC_2}{dy^+} - EC_2 - \sigma IC_2 &= 0, \\ \lambda^* \frac{dC_3}{dy^+} + EC_3 - \sigma IC_3 &= 0, \\ C_1 + C_2 - C_3 &= 0. \end{aligned} \quad (2.139)$$

Эти уравнения должны удовлетворять граничным условиям

$$y^+ = \sigma^+, \quad C_1 = 0, \quad C_2 = 1, \quad C_3 = 1. \quad (2.140)$$

Решение приведенной выше системы уравнений с соответствующими граничными условиями имеет вид:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{1}{2} u - \frac{2}{u} \exp[-2\sigma I \psi(y^+)], \\ c_2 &= \frac{2}{u} \exp[-2\sigma I \psi(y^+)], \\ c_3 &= \frac{1}{2} u, \\ E &= \frac{I}{u}, \end{aligned} \quad (2.141)$$

$$u(y^+) = \frac{1}{\sigma} + \left(2 - \frac{1}{\sigma}\right) \exp[-\sigma I \psi(y^+)], \quad \psi(y^+) = \int_{y^+}^{\delta^+} \frac{dy}{\lambda^*(y)}.$$

Роль миграционного механизма в ионном массопереносе удобнее всего проанализировать путем сопоставления прианодных значений концентраций катионов  $C_1$  при наличии миграции (в этом случае прианодную концентрацию будем обозначать через  $C_{1s}$ ) и ее отсутствии (соответствующее значение  $C_1$  обозначим через  $C_{1s}^*$ ). Из приведенных выше формул следует, что

$$C_{1s} = \frac{1}{2} u_0 - \frac{2}{u} \exp(-2\sigma I \psi_0), \quad (2.142)$$

$$u_0 = \frac{1}{\sigma} + \left(2 - \frac{1}{\sigma}\right) \exp(-\sigma I \psi_0), \quad \psi_0 = \int_0^{\delta^+} \frac{dy}{\lambda^*(y)}.$$

Таким образом, для определения величины  $C_{1s}$  необходимо знать конкретный вид зависимости отношения  $D_t/v$  от безразмерного расстояния  $y^+$ . Информацию о такой зависимости можно получить либо путем анализа экспериментальных данных по турбулентному массопереносу при больших числах Шмидта [100], либо путем анализа данных по универсальному профилю скоростей [62]. В настоящее

время используют, как правило, степенной закон затухания турбулентности вблизи твердой стенки [9, 22, 83, 92, 96, 112, 132, 133, 137]:

$$(D_t/\nu) = b(y^+)^n, \quad (2.143)$$

где показатель степени  $n = 3$  или  $4$ .

Можно показать [66], что при больших числах Шмидта и больших  $y^+$  величина  $\psi_0$  слабо чувствительна к значению  $\delta^+$ . В случае  $Sc \geq 1000$  уже при  $y^+ \geq 4$  можно, практически без потери точности, полагать  $\delta^+ = \infty$ . В этом случае имеем:

$$\psi_0 = \frac{\pi b^{1/n}}{n \sin(\pi/n)} Sc^{(n-1)/n}. \quad (2.144)$$

Расчет по последней формуле с использованием экспериментальных значений параметров  $b$  и  $n$ , полученных различными авторами, приводит к приблизительно одинаковым результатам. Такие же численные результаты для  $\psi_0$  получаются и при использовании более сложных функциональных форм зависимости  $(D_t/\nu) = f(y^+)$ , например [138]:

$$\frac{D_t}{\nu} = \frac{a_1(y^+)^3 + a_2(y^+)^4}{1 - a_1(y^+)^3 + a_2(y^+)^4}. \quad (2.145)$$

Если не учитывать миграционный механизм переноса, т.е. положить в исходных уравнениях  $E \equiv 0$ , то для прианодной концентрации получится следующее выражение:

$$C_{1s}^* = \frac{1}{\sigma} (1 - e^{-\sigma I \psi_0}). \quad (2.146)$$

Отношение величин, определяемых формулами (2.142) и (2.146), равно

$$\frac{C_{1s}}{C_{1s}^*} = \frac{1 + 2(2\sigma - 1)e^{-\sigma I \psi_0} - (4\sigma - 1)e^{-2\sigma I \psi_0}}{2[1 + 2(\sigma - 1)e^{-\sigma I \psi_0} - (2\sigma - 1)e^{-2\sigma I \psi_0}]}. \quad (2.147)$$

Численные оценки показывают, что это отношение всегда меньше единицы, причем с увеличением безразмерной плотности тока  $I$ , при фиксированном значении  $\sigma$ , различие между величинами  $C_{1s}$  и  $C_{1s}^*$  возрастает. При  $\sigma \rightarrow 0$  отношение (2.147) стремится к конечному пределу, равному

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} (C_{1s}/C_{1s}^*) = \frac{1 + \frac{1}{4} I \psi_0}{1 + \frac{1}{2} I \psi_0}. \quad (2.148)$$

Из полученных выше результатов следует, что в отсутствие избытка индифферентного электролита локальное прианодное электрическое поле понижает концентрацию ионов растворяющегося металла. Этот эффект, установленный впервые в рамках диффузионной модели Нернста в работе [28], аналогичен эффекту, вызываемому поперечной составляющей скорости  $v_s$ , индуцированной межфазным массообменом [29, 31].

Представленный выше анализ относится к наиболее простому частному случаю одинаковых зарядностей всех ионов, присутствующих в растворе. Использование численных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений позволяет решить задачу о турбулентном диффузионно-миграционном массопереносе в случае произвольной зарядности ионов. На рис. 2.7 приведены зависимости величины  $C_{1s}$  от плотности тока для случая двухвалентного железа, растворяющегося в нитрате натрия, при трех различных объемных концентрациях  $NaNO_3$ : 1, 2 и 4 М. Расчет проводился для чисел Рейнольдса и Шмидта, равных соответственно 7000 и 1000, в предположении об уменьшении коэффициента турбулентной диффузии с приближением к твердой стенке по закону четвертой степени от расстояния ( $n = 4$ ).

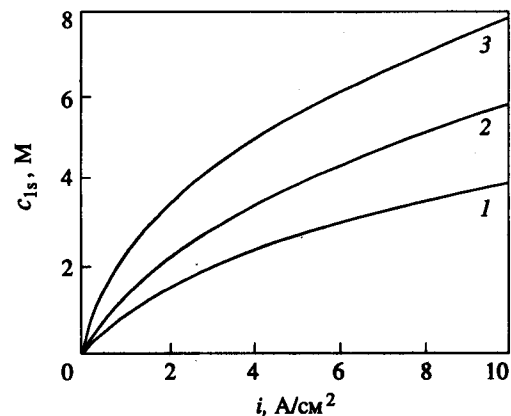


Рис. 2.7

Как видно из рис. 2.7, увеличение концентрации индифферентного электролита приводит, при фиксированном значении  $c_{1s}$ , к снижению плотности анодного тока. Этот эффект хорошо известен в электрохимии и связан с подавлением механизма миграционного переноса катионов металла электрическим полем, создаваемым индифферентным электролитом. Другая характерная особенность полученных теоретических кривых состоит в том, что пересечения этих кривых с вертикальными прямыми, соответствующими наблюдаемым на опыте [81] участкам "пассивационного" торможения анодного процесса (аналогам участков "предельного" анодного тока), проектируются на ось ординат в точки, соответствующие значениям концентрации насыщения раствора  $\text{NaNO}_3$  ионами железа.

### 2.3. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

В практике проведения процессов катодного выделения металлов (в гальванотехнике, при разработке электрохимических преобразователей информации и т.п.) часто бывает необходимо предсказать величину предельного диффузионного тока по разряжающимся катионам металла. Кроме того, такой расчет представляет интерес с точки зрения расшифровки механизма электрохимического выделения металла: в этом случае должны быть сопоставлены значения предельного тока, рассчитанные для предполагаемого механизма и измеренные в опытах. Аналогичный расчет необходим также и для определения зависимости коэффициента диффузии от концентрации при известном механизме электрохимической реакции.

При плотностях диффузионного тока, близких к предельным, локальные значения вязкости и плотности раствора, а также значения ионных коэффициентов диффузии вблизи поверхности катода в диффузионном пограничном слое соответствуют условиям ионного массопереноса в бесконечно разбавленных растворах. По мере же удаления от поверхности катода локальные коэффициенты переноса и физические свойства раствора могут, особенно в концентрированных растворах, существенно отличаться от приэлектродных значений, что должно отражаться на профилях ионных концентраций и электрического потенциала вблизи электрода, а также на величине предельного диффузионного тока.

В работе [118] был произведен численный расчет предельного тока электрохимического осаждения меди из раствора сульфата меди с

учетом эмпирической зависимости от концентрации коэффициента диффузии соли. В работе [87] при теоретическом рассмотрении того же процесса, но в нестационарных условиях, была постулирована линейная зависимость коэффициента диффузии от концентрации. В результате проведенных вычислений оказалось, что теоретические приэлектродные профили концентраций значительно лучше согласуются с экспериментальными профилями, найденными оптическим методом, чем зависимости, описываемые известным уравнением Санда [129].

С целью вывода аналитической зависимости, которая позволила бы осуществлять более детальное сравнение теории с экспериментальными данными и использовать такое уравнение для получения информации об эффективных коэффициентах переноса в концентрированных растворах электролитов, целесообразно рассмотреть задачу об ионном массопереносе к вращающемуся дисковому электроду (в этом случае задача имеет одномерную геометрию) с возможно более общей формой зависимости от концентрации транспортных свойств раствора. Как уже указывалось в 2.2.5, на основании анализа имеющихся экспериментальных данных для вязкости  $\nu$ , плотности  $\rho$  и локального коэффициента активности соли  $g$  могут быть постулированы зависимости (2.93). С использованием этих зависимостей, в том же разделе для случая анодного растворения, было выведено кинетическое уравнение (2.97), учитывающее, помимо переменных физических и транспортных свойств, также и массовое течение раствора, индуцированное массообменом.

Следует отметить, что уравнение (2.97) справедливо и в случае катодного выделения металла из раствора собственной соли с той лишь разницей, что плотность катодного тока в последнем случае следует считать отрицательной.

Проанализируем выражение (2.97) в случае режима предельного катодного тока, когда концентрация катионов на поверхности катода равна нулю ( $c_{1s} = 0$ ). В этом случае, положив в (2.97)  $\Delta C_1 = -z_2/z_1$ , получим

$$i_{\text{пр}} = \frac{0,62F(z_2 - z_1)D_1c_{20}\sqrt{\omega}}{D_{\text{эф}}^{1/3} \nu^{1/6}} \left\{ 1 + \left[ 0,562(B_1 + B_2) + 0,258k + \right. \right. \\ \left. \left. + 0,326m - 0,077n \right] \frac{z_2}{z_1} \right\}. \quad (2.149)$$

Уравнение (2.149) может быть использовано для расчета предельных токов катодного выделения металлов, если из независимых экспе-

риментов известны величины  $k$ ,  $m$  и  $n$ . Кроме того, с помощью этого уравнения можно, имея данные по зависимости от концентрации предельного диффузионного тока, получить информацию о зависимости от концентрации эффективных коэффициентов диффузии солей.

### 2.3.1. Метод определения зависимости от концентрации кажущегося коэффициента диффузии соли

Проведенный в работе [10] анализ имеющихся в литературе данных по катодному выделению меди показал, что, во-первых, зависимость предельного тока выделения от объемной концентрации ( $c_{10}$ ) соли не описывается традиционной теорией конвективной диффузии к вращающемуся диску [50] и, во-вторых, зависимость от концентрации кажущегося коэффициента диффузии соли  $D^*$ , определяемого выражением

$$D^* = \frac{M_3 c g}{\rho} D_{\text{эф}}, \quad (2.150)$$

не является экспоненциальной. Первый из указанных выводов проиллюстрирован на рис. 2.8, где показана зависимость от концентрации предельного катодного тока выделения меди: кривая 1 – результат

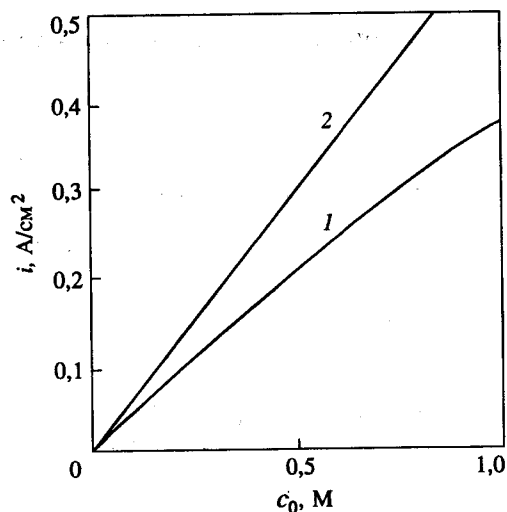


Рис. 2.8

прямых измерений на медном дисковом электроде, вращающемся со скоростью 100 об/мин в растворах  $\text{CuSO}_4$  различных концентраций; зависимость 2 рассчитана по уравнению (2.149) при  $B_1 = B_2 = \kappa = m = n = 0$ . Прямая линия 2 соответствует традиционной теории, не учитывающей ни изменяемости физических и транспортных свойств, ни массового потока, индуцированного массообменом. Второй вывод требует уточнения формулы

$$g = g_s \exp \left[ -\frac{k(c_1 - c_{1s})}{c_0} \right] \quad (2.151)$$

с учетом зависимости  $k(c_0)$ , где ( $c_0$ ) – объемная концентрация соли.

Для сравнения измеренных и вычисленных значений  $i_{\text{пр}}$  в случаях, когда постулированный экспоненциальный закон (2.151) плохо описывает зависимость от концентрации  $g(c)$ , необходимо выбрать такую модельную кривую  $g(k, c)$ , которая достаточно хорошо описывала бы реальную кривую  $g(c)$  в среднем. Критерием выбора такой модельной кривой является, как известно из теории приближенного вычисления интегралов, условие малости интеграла

$$J = \int_0^{c_0} |g(c) - g(k, c)| dc. \quad (2.152)$$

Величину этого интеграла можно оценить по формуле Гаусса для одной точки:

$$J \approx |g(c_0/2) - g(k, c_0/2)|, \quad (2.153)$$

откуда следует:

$$g(k, c_0/2) \approx g(c_0/2). \quad (2.154)$$

Это условие означает, что определенное при некотором значении  $c_0$  экспериментальное значение  $k$  наилучшим образом описывает поведение коэффициента диффузии при  $c = 0,5c_0$ . В результате последовательных (при различных  $c_0$ ) определений  $k$  должна получиться зависимость от концентрации коэффициента диффузии, описываемая не экспоненциальным, а более сложным законом, приближающимся к реальной зависимости.

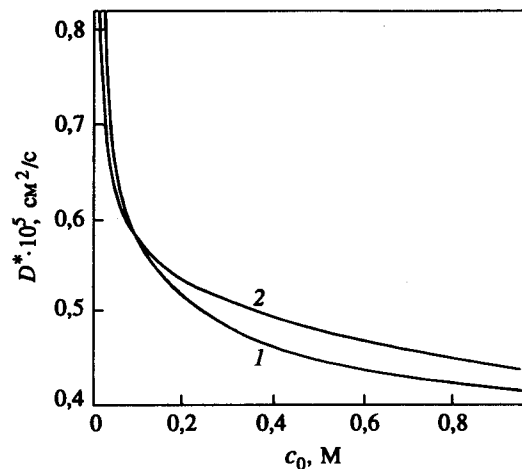


Рис. 2.9

На рис. 2.9 приведена зависимость от концентрации (кривая 1) кажущегося коэффициента диффузии сульфата меди, рассчитанная по описанной выше методике с использованием экспериментальной зависимости  $i_{\text{пр}}(c_{10})$ , взятой из работы [94]. Соответствующие зависимости от концентрации для  $\rho$  и  $\nu$  брали при этом из справочной литературы. На том же рисунке приведена кривая 2, полученная в работе [85] для того же раствора неэлектрохимическим методом. Фактическое совпадение двух кривых позволяет рекомендовать выведенные уравнения (2.97) и (2.149) для расчетов, связанных с описанием кинетики интенсивного массообмена в концентрированных растворах.

#### 2.4. ЭФФЕКТЫ НЕИЗОТЕРМИЧНОСТИ И ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

Специфика неизоотермических условий переноса количества движения и массы связана, главным образом, с температурной зависимостью эффективных коэффициентов переноса и физических свойств сплошной среды [55, 73, 135]. Влияние переменных физических свойств на закономерности неизоотермического переноса проявляются в изменении закона сопротивления при движении жидкостей и газов по трубам [45, 46, 139], а также при обтекании твердых тел [61]. Общий анализ уравнений гидродинамики показывает, что профили скоростей в

ламинарных и турбулентных потоках, движущихся по каналам, могут, в отличие от случая изотермического течения, приобретать поперечную по отношению к оси канала составляющую. При этом существенно деформируется и продольная составляющая скорости. Типичный пример неизоотермического течения представляет собой поток раствора электролита, движущийся по узкому межэлектродному зазору, через который пропускается электрический ток высокой плотности. На практике такие потоки используются для отвода продуктов анодного растворения и регулирования локальной скорости металlosъема при электрохимической размерной обработке металлов [11]. Выделяющаяся в таких потоках джоулева теплота обеспечивает интенсивный разогрев, а из-за наличия конвективного теплопереноса в растворе устанавливается профиль температур, неоднородный по толщине зазора. Проведенные в работах [65, 68] расчеты показали, что конвективный теплоперенос, а также температурная зависимость вязкости и электропроводности раствора приводят к увеличению плотности тока анодного растворения на 10–30 % при числах Рейнольдса в интервале от 100 до 1000 в зависимости от средней нагрузки по току и от состава раствора. Ниже будет рассмотрен пример, иллюстрирующий необходимость учета конвективного теплопереноса и температурной зависимости электропроводности раствора при математическом описании электрохимических систем с интенсивным массообменом.

##### 2.4.1. Влияние неизоотермичности на распределение потенциала в проточной электрохимической ячейке

С целью количественного учета роли тепловых эффектов при электрохимическом растворении металлов в работе [104] было получено численное решение уравнения конвективной теплопроводности для случая стационарного режима ламинарного теплопереноса внутри плоскопараллельного канала при заданных значениях температуры на входе в канал и на его стенках. При этом было использовано пуазейлевское распределение скоростей в канале, постулировано условие постоянства теплопроводности раствора и принято следующее эмпирическое соотношение [5] для температурной зависимости электропроводности  $\sigma(T)$ :

$$\sigma(T) = \sigma_0 [1 + \beta(T - T_0)]. \quad (2.155)$$

Здесь  $\beta$  – эмпирическая постоянная,  $T_0$  – температура на входе в канал,  $\sigma_0 = \sigma(T_0)$ . Плотность тока, текущего через ячейку, предпола-

галась не зависящей от температуры. Между тем, локальная плотность тока, являющаяся функцией температуры, существенно изменяется по длине канала. Ее можно найти, решив совместно систему уравнений для распределения полей температуры и потенциала в растворе.

Рассмотрим плоскопараллельный канал, по которому в положительном направлении оси  $z$  движется ламинарный поток раствора электролита, имеющий на входе постоянную температуру и параболический профиль скоростей. Пусть стенка  $x = -a$  представляет собой металлический анод, а стенка  $x = a$  будет катодом. Система уравнений для температуры  $T$  и потенциала  $\phi$  имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = 0, \quad (2.156)$$

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \sigma \left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \right] = \rho C_p v_0 \left( 1 - \frac{x^2}{a^2} \right) \frac{\partial T}{\partial z},$$

где  $\rho$ ,  $C_p$ ,  $\lambda$  – плотность, теплоемкость при постоянном давлении и теплопроводность раствора;  $v_0$  – максимальная скорость потока на входе в канал.

Если считать, что единственной электрохимической реакцией, протекающей на катоде, является реакция выделения водорода, то в качестве граничного условия при  $x = a$  можно принять следующее [16]:

$$i = -\sigma \left[ \frac{\partial \phi}{\partial x} \right]_{x=a} = A \exp \left( -\frac{W_0 - \alpha F \eta}{RT} \right). \quad (2.157)$$

Здесь  $i$  – плотность катодного тока;  $A$  – множитель, зависящий от концентрации водородообразующих ионов вблизи поверхности катода, но не зависящий от температуры (в случае достаточно концентрированных растворов можно считать, что множитель  $A$  практически не меняется вдоль канала);  $W_0$  – энергия активации при нулевом перенапряжении;  $\eta$  – перенапряжение водорода;  $\alpha$  – коэффициент переноса. Перенапряжение можно выразить через приложенное к ячейке напряжение  $V$ , равновесный скачок потенциала ячейки  $\Delta V$  и омическое падение потенциала (зависящее от  $z$ )  $\Delta \phi$  следующим образом:

$$\eta = V - \Delta V - \Delta \phi. \quad (2.158)$$

При анализе влияния разогрева электродов на плотность текущего в ячейке тока мы не будем считать заданной температуру на стенках канала, а предположим, что тепловой поток через стенки канала мал и не может существенно влиять на профиль температур в канале. Другими словами, будем считать выполненными условия!

$$z = 0, \quad T = T_0, \quad x = \pm a, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0. \quad (2.159)$$

Исходную систему уравнений удобно переписать, введя следующие безразмерные переменные:

$$X = \frac{x}{a}, \quad Z = \frac{\bar{\lambda} z}{\rho C_p v_0 a^2}, \quad \psi = \frac{\phi}{\Delta \phi_0}, \quad \theta = \frac{T - T_0}{a^2 i_0^2 / \sigma_0 \bar{\lambda}}, \quad (2.160)$$

$$\beta^* = \frac{\beta a^2 i_0^2}{\sigma_0 \bar{\lambda}}, \quad \bar{\lambda}^* = \frac{\bar{\lambda}}{\rho C_p v_0 a}, \quad i_0 = \sigma_0 \frac{\Delta \phi_0}{2a}.$$

Здесь  $\Delta \phi_0$  – омическое падение потенциала в ячейке при  $T = T_0 = \text{const}$ , которое находится из условия

$$\sigma_0 \frac{\Delta \phi_0}{2a} = A \exp \left[ -\frac{W_0 - \alpha F (V - \Delta V - \Delta \phi_0)}{RT_0} \right]. \quad (2.161)$$

Если параметр  $\beta^*$  считать малым по сравнению с единицей, то задачу можно решать методом последовательных приближений. В нулевом приближении, при  $\beta^* = 0$ , получим

$$\psi^{(0)} = -\frac{1}{2}(1 + X). \quad (2.162)$$

В следующем приближении функция  $\psi$  определяется из системы уравнений

$$\frac{\partial}{\partial X} \left[ (1 + \beta^* \theta^{(0)}) \frac{\partial \psi}{\partial X} \right] = 0, \quad (2.163)$$

$$\frac{\partial^2 \theta^{(0)}}{\partial X^2} - (1 - X^2) \frac{\partial \theta^{(0)}}{\partial Z} = -4 \left( \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial X} \right)^2.$$



С использованием стандартных методов математической физики и решений частных задач, имеющих в литературе [80], последняя система может быть решена точно. В работе [68] был предложен приближенный, но достаточно эффективный метод решения, основанный на представлении функции  $\theta^{(0)}$  в виде

$$\theta^{(0)} = MZ + P(X), \quad (2.164)$$

где  $M$  и  $P(X)$  – неизвестная константа и функция.

В результате было получено следующее выражение для плотности тока как функции расстояния  $z$ :

$$i = \frac{\sigma_0 \Delta \varphi_0}{a} \zeta \left( \frac{\bar{\lambda} z}{\rho C_p v_0 a^2} \right), \quad (2.165)$$

где  $\zeta(Z)$  определяется трансцендентным уравнением

$$\zeta(Z) = B \exp \left\{ - \frac{\tau + \alpha^* \phi(1, Z) \zeta(Z)}{1 + \gamma \theta_s} \right\}. \quad (2.166)$$

Здесь  $B = aA/\sigma_0 \Delta \varphi_0$ ,  $\tau = [W_0 - \alpha F(V - \Delta V)]/RT_0$ ,  $\alpha^* = \alpha F \Delta \varphi_0 / RT_0$ ,  $\gamma = a^2 i_0^2 / \sigma_0 \bar{\lambda} T_0$ ,  $\theta_s = 3Z/2 + 3/35$  – безразмерная температура поверхности катода (она зависит от координаты  $Z$ ). Функция  $\phi(X, Z)$  описывается следующим выражением:

$$\phi(X, Z) = 1 + X + \alpha^* \left[ -\frac{3}{2} Z(1 + X) - \frac{2}{105} + \frac{11}{280} X - \frac{1}{12} X^3 + \frac{1}{40} X^5 \right]. \quad (2.167)$$

Для случая выделения водорода из кислых растворов на вольфрамовом катоде можно принять следующие значения параметров:  $W_0 = 16$  ккал/моль,  $A = 10^8$  А/см<sup>2</sup>,  $i_0 = 10$  А/см<sup>2</sup>,  $a = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 0,7$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>,  $\beta = 0,01$  град<sup>-1</sup>. Расчеты, проведенные для этого набора параметров, показали [68], что плотность катодного тока, определяемая выражением (2.165), монотонно возрастает по длине канала. Степень этого возрастания достигает 30% при  $Z = 1$ . Это указывает на необходимость учета конвективного теплопереноса при количественном рассмотрении кинетики электродных процессов, протекающих при высоких плотностях тока.

Электродные процессы часто сопровождаются газовыделением. Пузырьки газа играют двойную роль в переносе массы и заряда в растворе. С одной стороны, в процессе образования и роста пузырьков на электроде происходит частичная блокировка его поверхности, затрудняющая доставку реагентов и отвод продуктов электродной реакции [11, 35]. Кроме того, в межэлектродном пространстве диспергированная газовая фаза может уменьшать эффективную электропроводность раствора [76, 102, 103]. С другой стороны, пузырьки осуществляют дополнительное перемешивание раствора [11, 35] и тем самым могут значительно ускорять ионный массоперенос. Следует также иметь в виду, что, как было отмечено в работе [98], скорость массопереноса может возрасти в результате увеличения продольной скорости течения электролита (за счет уменьшения эффективного поперечного сечения канала при выделении пузырьков). Методы расчета скоростей катодных и анодных процессов, учитывающие эффект перемешивания жидкой фазы, вызываемого газовыми пузырьками, выделяющимися на электродах, были развиты и применены к конкретным системам в работах [3, 35, 44, 64]. В основе этих методов лежит модель сплошной газовой пленки, покрывающей поверхность электрода. Поверхность этой пленки перемещается со временем в глубь раствора и тем самым эффективно "сжимает" диффузионный пограничный слой, что в конечном счете приводит к усилению массопереноса.

В связи с тем, что одной из важных тенденций в современной химической и электрохимической технологии является поиск путей интенсификации процессов межфазного обмена, разработка теоретических основ явлений переноса в сильно неравновесных системах с массовыми потоками, зависящими существенно нелинейным образом от соответствующих движущих сил, приобретает несомненную актуальность [27]. Рассмотренные в настоящей главе примеры дают представление об электрохимических системах, в которых эффекты взаимодействия между процессами переноса массы, заряда и количества движения играют наиболее существенную роль, а также и о величине указанных эффектов. В отличие от систем с малыми скоростями массообмена, к которым применима традиционная теория конвективной диффузии в жидкостях, системы с интенсивным массообменом характеризуются гидродинамическими условиями массопереноса, не являющимися

контролируемым внешним фактором, а устанавливающимися под воздействием технологического режима межфазного обмена. Развита в настоящей главе теория обеспечивает возможность количественного учета эффектов взаимодействия между процессами переноса, приводящих к нелинейному соотношению между массовыми потоками ионных реагентов и соответствующими концентрационными движущими силами.

## Глава 3

### ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ

---

Химические процессы в системах газ–жидкость широко используются в химической, энергетической, пищевой и других отраслях промышленности. Процессы массообмена вещества между газом и жидкостью в случаях химических превращений этого вещества в жидкой фазе используются для синтеза новых веществ [2], для интенсификации разделения смеси газов методом абсорбции [3], для повышения потенциала теплоты (в тепловых насосах), т.е. во всех случаях, когда один или несколько компонентов газа абсорбируются в жидкости, где они химически реагируют между собой или с некоторыми компонентами жидкой фазы.

Химические реакции в жидкости существенно влияют на массообмен между газом и жидкостью. В зависимости от скорости реакции меняется механизм массообмена и, в частности, лимитирующей стадии процесса. Увеличение скорости химической реакции приводит к увеличению скорости массообмена, т.е. к созданию больших градиентов концентрации и, в результате, к созданию вторичных течений [4] на границе раздела фаз.

Процессы химических превращений в жидкости оказывают влияние на массообмен с газом, т.е. процесс массообмена может быть линейным или нелинейным, обратимым или необратимым.

Тепловые эффекты химических превращений могут привести к образованию градиента температуры на границе раздела фаз. Полученный в результате градиент поверхностного натяжения является причиной вторичных течений на фазовой границе, от которых зависит кинетика массообмена.

В главе 3 будет рассмотрено влияние кинетики химических реакций в жидкой фазе на механизм и кинетику массообмена с газом в случаях линейных и нелинейных законов кинетики химических реакций, для обратимых и необратимых химических превращений, для гомогенно-каталитических реакций.

Макрокинетика химических превращений в газожидкостных системах будет рассмотрена на примере хемосорбции в стекающей пленке жидкости и серноокислого алкилирования в пленочном реакторе.

Влияние химических превращений на интенсификацию массообмена будет определено с учетом нелинейных и термокапиллярных эффектов.

С практической и теоретической точек зрения основной проблемой химически реагирующих систем газ–жидкость является количественное описание кинетики массообмена между газом и жидкостью, с учетом химических реакций в жидкой фазе. Для этой цели нужно получить математическое описание процесса на основе его механизма. Таким образом, первым шагом к изучению кинетики является определение влияния скорости химических реакций на механизм массообмена в системах газ–жидкость.

### 3.1. МЕХАНИЗМ МАССООБМЕНА

Массообмен данного вещества между газом и жидкостью, при химических превращениях этого вещества в жидкости, существенно зависит от скорости химических реакций. В этом случае процесс массообмена является результатом баланса конвективного и диффузионного переноса вещества в газе и жидкости с учетом ввода или отвода вещества в результате химических реакций так, чтобы закон сохранения массы был справедливым для любого конечного объема в газе или жидкости. Небольшие изменения скоростей химических превращений могут привести к изменению скорости массообмена для отдельных стадий процесса. Большие изменения скоростей химических реакций, однако, могут повлиять и на лимитирующие стадии процесса, что приводит к изменению механизма массообмена.

Абсорбция газа жидкостью, осложненная химическими реакциями в жидкой фазе, очень часто используется для тонкого разделения газовых смесей, например, в насадочных колоннах. Ввиду малого размера используемых в колоннах насадок, массообмен происходит между тонкими слоями газа и жидкости около межфазной поверхности. Это является основанием для использования приближения теории диффузионного пограничного слоя [1] при теоретическом анализе влияния скорости химической реакции в жидкой фазе на механизм массообмена.

Рассмотрим абсорбцию газа жидкостью с последующей необратимой химической реакцией в жидкости. Для исследования влияния

скорости химической реакции на механизм массообмена, используем реакцию первого порядка, т.к. порядок реакции существенной роли не играет. Математическое описание массопереноса в газе и жидкости можно представить уравнениями конвективной диффузии

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} = \bar{D} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2}, \quad (3.1)$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - kc.$$

Если предположить потенциальное прямоочное течение газа и жидкости с плоской границей раздела фаз, граничные условия уравнений (3.1) имеют вид:

$$x = 0, \quad \bar{c} = \bar{c}_0, \quad c = 0;$$

$$y = 0, \quad \bar{c} = \chi c, \quad \bar{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} = D \frac{\partial c}{\partial y}; \quad (3.2)$$

$$y \rightarrow \infty, \quad \bar{c} = \bar{c}_0; \quad y \rightarrow -\infty, \quad c = 0,$$

где предполагается постоянная концентрация абсорбируемого вещества в начале и в глубине потока, а на границе фаз – наличие термодинамического равновесия и непрерывность массового потока.

Для теоретического анализа уравнений (3.1) и (3.2) нужно ввести безразмерные переменные

$$X = \frac{x}{L}, \quad Y = \frac{y}{\delta}, \quad \bar{Y} = \frac{y}{\delta},$$

$$\bar{U} = \frac{\bar{u}}{\bar{u}_0}, \quad \bar{V} = \frac{\bar{v}}{\bar{\varepsilon} \bar{u}_0}, \quad \bar{C} = \frac{\bar{c}}{\bar{c}_0}, \quad (3.3)$$

$$U = \frac{u}{u_0}, \quad V = \frac{v}{\varepsilon u_0}, \quad C = \frac{c}{c_0},$$

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L}, \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\bar{\delta}}{L}, \quad c_0 = \frac{\bar{c}_0}{\chi}$$

где  $L$  – длина взаимодействия фаз,  $\delta$  и  $\tilde{\delta}$  – порядок толщины диффузионного пограничного слоя в жидкости и газах,  $u_0$  и  $\tilde{u}_0$  – скорости потенциального течения в ядре потока жидкости и газе,  $\chi$  – число Генри. В (3.3) масштабы отдельных переменных подбираются так, что безразмерные переменные по порядку не превышают единицу. Таким образом, задача (3.1), (3.2) принимает вид:

$$\begin{aligned} \tilde{U} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{X}} + \tilde{V} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} &= \tilde{F}_0 \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}^2}, \\ U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} &= F_0 \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - KC; \\ X = 0, \quad \tilde{C} = 1, \quad C = 0; \\ Y = \tilde{Y} = 0, \quad \tilde{C} = C, \quad \frac{\chi}{\varepsilon_0} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} &= \frac{\partial C}{\partial Y}; \\ \tilde{Y} \rightarrow \infty, \quad \tilde{C} = 1; \quad Y \rightarrow -\infty, \quad C = 0, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{DL}{u_0 \delta^2}, \quad \tilde{F}_0 = \frac{\tilde{D}L}{\tilde{u}_0 \tilde{\delta}^2}, \\ \varepsilon_0 &= \frac{D\tilde{\delta}}{D\delta}, \quad K = \frac{kL}{u_0}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

В (3.4) все функции и их производные по порядку не превышают единицу и влияние отдельных членов в (3.4), т.е. влияние различных физических (и химических) эффектов, определяются порядком безразмерных параметров в (3.4).

Массоперенос в газе является результатом баланса конвективного и диффузионного переносов, т.е. в первом уравнении (3.4) левая и правая стороны должны иметь один и тот же порядок. Ввиду того, что порядок левой части единица, очевидно, что порядок числа Фурье должен быть аналогичным:

$$\tilde{F}_0 \sim 1. \quad (3.6)$$

Из (3.5) и (3.6) можно определить и порядок толщины диффузионного пограничного слоя в газе:

$$\tilde{\delta} = \sqrt{\frac{\tilde{D}L}{\tilde{u}_0}}. \quad (3.7)$$

Из (3.7) следует, что толщина диффузионного пограничного слоя является результатом закона сохранения массы переносимого вещества в любом конечном объеме в газе.

Второе уравнение в (3.4) показывает, что при медленных химических реакциях, когда  $K < 10^{-2}$ , членом  $KC$  можно пренебречь по сравнению с левой частью уравнения. Таким образом, в уравнении конвективной диффузии в жидкости можно подставить  $K = 0$  и (3.4) становится уже математическим описанием физической абсорбции (в приближениях диффузионного пограничного слоя). Из этого следует, что при

$$\frac{kL}{u_0} < 10^{-2} \quad (3.8)$$

изменение скорости химической реакции практически не влияет на скорость массопереноса в жидкости.

Из (3.8) следует, что в (3.4) можно подставить  $K = 0$ , т.е.

$$F_0 \sim 1 \quad (3.9)$$

и для порядка толщины диффузионного пограничного слоя в жидкости получаем

$$\delta = \sqrt{\frac{DL}{u_0}}. \quad (3.10)$$

Скорость химической реакции влияет на скорость массопереноса в случаях, когда  $K > 10^{-2}$ . В интервале

$$10^{-2} < K < 1 \quad (3.11)$$

влияние химической реакции в жидкости всегда меньше конвективного переноса, а диффузионный и конвективный перенос должны иметь одинаковый порядок. Из этого следует, что в случаях, когда выполняется условие (3.11), порядок числа Фурье и толщину диффузионного пограничного слоя можно определить из (3.9) и (3.10). Таким образом, порядок толщины диффузионного пограничного слоя в жидкости надо определять из (3.10) в случаях, когда  $K < 1$ , т.е.

$$\frac{kL}{u_0} < 1. \quad (3.12)$$

Влияние скорости химической реакции на массоперенос, когда  $K > 1$ , можно анализировать, если второе уравнение в (3.4) представить в виде

$$\frac{1}{K} \left( U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} \right) = \frac{Fo}{K} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - C. \quad (3.13)$$

Из (3.13) видно, что увеличение скорости химической реакции приводит к уменьшению эффекта конвективного переноса, а эффекты диффузионного переноса и химической реакции должны иметь один и тот же порядок, если  $K > 1$ , т.е.

$$K^{-1} \ll 1, \quad \frac{Fo}{K} \sim 1. \quad (3.14)$$

Из (3.5) и (3.14) следует, что в случаях, когда

$$\frac{kL}{u_0} > 1, \quad (3.15)$$

порядок толщины диффузионного пограничного слоя определяется из (3.14), т.е.

$$\delta = \sqrt{\frac{D}{k}}. \quad (3.16)$$

Анализ (3.13) показывает, что при больших скоростях химических реакций ( $K > 10^2$ ), конвективным переносом можно пренебречь по сравнению с эффектом химической реакции. Таким образом, гидродинамика не влияет на скорость массопереноса в случаях, когда

$$\frac{kL}{u_0} > 10^2, \quad (3.17)$$

и в (3.13) можно подставить  $K^{-1} = 0$ , а порядок толщины диффузионного пограничного слоя определяется из (3.16).

Из (3.4) видно, что параметр  $\chi/\varepsilon_0$  определяет распределение диффузионного сопротивления в жидкости и газе. В случаях, когда

$$\chi/\varepsilon_0 > 10^2, \quad (3.18)$$

массообмен лимитируется массопереносом в жидкости, а если

$$\chi/\varepsilon_0 < 10^{-2} \quad (3.19)$$

– массопереносом в газе. В интервале

$$10^{-2} < \chi/\varepsilon_0 < 10^2 \quad (3.20)$$

диффузионные сопротивления являются соизмеримыми.

Из (3.5) видно, что  $\varepsilon_0$  зависит от  $\delta$ , т.е. от скорости химической реакции:

$$K < 1, \quad \varepsilon_0 = \sqrt{\frac{Du_0}{\bar{D}\bar{u}_0}}; \quad (3.21)$$

$$K > 1, \quad \varepsilon_0 = \sqrt{\frac{Du_0 K}{\bar{D}\bar{u}_0}}.$$

Для практически интересных случаев

$$\frac{D}{\bar{D}} \sim 10^{-4}, \quad \frac{u_0}{\bar{u}_0} \sim 10^{-1}, \quad (3.22)$$

и из (3.21) следует, что  $\varepsilon_0 \sim 10^{-1}$ , когда  $K < 1$ .

Распределение диффузионных сопротивлений существенно зависит от физической растворимости газа, т.е. от числа Генри ( $\chi$ ), которое меняется в широком интервале. Для плохо растворимых газов ( $N_2, O_2, CH_4$ )  $\chi = 20 \div 60$ . Для газов средней растворимости ( $CO_2, C_2H_2, Cl_2, H_2S, Br_2, SO_2$ )  $\chi = 0,02 \div 2$ . Хорошо растворимые газы ( $HCl, NH_3$ ) характеризуются значениями  $\chi$  в интервале  $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ .

Анализ совместного влияния физической растворимости газа ( $\chi$ ) и скорости химической реакции ( $K$ ) на распределение диффузионного сопротивления между газом и жидкостью показывает, что в случаях хорошо растворимых газов  $\chi/\varepsilon_0 \sim 1$ , если  $K < 1$ . Это противоречит экспериментальным данным [3], которые показывают, что массообмен в случаях абсорбции  $HCl$  и  $NH_3$  лимитируется массопереносом в газовой фазе. Следовательно, массообмен может лимитироваться массопереносом в газе только в случаях, если в жидкости происходит необратимая химическая реакция с большой скоростью ( $K > 1$ ). Из (3.19), (3.21) и (3.22) следует, что в случаях хорошо растворимых газов массообмен лимитируется массопереносом в газе, если  $K > 10^3$ .

В случаях  $K > 1$  и  $10^{-3} < \chi < 10^2$ ,  $\chi/\varepsilon_0$  зависит от  $K$ , т.е. увеличение скорости химической реакции может привести к перемене лимитирующей стадии процесса массообмена. Таким образом, из (3.15) и (3.19) следует, что при

$$K > 1, \quad \chi \sqrt{\frac{\bar{D}\bar{u}_0}{Du_0K}} < 10^{-2}$$

массообмен лимитируется массопереносом в газе и его скорость не зависит от скорости химической реакции.

На рис. 3.1 показана зависимость  $\chi/\varepsilon_0$  от  $K$  для практически интересных случаев (3.22) и разных значений  $\chi$ . Здесь можно выделить 12 областей, которые характеризуются разными механизмами массообмена:

1. Скорость химической реакции не влияет на массообмен и процесс лимитируется массопереносом в жидкости.
2. Абсорбция плохо растворимого газа лимитируется массопереносом в жидкости и зависит от скорости химической реакции.
3. То же самое как в п. 2, однако скорость массообмена не зависит от гидродинамики жидкости.
4. То же самое как в п. 3, однако диффузионные сопротивления в жидкости и газе являются соизмеримыми.
5. Абсорбция плохо растворимого газа лимитируется массопереносом в газе и не зависит от скорости химической реакции.
6. Абсорбция газов средней растворимости лимитируется массопереносом в жидкости и зависит от скорости химической реакции.
7. То же самое как в п. 6, однако диффузионные сопротивления в жидкости и газе являются соизмеримыми.
8. То же самое как в п. 7, однако скорость массообмена не зависит от гидродинамики жидкости.
9. Абсорбция газов средней растворимости лимитируется массопереносом в газе и не зависит от скорости химической реакции.
10. Абсорбция хорошо растворимого газа с соизмеримыми диффузионными сопротивлениями в жидкости и газе зависит от скорости химической реакции.
11. То же самое как в п. 10, однако гидродинамика жидкости не влияет на скорость массообмена.
12. Абсорбция хорошо растворимых газов лимитируется массопереносом в газе и не зависит от скорости химической реакции в жидкости.

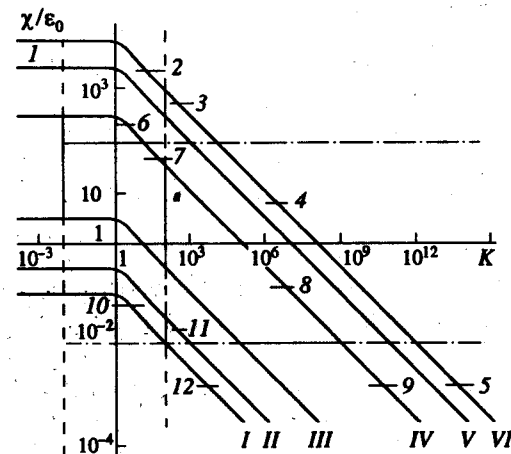


Рис. 3.1

Как видим, скорость химической реакции влияет на скорость массообмена, которая изменяется в определенном интервале. Нижняя граница является скоростью физической абсорбции, лимитируемой массопереносом в жидкости, а верхняя граница интервала – скоростью физической абсорбции, лимитируемой массопереносом в газе. Исключением является нижняя граница в случаях абсорбции хорошо растворимых газов.

Таблица 3.1

$K < 10^{-2}$	$Fo = 1,$	$K = 0$
$K < 1$	$Fo = 1$	
$K > 1$	$\frac{Fo}{K} = 1$	
$K > 10^2$	$\frac{Fo}{K} = 1,$	$K^{-1} = 0$
$\frac{\chi}{\varepsilon_0} < 10^{-2}$	$\frac{\chi}{\varepsilon_0} = 0,$	$C \equiv 0$
$\frac{\chi}{\varepsilon_0} > 10^2$	$\frac{\varepsilon_0}{\chi} = 0,$	$\bar{C} \equiv 1$

Рассмотренные 12 разных механизмов массообмена имеют математические описания, которые получаются из (3.4), если подставить значения параметров и функций, указанные в табл. 3.1.

Влияние скорости химической реакции на механизм массообмена существенно осложняется в случаях необратимых химических реакций произвольного порядка.

### 3.1.1. Необратимые химические реакции

Влияние скорости необратимой химической реакции произвольного порядка на механизм массообмена в системах газ-жидкость можно рассмотреть [7] на примере химической реакции типа



где компонент  $A_1$  газовой смеси реагирует с компонентом  $A_2$  жидкости абсорбента и в результате получается вещество  $A_3$ .

Скорость химической реакции определяется из

$$r_i = -k_i c_1^m c_2^n, \quad (3.24)$$

$$\frac{k_i}{a_i} = k_0 > 0, \quad i = 1, 2,$$

где  $k_i$  константы скорости, а  $c_i$  — концентрации веществ  $A_i$  ( $i = 1, 2$ ) в жидкости.

На практике вещества  $A_2$  и  $A_3$  являются нелетучими и для определения концентрации нужно писать уравнения только для жидкой фазы. Таким образом, математическое описание процесса абсорбции в этих случаях можно получить из (3.1), где  $\bar{c}$  — концентрация вещества  $A_1$  в газе, а уравнение для определения  $c$  нужно заменить двумя уравнениями для определения  $c_1$  и  $c_2$  в жидкости:

$$u \frac{\partial c_i}{\partial x} + v \frac{\partial c_i}{\partial y} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} - k_i c_1^m c_2^n, \quad i = 1, 2. \quad (3.25)$$

Граничные условия получаются из (3.2) с учетом нелетучести вещества  $A_2$ :

$$x = 0, \quad \bar{c} = \bar{c}_0, \quad c_1 = 0, \quad c_2 = c_{02}; \quad (3.26)$$

$$y = 0, \quad \bar{c} = \chi c_1, \quad \bar{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} = D_1 \frac{\partial c_1}{\partial y}, \quad \frac{\partial c_2}{\partial y} = 0;$$

$$y \rightarrow \infty, \quad \bar{c} = \bar{c}_0; \quad y \rightarrow \infty, \quad c_1 = 0, \quad c_2 = c_{02}.$$

Теоретический анализ влияния скорости необратимой реакции на механизм массообмена требует использования безразмерных переменных (3.3), с учетом наличия двух диффундирующих веществ в жидкости:

$$Y_i = \frac{y}{\delta_i}, \quad V_i = \frac{v}{\varepsilon_i u_0}, \quad \varepsilon_i = \frac{\delta_i}{L}, \quad (3.27)$$

$$C_i = \frac{c_i}{c_{0i}}, \quad i = 1, 2,$$

где

$$c_{01} = \frac{\bar{c}_0}{\chi}. \quad (3.28)$$

Таким образом, (3.4) принимает вид:

$$\bar{U} \frac{\partial \bar{C}}{\partial X} + \bar{V} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{Y}} = \bar{F}_0 \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{Y}^2}, \quad (3.29)$$

$$U \frac{\partial C_i}{\partial X} + V_i \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} = F_{0i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_i^2} - K_i C_1^m C_2^n, \quad i = 1, 2;$$

$$X = 0, \quad \bar{C} = 1, \quad C_1 = 0, \quad C_2 = 1;$$

$$\bar{Y} = Y_1 = Y_2 = 0, \quad \bar{C} = C_1, \quad \frac{\partial C_2}{\partial Y_2} = 0,$$

$$\frac{\chi}{\varepsilon_{01}} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{Y}} = \frac{\partial C_1}{\partial Y_1};$$

$$\bar{Y} \rightarrow \infty, \quad \bar{C} = 1; \quad Y_1 \rightarrow \infty, \quad C_1 = 0; \quad Y_2 \rightarrow \infty, \quad C_2 = 1,$$

где

$$F_{0i} = \frac{D_i L}{u_0 \delta_i^2}, \quad K_i = \frac{k_i L}{u_0} \frac{\bar{c}_0^{m-2+i} c_{02}^{n+1-i}}{\chi^{m-2+i}}, \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_{01} = \frac{D_1 \bar{\delta}}{D \delta_1}, \quad i = 1, 2,$$

а  $\bar{\delta}$  определяется из (3.7).

Безразмерные константы скорости химической реакции являются всегда связанными:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{c_{02}/a_2}{\bar{c}_0/\chi a_1}, \quad (3.31)$$

где отношения  $c_{02}/a_2$  и  $\bar{c}_0/\chi a_1$  можно рассматривать как максимальные значения эквивалентных концентраций вещества  $A_1$  и  $A_2$  в жидкости. Очевидно  $K_1/K_2$  может изменяться в неограниченном интервале.

Уравнения (3.29) показывают, что при медленных химических реакциях, когда  $K_1 < 10^{-2}$ , членом  $K_1 C_1^m C_2^n$  можно пренебречь по сравнению с левой частью уравнения. Таким образом, в (3.29) можно подставить  $K_1 = 0$ , а уравнение для  $C_2$  является ненужным, так как массоперенос вещества  $A_1$  между газом и жидкостью не зависит от массопереноса вещества  $A_2$  в жидкости. Из этого следует, что при

$$\frac{k_1 L}{u_0} \frac{\bar{c}_0^{m-1} c_{02}^n}{\chi^{m-1}} < 10^{-2} \quad (3.32)$$

изменение скорости химической реакции, начальные концентрации реагентов и физическая растворимость абсорбируемого газа не влияют на скорость массопереноса в жидкости.

Из (3.32) следует, что в (3.29) можно подставить  $K_1 = 0$ , т.е.

$$Fo_1 \sim 1, \quad (3.33)$$

что позволяет определить порядок толщины диффузионного пограничного слоя:

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{D_1 L}{u_0}}. \quad (3.34)$$

Скорость химической реакции, начальная концентрация реагентов и физическая растворимость абсорбируемого вещества очевидно начинают влиять на скорость массопереноса в жидкости, когда  $K_1 > 10^{-2}$ . В интервале

$$10^{-2} < K_1 < 1 \quad (3.35)$$

эффект химической реакции в жидкости всегда меньше конвективного переноса, а диффузионный и конвективный перенос должны иметь одинаковый порядок, т.е.  $\delta_1$  определяется из (3.34) во всех случаях, когда

$$K_1 < 1. \quad (3.36)$$

Из (3.31) видно, что в интервале (3.35) порядок параметра  $K_2$  может меняться в неограниченном интервале. В случаях  $K_2 < 10^{-2}$  в уравнении для  $C_2$  можно принять  $K_2 = 0$ , тогда получим

$$C_2 = 1. \quad (3.37)$$

Если подставить (3.37) в (3.29), получим математическое описание абсорбции в случаях химической реакции псевдо  $m$ -го порядка. Для  $m = 1$  получается уравнение псевдо  $l$ -го порядка [6].

В случаях  $10^{-2} < K_2 < 1$  аналогично можно получить

$$Fo_2 \sim 1, \quad \delta_2 = \sqrt{\frac{D_2 L}{u_0}}. \quad (3.38)$$

Влияние параметров  $K_1$  и  $K_2$  на механизм массопереноса является существенным, когда  $K_1 > 1$  и  $K_2 > 1$ . Для теоретического анализа абсорбции в этих условиях нужно представить уравнение для  $C_i$  ( $i = 1, 2$ ) в виде:

$$\frac{1}{K_i} \left( U \frac{\partial C_i}{\partial X} + V_i \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} \right) = \frac{Fo_i}{K_i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_i^2} - C_1^m C_2^n, \quad i = 1, 2. \quad (3.39)$$

Из (3.39) видно, что в интервале (3.35) увеличение  $K_2 > 1$  приводит к уменьшению эффекта конвективного переноса вещества  $A_2$ , а эффекты диффузионного переноса и химической реакции должны иметь один и тот же порядок:

$$\frac{Fo_2}{K_2} \sim 1, \quad (3.40)$$

т.е. в случаях  $K_2 > 1$  порядок толщины диффузионного пограничного слоя для  $A_2$  получается из



$$\delta_2 = \sqrt{\frac{D_2}{K_2}} \frac{\chi^{m/2}}{c_0^{m/2} c_{02}^{(n-1)/2}} \quad (3.41)$$

При  $K_2 > 10^2$  гидродинамика не влияет на массоперенос вещества  $A_2$  и в (3.29) можно подставить  $K_2^{-1} = 0$ .

Увеличение параметра  $K_1 > 1$  приводит к существенным изменениям механизма массопереноса вещества  $A_1$  в жидкости и механизма массообмена между газом и жидкостью. Из (3.39) видно, что это связано прежде всего с уменьшением эффекта конвективного переноса. В этом случае можно получить и порядок толщины диффузионного пограничного слоя вещества  $A_1$  в жидкости

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{D_1}{K_1}} \frac{\chi^{(m-1)/2}}{c_0^{(m-1)/2} c_{02}^{n/2}}, \quad (3.42)$$

т.е.

$$Fo_1 \sim K_1. \quad (3.43)$$

Гидродинамика не влияет на массоперенос, когда  $K_1 > 10^2$ , и в (3.29) нужно подставить  $K_1^{-1} = 0$ .

Во всех случаях  $K_1 > 1$  параметр  $K_2$  может иметь значения в неограниченном интервале. Несмотря на это, все выводы о влиянии параметра  $K_2$  на перенос вещества  $A_2$  в жидкости, которые были сделаны для  $K_1 < 1$ , являются справедливыми и когда  $K_1 > 1$ .

Распределение диффузионного сопротивления в жидкости и газе определяется так же, как и в случаях химических реакций первого порядка. Из (3.29) видно, что массообмен лимитируется массопереносом в жидкости (газе), если  $\chi/\varepsilon_{01} > 10^2$  ( $\chi/\varepsilon_{01} < 10^{-2}$ ). Диффузионные сопротивления являются соизмеримыми, когда  $10^{-2} < \chi/\varepsilon_{01} < 10^2$ .

При  $K_1 > 1$  параметр  $\chi/\varepsilon_{01}$  зависит от скорости химической реакции и начальных концентраций реагентов, т.е. можно найти условия, когда процесс лимитируется полностью массопереносом в газе

$$\chi \sqrt{\frac{\bar{D}\bar{u}_0}{D_1 u_0 K_1}} = \frac{\chi^{(m+1)/2}}{c_0^{(m-1)/2} c_{02}^{n/2}} \sqrt{\frac{\bar{D}\bar{u}_0}{D_1 K_1 L}} < 10^{-2} \quad (3.44)$$

и скорость массообмена не зависит от скорости химической реакции.

Рассматриваемое здесь влияние скорости химической реакции произвольного порядка на механизм массообмена зависит от физической растворимости газа. Эту зависимость можно сразу получить (см. рис. 3.1), если заменить  $\varepsilon_0$  и  $K$  на  $\varepsilon_{01}$  и  $K_1$ , т.е. зоны на рисунке остаются те же самые.

Наличие массопереноса вещества  $A_2$  в жидкости является причиной для увеличения числа возможных механизмов массопереноса (соответственно и математических описаний) по сравнению с химической реакцией псевдопервого порядка. Все эти математические описания получаются из (3.29), если подставить значения параметров и функций, указанных в табл. 3.2. В этой таблице условно записано  $C_2 \equiv 0$ , так как в случаях  $K_1 < 10^{-2}$  уравнение для  $C_2$  в (3.29) является ненужным.

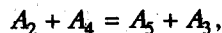
Влияние химических реакций на механизм массообмена осложняется с увеличением числа реакций.

Таблица 3.2

$K_1 < 10^{-2}$	$K_1 = 0$ $Fo_1 = 0$	$K_2 < 10^{-2}$ $K_2 < 1$ $K_2 > 1$ $K_2 > 10^2$	$K_2 = 0$ $C_2 \equiv 0$ $C_2 \neq 0$ $C_2 \equiv 0$ $K_2^{-1} = 0$ $C_2 \equiv 0$
$K_1 < 1$	$Fo_1 = 1$	$K_2 < 10^{-2}$ $K_2 < 1$ $K_2 > 1$ $K_2 > 10^2$	$K_2 = 0$ $C_2 \equiv 1$ $Fo_2 = 1$ $Fo_2/K_2 = 1$ $K_2^{-1} = 0$ $Fo_2/K_2 = 1$
$K_1 > 1$	$Fo_1/K_1 = 1$	$K_2 < 10^{-2}$ $K_2 < 1$ $K_2 > 1$ $K_2 > 10^2$	$K_2 = 0$ $C_2 \equiv 1$ $Fo_2 = 1$ $Fo_2/K_2 = 1$ $K_2^{-1} = 0$ $Fo_2/K_2 = 1$
$K_1 > 10^2$	$K_1^{-1} = 0$ $Fo_1/K_1 = 1$	$K_2 < 10^{-2}$ $K_2 < 1$ $K_2 > 1$ $K_2 > 10^2$	$K_2 = 0$ $C_2 \equiv 1$ $Fo_2 = 1$ $Fo_2/K_2 = 1$ $K_2^{-1} = 0$ $Fo_2/K_2 = 1$
$10^{-2} < K_1 < 10^2$	$\chi/\varepsilon_{01} < 10^{-2}$ $\chi/\varepsilon_{01} > 10^2$	$\chi/\varepsilon_{01} = 0$ $\varepsilon_{01}/\chi = 0$	$C_1 \equiv 1$ $\bar{C} \equiv 1$

### 3.1.2. Гомогенно-каталитические реакции

Гомогенно-каталитические процессы в системах газ-жидкость используются широко как для синтеза новых веществ [2], так и для увеличения скорости абсорбции при разделении газовых смесей [3]. В этих случаях в жидкости реализуются не менее двух химических реакций. В качестве самого простого примера можно рассмотреть гомогенно-каталитический процесс



где  $A_3$  является катализатором взаимодействия  $A_1$  с  $A_2$  в жидкости. Для скорости химических реакций (3.45) можно написать:

$$r_1 = -\frac{\partial c_1}{\partial t} = k_1 c_1 c_3,$$

$$r_2 = -\frac{\partial c_2}{\partial t} = k_2 c_2 c_4,$$

$$r_3 = -\frac{\partial c_3}{\partial t} = r_1 - r_2,$$

$$r_4 = -\frac{\partial c_4}{\partial t} = -r_1 + r_2,$$

где  $c_i$  — концентрации вещества  $A_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ).

Математическое описание процесса имеет вид:

$$\begin{aligned} \bar{u} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial y} &= \bar{D}_i \frac{\partial^2 \bar{c}_i}{\partial y^2}; \\ u \frac{\partial c_i}{\partial x} + v \frac{\partial c_i}{\partial y} &= D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} - r_i; \\ u \frac{\partial c_j}{\partial x} + v \frac{\partial c_j}{\partial y} &= D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial y^2} - r_j; \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$x = 0, \quad \bar{c}_i = \bar{c}_{0i}, \quad c_i = 0, \quad c_j = c_{0j} \quad (c_{04} = 0);$$

$$y = 0, \quad \bar{c}_i = \chi_i c_i, \quad \bar{D}_i \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial y} = D_i \frac{\partial c_i}{\partial y}, \quad \frac{\partial c_j}{\partial y} = 0;$$

$$y \rightarrow \infty, \quad \bar{c}_i = \bar{c}_{0i};$$

$$y \rightarrow -\infty, \quad c_i = 0, \quad c_j = c_{0j} \quad (c_{04} = 0);$$

$$i = 1, 2; \quad j = 3, 4,$$

где используются обозначения, аналогичные обозначениям в (3.1) и (3.2).

Теоретический анализ (3.47) требует использования безразмерных переменных типа (3.3):

$$\begin{aligned} X &= \frac{x}{L}, \quad \bar{Y}_i = \frac{y}{\delta_i}, \quad Y_i = \frac{y}{\delta_i}, \\ \bar{U} &= \frac{\bar{u}}{\bar{u}_0}, \quad \bar{V}_i = \frac{\bar{v}}{\bar{\varepsilon}_i \bar{u}_0}, \quad \bar{C}_i = \frac{\bar{c}_i}{\bar{c}_{0i}}, \\ U &= \frac{u}{u_0}, \quad V_i = \frac{v}{\varepsilon_i u_0}, \quad V_j = \frac{v}{\varepsilon_j u_0}, \\ C_i &= \frac{c_i}{c_{0i}}, \quad C_j = \frac{c_j}{c_{0j}}, \quad c_{0i} = \frac{\bar{c}_{0i}}{\chi_i}, \\ \bar{\varepsilon}_i &= \frac{\delta_i}{L}, \quad \varepsilon_i = \frac{\delta_i}{L}, \quad \varepsilon_j = \frac{\delta_j}{L}, \\ i &= 1, 2, \quad j = 3, 4. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Таким образом, получаются шесть взаимосвязанных краевых задач:

$$\bar{U} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial X} + \bar{V}_i \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i} = \bar{F}o_i \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i^2}; \quad (3.49)$$

$$X = 0, \quad \bar{C}_i = 1,$$

$$\bar{Y}_i = 0, \quad \bar{C}_i = C_i,$$

$$\bar{Y}_i \rightarrow \infty, \quad \bar{C}_i = 1; \quad i = 1, 2.$$

$$U \frac{\partial C_i}{\partial X} + V_i \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} = Fo_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_i^2} - R_i; \quad (3.50)$$

$$X = 0, \quad C_i = 0;$$

$$Y_i = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} = \frac{\chi_i}{\varepsilon_{0i}} \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i} \right)_{\bar{Y}_i=0};$$

$$Y_i \rightarrow \infty, \quad C_i = 0, \quad i = 1, 2.$$

$$U \frac{\partial C_j}{\partial X} + V_j \frac{\partial C_j}{\partial Y_j} = Fo_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial Y_j^2} - R_j; \quad (3.51)$$

$$X = 0, \quad C_3 = 1, \quad C_4 = 0;$$

$$Y_j = 0, \quad \frac{\partial C_j}{\partial Y_j} = 0;$$

$$Y_j \rightarrow \infty, \quad C_3 = 1, \quad C_4 = 0, \quad j = 3, 4.$$

где

$$\bar{Fo}_i = \frac{\bar{D}_i L}{\bar{u} \delta_i^2}, \quad Fo_i = \frac{D_i L}{u \delta_i^2}, \quad Fo_j = \frac{D_j L}{u \delta_j^2},$$

$$K_i = \frac{k_i L}{u_0}, \quad \varepsilon_{0i} = \frac{D_i \bar{\delta}_i}{\bar{D}_i \delta_i}, \quad i = 1, 2, \quad j = 3, 4,$$

$$R_1 = K_1 c_{03} C_1 C_3, \quad R_2 = K_2 c_{03} C_2 C_4, \quad (3.52)$$

$$R_3 = K_1 \frac{c_{01}}{\chi_1} C_1 C_3 - K_2 \frac{c_{02}}{\chi_2} C_2 C_4,$$

$$R_4 = -K_1 \frac{c_{01}}{\chi_1} C_1 C_3 + K_2 \frac{c_{02}}{\chi_2} C_2 C_4.$$

Краевые задачи (3.49)–(3.51) позволяют определить влияние скорости химической реакции (и физической растворимости вещества  $A_1$  и  $A_2$  в жидкости) на механизм массообмена, используя подход, описанный в 3.1.1 и 3.1.2.

На практике скорости химических реакций (3.45) являются большими. В случаях, когда

$$K_1 c_{03} > 10^2, \quad K_2 c_{03} > 10^2, \quad K_1 \frac{c_{01}}{\chi_1} - K_2 \frac{c_{02}}{\chi_2} > 10^2, \quad (3.53)$$

(3.50) и (3.51) принимают вид:

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_i^2} = C_i C_{i+2}; \quad (3.54)$$

$$Y_i = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} = \frac{\chi_i}{\varepsilon_{0i}} \left( \frac{\partial C_i}{\partial \bar{Y}_i} \right)_{\bar{Y}_i=0};$$

$$Y_i \rightarrow \infty, \quad C_i = 0, \quad i = 1, 2.$$

$$\frac{\partial^2 C_3}{\partial Y_3^2} = C_1 C_3 - a C_2 C_4; \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial^2 C_4}{\partial Y_4^2} = -C_1 C_3 + a C_2 C_4;$$

$$Y_j = 0, \quad \frac{\partial C_j}{\partial Y_j} = 0;$$

$$Y_j \rightarrow -\infty, \quad C_3 = 1, \quad C_4 = 0,$$

где

$$a = \frac{K_2 c_{02} \chi_1}{K_1 c_{01} \chi_2}, \quad \delta_i = \sqrt{\frac{D_i L}{u_0 K_i c_{03}}}, \quad i = 1, 2; \quad (3.56)$$

$$\delta_j = \sqrt{\frac{D_j L \chi_1}{u_0 K_1 c_{01}}}, \quad j = 1, 2.$$

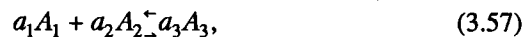
Из (3.55) следует, что если  $D_3 \approx D_4$ , то можно записать  $C_4 \approx 1 - C_3$ .

При очень больших скоростях химических реакций (3.45)  $\delta_i = 0$ ,  $\varepsilon_{0i} \rightarrow \infty$  ( $i = 1, 2$ ), т.е. гомогенная каталитическая реакция становится гетерогенной. В этих случаях реакции (3.45) реализуются практически на поверхности жидкости и общий процесс лимитируется массопереносом в газе.

### 3.1.3. Обратимые химические реакции

Обратимая абсорбция газов используется в случаях необходимости регенерации абсорбента. На практике она является таковой чаще всего из-за наличия обратимой химической реакции в жидкости. Скорость прямой и обратной реакции влияет на механизм массопереноса так же, как и в случаях необратимых процессов. Здесь эти эффекты осложняются из-за одновременного существования физической и химической обратимостей процессов.

Обратимая абсорбция газов рассмотрена [8] на примере простой обратимой химической реакции



где предполагается, что вещество  $A_1$  из газа абсорбируется в жидкости и реагирует с веществом  $A_2$  в жидкости. В отсутствие равновесия для скорости взаимодействия  $A_1$  с  $A_2$  запишем:

$$r_i = -\frac{\partial c_i}{\partial t} = k_1 c_1^m c_2^n - k_3 c_3^p, \quad (3.58)$$

где

$$\frac{k_1}{a_1} = \frac{k_2}{a_2} = -\frac{k_3}{a_3} = k_0 > 0, \quad (3.59)$$

а  $c_i$  — концентрации вещества  $A_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Если ввести константу химического равновесия

$$R = \frac{k_{3i}}{k_i}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.6v)$$

из (3.58) получим

$$r_i = k_i (c_1^m c_2^n - R c_3^p), \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.61)$$

т.е. скорость процесса выражается через константу скорости прямой реакции и константы химического равновесия.

Математическое описание абсорбции, осложненной обратимой химической реакцией в жидкости, имеет вид:

$$\tilde{u} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} = \tilde{D} \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial y^2}; \quad (3.62)$$

$$u \frac{\partial c_i}{\partial x} + v \frac{\partial c_i}{\partial y} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} - k_i (c_1^m c_2^n - R c_3^p), \quad i = 1, 2, 3;$$

$$x = 0, \quad \tilde{c} = \tilde{c}_0, \quad c_1 = 0, \quad c_2 = c_{02}, \quad c_3 = 0;$$

$$y = 0, \quad \tilde{c} = \chi c_1, \quad \tilde{D} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} = D_1 \frac{\partial c_1}{\partial y}, \quad \frac{\partial c_2}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial c_3}{\partial y} = 0;$$

$$y \rightarrow \infty, \quad \tilde{c} = \tilde{c}_0;$$

$$y \rightarrow -\infty, \quad c_1 = 0, \quad c_2 = c_{02}, \quad c_3 = 0.$$

Теоретический анализ влияния обратимой химической реакции на механизм массообмена в системах газ-жидкость требует введения следующих безразмерных переменных:

$$X = \frac{x}{L}, \quad \tilde{Y} = \frac{y}{\delta}, \quad \tilde{C} = \frac{\tilde{c} - \tilde{c}_0}{\tilde{c}_0},$$

$$Y_i = \frac{y}{\delta_i}, \quad C_i = \frac{c_i}{c_{0i}}, \quad (c_{01} = \tilde{c}_0 / \chi),$$

$$\tilde{U} = \frac{\tilde{u}}{\tilde{u}_0}, \quad \tilde{V} = \frac{\tilde{v}}{\tilde{\varepsilon} \tilde{u}_0}, \quad U = \frac{u}{u_0}, \quad V_i = \frac{v}{\varepsilon_i u_0},$$

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\tilde{\delta}}{L}, \quad \varepsilon_i = \frac{\delta_i}{L}, \quad r_0 = \frac{k_0 \tilde{c}_0^m c_{02}^n}{\chi^m}, \quad (3.63)$$

$$\tilde{F}_0 = \frac{\tilde{D} L}{\tilde{u}_0 \tilde{\delta}}, \quad F_{0i} = \frac{D_i L}{u_0 \delta_i^2}, \quad \alpha = \frac{r_0 L}{u_0},$$

$$\alpha_1 = \frac{a_1 \alpha}{c_{01}}, \quad \alpha_2 = \frac{a_2 \alpha}{c_{02}}, \quad \alpha_3 = -\frac{a_3 \alpha}{c_{03}},$$

$$c_{03} = \frac{c_{01}^{m/p} c_{02}^{n/p}}{\chi^{m/p}}, \quad \varepsilon_{01} = \frac{D_1 \tilde{\delta}}{\tilde{D} \delta_1}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Таким образом, (3.62) принимает вид

$$\tilde{U} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial X} + \tilde{V} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}} = \tilde{F}_0 \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \tilde{Y}^2}; \quad (3.64)$$

$$U \frac{\partial C_i}{\partial X} + V_i \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} = Fo_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_i^2} - \alpha_i (C_1^m C_2^n - RC_3^p);$$

$$X = 0, \quad \bar{C} = 1, \quad C_1 = 0, \quad C_2 = 1, \quad C_3 = 0;$$

$$\bar{Y} = Y_i = 0, \quad \bar{C} = C_1, \quad \frac{\partial C_1}{\partial Y_1} = \frac{\chi}{\epsilon_{01}} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{Y}}, \quad \frac{\partial C_2}{\partial Y_2} = \frac{\partial C_3}{\partial Y_3} = 0;$$

$$\bar{Y} \rightarrow \infty, \quad \bar{C} = 1;$$

$$Y_i \rightarrow -\infty, \quad C_1 = 0, \quad C_2 = 1, \quad C_3 = 0.$$

Из (3.64) видно, что процесс зависит от параметров  $K$ ,  $\alpha_i$ ,  $Fo_i$  и  $\chi/\epsilon_{0i}$ , значения которых определяют механизм массообмена.

В случаях  $R < 10^{-2}$  химическая реакция является практически необратимой. Если в (3.64) подставить  $R = 0$ , то задача для определения  $C_3$  становится лишней.

Когда  $R > 10^2$ , уравнения для  $C_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) приобретают вид:

$$U \frac{\partial C_i}{\partial X} + V_i \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} = Fo_i - R\alpha_i \left( \frac{1}{R} C_1^m C_2^n - C_3^p \right), \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.65)$$

где можно подставить  $R^{-1} = 0$ . Из краевой задачи для  $C_3$  получим  $C_3 \equiv 0$ , откуда следует  $C_2 \equiv 1$ , и для  $C_1$  получаются уравнения, соответствующие случаю физической абсорбции вещества  $A_1$ .

Обратимая химическая абсорбция наблюдается в случаях  $10^{-2} < R < 10^2$  и механизм массообмена зависит существенным образом от коэффициента скорости прямой реакции, т.е. от параметров  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Если  $\alpha_1 < 10^{-2}$ , в (3.64) можно подставить  $\alpha_1 = 0$  и это соответствует случаю физической абсорбции (при любых значениях  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ ).

Если  $\alpha_2 < 10^{-2}$ , из (3.64) следует, что, когда  $\alpha_2 = 0$ ,  $C_2 \equiv 1$ , т.е. это случай реакции псевдо  $m$ -го порядка (для прямой реакции).

Если  $\alpha_3 < 10^{-2}$ , получаем  $C_3 \equiv 0$ , т.е. имеем случай необратимой реакции.

Соотношение эффектов диффузионного и конвективного переноса, а вместе с тем и толщина диффузионного пограничного слоя, зависят от значений параметров  $\alpha_i$  и  $R$ .

При  $\alpha_i > 10^2$  и  $10^{-2} < R < 1$  ( $i = 1, 2, 3$ ) в (3.64) можно подставить  $\alpha_i^{-1} = 0$  ( $i = 1, 2, 3$ ), т.е. конвективным переносом можно пренебречь и порядок толщины пограничного слоя можно определить из условия:

$$Fo_i \sim \alpha_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.66)$$

т.е. 
$$\delta_i = \sqrt{\frac{D_i L}{u_0 \alpha_i}}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.67)$$

При  $\alpha_i R > 10^2$  и  $1 < R < 10^2$  в (3.64) можно подставить  $(\alpha_i R)^{-1} = 0$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и, пренебрегая левой частью, определить толщину пограничного слоя из условия:

$$Fo_i \sim \alpha_i R, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.68)$$

т.е. 
$$\delta_i = \sqrt{\frac{D_i L}{u_0 \alpha_i R}}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.69)$$

В случаях медленных реакций ( $\alpha_i < 1$ ,  $\alpha_i R < 1$ ,  $i = 1, 2, 3$ ) толщина диффузионного пограничного слоя определяется выражением типа (3.10):

$$\delta_i = \sqrt{\frac{D_i L}{u_0}}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.70)$$

Распределение диффузионного сопротивления определяется условиями (3.18)–(3.20), где нужно заменить  $\epsilon$  на  $\epsilon_{01}$  из (3.63), а для определения  $\bar{\delta}$  и  $\delta_1$  использовать (3.7), (3.67), (3.69) и (3.70).

При анализе краевой задачи (3.64) не рассматривается процесс, при котором

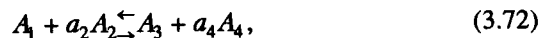
$$C_1^m C_2^n - RC_3^p \approx 0, \quad \alpha_1 (C_1^m C_2^n - RC_3^p) \neq 0, \quad (3.71)$$

т.е. когда в объеме жидкости существует практически химическое равновесие, а скорости прямой и обратной реакций являются значитель-

ными, но разница между ними заметна и влияет на массоперенос. В этих случаях нужно учитывать одновременно физическое и химическое равновесие, что является самостоятельной проблемой.

### 3.1.4. Связь между химическим и физическим равновесием в процессах абсорбции

Процесс абсорбции в ряде систем типа  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  и т.п. характеризуется быстрым установлением химического равновесия в жидкости. Химическая реакция существенно увеличивает скорость массообмена между газом и жидкостью и для математического описания используется модель физической абсорбции, где константу Генри, очевидно, нужно считать условной и связывающей равновесные константы физической растворимости газа и химического равновесия в жидкости. В этих случаях вещество  $A_1$  в газе абсорбируется в жидкости, где реагирует с ее компонентом  $A_2$  с последующей ионизацией полученного соединения. В общем случае можно рассматривать обратимую реакцию



где  $A_1$  – газовые молекулы ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  и т.п.),  $A_2$  – молекулы реагента в жидкости ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $A_3$  – ионные формы молекул  $A_1$ ,  $A_4$  – гидроксильные или водородные ионы.

Для уравнения кинетики можно записать:

$$r_i = -\frac{\partial c_i}{\partial t} = k_i (c_1^m c_2^n - R c_3^p c_4^q), \quad i = 1, \dots, 4, \quad (3.73)$$

где

$$k_1 = \frac{k_2}{a_2} = -k_3 = -\frac{k_4}{a_4} = k_0 > 0, \quad (3.74)$$

а  $R$  – константа химического равновесия.

Подставив  $r_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) из (3.73) в уравнение (3.62), получим математическое описание процесса абсорбции с обратимой химической реакцией (3.72). При этом нужно иметь в виду, что граничные условия для  $c_3$  и  $c_4$  являются одинаковыми.

В случаях, когда скорость установления химического равновесия является большой, а скорости прямой и обратной реакций тоже значительны, из (3.73) следует:

$$c_1^m c_2^n - R c_3^p c_4^q \approx 0, \quad (3.75)$$

$$k_i (c_1^m c_2^n - R c_3^p c_4^q) \neq 0, \quad i = 1, \dots, 4.$$

Концентрацию вещества  $A_1$  в жидкости ( $c$ ) можно выразить концентрацией молекулярной и ионной формы:

$$c = c_1 + c_3, \quad (3.76)$$

а их коэффициенты диффузии можно считать практически равными:

$$D_1 = D_3 = D. \quad (3.77)$$

Это позволяет суммировать уравнения для  $c_1$  и  $c_3$ :

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (3.78)$$

с граничными условиями

$$x = 0, \quad c = 0;$$

$$y = 0, \quad c = \frac{\bar{c}}{\chi} \left( 1 + \frac{\bar{c}^{m/p-1} c_2^{n/p}}{\chi^{m/p-1} R^{1/p} c_4^{q/p}} \right), \quad D \frac{\partial c}{\partial y} = \bar{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}; \quad (3.79)$$

$$y \rightarrow \infty, \quad c = 0,$$

которые получаются при использовании условия физического и химического равновесия:

$$c_1 = \bar{c}/\chi, \quad c_1^m c_2^n - R c_3^p c_4^q = 0. \quad (3.80)$$

Из (3.79) можно получить выражение для условной константы Генри:

$$H = \chi \left( 1 + \frac{\bar{c}^{m/p-1} c_2^{n/p}}{\chi^{m/p-1} R^{1/p} c_4^{q/p}} \right)^{-1}, \quad (3.81)$$

которая учитывает одновременное влияние физического и химического равновесия.

В большинстве практически интересных случаев вещество  $A_2$  является водой, т.е.  $c_2$  является большой и не меняется во время процесса, а значит реакция имеет псевдопервый порядок:

$$c_2 \equiv c_{02} = \text{const}, \quad m = n = p = q = 1. \quad (3.82)$$

Кроме того, из (3.72) и (3.76) получается

$$c_1 = c - c_3, \quad c_3 = c_4/a_4. \quad (3.83)$$

Таким образом, математическое описание процесса принимает вид:

$$\begin{aligned} \bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} &= \bar{D} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2}, \\ u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \\ u \frac{\partial c_4}{\partial x} + v \frac{\partial c_4}{\partial y} &= D_4 \frac{\partial^2 c_4}{\partial y^2} - \\ &- k_4 \left( c_{02} c - \frac{1}{a_4} c_{02} c_4 - R \frac{1}{a_4} c_4^2 \right); \quad (3.84) \\ x = 0, \quad \bar{c} &= \bar{c}_0, \quad c = 0, \quad c_4 = 0; \\ y = 0, \quad \bar{c} &= H_0, \quad \bar{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} = D \frac{\partial c}{\partial y}, \quad \frac{\partial c_4}{\partial y} = 0; \\ y \rightarrow \infty, \quad \bar{c} &= \bar{c}_0; \\ y \rightarrow \infty, \quad c &= 0, \quad c_4 = 0, \end{aligned}$$

где

$$H = \chi \left( 1 + \frac{c_{02}}{R c_4} \right)^{-1}. \quad (3.85)$$

В случаях отсутствия химической реакции в жидкости ( $R \rightarrow \infty$ ), из (3.85) следует, что  $H = \chi$ . Когда химическая реакция является необратимой ( $R = 0$ ), с большой константой скорости, из (3.85) получается  $H = 0$ , т.е. массообмен лимитируется массопереносом в газе.

В случаях  $c_4 = c_{04} = \text{const}$  (происходит абсорбция  $\text{SO}_2$  или  $\text{NH}_3$  при помощи буферных растворов, полагая, что в этих случаях  $c_4$  является концентрацией водородных или гидроксильных ионов) уравнение

для  $c_4$  в (3.84) является лишним и процесс можно описать моделью физической абсорбции, используя условную константу Генри (3.85).

Определение толщины диффузионного пограничного слоя, а вместе с тем и распределение диффузионного сопротивления в газе и жидкости, аналогично приведенному в 3.1.4.

### 3.2. МАКРОКИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Макрокинетика химических превращений в системах газ-жидкость определяется скоростью массообмена между газом и жидкостью с учетом скорости химических превращений (микрокинетика) в жидкости. Имея в виду, что начальная концентрация абсорбируемого вещества в жидкости всегда равна нулю, движущая сила массопереноса определяется его начальной концентрацией в газе. Таким образом, скорость массообмена выражается скоростью массопереноса в газе или жидкости в зависимости от лимитирующего процесса:

$$J = \bar{\beta} \bar{c}_0 = \beta \frac{c_0}{\chi}, \quad (3.86)$$

где  $\bar{\beta}$  и  $\beta$  – коэффициенты массопереноса в газе и жидкости. В (3.86)  $J$  является средней скоростью массообмена (массопереноса) через межфазную поверхность длиной  $L$  и ее можно определить средним значением массового потока через эту межфазную поверхность:

$$J = \frac{1}{L} \int_0^L \bar{D} \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right)_{y=0} dx = \frac{1}{L} \int_0^L D \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} dx. \quad (3.87)$$

Уравнения (3.86) и (3.87) позволяют определить выражения для числа Шервуда:

$$\begin{aligned} \bar{\text{Sh}} &= \frac{\bar{\beta} L}{\bar{D}} = \frac{1}{\bar{c}_0} \int_0^L \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right)_{y=0} dx, \\ \text{Sh} &= \frac{\beta L}{D} = \frac{\chi}{c_0} \int_0^L \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} dx. \end{aligned} \quad (3.88)$$

В случаях необратимой реакции первого порядка можно использовать (3.3) и для числа Шервуда можно написать;

$$\begin{aligned}\bar{Sh} &= \bar{\varepsilon}^{-1} \int_0^1 \left( \frac{\partial \bar{C}}{\partial Y} \right)_{Y=0} dX, \\ Sh &= \varepsilon^{-1} \int_0^1 \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=0} dX,\end{aligned}\quad (3.89)$$

где  $\varepsilon$  и  $\bar{\varepsilon}$  определяются из толщины диффузионного пограничного слоя, т.е. в зависимости от механизма процесса.

Уравнения (3.89) являются связью между коэффициентом скорости макрокинетики ( $\bar{\beta}$  и  $\beta$ ) и коэффициентом скорости микрокинетики ( $K$ ), которая получается после решения краевой задачи (3.4).

В случаях необратимой реакции произвольного порядка в (3.89) нужно заменить  $Sh$  на  $Sh_1$ :

$$Sh_1 = \frac{\beta_1 L}{D_1} = \varepsilon_1^{-1} \int_0^1 \left( \frac{\partial C_1}{\partial Y_1} \right)_{Y_1=0} dX, \quad (3.90)$$

где в общем случае  $\beta_1$  является функцией  $K_1$  и  $K_2$  после решения (3.29).

В случаях гомогенно-каталитических реакций уравнения (3.89) принимают вид:

$$\begin{aligned}\bar{Sh}_i &= \frac{\bar{\beta}_i L}{D_i} = \bar{\varepsilon}_i^{-1} \int_0^1 \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i=0} dX, \\ Sh_i &= \frac{\beta_i L}{D_i} = \varepsilon_i^{-1} \int_0^1 \left( \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i=0} dX, \quad i = 1, 2,\end{aligned}\quad (3.91)$$

где  $\bar{\beta}$  и  $\beta$  являются функциями  $K_i$  ( $i = 1, 2$ ) после решения (3.49).

В условиях обратимых реакций (3.57) числа Шервуда имеют вид, как и при необратимых, однако  $\bar{\beta}$  и  $\beta_1$  являются функциями  $k_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и  $R$  и получаются после решения (3.64).

Уравнения (3.86)–(3.91) позволяют вычислять скорость массопереноса в химически реагирующих системах газ–жидкость после решения уравнения конвективной диффузии в газе или жидкости. Это будет сделано для ряда конкретных случаев.

### 3.2.1. Хемосорбция в стекающей пленке жидкости

Анализ кинетики необратимой абсорбции в ламинарной пленке жидкости представляет интерес как с точки зрения общей теории массопереноса в условиях смешанной кинетики, так и в связи с возможностью теоретического исчисления коэффициента массопереноса в ряде практически важных систем. Сюда относятся прежде всего абсорбционные процессы, которые реализуются в массообменных аппаратах пленочного типа: колонны с насадкой, с орошаемой стенкой и т.п.

Рассмотрим случай, который наблюдается на практике чаще всего и характеризуется тем, что движение газа не влияет существенно на течение пленки, и распределение скоростей в вертикальной пленке определяется [4] формулой Нуссельта:

$$u = u_0 \left( \frac{2y}{h_0} - \frac{y^2}{h_0^2} \right), \quad v = 0, \quad (3.92)$$

где  $u_0$  и  $h_0$  – поверхностная скорость и толщина пленки. Кроме того, процесс массопереноса интенсифицируется прежде всего за счет необратимой химической реакции первого (псевдопервого) порядка. Если скорость этого процесса лимитируется массопереносом в жидкой фазе [9, 10], на поверхности пленки концентрация становится равновесной:

$$c^* = \frac{\bar{c}_0}{\chi}. \quad (3.93)$$

Математическое описание этого процесса получается из (3.1) и (3.2) с учетом (3.92) и (3.93):

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - kc; \quad (3.94)$$

$$x = 0, \quad c = 0;$$

$$y = 0, \quad c = 0;$$

$$y = h_0, \quad c = c^*.$$

Скорость массопереноса для пленки длиной  $L$  определяется из уравнения (3.87):



$$J = \beta c^* = \frac{1}{L} \int_0^L D \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h_0} dx \quad (3.95)$$

и вычисляется осреднением локального диффузионного потока. Таким образом, число Шервуда

$$\text{Sh} = \frac{\beta L}{D} = \frac{1}{c^*} \int_0^L \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h_0} dx, \quad (3.96)$$

т.е. нужно решить (3.94).

Решение (3.94) можно получить [10], используя безразмерные переменные диффузионного пограничного слоя

$$X = \frac{x}{L}, \quad Y = \frac{y-h_0}{\delta}, \quad \delta = \sqrt{\frac{DL}{u_0}}, \quad C = \frac{c}{c^*}.$$

Таким образом,

$$(1 - \vartheta Y^2) \frac{\partial C}{\partial X} = \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - KC; \quad (3.96a)$$

$$X = 0, \quad C = 0;$$

$$Y = 0, \quad C = 1;$$

$$Y \rightarrow -\infty, \quad C = 0,$$

где

$$K = \frac{kL}{u_0}, \quad \vartheta = \frac{\delta^2}{h_0^2} \ll 1. \quad (3.97)$$

В новых переменных (3.96) принимает вид

$$\text{Sh} = \sqrt{\text{Pe}} \int_0^1 \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=0} dx. \quad (3.98)$$

В (3.96a)  $\vartheta$  является малым параметром, что позволяет искать решение в виде

$$C = C_0 + \vartheta C_1 + \vartheta^2 C_2 + \dots \quad (3.99)$$

Для  $C_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) получаются краевые задачи [9, 10], которые решаются методом интегральных преобразований

$$\bar{C}_i(p, Y) = p \int_0^\infty C_i(X, Y) \exp(-pX) dX, \quad i = 0, 1, 2. \quad (3.100)$$

Тот же самый результат будет, если подставить

$$C_i(X, Y) = F_i(X, Y) \exp(-KX), \quad i = 0, 1, 2, \quad (3.101)$$

так как для  $F_i(X, Y)$  ( $i = 0, 1, 2$ ) краевые задачи решаются методом функции Грина. В результате имеем:

$$C_0 = \frac{1}{2} \left[ \exp(-Y\sqrt{K}) \operatorname{erfc} \left( \frac{Y}{2\sqrt{X}} - \sqrt{KX} \right) + \exp(Y\sqrt{K}) \operatorname{erfc} \left( \frac{Y}{2\sqrt{X}} + \sqrt{KX} \right) \right],$$

$$C_1 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left( \frac{Y^3}{3\sqrt{X}} + Y\sqrt{X} \right) \exp \left( -KX - \frac{Y^2}{4X} \right), \quad (3.102)$$

$$C_2 = \frac{1}{12\sqrt{\pi}} \left( \frac{19}{2} YX^{3/2} + \frac{19}{4} Y^3 X^{1/2} - \frac{4}{5} Y^5 X^{-1/2} + \frac{1}{12} Y^7 X^{-3/2} - \frac{19}{5} KYX^{5/2} - \frac{38}{15} KY^3 X^{3/2} - \frac{1}{3} KY^5 X^{1/2} \right) \exp \left( -KX - \frac{Y^2}{4X} \right).$$

Из (3.98) и (3.102) выводим основное уравнение кинетики хемосорбции в стекающей пленке жидкости:

$$\text{Sh} = \sqrt{\text{Pe}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-K) + \left( \frac{3}{2} \frac{1}{\sqrt{K}} - \sqrt{K} \right) \operatorname{erf} \sqrt{K} - \vartheta \left[ -\frac{1}{2K\sqrt{\pi}} \exp(-K) + \frac{1}{4K^{3/2}} \operatorname{erf} \sqrt{K} \right] - \vartheta^2 \frac{19}{60\sqrt{\pi}} \exp(-K) \right\}. \quad (3.103)$$

При отсутствии химической реакции ( $K = 0$ ) из (3.103) получается [11, 12] уравнение кинетики физической абсорбции:

$$\text{Sh} = \sqrt{\frac{\text{Pe}}{\pi}} \left( 1 - \frac{\vartheta}{3} - \frac{19\vartheta^2}{60} \right). \quad (3.104)$$

В случаях большой скорости химической реакции ( $K \gg 1$ ,  $\vartheta \ll 1$ ) получаем

$$\text{Sh} = \sqrt{K\text{Pe}}, \quad (3.105)$$

т.е. известную [3] формулу:

$$\beta = \sqrt{kD}. \quad (3.106)$$

Выражение (3.103) показывает увеличение скорости массопереноса в зависимости от увеличения скорости химической реакции, начиная с  $K = 0$  и заканчивая значениями  $K$ , удовлетворяющими условию (3.19), т.е. когда массообмен лимитируется массопереносом в газе.

### 3.2.2. Серноокисное алкилирование в пленочном реакторе

Пленочные реакторы являются чаще всего системой труб, внутри которых газ контактирует со стекающей пленкой жидкости. Трубы находятся в кожухе, где циркулирует тепло-(холодо) агент.

Пленочные реакторы используются для реализации газожидкостных реакций в двух основных случаях:

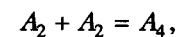
- когда компонент газовой смеси абсорбируется в жидкости и реагирует с компонентом абсорбента;
- когда два компонента газовой смеси абсорбируются в жидкости и реагируют между собой.

Во втором случае обычно процесс является гомогенно-каталитическим, где катализатор – компонент жидкой фазы.

В пленочных реакторах создаются условия для интенсивного ввода (вывода) теплоты. Таким образом, они являются самыми подходящими для реализации газожидкостных реакций с большими тепловыми эффектами. Хорошим примером в этом отношении является серноокисное алкилирование.

Процесс серноокисного алкилирования изобутана с бутеном в концентрированной серной кислоте, которая является катализатором, реализуется в пленочном реакторе следующим образом [13]: газовая смесь

изобутана ( $A_1$ ) с бутаном ( $A_2$ ) движется внутри вертикальной трубки в прямоотке со стекающей пленкой концентрированной серной кислоты, оба газа абсорбируются в жидкости, где начинаются гомогенно-каталитические реакции алкилирования и олигомеризации



и в результате получается изооктан ( $A_3$ ) и октен ( $A_4$ ). В (3.107) первая реакция является целевой, а вторая – побочной.

Химические реакции (3.107) являются экзотермическими с большими тепловыми эффектами. Выделение теплоты компенсируется охлаждением внешней поверхности трубки водой, для поддержания постоянной температуры по длине трубки.

Математическое описание массообмена в случаях серноокисного алкилирования в пленочном реакторе [13, 16] можно получить, имея в виду (3.1) и (3.94):

$$\tilde{u} \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial y} = \tilde{D}_i \frac{\partial^2 \tilde{c}_i}{\partial y^2};$$

$$u \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} - r_i;$$

$$y = 0, \quad c_i = 0; \quad (3.108)$$

$$y = h_0, \quad \tilde{c}_i = \chi_i c_i, \quad \tilde{D}_i \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial y} = D_i \frac{\partial c_i}{\partial y};$$

$$y \rightarrow \infty, \quad \tilde{c}_i = \tilde{c}_{0i}, \quad i = 1, 2,$$

где

$$r_1 = -\frac{\partial c_1}{\partial t} = k_1 c_1 c_2, \quad (3.109)$$

$$r_2 = -\frac{\partial c_2}{\partial t} = k_1 c_1 c_2 + k_2 c_2^2.$$

Для решения задачи (3.108) нужно ввести следующие безразмерные переменные и параметры:

$$X = \frac{x}{L}, \quad \bar{Y}_i = \frac{y - h_0}{\delta}, \quad Y_i = \frac{h_0 - y}{\delta_i},$$

$$\bar{U} = \frac{\bar{u}}{\bar{u}_0}, \quad \bar{V}_i = \frac{\bar{v}}{\bar{\varepsilon}_i \bar{u}_0}, \quad U = \frac{u}{u_0}, \quad \bar{\varepsilon}_i = \frac{\bar{\delta}_i}{L}, \quad \varepsilon_i = \frac{\delta_i}{L},$$

$$\bar{C}_i = \frac{\bar{c}_i}{\bar{c}_{0i}}, \quad C_i = \frac{c_i}{c_{0i}}, \quad c_{0i} = \frac{\bar{c}_{0i}}{\chi_i}, \quad \varepsilon_{0i} = \frac{D_i \bar{\delta}_i}{D_i \delta_i}, \quad (3.110)$$

$$\bar{F}o_i = \frac{\bar{D}_i L}{\bar{u}_0 \bar{\delta}_i^2}, \quad F_o_i = \frac{D_i L}{u_0 \delta_i^2}, \quad K_i = \frac{k_i L}{u_0}, \quad R_i = \frac{r_i L}{u_0 c_{0i}}, \quad i = 1, 2,$$

где  $\bar{\delta}_i, \delta_i$  ( $i = 1, 2$ ) – толщины диффузионных пограничных слоев.

Таким образом, из (3.108) получим

$$\bar{U} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial X} + \bar{V}_i \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i} = \bar{F}o_i \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i^2};$$

$$U \frac{\partial C_i}{\partial X} = F_o_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y_i^2} - R_i;$$

$$X = 0, \quad \bar{C}_i = 1, \quad C_i = 0; \quad (3.111)$$

$$\bar{Y}_i = Y_i = 0, \quad \bar{C}_i = C_i, \quad \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i} = \frac{\varepsilon_{0i}}{\chi_i} \frac{\partial C_i}{\partial Y_i};$$

$$\bar{Y}_i \rightarrow \infty, \quad \bar{C}_i = 1; \quad Y_i \rightarrow \infty, \quad C_i = 1, \quad i = 1, 2,$$

где

$$R_1 = K_1 c_{02} C_1 C_2, \quad (3.112)$$

$$R_2 = K_2 c_{01} C_1 C_2 + K_2 c_{02} C_2^2.$$

Используя (3.86), для скорости массопереноса можно написать

$$J_i = \bar{\beta}_i \bar{c}_{0i} = \beta_i c_{0i}, \quad i = 1, 2. \quad (3.113)$$

Эта скорость определяется средним значением диффузионного потока. Для пленки длиной  $L$  получим:

$$J_i = \frac{1}{L} \int_0^L \bar{D}_i \left( \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial y} \right)_{y=h} dx = \frac{1}{L} \int_0^L D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{y=h} dx, \quad i = 1, 2 \quad (3.114)$$

или для числа Шервуда:

$$\bar{Sh}_i = \frac{\bar{\beta}_i L}{\bar{D}_i} = \bar{\varepsilon}_i^{-1} \int_0^1 \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i} \right)_{\bar{Y}_i=0} dX, \quad (3.115)$$

$$Sh_i = \frac{\beta_i L}{D_i} = \varepsilon_i^{-1} \int_0^1 \left( \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i=0} dX, \quad i = 1, 2.$$

Выражения (3.115) позволяют определить кинетику серноокислого алкилирования в пленочном реакторе после решения (3.111).

В (3.107) вторая реакция является нежелательной. Поэтому на практике  $c_{02} \ll c_{01}$ . Для конкретных экспериментальных исследований [13, 16] ( $u_0 = 0,224$  м/с,  $L = 2$  м) данные [14] для микрокинетики реакции (3.107) позволяют определить

$$K_1 = 0,4 \cdot 10^7, \quad K_2 = 1,6 \cdot 10^7 \quad (3.116)$$

и из (3.111) и (3.112) следует, что гидродинамика жидкости не влияет на массоперенос.

На практике  $K_1 c_{01} > K_2 c_{02}$  и, как уже было показано в 3.1.2, можно определить толщину диффузионных пограничных слоев

$$\bar{F}o_i \approx 1, \quad F_o_i = K_i \frac{c_{01} c_{02}}{c_{0i}}, \quad (3.117)$$

$$\bar{\delta}_i = \sqrt{\frac{\bar{D}_i L}{\bar{u}_0}}, \quad \delta_i = \sqrt{\frac{D_i L c_{0i}}{u_0 K_1 c_{01} c_{02}}}, \quad i = 1, 2.$$

В конкретных экспериментальных условиях [13, 16] ( $\bar{u}_0 = 0,23$  м/с) наличие данных [15] позволяет определить

$$\frac{\varepsilon_{01}}{\chi_1} = 0,53, \quad \frac{\varepsilon_{02}}{\chi_2} = 0,36, \quad (3.118)$$

т.е. диффузионное сопротивление распределено в обеих фазах.

Полученные результаты (3.116)–(3.118) позволяют решить задачу (3.111) для жидкости и газа последовательно:

$$\bar{U} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial X} + \bar{V}_i \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i} = \bar{F}o_i \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i^2}; \quad (3.119)$$

$$X = 0, \quad \bar{C}_i = 1;$$

$$\bar{Y}_i = 0, \quad \bar{C}_i = \bar{C}_i^*;$$

$$\bar{Y}_i \rightarrow 0, \quad \bar{C}_i = 1, \quad i = 1, 2.$$

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial Y_2^2} = \frac{\delta_2}{\delta_1} C_1 C_2; \quad (3.120)$$

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial Y_2^2} = C_1 C_2 + \frac{k_2 c_{20}}{k_1 c_{10}} C_2^2;$$

$$Y_2 = 0, \quad C_i = \bar{C}_i^*;$$

$$Y_2 \rightarrow \infty, \quad C_i = 0, \quad i = 1, 2,$$

где  $Y_1$  заменено  $Y_2$ , а неизвестные константы  $\bar{C}_i^*$  ( $i = 1, 2$ ) нужно определить так, чтобы полученные  $\bar{C}_i$  и  $C_i$  ( $i = 1, 2$ ) удовлетворяли граничному условию:

$$\left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{Y}_i} \right)_{\bar{Y}_i=0} = \frac{\varepsilon_{01}}{\chi_i} \left( \frac{\partial C_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i=0}, \quad i = 1, 2. \quad (3.121)$$

Задача (3.119) была решена в [16], в результате (3.121) принимает вид

$$\left( \frac{\partial C_i}{\partial Y_2} \right)_{Y_2=0} = -A_i (1 - \bar{C}_i^*) \chi_i \left( \frac{1}{\varphi_{01}} + \frac{\vartheta_1}{\alpha \varphi_{01}^2} \right), \quad i = 1, 2, \quad (3.122)$$

где

$$A_i = \sqrt{\frac{\bar{D}_i \bar{u}_0 \chi_i D_2}{D_i^2 u_0 K_1 \bar{C}_i}}, \quad i = 1, 2, \quad (3.123)$$

$$\vartheta_1 = \frac{u_0}{\bar{u}_0}, \quad \alpha = 0,332,$$

а  $\varphi_{01}$  является [4] функцией числа Шмидта в газе.

Задача (3.120) решается численным методом [13, 16], используя итеративную процедуру, варьируя значения  $\bar{C}_i^*$  ( $i = 1, 2$ ) так, чтобы выполнить условие (3.122). После определения  $\bar{C}_i^*$  ( $i = 1, 2$ ) можно определить число Шервуда, используя (3.115) и (3.116):

$$\text{Sh}_i = \bar{\text{Sh}}_{0i} (1 - \bar{C}_i^*), \quad i = 1, 2, \quad (3.124)$$

где

$$\bar{\text{Sh}}_{0i} = \frac{\chi_i}{D_i} \sqrt{\bar{D}_i L \bar{u}_0} \left( \varphi_{0i}^{-1} + \frac{\vartheta}{\alpha} \varphi_{0i}^{-2} \right), \quad i = 1, 2 \quad (3.125)$$

является числом Шервуда, когда массообмен лимитируется массопереносом в газе, а выражение  $(1 - \bar{C}_i^*)$  ( $i = 1, 2$ ) показывает, что диффузионное сопротивление в жидкости является измеримым.

Сернокислородное алкилирование изобутана с бутеном зависит существенно от эффективного использования бутена, т.е. для исследования кинетики процесса нужно определить прежде всего  $\text{Sh}_2$ , соответственно и  $\beta_2$ . Ввиду того, что бутен реагирует активно в процессе растворения в концентрированной серной кислоте, найти число Генри  $\chi_2$  невозможно. Его можно определить только путем сравнения  $\text{Sh}_2$  с экспериментальными данными.

Анализ экспериментальных данных [13] для числа Шервуда  $\text{Sh}_3$  показывает, что нужно учитывать турбулентность течения газа в реакторе, т.е. зависимость коэффициента турбулентной диффузии от скорости газа, которая оказалась линейной. Таким образом,  $\bar{D}_2$  в (3.125) надо заменить на  $\bar{D}_2^t$ :

$$\bar{D}_2^t = d \bar{D}_2 u_0, \quad (3.126)$$

где  $d$  – константа.

Таким образом, из (3.125) можно получить теоретическое выражение для числа Шервуда:

$$\text{Sh}_\tau = \frac{\chi_2 \sqrt{d \bar{u}_0} \sqrt{\bar{D}_2 L}}{D_2} \left( \varphi_{02}^{-1} + \frac{\vartheta}{\alpha} \varphi_{02}^{-2} \right) (1 - \bar{C}_2^*). \quad (3.127)$$

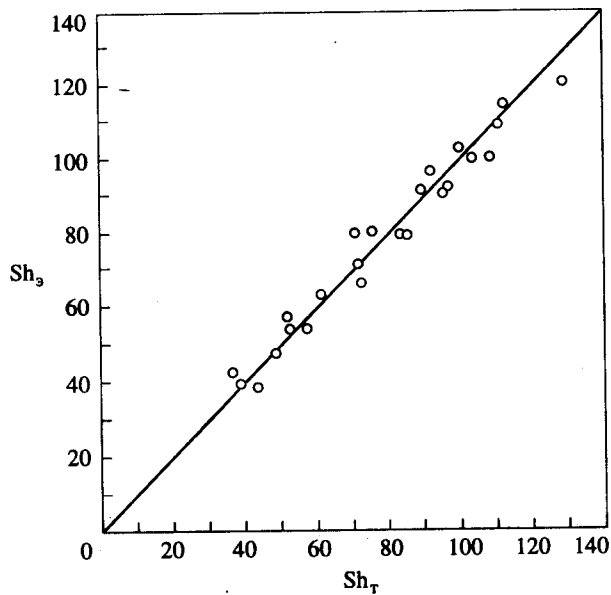


Рис. 3.2

Сравнение  $Sh_T$  с экспериментальными данными позволяет определить, что

$$\chi_2 \sqrt{d} = 14,5, \quad (3.128)$$

и подставить в (3.127).

Сравнение теоретических и экспериментальных значений числа Шервуда [16] показано на рис. 3.2.

### 3.2.3. Нелинейный массоперенос в стекающей пленке жидкости

Математическое описание нелинейного массопереноса в стекающей пленке жидкости, вызванного необратимой химической реакцией, было сделано в [17] без учета гидродинамического взаимодействия газовой фазы. На практике интересны пленки, для которых

$$\frac{h_0}{L} \ll 1. \quad (3.129)$$

В этом приближении математическое описание нелинейного массопереноса в стекающей пленке жидкости в условиях больших градиентов концентрации из-за наличия необратимой химической реакции в жидкости имеет вид

$$v \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + g = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0; \quad (3.130)$$

$$y = 0, \quad u = v = 0; \quad y = h(x), \quad \frac{\partial u}{\partial y} = 0.$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - kc; \quad (3.131)$$

$$x = 0, \quad c = 0; \quad y = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0; \quad y = h, \quad c = c^*.$$

$$(h'u - v)_{y=h} = \frac{MD}{\rho_0^*} \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h}; \quad (3.132)$$

$$x = 0, \quad h = h_0,$$

где  $\rho_0^*$  – плотность абсорбента на фазовой границе,  $M$  – молекулярная масса.

Краевые задачи (3.130)–(3.132) показывают, что большие градиенты концентрации влияют на гидродинамику и массоперенос путем изменения толщины пленки, которая определяется из (3.132).

В приближениях линейной теории массопереноса в пленке правая часть в дифференциальном уравнении (3.132) равна нулю (условие "непротекания" через поверхность пленки), т.е. нормальная составляющая скорости на поверхности пленки равна нулю.

В условиях интенсивного массообмена [21, 22] нормальная составляющая скорости на поверхности пленки равна индуцированной скорости из-за большого градиента концентрации (условие "протекания" вещества в результате интенсивного массообмена).

Скорость массопереноса в этом случае [17] определяется из (3.86) и (3.87):

$$J = \beta M c^* = \frac{MD\rho^*}{L\rho_0^*} \int_0^L \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h} dx, \quad (3.133)$$

т.е.

$$\beta = \frac{D\rho^*}{L\rho_0^*c^*} \int_0^L \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h} dx. \quad (3.134)$$

Уравнение (3.130) можно решить [17] с точностью до произвольной функции  $h(x)$ :

$$u = \frac{g}{2\nu} (2hy - y^2), \quad v = -\frac{g}{2\nu} h'y, \quad (3.135)$$

где  $h(x)$  можно определить, используя (3.131) и (3.132).

Интенсивный массоперенос наблюдается при больших скоростях химических реакций, т.е. порядок толщины диффузионного пограничного слоя определяется из (3.16). В этих условиях (3.131) решается при помощи следующих безразмерных переменных:

$$x = LX, \quad y = h - \delta Y, \quad c = c^*C, \quad h = h_0H, \quad (3.136)$$

$$\vartheta = \frac{\delta}{h_0} = \frac{1}{h_0} \sqrt{\frac{D}{k}}, \quad \vartheta_0 = \frac{u_0 h_0}{L\sqrt{kD}}, \quad u_0 = \frac{gh_0^2}{2\nu}.$$

Таким образом (3.131) принимает вид:

$$\vartheta\vartheta_0(H^2 - \vartheta^2 Y^2) \frac{\partial C}{\partial X} + \vartheta_0(2H^2 H' - 2\vartheta H H' Y) \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - C; \quad (3.137)$$

$$X = 0, \quad C = 0; \quad Y = 0, \quad C = 1; \quad Y \rightarrow \infty, \quad C = 0,$$

где  $H$  определяется из уравнения

$$-\varepsilon_0 \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=0} = 2H^2 H'; \quad (3.138)$$

$$X = 0, \quad H = 1,$$

а  $\varepsilon_0$  найдем из

$$\varepsilon_0 = \frac{\rho^* - \rho_0^*}{\rho_0^*} \frac{L\sqrt{kD}}{u_0 h_0}, \quad \rho^* = \rho_0^* + Mc^*. \quad (3.139)$$

Интенсивный массоперенос влияет на гидродинамику, когда  $\varepsilon_0 > 10^{-2}$ .

В случаях химических реакций, когда  $\vartheta < 10^{-2}$ , (3.137) можно решать в нулевом приближении по малому параметру  $\vartheta$ :

$$2\vartheta_0 H^2 H' \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - C; \quad (3.140)$$

$$Y = 0, \quad C = 1; \quad Y \rightarrow \infty, \quad C = 0.$$

Решение задачи (3.140) записывается следующим образом:

$$C = \exp \left\{ - \left[ \sqrt{\frac{u_0^2 H^4 H'^2 h_0^2}{D^2 L^2} + \frac{k}{D} - \frac{u_0 H^2 H' h_0}{DL}} \right] (h_0 H - h_0 Y) \right\}, \quad (3.141)$$

что позволяет определить  $H$  из (3.138):

$$H = \sqrt[3]{1 + \frac{3}{2} \varepsilon_0 X \sqrt{\frac{\rho_0^*}{\rho^*}}}. \quad (3.142)$$

С помощью выражений (3.141) и (3.142) вычисляется коэффициент массопереноса

$$\beta = \sqrt{kD} \frac{\rho^*}{\rho_0^*}. \quad (3.143)$$

Из (3.106) и (3.143) видно, что нелинейный эффект определяется выражением

$$\sqrt{\rho^*/\rho_0^*}. \quad (3.144)$$

В случаях очень больших скоростей химических реакций ( $\vartheta < 10^{-2}$ ) из (3.137) получим

$$\frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - C = 0; \quad (3.145)$$

$$Y = 0, \quad C = 1; \quad Y \rightarrow \infty, \quad C = 0,$$

т.е.

$$C = \exp \left[ h_0 (Y - H) \sqrt{\frac{k}{D}} \right], \quad (3.146)$$

и  $H$  следует из (3.138)

$$H = \sqrt[3]{1 + \frac{3}{2} \frac{h_0}{L} X}, \quad (3.147)$$

а для коэффициента массопереноса можно записать

$$\beta = \frac{\rho^*}{\rho_0^*} \sqrt{kD}. \quad (3.148)$$

Из (3.148) и (3.106) видно, что нелинейный эффект учитывается выражением

$$\rho^*/\rho_0^*, \quad (3.149)$$

которое в системах газ-жидкость практически равно единице, за исключением систем при больших давлениях, где его нужно принимать во внимание.

Полученные теоретические результаты о кинетике массопереноса при больших градиентах концентрации в результате химических реакций показывают, что при нормальном давлении эффектами нелинейного массопереноса в жидкости можно пренебречь, как это было показано (гл. 1) и в случаях отсутствия химических реакций, т.е. скорость индуцированных течений является несущественной и не влияет на кинетику массопереноса. Увеличение скорости химической реакции увеличивает градиенты концентраций, т.е. скорость вторичных течений, но в этих условиях гидродинамика не влияет на скорость массопереноса, что видно из (3.17).

### 3.3. ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Полученные результаты показывают, что химические реакции в жидкой фазе в системах газ-жидкость увеличивают скорость массопереноса, начиная со скорости массопереноса в жидкости при отсутствии реакции. Максимальная скорость массообмена в этих случаях является скоростью массопереноса в газе, которая достигается при очень больших скоростях химических реакций в жидкости.

Механизм этой интенсификации массообмена связан с уменьшением толщины погранслоев, т.е. с увеличением градиентов концентрации и температуры в жидкости. В этих условиях нужно учитывать зависимости физических параметров от концентрации и температуры и их влияние на кинетику теплопереноса.

### 3.3.1. Концентрационные эффекты

Влияние больших градиентов концентрации на физические параметры гидродинамики и теплопереноса будет рассмотрено на примере стекающей пленки жидкости. Для этой цели воспользуемся математическим описанием процесса (3.130)–(3.132) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \rho g &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x} (\rho u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v) &= 0; \end{aligned} \quad (3.150)$$

$$y = 0, \quad u = v = 0;$$

$$y = h, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = 0.$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial c}{\partial y} \right) - kc + c \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right); \quad (3.151)$$

$$x = 0, \quad c = 0;$$

$$y = h, \quad c = c^*;$$

$$y = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0.$$

$$(h'u - v)_{y=h} = \frac{MD}{\rho_0^*} \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h}; \quad (3.152)$$

$$x = 0, \quad h = h_0.$$

Для решения (3.150)–(3.152) требуется ввести безразмерные переменные

$$\begin{aligned} X &= \frac{x}{L}, \quad Y = \frac{y}{h_0}, \quad U = \frac{u}{u_0}, \quad V = \frac{v}{\varepsilon u_0}, \\ C &= \frac{c}{c^*}, \quad H = \frac{h}{h_0}, \quad \varepsilon = \frac{h_0}{L}, \quad u_0 = \frac{gh_0^2 \rho_0}{2\mu_0}, \\ Fo &= \frac{D_0 L}{u_0 h_0^2}, \quad Da = \frac{kL}{u_0}, \quad A = \frac{Mc^*}{\rho_0^*} Fo. \end{aligned} \quad (3.153)$$

В дальнейшем будем считать зависимость параметров от концентрации линейной:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0(1 + \bar{\rho}C), \\ \mu &= \mu_0(1 + \bar{\mu}C), \\ D &= D_0(1 + \bar{D}C). \end{aligned} \quad (3.154)$$

Таким образом, (3.150)–(3.152) принимает вид [18]:

$$2(1 + \bar{\rho}C) + \frac{\partial}{\partial Y} \left[ (1 + \bar{\mu}C) \frac{\partial U}{\partial Y} \right] = 0; \quad (3.155)$$

$$\frac{\partial}{\partial X} [(1 + \bar{\rho}C)U] + \frac{\partial}{\partial Y} [(1 + \bar{\rho}C)V] = 0;$$

$$Y = 0, \quad U = V = 0;$$

$$Y = H, \quad \frac{\partial U}{\partial Y} = 0.$$

$$U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = Fo \frac{\partial}{\partial Y} \left[ (1 + \bar{D}C) \frac{\partial C}{\partial Y} \right] - DaC + C \left( \frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} \right); \quad (3.156)$$

$$Y = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial Y} = 0.$$

$$(H'U - V)_{Y=H} = A(1 + \bar{D}C) \left( \frac{\partial C}{\partial Y} \right)_{Y=H}, \quad (3.157)$$

где  $\bar{\rho}$ ,  $\bar{\mu}$  и  $\bar{D}$  для большинства практически интересных случаев являются малыми параметрами. Это позволяет искать решения уравнений (3.155)–(3.157) в виде:

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \bar{\rho}U_1 + \bar{\mu}U_2 + \bar{D}U_3, \\ V &= V_0 + \bar{\rho}V_1 + \bar{\mu}V_2 + \bar{D}V_3, \\ C &= C_0 + \bar{\rho}C_1 + \bar{\mu}C_2 + \bar{D}C_3, \\ H &= H_0 + \bar{\rho}H_1 + \bar{\mu}H_2 + \bar{D}H_3. \end{aligned} \quad (3.158)$$

В нулевом приближении получено [18]:

$$U_0 = 2H_0Y - Y^2, \quad V_0 = -H_0'Y^2, \quad (3.159)$$

$$C_0 = \exp a_0\eta, \quad H_0 = \left( 1 - \frac{3\varepsilon_0 a_0 X}{2} \right)^{1/3},$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \frac{Mc^* \sqrt{kD_0}}{\rho_0^* u_0 \varepsilon}, \quad a_0 = a - \sqrt{a^2 + 1} = \sqrt{\rho_0^* / \rho^*}, \\ a &= \vartheta_0 H_0^2 H_0' = \frac{\rho^* - \rho_0^*}{2\sqrt{\rho_0^* \rho^*}}, \quad \vartheta_0 = \frac{\varepsilon u_0}{\sqrt{kD_0}}, \\ \eta &= \frac{H_0 - Y}{\vartheta}, \quad \vartheta = \frac{\delta}{h_0}, \quad \delta = \sqrt{\frac{D_0}{k}}. \end{aligned} \quad (3.160)$$

Имея в виду, что  $\vartheta < 10^{-2}$ , в [18] было показано, что в нулевом приближении по малому параметру  $\vartheta$  можно получить

$$U_1 \equiv 0, \quad V_1 \equiv 0, \quad C_1 \equiv 0, \quad H_1 \equiv 0, \quad (3.161)$$

$$U_2 \equiv 0, \quad V_2 \equiv 0, \quad C_2 \equiv 0, \quad H_2 \equiv 0,$$

$$U_3 \equiv 0, \quad V_3 \equiv 0,$$

$$C_3 = \frac{2a_0^2}{4aa_0 + 3} (\exp a_0\eta - \exp 2a_0\eta),$$

$$H_3 = \frac{2\rho^*}{\rho^* + 2\rho_0^*} (H_0 - 1).$$

Скорость и коэффициент массопереноса получим из (3.133) и (3.134) с учетом зависимости  $D$  от концентрации

$$\beta = -\sqrt{kD_0} \frac{\rho^*}{\rho_0^*} \int_0^1 \left[ (1 + \bar{D}C) \frac{\partial C}{\partial \eta} \right]_{\eta=0} dX. \quad (3.162)$$



Если ввести (3.158)–(3.161) в (3.162), то получим выражение

$$\beta = \sqrt{kD_0} \sqrt{\frac{\rho^*}{\rho_0^*} \left( 1 + \bar{D} \frac{\rho^*}{\rho^* + 2\rho_0^*} \right)}. \quad (3.163)$$

Из сравнения (3.143) с (3.163) следует, что влияние зависимости от концентрации коэффициента диффузии на кинетику массопереноса учитывается выражением

$$\bar{D} \frac{\rho^*}{\rho^* + 2\rho_0^*}. \quad (3.164)$$

В случаях, когда скорость химической реакции является очень большой ( $\vartheta_0 < 10^{-2}$ ), выражения (3.159) и (3.161) принимают вид:

$$C_0 = \exp(-\eta), \quad H_0 = \left( 1 + \frac{3\varepsilon_0 X}{2} \right)^{1/3}, \quad (3.165)$$

$$C_3 = \frac{2}{3} [\exp(-\eta) - \exp(-2\eta)], \quad H_3 = \frac{2}{3} (H_0 - 1),$$

т.е. 
$$\beta = \sqrt{kD} \frac{\rho^*}{\rho_0^*} \left( 1 + \frac{\bar{D}}{3} \right). \quad (3.166)$$

Из сравнения (3.148) с (3.166) видно, что влияние концентрации учитывается слагаемым

$$\bar{D}/3. \quad (3.167)$$

Анализ полученных результатов показывает, что большие градиенты концентрации влияют на кинетику массопереноса через зависимость коэффициента диффузии от концентрации. Это влияние однако является несущественным и увеличивает коэффициент массопереноса всего на несколько процентов.

### 3.3.2. Температурные эффекты

Химические реакции в системах газ–жидкость очень часто связаны с существенными тепловыми эффектами, что приводит к созданию больших градиентов температуры в жидкости. Так как практически все

ее физические параметры зависят от температуры, необходимость учитывать эти температурные эффекты очевидна.

В системах газ–жидкость изменение температуры влияет через градиент поверхностного натяжения. Эти термокапиллярные эффекты весьма существенны, когда жидкость стекает в виде тонкой пленки. Рассматриваемые процессы осложняются, если жидкость содержит поверхностно-активные вещества. Они являются объектом капиллярной гидродинамики [23–27] и связаны с многочисленными исследованиями. С практической точки зрения довольно интересно сделать теоретический анализ влияния химических реакций на градиент поверхностного натяжения с учетом влияния температуры на физические параметры жидкости.

В качестве примера рассмотрим термокапиллярные эффекты в стекающей пленке жидкости [19–20], в которой происходит химическая реакция первого порядка с существенным тепловым эффектом. Математическое описание этого процесса в приближении (3.129) имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left[ \mu(t) \frac{\partial u}{\partial y} \right] + \rho g &= 0; \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} &= 0; \\ h' &= \left( \frac{v}{u} \right)_{y=h}; \end{aligned} \quad (3.168)$$

$$\begin{aligned} u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial y} \left[ D(t) \frac{\partial c}{\partial y} \right] - k(t)c; \\ \rho c_p \left( u \frac{\partial t}{\partial x} + v \frac{\partial t}{\partial y} \right) &= \frac{\partial}{\partial y} \left[ \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial y} \right] \pm qk(t)c; \\ x = 0, \quad h = h_0, \quad c = 0, \quad t = t_0; \\ y = 0, \quad u = 0, \quad v = 0, \quad c = 0, \quad t = t_0; \\ y = h, \quad \mu(t) \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{\partial \sigma(t)}{\partial x} + h' \frac{\partial \sigma(t)}{\partial y}, \\ c = c^*, \quad \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial y} &= \pm \alpha q D(t) \frac{\partial c}{\partial y}, \end{aligned}$$

где  $q$  – тепловой эффект химической реакции. Параметр  $\alpha = 1$ , если химическая реакция происходит на межфазной поверхности, и  $\alpha = 0$ , если химическая реакция происходит в объеме жидкости. В (3.168) имеется в виду, что для большинства жидкостей изменение температуры мало влияет на плотность ( $\rho$ ) и теплоемкость ( $c_p$ ).

Скорости массообмена ( $I_c$ ) и теплообмена ( $I_t$ ) выражаются при помощи средних значений массового и теплового потоков:

$$I_c = \beta_c c^* = \frac{1}{L} \int_0^L \left[ D(t) \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=h} \right] dx, \quad (3.169)$$

$$I_t = \beta_t t_0 = \frac{1}{L} \int_0^L \left[ \lambda(t) \left( \frac{\partial t}{\partial y} \right)_{y=h} \right] dx,$$

где  $\beta_c$  и  $\beta_t$  – коэффициенты массопереноса и теплопереноса.

Температурные зависимости физических параметров жидкости можно выразить при помощи линейных аппроксимаций:

$$\begin{aligned} \mu(t) &= \mu_0(1 - \bar{\mu}T), \\ \sigma(t) &= \sigma_0(1 - \bar{\sigma}T), \\ D(t) &= D_0(1 + \bar{D}T), \\ \lambda(t) &= \lambda_0(1 + \bar{\lambda}T), \end{aligned} \quad (3.170)$$

$$T = t/t_0,$$

где  $\bar{\mu}$ ,  $\bar{\sigma}$ ,  $\bar{D}$  и  $\bar{\lambda}$  являются малыми параметрами.

Температурная зависимость константы скорости химической реакции

$$k(t) = k_0 \exp \left[ -\frac{E}{R[273 + t_0 T]} \right] \quad (3.171)$$

в большом числе практически интересных случаев может быть линеаризована:

$$k(t) \approx k_0(1 + \bar{t}T) \exp(-A), \quad (3.172)$$

$$A = \frac{E}{273R}, \quad \bar{t} = \frac{At_0}{273},$$

где  $\bar{t}$  – малый параметр.

Теоретический анализ термокапиллярных эффектов в стекающей пленке жидкости будет сделан при помощи следующих безразмерных параметров:

$$x = LX, \quad y = h_0 Y = h - \delta_c \eta = h - \delta_t \xi, \quad (3.173)$$

$$u(x, y) = u_0 U(X, Y), \quad h(x) = h_0 H(X),$$

$$v(x, y) = \varepsilon_0 u_0 V(X, Y) = -\varepsilon_c u_0 V_c(X, \eta) = -\varepsilon_t u_0 V_t(X, \xi),$$

$$h_0 = \left( \frac{3\mu_0^2 \text{Re}}{g\rho^2} \right)^{1/3}, \quad \varepsilon = \frac{h_0}{L}, \quad \varepsilon_c = \frac{\delta_c}{L}, \quad \varepsilon_t = \frac{\delta_t}{L},$$

$$\text{Re} = \frac{Q\rho}{\mu_0}, \quad u_0 = \frac{gh_0^2\rho}{3\mu_0}, \quad \text{Da} = \frac{k^*L}{u_0},$$

$$k^* = k_0 \exp(-A), \quad \text{Fo}_D = \frac{D_0L}{u_0\delta_c^2}, \quad \text{Fo}_a = \frac{aL}{u_0\delta_t^2},$$

$$a = \frac{\lambda_0}{\rho c_p}, \quad \vartheta = \frac{\varepsilon_0 \text{Re} \bar{\sigma}}{\text{We}}, \quad \text{We} = \frac{\rho u_0^2 h_0}{\delta_0}, \quad \bar{q} = \frac{qc^*}{t_0 \rho c_p},$$

где  $\delta_c$  и  $\delta_t$  – порядок толщины концентрационного и температурного пограничных слоев,  $Q$  – плотность орошения на единицу ширины пленки,  $a$  – коэффициент теплопроводности.

В новых переменных уравнения (3.168) можно свести к четырем взаимосвязанным краевым задачам:

$$\frac{\partial}{\partial Y} \left\{ \left[ 1 - \bar{\mu}T \left( X, \frac{H-Y}{\delta_t/h_0} \right) \right] \frac{\partial U}{\partial Y} \right\} = -3;$$

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0; \quad (3.174)$$

$$Y = 0, \quad U = V = 0;$$

$$Y = H, \quad (1 - \bar{\mu}T)_{\xi=0} \left( \frac{\partial U}{\partial Y} \right)_{Y=H} = -\vartheta \left( \frac{\partial T}{\partial X} + \frac{h_0}{\delta_t} H' \frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}.$$

$$H' = \left( \frac{V}{U} \right)_{Y=H}; \quad (3.175)$$

$$X = 0, \quad H = 1.$$

$$U \left( X, H - \frac{\delta_c}{\delta_t} \eta \right) \frac{\partial C}{\partial X} + V_c(X, \eta) \frac{\partial C}{\partial \eta} = \text{Fo}_D \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ \left[ 1 + \bar{D}T \left( X, \frac{\delta_c}{\delta_t} \eta \right) \right] \frac{\partial C}{\partial \eta} \right\} - Da \left[ 1 + \bar{t}T \left( X, \frac{\delta_c}{\delta_t} \eta \right) \right] C; \quad (3.176)$$

$$X = 0, \quad C = 0;$$

$$\eta = 0, \quad C = 1;$$

$$\eta \rightarrow \infty, \quad C = 0.$$

$$U \left( X, H - \frac{\delta_t}{h_0} \xi \right) \frac{\partial T}{\partial X} + V_t(X, \xi) \frac{\partial T}{\partial \xi} = \text{Fo}_a \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \left( 1 + \bar{\lambda}T \right) \frac{\partial T}{\partial \xi} \right] \pm \bar{q}Da \left( 1 + \bar{t}T \right) C \left( X, \frac{\delta_t}{\delta_c} \xi \right); \quad (3.177)$$

$$X = 0, \quad T = 1;$$

$$\xi = 0, \quad \left( 1 + \bar{\lambda}T \right) \left( \frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = \pm \alpha \bar{q} \frac{D_0 \delta_t}{a \delta_c} \left( 1 + \bar{D}T \right) \left( \frac{\partial C}{\partial \eta} \right)_{\eta=0};$$

$$\xi \rightarrow \infty, \quad T = 1.$$

В новых переменных выражения для числа Шервуда и Нуссельта имеют вид:

$$\text{Sh} = \frac{\beta_c L}{D_0} = - \frac{L}{\delta_c} \int_0^1 \left( 1 + \bar{D}T \right)_{\xi=0} \left( \frac{\partial C}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} dX, \quad (3.178)$$

$$\text{Nu} = \frac{\beta_t L}{\lambda_0} = - \frac{L}{\delta_t} \int_0^1 \left[ \left( 1 + \bar{\lambda}T \right) \frac{\partial T}{\partial \xi} \right]_{\xi=h/\delta_t} dX.$$

В уравнениях (3.174)–(3.177) нужно подставить  $\delta_c$  и  $\delta_t$ , которые зависят от значений  $Da$  и  $\bar{q}Da$ . Если использовать теоретический анализ, как в 3.1, то получается:

$$Da < 1, \quad \text{Fo}_D \sim 1, \quad \delta_c = \sqrt{D_0 L / u_0};$$

$$Da > 1, \quad \text{Fo}_D \sim Da, \quad \delta_c = \sqrt{D_0 / k^*};$$

$$\bar{q}Da < 1, \quad \text{Fo}_a \sim 1, \quad \delta_t = \sqrt{aL / u_0};$$

$$\bar{q}Da > 1, \quad \text{Fo}_a \sim \bar{q}Da, \quad \delta_t = \sqrt{a / \bar{q} k^*}.$$

(3.179)

Было показано, что при большой скорости химической реакции

$$Da > 10^2 \quad (3.180)$$

и гидродинамика не влияет на массоперенос, что наблюдалось и экспериментально. Аналогично можно ожидать, что при

$$\bar{q}Da > 10^2 \quad (3.181)$$

гидродинамика не будет влиять на теплоперенос, однако для подтверждения этого нет экспериментальных данных. Этот факт может найти свое теоретическое объяснение.

Из (3.179) и (3.178) следует, что

$$\delta_c = \sqrt{\frac{D_0}{k^*}}, \quad \frac{\delta_c}{h_0} < 10^{-2}, \quad (3.182)$$

т.е. химическая реакция происходит на поверхности пленки и в (3.177) нет объемного источника теплоты, а в граничном условии  $\alpha = 1$ .

В отсутствие объемного источника теплоты в (3.176) для толщины температурного пограничного слоя можно записать

$$\delta_t = \sqrt{\frac{aL}{u_0}} \sim h_0, \quad (3.183)$$

т.е. практически нет температурного пограничного слоя. Из (3.181) и (3.182) получаем

$$\frac{\delta_t}{\delta_c} > 10^2, \quad C \left( X, \frac{\delta_t}{\delta_c} \xi \right) \approx C(X, \infty) = 0, \quad (3.184)$$

что подтверждает отсутствие объемного источника теплоты в (3.177), следовательно теплоперенос зависит от гидродинамики. Здесь не учитывается возможность создания естественной конвекции из-за разницы в плотностях в условиях больших температурных градиентов.

Теоретический анализ возможности создания большого теплового источника за счет химической реакции, который стал бы причиной для аннулирования эффекта конвективного теплопереноса (как это получается в массопереносе при  $Da > 10^2$ ), показывает, что это возможно в случаях не очень больших скоростей химических реакций:

$$10 < Da < 10^2. \quad (3.185)$$

На практике, однако,

$$\bar{q} < 10, \quad (3.186)$$

т.е.

$$\bar{q}Da < 10^2. \quad (3.187)$$

Из (3.187) следует, что гидродинамика всегда влияет на теплоперенос.

Количественное описание кинетики тепломассообмена с учетом термокапиллярных эффектов было сделано [20] в случаях быстрых химических реакций. Это позволяет использовать следующие приближения:

$$Da^{-1} = 0, \quad \delta_c = \sqrt{\frac{D_0}{k^*}}, \quad \delta_t = h_0, \quad (3.188)$$

$$\frac{\delta_c}{\delta_t} = \frac{\delta_c}{h_0} = 0, \quad \alpha = 1.$$

В этих приближениях (3.174)–(3.177) принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial Y} \left\{ [1 - \bar{\mu}T(X, H - Y)] \frac{\partial U}{\partial Y} \right\} = -3; \quad (3.189)$$

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0;$$

$$Y = 0, \quad U = V = 0;$$

$$Y = H, \quad (1 - \bar{\mu}T)_{\xi=0} \left( \frac{\partial U}{\partial Y} \right)_{Y=H} = -9 \left( \frac{\partial T}{\partial X} - H' \frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}.$$

$$H' = \left( \frac{V}{U} \right)_{Y=H}; \quad (3.190)$$

$$X = 0, \quad H = 1.$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ [1 + \bar{D}T(X, 0)] \frac{\partial C}{\partial \eta} \right\} - [1 + \bar{t}T(X, 0)]C; \quad (3.191)$$

$$\eta = 0, \quad C = 1;$$

$$\eta \rightarrow \infty, \quad C = 0.$$

$$U(X, H - \xi) \frac{\partial T}{\partial X} - V(X, H - \xi) \frac{\partial T}{\partial \xi} = Fo_a \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (1 - \bar{\lambda}T) \frac{\partial T}{\partial \xi} \right] \pm \bar{q}Da(1 + \bar{t}T)C(X, \infty); \quad (3.192)$$

$$X = 0, \quad T = 1;$$

$$\xi = 0, \quad (1 + \bar{\lambda}T) \frac{\partial T}{\partial \xi} = b(1 + \bar{D}T) \left( \frac{\partial C}{\partial \eta} \right)_{\eta=0};$$

$$\xi = H, \quad T = 1,$$

где

$$b = \pm \frac{qc^*h_0}{t_0\lambda_0} \sqrt{D_0k^*} = \pm \bar{q} \frac{h_0}{a} \sqrt{D_0k^*}, \quad (3.193)$$

$$C(X, \infty) = 0.$$

Изменение последнего граничного условия в (3.192) является результатом отсутствия температурного пограничного слоя на поверхности пленки, что следует из (3.183).

Решения краевых задач (3.189)–(3.192) зависят от пяти малых параметров  $(\bar{\mu}, \bar{D}, \bar{\lambda}, \vartheta, \bar{t})$ , поэтому их можно найти методом возмущений в виде

$$F = F_0 + \bar{\mu}F_1 + \bar{D}F_2 + \bar{\lambda}F_3 + \vartheta F_4 + \bar{t}F_5 + \dots, \quad (3.194)$$

где  $F$  – вектор-функция:

$$F = (U, V, H, C, T). \quad (3.195)$$

Подставив (3.194) и (3.195) в (3.189)–(3.192), можно получить ряд краевых задач для определения функций  $U_j, V_j, H_j, C_j, T_j$  ( $j = 0, 1, \dots, 5$ ).

Нулевые приближения получаются из (3.189)–(3.192), если подставить  $\bar{\mu} = \bar{D} = \bar{\lambda} = \bar{\vartheta} = \bar{t} = 0$ .

Для распределения скоростей формируется задача:

$$\frac{\partial^2 U_0}{\partial Y^2} = -3, \quad \frac{\partial U_0}{\partial X} + \frac{\partial V_0}{\partial Y} = 0; \quad (3.196)$$

$$Y = 0, \quad U_0 = V_0 = 0; \quad \left( \frac{\partial U_0}{\partial Y} \right)_{Y=H_0} = 0,$$

которая решается следующим образом:

$$U_0 = 3H_0 Y - \frac{3}{2} Y^2, \quad V_0 \equiv 0, \quad (3.197)$$

где  $H_0$  определяется из

$$H_0' = \left( \frac{V_0}{U_0} \right)_{Y=H_0}; \quad (3.198)$$

$$X = 0, \quad H_0 = 1, \quad (3.199)$$

т.е.

$$H_0 \equiv 1.$$

Распределение концентрации получим из уравнения

$$\frac{\partial^2 C_0}{\partial \eta^2} - C_0 = 0; \quad (3.200)$$

$$\eta = 0, \quad C_0 = 1; \quad \eta \rightarrow \infty, \quad C_0 = 0,$$

решение которого дает:

$$C_0 = \exp(-\eta). \quad (3.201)$$

Нулевое приближение задачи для определения температуры имеет вид:

$$\frac{3}{2} (1 - \xi^2) \frac{\partial T_0}{\partial X} = \text{Fo}_a \frac{\partial^2 T_0}{\partial \xi^2}; \quad (3.202)$$

$$X = 0, \quad T_0 = 1;$$

$$\xi = 0, \quad \frac{\partial T_0}{\partial \xi} = -b;$$

$$\xi = 1, \quad \frac{\partial T_0}{\partial \xi} = 1.$$

Решение получим [20] в виде ряда ортонормальных собственных функций [28, 29]:

$$T_0(X, \xi) = 1 - (1+b) \left[ \xi - 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Psi}_i(\psi_i, \xi) \frac{\exp\left(-\psi_i^2 \frac{2\text{Fo}_a X}{3}\right)}{\psi_i^2} \right] \tilde{\Psi}_i(\psi_i, 0), \quad (3.203)$$

где

$$\tilde{\Psi}_i(\psi_i, \xi) = \frac{\Psi_i(\psi_i, \xi)}{\sqrt{N_i}}, \quad i = 1, \dots, \infty. \quad (3.204)$$

В (3.204)  $\Psi_i, \psi_i$  и  $N_i$  ( $i = 1, \dots, \infty$ ) являются собственными функциями, собственными значениями и  $L_2$ -нормами задачи:

$$\Psi_i'' + \psi_i^2 (1 - \xi^2) \Psi_i = 0; \quad (3.205)$$

$$\xi = 0, \quad \Psi_i' = 0;$$

$$\xi = 1, \quad \Psi_i' = 0, \quad i = 1, \dots, \infty.$$

Задача (3.205) решается численным методом [29, 30], значения  $\psi_i, \Psi_i(0), \Psi_i(1)$  и  $N_i^{1/2}$  для  $i = 1, \dots, 10$  даны в табл. 3.3.

Влияние температуры на гидродинамику проявляется только через температурные зависимости вязкости и поверхностного натяжения, так как в первом приближении получаются краевые задачи для других температурных эффектов:

$$\frac{\partial^2 U_j}{\partial Y^2} = 0, \quad \frac{\partial U_j}{\partial X} + \frac{\partial V_j}{\partial Y} = 0; \quad (3.206)$$

$$Y = 0, \quad U_j = V_j = 0; \quad Y = 1, \quad \frac{\partial U_j}{\partial Y} = 0, \quad j = 2, 3, 5,$$

Таблица 3.3

$i$	$\Psi_i$	$(N_i)^{1/2}$	$\Psi_i(0)$	$\Psi_i'(1)$
1	1,68159	0,64875	1,5414	-2,2029
2	5,66879	0,62921	1,5893	6,0505
3	9,66821	0,62754	1,5935	-9,4340
4	13,66765	0,62710	1,5946	12,5854
5	17,66737	0,62692	1,5951	-15,5856
6	21,66720	0,62683	1,5953	18,4732
7	25,66704	0,62678	1,5955	-21,2736
8	29,66685	0,62675	1,5955	24,0015
9	33,66692	0,62672	1,5956	-26,6690
10	37,66691	0,62672	1,5956	29,2833

которые имеют тривиальные решения:

$$U_j \equiv 0, \quad V_j \equiv 0, \quad j = 2, 3, 5. \quad (3.207)$$

Влияние вязкости на гидродинамику можно записать в виде:

$$\frac{\partial^2 U_1}{\partial Y^2} = -3(1-Y) \left( \frac{\partial T_0}{\partial \xi} \right)_{\xi=1-Y} - 3(T_0)_{\xi=1-Y}; \quad (3.208)$$

$$Y = 0, \quad U_1 = V_1 = 0; \quad Y = 1, \quad \frac{\partial U_1}{\partial Y} = 0,$$

откуда получаем:

$$U_1 = 3Y + \frac{3}{2}bY^2 - (1+b)Y^3 + 3(1+b) \sum_{i=1}^{\infty} I_i(\Psi_i, Y) \frac{\exp\left(-\Psi_i^2 \frac{2Fo_a X}{3}\right)}{\Psi_i^2} \tilde{\Psi}_i(\Psi_i, 0), \quad (3.209)$$

где

$$I_i(\Psi_i, Y) = - \int_{1-Y}^1 \xi \tilde{\Psi}_i(\Psi_i, \xi) d\xi, \quad i = 1, \dots, \infty. \quad (3.210)$$

Для  $V_1$  можно записать

$$V_1 = - \int_0^Y \frac{\partial U_1}{\partial X} dY. \quad (3.211)$$

Используя соотношения:

$$\frac{\partial^2 U_4}{\partial Y^2} = 0, \quad \frac{\partial U_4}{\partial X} + \frac{\partial V_4}{\partial Y} = 0; \quad (3.212)$$

$$Y = 0, \quad U_4 = V_4 = 0; \quad Y = 1, \quad \left( \frac{\partial U_4}{\partial Y} \right)_{Y=1} = - \left( \frac{\partial T_0}{\partial X} \right)_{\xi=0}$$

определим влияние термокапиллярности на гидродинамику:

$$U_4 = (1+b) \frac{2Fo_a}{3} Y \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Psi}_i^2(\Psi_i, 0) \exp\left(-\Psi_i^2 \frac{2Fo_a X}{3}\right), \quad (3.213)$$

$$V_4 = - \int_0^Y \frac{\partial U_4}{\partial X} dY.$$

Влияние температуры на толщину пленки определим с помощью зависимости для распределения скоростей:

$$H_j U_0(X, H_0) = V_j(X, H_0); \quad (3.214)$$

$$X = 0, \quad H_j = 0; \quad j = 1, \dots, 5.$$

В результате получим

$$H_j = \frac{2}{3} \int_0^1 [U_j(0, Y) - U_j(X, Y)] dY, \quad (3.215)$$

где

$$H_2 = H_3 = H_5 \equiv 0. \quad (3.216)$$

Влияние температуры на массоперенос проявляется только посредством температурных зависимостей коэффициента диффузии и константы скорости, так как в первом приближении возникают краевые задачи для других температурных эффектов

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial \eta^2} - C_j = 0; \quad (3.217)$$

$$\eta = 0, \quad C_j = 0; \quad \eta \rightarrow \infty, \quad C_j = 0; \quad j = 1, 3, 4,$$

которые имеют тривиальное решение:

$$C_j = 0, \quad j = 1, 3, 4. \quad (3.218)$$

Решив задачу:

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial \eta^2} - C_j = -T_0(X, 0) \exp(-\eta); \quad (3.219)$$

$$\eta = 0, \quad C_j = 0; \quad \eta \rightarrow \infty, \quad C_j = 0; \quad j = 2, 5,$$

определим влияние температуры на массоперенос

$$C_j = \frac{1}{2} T_0(X, 0) \eta \exp(-\eta), \quad j = 2, 5. \quad (3.220)$$

Полученные результаты позволяют вычислить число Шервуда из (3.177):

$$\text{Sh} = L \sqrt{\frac{k^*}{D_0}} \left\{ 1 + \frac{1}{2} (\bar{D} - \bar{t}) \left\{ 2 + b - \frac{3(1+b)}{2\text{Fo}_a} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\tilde{\Psi}_i^2(\psi_i, 0)}{\psi_i^4} \left[ \exp\left(-\psi_i^2 \frac{2\text{Fo}_a}{3}\right) - 1 \right] \right\} \right\}. \quad (3.221)$$

Скорость теплопереноса можно определить в рассматриваемом случае на основе скорости массопереноса. Выражение для числа Нуссельта получается из (3.178) с учетом (3.188):

$$\text{Nu} = \frac{\beta_t L}{\lambda_0} = -\frac{L}{h_0} \int_0^1 \left[ (1 + \bar{\lambda} T) \frac{\partial T}{\partial \xi} \right]_{\xi=1} dX. \quad (3.222)$$

Для определения  $T(X, \xi)$  нет необходимости решать уравнения для  $T_j$  ( $j = 1, \dots, 5$ ), так как скорость теплопереноса можно определить при помощи баланса теплоты для пленки длиной  $L$ :

$$\int_0^L \left[ \lambda(T) \frac{\partial t}{\partial y} \right]_{y=0} dx = \int_0^L \left[ \lambda(T) \frac{\partial t}{\partial y} \right]_{y=h} dx - \rho c_p \int_0^h u [t(L, y) - t_0] dy. \quad (3.223)$$

В безразмерных переменных (3.173) имеет вид:

$$\int_0^1 \left[ (1 + \bar{\lambda} T) \frac{\partial T}{\partial \xi} \right]_{\xi=1} dX = \int_0^1 \left[ (1 + \bar{\lambda} T) \frac{\partial T}{\partial \xi} \right]_{\xi=0} dX + B \int_0^H U [T(1, 1 - Y) - 1] dY, \quad (3.224)$$

где

$$B = \frac{\rho c_p u_0 h_0^2}{\lambda_0 L}. \quad (3.225)$$

Второе граничное условие в (3.192) можно осреднить по  $X$ :

$$\int_0^1 \left[ (1 + \bar{\lambda} T) \frac{\partial T}{\partial \xi} \right]_{\xi=0} dX = b \int_0^1 \left[ (1 + \bar{D} T) \left( \frac{\partial C}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \right] dX. \quad (3.226)$$

В уравнении (3.224)  $B$  является малым параметром, т.е. в последнем интеграле можно использовать нулевые приближения для  $U$ ,  $T$  и  $H$ . Таким образом, из (3.224) и (3.226) получим:

$$\int_0^1 \left[ (1 + \bar{\lambda} T) \frac{\partial T}{\partial \xi} \right]_{\xi=1} dX = b \int_0^1 (1 + \bar{D} T)_{\xi=0} \left( \frac{\partial C}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} dX + B \int_0^1 U_0 [T_0(1, 1 - Y) - 1] dY. \quad (3.227)$$

В (3.222) можно подставить (3.227) и число Шервуда из (3.178). Таким образом найдем связь между числами Нуссельта и Шервуда:

$$\text{Nu} = \frac{b\text{Sh}}{h_0} \sqrt{\frac{D_0}{k^*}} - \frac{LB}{h_0} \int_0^1 U_0 [T_0(1, 1 - Y) - 1] dY, \quad (3.228)$$

где интеграл решается численным методом и является функцией  $\text{Fo}_a$ .

Полученные теоретические результаты показывают, что термокапиллярные эффекты можно наблюдать при небольших скоростях химических реакций и больших тепловых эффектах. В случаях больших скоростей химических реакций, градиент температуры по длине пленки влияет на массоперенос только через коэффициент диффузии и константы скорости химической реакции, так как гидродинамика не влияет на массоперенос.

## К ГЛАВЕ 1

1. Бешков В., Бояджиев Хр. – ИФЖ, 1974, **27**, С. 702.
2. Бояджиев Хр. – ИФЖ, 1990, **59**, С. 92.
3. Бояджиев Хр. – ИФЖ, 1990, **59**, С. 593.
4. Бояджиев Хр. – ТОХТ, 1972, **6**, С. 118.
5. Бояджиев Хр., Бешков В. Массоперенос в движущихся пленках жидкости. – Москва: Мир, 1988.
6. Бояджиев Хр., Велчев Л. – ТОХТ, 1971, **5**, С. 912.
7. Бояджиев Хр., Тошев. Е. – ИФЖ, 1990, **59**, С. 277.
8. Броунштейн Б.И., Фишбеин Г.А. Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах. – Ленинград: Химия, 1977.
9. Головин А.М., Рубинина Н.М., Хохран В.М. – ТОХТ, 1971, **5**, С. 651.
10. Косортов В.И. и др. – ТОХТ, 1971, **5**, С. 239.
11. Косортов В.И. и др. – ТОХТ, 1971, **5**, С. 474.
12. Крылов В.С. – Успехи химии, 1980, **49**, С. 118.
13. Крылов В.С., Богословский В.Е., Михнев Н.Н. – ЖПХ, 1976, **49**, С. 1769.
14. Крылов В.С., Давыдов А.Д. – Новое в электрохимической размерной обработке металлов: Сб. науч. тр. – Кишинев: Штиинца, 1972, С. 13.
15. Крылов В.С., Малиенко В.Н. – Термодинамика необратимых процессов и ее применение: Материалы 1-й Всесоюз. конф. – Черновцы, 1972, С. 69.
16. Крылов В.С., Малиенко В.Н. – Электрохимия, 1973, **9**, С. 3.
17. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – Москва: Физматгиз, 1959.
18. Рамм В.М. Абсорбция газов. – Москва: Химия, 1976.
19. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем. – Москва: Наука, 1976.
20. Гиршфельдер Дж., Кертисс Э., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – Москва: Иностранная литература, 1961.
21. Том А., Эйплит К. Численные расчеты полей в технике и физике. – Москва: Энергия, 1964.
22. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Москва: Мир, 1987.
23. Фумер Ю.В., Аксельрод Ю.В., Дильман В.В., Лашков А.Л. – ТОХТ, 1971, **5**, С. 134.
24. Юань С.У. Охлаждение с помощью защитных жидких пленок. – Турбулентные течения и теплопередача: Сб. научн. тр.; Под ред. Линь Цзя-цзяо. – Москва: Иностранная литература, 1963.
25. Яненко Н.Н. Метод дробных шагов решения многомерных задач математической физики. – Новосибирск: Наука, 1976.
26. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena. – New York: Wiley, 1960.
27. Boyadjiev Chr. – Int. Chem. Eng., 1971, **11**, P. 459.
28. Boyadjiev Chr. – Int. Chem. Eng., 1971, **11**, P. 464.
29. Boyadjiev Chr. – Int. Chem. Eng., 1971, **11**, P. 470.
30. Boyadjiev Chr. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1982, **25**, P. 535.
31. Boyadjiev Chr. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1984, **27**, P. 1277.
32. Boyadjiev Chr. – Hung. J. Ind. Chem., 1990, **18**, P. 1.
33. Boyadjiev Chr. – Int. J. Multiphase Flow, (в печати).
34. Boyadjiev Chr. – Hung. J. Ind. Chem., 1990, **18**, P. 7.
35. Boyadjiev Chr., Beschkov V. Mass Transfer in Liquid Film Flows. – Sofia: Publ. House Bulg. Acad. Sci., 1984.
36. Boyadjiev Chr., Elenkov D. – Int. Chem. Eng., 1971, **11**, P. 474.
37. Boyadjiev Chr., Mitev Pl., Sapundjiev Tsv. – Int. J. Multiphase Flow, 1976, **3**, P. 51.
38. Boyadjiev Chr., Mitev Pl. – Chem. Eng. J., 1977, **14**, P. 225.
39. Boyadjiev Chr., Piperova M. – Int. Chem. Eng., 1971, **11**, P. 479.
40. Boyadjiev Chr., Toshev E. – Hung. J. Ind. Chem., 1989, **17**, P. 457.
41. Boyadjiev Chr., Vulchanov N. – C. r. Acad. Bulg. Sci., 1987, **40**, № 11, P. 35.
42. Boyadjiev Chr., Vulchanov N. – C. r. Acad. Bulg. Sci., 1988, **41**, № 10, P. 49.
43. Бояджиев Хр. – ИФЖ, 1991, **60**, С. 845.
44. Boyadjiev Chr. – Russ. J. Eng. Thermophys., 1992, **2**, P. 289.
45. Boyadjiev Chr., Vulchanov N. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1988, **31**, P. 795.
46. Boyadjiev Chr., Vulchanov N. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1990, **33**, P. 2039.
47. Brian P.L., Vivian J.E., Matiatos D.C. – AIChE J., 1967, **13**, P. 28.
48. Chang W.S. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1973, **16**, P. 811.
49. Douylas J., Rachford H.H. – Trans. Am. Math. Soc., 1956, **82**, P. 421.
50. Duda J.L., Vrentas J.S. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1971, **14**, P. 395.
51. Emanuel A.S., Olander D.R. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1964, **7**, P. 539.
52. Grossman P., Audres G. – Chem. Eng. Techn., 1959, Bd. 31, № 3, P. 154.
53. Nienow A.W., Unahabhokha R., Mullin J.W. – Chem. Eng. Sci., 1968, **24**, P. 1655.
54. Olander D.R. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1962, **5**, P. 765.
55. Olander D.R. – J. Heat Transfer, Trans. ASME, Ser. C, 1962, **84**, P. 185.
56. Parlange J.Y. – Acta Mech., 1973, **18**, P. 157.
57. Ranz W.E., Dickson P.F. – Ind. Eng. Chem. Funds, 1965, **4**, P. 345.
58. Ross S.M. – J. Fluid Mech., 1974, **63**, P. 157.
59. Sherwood T.K., Pigford R.L., Wilke C.R. Mass Transfer. – New York: McGraw-Hill, 1975.



60. Sparrow E.W., Gregg J.L. – J. Heat Transfer, Trans. ASME, Ser. C, 1960, **82**, P. 294.
61. Toshev E., Boyadjiev Chr. – Hung. J. Ind. Chem. (в печати).
62. Unahabhokha R., Nienow A.W., Mullin J.W. – Chem. Eng. Sci., 1972, **26**, P. 357.
63. Vulchanov N., Boyadjiev Chr. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1988, **31**, P. 801.
64. Vulchanov N., Boyadjiev Chr. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1990, **33**, P. 2045.
65. Vulchanov N., Boyadjiev Chr. – Theor. Appl. Mech., 1988, **19**, № 4, P. 74.
66. Yuan S.W., Finkelstein A.B. – J. Heat Transfer, Trans. ASME, Ser. C, 1956, **78**, P. 719.

## К ГЛАВЕ 2

1. Айтьян С.Х., Давыдов А.Д., Кабанов Б.Н. – Электрохимия, 1972, **8**, С. 620.
2. Айтьян С.Х., Давыдов А.Д., Кабанов Б.Н. – Электрохимия, 1972, **8**, С. 1391.
3. Бутман А.Г., Крылов В.С., Хейфец Л.И. – ТОХТ, 1975, **9**, С. 657.
4. Ван Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости. – Москва: Мир, 1967.
5. Волков Ю.С., Мороз И.И. – Электронная обработка материалов, 1965, № 5–6, С. 59.
6. Головин А.М., Рубинина Н.М., Хохрин В.М. – ТОХТ, 1971, **5**, С. 651.
7. Графов Б.М., Черненко А.А. – Докл. АН СССР, 1962, **146**, С. 135.
8. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. – Электрохимия, 1979, **15**, С. 94.
9. Гухман А.А., Кадер Б.А. – ТОХТ, 1969, **3**, С. 216.
10. Давыдов А.Д., Энгельгардт Г.Р., Малофеева А.Н., Крылов В.С. – Электрохимия, 1979, **15**, С. 841.
11. Давыдов А.Д., Кашеев В.Д. – Итоги науки и техники. Электрохимия: Сб. науч. тр. – Москва: ВИНТИ, 1974, **9**, С. 154.
12. Давыдов А.Д., Кашеев В.Д., Кабанов Б.Н. – Электрохимия, 1969, **5**, С. 221.
13. Давыдов А.Д., Кашеев В.Д., Кабанов Б.Н. – Электрохимия, 1970, **6**, С. 1760.
14. Давыдов А.Д., Ромашкан А.Д., Моница М.А., Кашеев В.Д. – Электрохимия, 1974, **10**, С. 1681.
15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – Москва: Высшая школа, 1975.
16. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. – Итоги науки. Электрохимия, 1967: Сб. науч. тр. – Москва: ВИНТИ, 1969, С. 5.
17. Зацепин В.М., Годулян Л.В. – Докл. АН СССР, 1977, **238**, С. 1136.
18. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. – Москва: Наука, 1966.
19. Кабанов Б.Н., Кашеев В.Д., Давыдов А.Д. – Журн. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1971, **16**, С. 669.
20. Каданер Л.И., Слюсарская Т.В. – Анодное окисление металлов: Сб. науч. тр. – Казань, 1968, С. 21.
21. Кирьянов В.А., Крылов В.С. – Электрохимия, 1974, **10**, С. 1839.
22. Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Парменов В.А. – ТОХТ, 1970, **4**, С. 489.
23. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. – Ленинград: Изд. Ленингр. гос. ун-та, 1969.
24. Крылов А.Л. – Докл. АН СССР, 1968, **178**, С. 321.
25. Крылов В.С. Макрокинетика процессов переноса и межфазного обмена в электрохимических системах (Докт. диссертация). – Москва: Ин-т электрохимии АН СССР, 1979.
26. Крылов В.С. – Размерная электрохимическая обработка деталей машин, ч. 1: Сб. науч. тр. –Тула: Изд. Тульского политехн. ин-та, 1975, С. 15.
27. Крылов В.С. – Химическая промышленность, 1979, № 12, С. 26.
28. Крылов В.С. – Электронная обработка материалов, 1976, № 4, С. 10.
29. Крылов В.С. – Электрохимия, 1976, **12**, С. 843.
30. Крылов В.С. – Электрохимия, 1976, **12**, С. 1342.
31. Крылов В.С. – Электрохимия, 1977, **13**, С. 103.
32. Крылов А.Л., Гавриленко Н.И. – Электронная обработка материалов, 1972, № 6, С. 13.
33. Крылов В.С., Давыдов А.Д. – Защита металлов, 1977, **13**, С. 90.
34. Крылов В.С., Давыдов А.Д. – Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии: Тез. докл. – М.: ВИНТИ, 1974, **2**, С. 216.
35. Крылов В.С., Давыдов А.Д., Козак Е. – Электрохимия, 1975, **11**, С. 1155.
36. Крылов В.С., Давыдов А.Д., Малиенко В.Н. – Электрохимия, 1972, **8**, С. 1461.
37. Крылов В.С., Малиенко В.Н. – Термодинамика необратимых процессов и ее применение: Материалы 1-й Всесоюз. конф. – Черновцы, 1972, С. 69.
38. Крылов В.С., Малиенко В.Н. – Электрохимия, 1973, **9**, С. 3.
39. Крылов В.С., Малиенко В.Н. – Электрохимия, 1973, **9**, С. 1073.
40. Крылов В.С., Малиенко В.Н. – Электрохимия, 1977, **13**, С. 1653.
41. Крылов В.С., Малиенко В.Н. – Электронная обработка материалов, 1976, № 6, С. 13.
42. Крылов А.Л., Шустер В.П., Эйдельман Р.Д. – Электронная обработка материалов, 1969, № 3, С. 21.
43. Крылов В.С., Энгельгардт Г.Р., Давыдов А.Д. – Электродные процессы и технология электрохимического формообразования: Сб. науч. тр. – Кишинев: Штиинца, 1980.
44. Кублановский В.С., Крылов В.С. – Электрохимия, 1978, **14**, С. 315.

45. Лельчук В.Л., Дядякин Б.В. – Проблемы теплопередачи: Сб. науч. тр. – М.: Изд. АН СССР, 1959, С. 123.
46. Лютикас Н.С., Жукаускас А.А. – Тр. АН Лит. ССР, Сер. Б, 1966, 2, С. 143.
47. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. – Москва: Мир, 1977.
48. Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. – Москва: Энергия, 1967.
49. Петухов Б.С. – Теплоэнергетика, 1954, № 7, С. 3.
50. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. – Москва: Наука, 1972.
51. Полубаринова-Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод. – Москва: Гостехиздат, 1952.
52. Рашкович Л.Н., Копчик В.А., Волкова Е.Н., Израиленко А.Н., Плакс Д.М. – Журн. неорг. химии, 1967, 12, С. 62.
53. Решетов В.А., Решетова Г.Н., Архангельская З.В. – Электрохимия, 1972, 8, С. 1345.
54. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. – Москва: Изд. иностр. лит., 1963.
55. Тарг С.М. Основные задачи теории ламинарных течений. – М.; Л.: Гостехиздат, 1951.
56. Фрумкин А.Н. – Журн. чистого и прикладного знания. Отд. физ.-мат. и техн. наук, 1931, 1, С. 1.
57. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Йофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. – Москва: Изд. Моск. гос. ун-та, 1952.
58. Харкац Ю.И. – Электрохимия, 1979, 15, С. 246.
59. Черненко А.А. – Докл. АН СССР, 1963, 153, С. 1129.
60. Черненко А.А. – Электрохимия, 1971, 7, С. 1737.
61. Шланчаускас А.А., Вайтекунас П.П., Жукаускас А.А. – Тр. АН Лит. ССР, 1965, Сер. Б, 6, С. 139.
62. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. – Москва: Наука, 1969.
63. Энгельгардт Г.Р., Давыдов А.Д., Крылов В.С. – Электрохимия, 1979, 15, С. 1274.
64. Энгельгардт Г.Р., Крылов В.С. – Защита металлов, 1978, 14, С. 426.
65. Энгельгардт Г.Р., Крылов В.С. – Электронная обработка материалов, 1978, № 5, С. 55.
66. Энгельгардт Г.Р., Крылов В.С. – Электронная обработка материалов, 1978, № 6, С. 13.
67. Энгельгардт Г.Р., Крылов В.С. – Электронная обработка материалов, 1980, № 2, С. 13.
68. Энгельгардт Г.Р., Крылов В.С. – Электрохимия, 1978, 14, С. 1795.
69. Энгельгардт Г.Р., Крылов В.С. – Электрохимия, 1979, 15, С. 1168.
70. Энгельгардт Г.Р., Крылов В.С. – Электрохимия, 1979, 15, С. 1172.

71. Энгельгардт Г.Р., Крылов В.С., Давыдов А.Д. – Защита металлов, 1977, 13, С. 606.
72. Энгельгардт Г.Р., Давыдов А.Д., Крылов В.С. – Электрохимия, 1978, 14, С. 812.
73. Янг Зан-Цзу. – Теплопередача, 1962, № 4, С. 95.
74. Armstrong R.D., Edmondson K., Firman R.F. – J. Electroanal. Chem., 1972, 40, P. 19.
75. Armstrong R.D., Harrison J.A. – J. Electroanal. Chem., 1972, 36, P. 79.
76. Bennion D., Tobias C.W. – J. Electrochem. Soc., 1966, 113, P. 593.
77. Bannard J. – J. Appl. Electrochemistry, 1977, 7, P. 1.
78. Brunner E. – Z. Phys. Chem., 1904, 47, P. 56.
79. Brunner E. – Z. Phys. Chem., 1907, 58, P. 1.
80. Cess R.D., Shuffen E.S. – Appl. Sci. Res., 1959, A-8, P. 339.
81. Chin B.T., Mao K.-W. – J. Appl. Electrochem., 1974, 4, P. 155.
82. Collett D.E., Hewson-Browne R.C., Windle D.W. – J. Eng. Math., 1970, 4, P. 29.
83. Deissler R.G. Analysis of Turbulent Heat Transfer, Mass Transfer and Friction in Smooth Tubes at High Prandtl and Schmidt Numbers. – NACA Rept. 1955, № 1210.
84. Emanuel A.S., Olander D.R. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1964, 7, P. 539.
85. Emanuel A.S., Olander D.R. – J. Chem. Engng. Data, 1963, 8, P. 31.
86. Eucken A. – Z. Phys. Chem., 1907, P. 72.
87. Eversole W.G., Kinderwater H.M., Peterson J.D. – J. Phys. Chem., 1942, 46, P. 370.
88. Fitz-Gerald J.M., McGeough J.A. – J. Inst. Math. & Appl., 1969, 5, P. 387.
89. Fitz-Gerald J.M., McGeough J.A., Marsh L.McL. – J. Inst. Math. & Appl., 1969, 5, P. 409.
90. Grafov B.M. – Extended Abstracts, 28th I. S. E. Meeting, Sofia, 1977, P. 363.
91. Grimsrud L., Budd A.G. – Chem. Eng. Prog. Series, 1966, 62, P. 20.
92. Harriott P., Hamilton R.M. – Chem. Eng. Sci., 1963, 20, P. 1073.
93. Hatton A.P., Quarmby A. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1963, 6, P. 903.
94. Hsuhl L., Newman J. – Electrochim. Acta, 1967, 12, P. 429.
95. Heumann T., Stolica N. – Electrochim. Acta, 1971, 16, P. 1635.
96. Hubbard D.W., Lightfoot E.N. – Industr. Eng. Chem., Fundamentals, 1966, 8, P. 370.
97. Ilković D. – Coll. Czech. Chem. Commun., 1934, 6, P. 498.
98. Jennings D., Kahn A.T., Stepanek T.B., Whitehead R.A. – Electrochim. Acta, 1975, 20, P. 903.
99. Kabanov B.N. – Electrochim. Acta, 1971, 16, P. 321.
100. Kader B.A., Yaglom A.M. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1972, 15, P. 2329.

101. Karman T. – Z. Angew. Math. Mech., 1921, **1**, P. 233.
102. Kawafune K., Mikoshihba T., Noto K. – Ann. CIRP, 1968, **16**, P. 345.
103. Kawafune K., Mikoshihba T., Noto K. – Ann. CIRP, 1970, **18**, P. 303.
104. Kozak J. – Arch. Budowy Maszyn, 1972, **19**, C. 43.
105. Kuo H.C., Landolt D. – Electrochim. Acta, 1975, **20**, P. 393.
106. Landolt D., Muller R.H., Tobias C.W. – J. Electrochem. Soc., 1969, **116**, P. 1384.
107. Leveque M.A. – Ann. Mines, 1928, **13**, P. 201.
108. McBarnon F.R., Muller R.H., Tobias C.W. – Electrochim. Acta, 1976, **21**, P. 101.
109. McGeough J.A. Principles of Electrochemical Machining. – London: Chapman and Hall, 1974.
110. Micka K. – Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1968, **72**, P. 60.
111. Miller D.G. – J. Phys. Chem., 1966, **70**, P. 2639.
112. Mizushina T., Ogino F., Oka Y., Fukudo N. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1971, **14**, P. 1708.
113. Nernst W. – Z. Phys. Chem., 1888, **2**, P. 613.
114. Nernst W. – Z. Phys. Chem., 1904, **17**, P. 52.
115. Newman J. – Trans. ASME. J. Heat Transfer, Ser. C, 1969, **91**, P. 177.
116. Newman J. Transport Processes in Electrolyte Solutions. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, P. Delahay, C.W. Tobias, Eds., New York-London: Interscience Publ., 1967, **5**, P. 87.
117. Newman J., Bennion D., Tobias C.W. – Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, **69**, P. 608.
118. Newman J., Hsulh L. – Electrochim. Acta, 1967, **12**, P. 117.
119. Newson-Browne R.C. – J. Eng. Math., 1971, **5**, P. 233.
120. Nienow A.W., Unahabhokha R., Mullin J.W. – Chem. Eng. Sci., 1968, **24**, P. 1655.
121. Nilson R.H., Tsuei V.G. – Trans. ASME. J. Appl. Mech., Ser. E, 1976, **43**, P. 55.
122. Olander D.R. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1962, **5**, P. 765.
123. Olander D.R. – Trans. ASME. J. Heat Transfer, Ser. C, 1962, **84**, P. 185.
124. Onsager L. – Ann. New York Acad. Sci., 1945, **46**, P. 241.
125. Pickering H.W., Frankentahal R.P. – Electrochem. Soc., 1972, **119**, P. 1297.
126. Pickering H.W., Frankentahal R.P. – Electrochem. Soc., 1972, **119**, P. 1972.
127. Popovich R., Christofor G., Bubb A.G. – Chem. Eng. Progr. Symp. Series, 1971, **67**, P. 105.
128. Ross S.M. – J. Fluid Mech., 1974, **63**, P. 157.
129. Sand H.J.S. – Z. Phys. Chem., 1900, **35**, P. 641.
130. Seimiya K., Kikuchi K. – J. Mech. Eng. Lab. (Japan), 1978, **32**, P. 20.

131. Siegel R., Sparrow E.M. – Trans. ASME. J. Heat Transfer, Ser. C, 1968, **82**, P. 152.
132. Sirkar K.K., Hanratty T.J. – Industr. Eng. Chem., Fundamentals, 1969, **8**, P. 189.
133. Son I.S., Hanratty T.J. – AIChE J., 1967, **13**, P. 689.
134. Sparrow E.M., Gregg J.L. – Trans. ASME. J. Heat Transfer, Ser. C, 1960, **82**, P. 294.
135. Tribus M., Klein J. – Heat Transfer Symposium, University of Michigan, 1952, P. 211.
136. Unahabhokha R., Nienow A.W., Mullin J.W. – Chem. Eng. Sci., 1971, **26**, P. 357.
137. Van Shaw P., Reiss L.R., Hanratty T.J. – AIChE J., 1963, **9**, P. 362.
138. Wasan D.T., Tien C.L., Wilke C.R. – AIChE J., 1963, **9**, P. 567.
139. Worse-Schmidt P. M., Leppert G. – Int. J. Heat Mass Transfer, 1966, **8**, P. 1281.

### К ГЛАВЕ 3

1. Boyadjiev Chr. – Chem. Eng. Sci., 1983, **38**, P. 641.
2. Danckwerts F.R.E. Gas-Liquid Reactions. – New York: McGraw-Hill, 1970.
3. Рамм В.В. Абсорбция газов. – Москва: Химия, 1966.
4. Бояджиев Хр., Бешков В. Массоперенос в движущихся пленках жидкости. – Москва: Мир, 1988.
5. Astarita G. Mass Transfer with Chemical Reaction. – New York: Elsevier, 1967.
6. Бояджиев Хр. – Хим. технология, 1990, № 5, С. 48.
7. Бояджиев Хр. – Хим. технология, 1990, № 6, С. 53.
8. Boyadjiev Chr. – Hung. J. Ind.Chem., 1985, **13**, P. 163.
9. Boyadjiev Chr. – Int. Chem Eng., 1974, **14**, P. 514.
10. Boyadjiev Chr. – С. г. Acad. Bulg. Sci., 1974, **25**, № 2, P. 205.
11. Крылов В.С., Бояджиев Хр., Левич В.Г. – Докл. АН СССР, 1967, **175**, С. 156.
12. Boyadjiev Chr., Levich V.G., Krylov V.S. – Int. Chem. Eng., 1968, **8**, P. 393.
13. Парвез И.М. – Диссертация, ВХТИ-София, 1988.
14. Lee L., Harriott P. – Ind. & Eng. Chem. Process Des. & Dev., 1977, **16**, P. 282.
15. Naworski J.S., Harriott P. – Ind. & Eng. Chem. Fundam., 1969, **8**, P. 397.
16. Pervez I., Karagiozov Chr., Boyadjiev Chr. – Chem. Eng. Sci., 1991, **46**, P. 1589.
17. Boyadjiev Chr. – Int. J. Heat & Mass Transfer, 1982, **25**, P. 535.

18. Boyadjiev Chr. – Int. J. Heat & Mass Transfer, 1984, 27, P. 1277.
19. Boyadjiev Chr. – Hung. J. Ind. Chem., 1988, 16, P. 195.
20. Boyadjiev Chr. – Hung. J. Ind. Chem., 1988, 16, P. 203.
21. Крылов В.С. – Успехи химии, 1980, 49, С. 118.
22. Tamir A., Merchuk J.C., Virkar P.D. – Chem. Eng. Sci., 1980, 35, P. 1393.
23. Scriven L.E., Sternling C.V. – Nature (London), 1960, 187 (N4733), P. 186.
24. Hennenberg M., Bisch P.M., Vignes-Adler M., Sanfeld A. – Lecture Note in Physics, Springer-Verlag, 1979, № 105, P. 229.
25. Sanfeld A., Steichen A., Hennenberg M., Bisch P.M., van Lamswerde-Gallez D., Dalle-Vedore W. – Lecture Note in Physics, Springer-Verlag, 1979, № 105, P. 168.
26. Linde H., Schwartz P., Wilke H. – Lecture Note in Physics, Springer-Verlag, 1979, № 105, P. 75.
27. Аксельрод Ю.В., Дильман В.В. – ТОХТ, 1980, 14, С. 837.
28. Brown G.M. – AIChE J., 1960, 6, P. 179.
29. Mikhailov M.M., Ozisik M.N. Unified Analysis of Heat and Mass Diffusion. – New York: J. Wiley Int., 1984.
30. Mikhailov M.M., Yulchanov N.L. – J. Comput. Phys., 1983, 50, P. 323.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение.....	3
Глава 1. СИСТЕМЫ С ИНТЕНСИВНЫМ МАССООБМЕНОМ .....	5
1.1. Особенности гидродинамических условий интенсивного массообмена .....	5
1.1.1. Влияние интенсивного массообмена на гидродинамику .....	6
1.1.2. Граничные условия задачи нелинейного массопереноса .....	8
1.2. Система газ (жидкость)–твердая поверхность .....	10
1.2.1. Нелинейный массоперенос в пограничном слое .....	11
1.2.2. Теплоперенос при нелинейном массопереносе .....	21
1.2.3. Многокомпонентный массоперенос .....	27
1.2.4. Нелинейный массоперенос в начальном участке канала .....	33
1.3. Системы газ–жидкость и жидкость–жидкость .....	36
1.3.1. Нелинейный массоперенос в пограничном слое в газе и жидкости.....	36
1.3.2. Многокомпонентный массообмен при интенсивном массопереносе в газе .....	52
1.3.3. Нелинейный массообмен между двумя жидкостями .....	59
1.4. Система газ–стекающая пленка жидкости–твердая поверхность .....	65
1.4.1. Нелинейный массообмен между газом и стекающей пленкой .....	65
1.4.2. Нелинейные эффекты при многокомпонентном массообмене между газом и пленкой жидкости .....	80
Глава 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПРИ БОЛЬШИХ ПЛОТНОСТЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА .....	91
2.1. Основы кинетической теории процессов переноса массы и заряда в электрических системах .....	91
2.1.1. Метод самосогласованного поля .....	92
2.1.2. Перенос нейтральных молекул в самосогласованном поле двойного электрического слоя .....	95
2.1.3. Метод локального термодинамического равновесия .....	97
2.2. Анодное растворение металлов в потоке электролита .....	100
2.2.1. Растворение поверхностей, равнодоступных в отношении ионного массообмена .....	106
2.2.2. Ионный массоперенос при анодном растворении, осложненном реакцией комплексообразования .....	112

2.2.3. Сравнение теории с экспериментальными данными.....	118
2.2.4. Влияние ионного массообмена на гидродинамику в условиях растворения поверхности вращающегося диска.....	121
2.2.5. Анодное растворение металлов в концентрированных растворах с переменными физическими свойствами.....	125
2.2.6. Эффект насыщения прианодного слоя продуктами электродной реакции.....	129
2.2.7. Электрохимическое растворение металлических включений в каналах.....	131
2.2.8. Растворение стенки плоскопараллельного канала.....	137
<b>2.3. Электровыведение металлов из концентрированных растворов солей.....</b>	<b>150</b>
Метод определения зависимости кажущегося коэффициента диффузии соли от концентрации.....	152
<b>2.4. Эффекты неизотермичности и газовыведения.....</b>	<b>154</b>
2.4.1. Влияние неизотермичности на распределение потенциала в проточной электрохимической ячейке.....	155
2.4.2. Газовыведение.....	159
<b>Глава 3. ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ     ГАЗ–ЖИДКОСТЬ.....</b>	<b>161</b>
<b>3.1. Механизм массообмена.....</b>	<b>162</b>
3.1.1. Необратимые химические реакции.....	170
3.1.2. Гомогенно-каталитические реакции.....	176
3.1.3. Обратимые химические реакции.....	180
3.1.4. Связь между химическим и физическим равновесием в процессах абсорбции.....	184
<b>3.2. Макрокинетика химических превращений.....</b>	<b>187</b>
3.2.1. Хемосорбция в стекающей пленке жидкости.....	189
3.2.2. Сернокислородное алкилирование в пленочном реакторе.....	192
3.2.3. Нелинейный массоперенос в стекающей пленке жидкости.....	198
<b>3.3. Влияние физических параметров.....</b>	<b>202</b>
3.3.1. Концентрационные эффекты.....	203
3.3.2. Температурные эффекты.....	206
<b>Список литературы.....</b>	<b>220</b>

## CONTENTS

<b>Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapter 1. SYSTEMS WITH INTENSIVE     INTERPHASE MASS TRANSFER.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Specific Features of the Hydrodynamic Conditions     of the Intensive Interphase Mass Transfer.....</b>	<b>5</b>
1.1.1. Influence of the intensive interphase mass transfer on hydrodynamics.....	6
1.1.2. Boundary conditions of the non-linear mass transfer problem.....	8
<b>1.2. Gas (Liquid)–Solid System.....</b>	<b>10</b>
1.2.1. Non-linear mass transfer in the boundary layer.....	11
1.2.2. Heat transfer in the case of non-linear mass transfer.....	21
1.2.3. Multicomponent mass transfer.....	27
1.2.4. Non-linear mass transfer in the entrance region of a channel.....	33
<b>1.3. Gas–Liquid and Liquid–Liquid Systems.....</b>	<b>36</b>
1.3.1. Non-linear mass transfer in the gas and in the liquid boundary layer.....	36
1.3.2. Multicomponent interphase mass transfer in the case of an intensive mass transfer in the gas.....	52
1.3.3. Non-linear interphase mass transfer between two liquids.....	59
<b>1.4. Gas–Falling Liquid Film–Solid Surface System.....</b>	<b>65</b>
1.4.1. Non-linear interphase mass transfer between the gas and the falling liquid film.....	65
1.4.2. Non-linear effects in the case of a multicomponent inter- phase mass transfer between the gas and the liquid film.....	80
<b>Chapter 2. ELECTROCHEMICAL SYSTEMS IN     THE CASE OF HIGH CURRENT DENSITY.....</b>	<b>91</b>
<b>2.1. Fundamentals of the Kinetics Theory of Processes     of Mass and Charge Transfer in Electric Systems.....</b>	<b>91</b>
2.1.1. Method of the self-aligning field.....	92
2.1.2. Transfer of neutral molecules in a self-aligning field of a double electric layer.....	95
2.1.3. Method of local thermodynamic equilibrium.....	97

<b>2.2. Anode Dissolving of Metals on the Electrolyte Flow</b> .....	100
2.2.1. Dissolving of uniform available surface areas, in respect of the interphase mass transfer .....	106
2.2.2. Ionic mass transfer in the case of an anode dissolving, complicated with a complexing reaction .....	112
2.2.3. Comparison between the theory and the experimental data .....	118
2.2.4. Influence of the ionic interphase mass transfer on the hydrodynamics in the case of a rotating disk surface dissolving .....	121
2.2.5. Anode dissolving of metals in concentrated solution with changing physical properties.....	125
2.2.6. Saturation effect of the preanodic layer with the electrode reaction products .....	129
2.2.7. Electrical dissolving of metal inclusion in channels .....	131
2.2.8. Dissolving of rectangular channel walls .....	137
<b>2.3. Electrode Position of Metals out of Concentrated Solutions</b> .....	150
A method for determining the concentration dependence of the effective diffusion coefficient of a given salt .....	152
<b>2.4. Effects of Non-Isothermally and Gas Evolution</b> .....	154
2.4.1. Influence of the non-isothermality on the potential distribution in an injection flow electrochemical cell .....	155
2.4.2. Gas evolution .....	159
<b>Chapter 3. GAS-LIQUID SYSTEMS WITH   CHEMICAL REACTIONS</b> .....	161
<b>3.1. The Mechanism of the Interphase Mass Transfer</b> .....	162
3.1.1. Irreversible chemical reactions.....	170
3.1.2. Homogeneous-catalytic reactions.....	176
3.1.3. Reversible chemical reaction.....	180
3.1.4. Relationship between a physical and chemical equilibrium in gas absorption .....	184
<b>3.2. Macro-Kinetics of Chemical Reactions</b> .....	187
3.2.1. Chemosorption in a falling liquid film .....	189
3.2.2. Sulphuric acid alkalization in a film reactor .....	192
3.2.3. Non-linear mass transfer in falling liquid film .....	198
<b>3.3. Influence of Physical Parameters</b> .....	202
3.3.1. Concentration effects .....	203
3.3.2. Temperature effects .....	206
<b>Literature</b> .....	215

Валентин Сергеевич Крылов  
Христо Бояджиев

## Нелинейный массоперенос

*Рецензент д.ф.-м.н. П.И. Гешев*

---

Подписано к печати 02.08.96 г. Формат 60×84/16.  
Уч.-изд. л. 12,8. Бумага офсетная. Гарнитура таймс.  
Офсетная печать. Тираж 120 экз. Заказ № 308.

---

Отпечатано в Институте теплофизики СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 1