

**О ДИФФУЗИИ К ПОГЛОЩАЮЩЕЙ ЧАСТИЦЕ
ПРИ СМЕШАННОЙ КИНЕТИКЕ**

А. Д. Полянин, Ю. А. Сергеев

(Москва)

Методом сращиваемых асимптотических разложений (по большому числу Пекле) определено поле концентрации в окрестности твердой сферы в стоксовом потоке при протекании на ее поверхности химической реакции первого порядка. Найдена зависимость полного диффузионного потока на поверхность сферы от скорости химической реакции. Показано, что в зависимости от величины константы скорости реакции в окрестности передней критической точки область кинетического режима может отсутствовать, а в области задней критической точки всегда существует область диффузионного режима протекания реакции. Обнаружено явление насыщения диффузионного потока при увеличении числа Пекле. Получено распределение концентрации в области диффузионного следа и исследована его структура.

Задача о диффузии к реагирующей плоской поверхности при смешанной кинетике сводилась в [1] методом интегральных преобразований к решению обыкновенного дифференциального уравнения. Случай диффузии к сфере оказывается более сложным, так что аналогичный подход [2] не позволяет свести задачу к решению обыкновенного уравнения и может быть применен лишь для оценки полного диффузионного потока на поверхность сферы.

1. Постановка задачи. Распределение концентрации в диффузионном погранслое. Рассматривается конвективная диффузия вещества к твердой сфере, обтекаемой стоксовым потоком вязкой несжимаемой жидкости со скоростью U вдали от сферы. Предполагается, что число Пекле $P = aU/D$ велико (a — радиус сферы, D — коэффициент диффузии) и на поверхности частицы протекает химическая реакция первого порядка с константой скорости реакции k' .

В сферической системе координат r, θ , связанной с частицей, уравнение конвективной диффузии и граничные условия имеют вид

$$(1.1) \quad \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) = \varepsilon^3 \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) \right]$$

$$\left[\frac{\partial c}{\partial r} - kc \right]_{r=1} = 0, \quad c|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 1$$

$$\left[\frac{\partial c}{\partial \theta} \right]_{\theta=0} = \left[\frac{\partial c}{\partial \theta} \right]_{\theta=\pi} = 0, \quad \varepsilon = P^{-1/3}, \quad k = \frac{k'a}{D}$$

Здесь c — концентрация вещества, ψ — функция тока; угол θ отсчитывается от направления набегающего потока.

Задача для распределения концентрации (1.1) сформулирована в без-

размерных переменных, где в качестве масштабов выбраны: радиус сферы, скорость потока и концентрация на бесконечности.

Безразмерная функция тока стоксового обтекания частицы имеет вид

$$(1.2) \quad \psi = \left(r^2 - \frac{3}{2}r + \frac{1}{2r} \right) \frac{\sin^2 \theta}{2}$$

Асимптотический анализ задачи (1.1), (1.2) показывает [3], что при $\varepsilon \ll 1$ в окрестности частицы можно выделить несколько характерных областей с различным механизмом массопереноса. Это внешняя область e , диффузионный пограничный слой d и область диффузионного следа W , которая, в свою очередь, состоит из подобластей $W^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3, 4$). В каждой из областей уравнение (1.1) заменяется приближенным путем выделения главных членов разложения по малому параметру ε . Соответствие между решениями в отдельных областях устанавливается асимптотическим сращиванием на их условных границах.

Во внешней области $e = \{r - 1 \gg \varepsilon, \varepsilon \ll \theta\}$ (здесь и далее неравенства в фигурных скобках указывают порядок характерных размеров рассматриваемой области) правая часть уравнения (1.1) пренебрежимо мала, роль диффузии в переносе вещества незначительна. Концентрация здесь сохраняет постоянное значение, равное значению на бесконечности, т. е. $c^{(e)} = 1$.

В области передней критической точки $b = \{r - 1 \ll \varepsilon, \pi - \theta \ll \varepsilon\}$ уравнение (1.1) может быть несколько упрощено, однако в нем сохраняются члены, описывающие диффузию как в тангенциальном, так и в нормальном направлениях. Анализ показывает, что влияние этой области на распределение концентраций в диффузионном пограничном слое, так же как и относительный вклад этой области в величину полного диффузионного потока на поверхность частицы, оказывается малым, так что при расчете интегрального массообмена частицы с потоком с точностью до главного члена разложения по степеням ε им можно пренебречь.

Определяющую роль в переносе растворенной компоненты к поверхности частицы играет процесс конвективной диффузии в диффузионном пограничном слое $d = \{r - 1 < O(\varepsilon), \theta > O(\varepsilon)\}$, слагающийся из конвекции вдоль поверхности частицы и диффузии в поперечном направлении.

Делая замену переменных

$$\xi = \varepsilon^{-1} \psi^{1/2}, \quad t = T(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{8} \left[\pi - \theta + \frac{1}{2} \sin 2\theta \right]$$

и оставляя главные члены разложения по параметру ε , из выражений (1.1), (1.2) получаем уравнение для распределения концентрации в диффузионном погранслое d

$$(1.3) \quad \frac{\partial c^{(d)}}{\partial t} = \xi^{-1} \frac{\partial^2 c^{(d)}}{\partial \xi^2} \quad (0 < t \leq t_0)$$

$$c^{(d)}|_{t=0} = 1, \quad \left[\eta(t) \frac{\partial c^{(d)}}{\partial \xi} - \varepsilon k c^{(d)} \right]_{\xi=0} = 0, \quad c^{(d)}|_{\xi \rightarrow \infty} \rightarrow 1$$

$$\eta(t) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin T^\circ(t), \quad t \equiv T[T^\circ(t)], \quad t_0 = t(0) = \frac{\sqrt{3}\pi}{8}$$

Решение уравнения диффузионного пограничного слоя (1.3) при условии полного поглощения вещества на поверхности сферы ($k = \infty$) полу-

чено в [1]. Это решение можно записать

$$(1.4) \quad c_*^{(d)}(\xi, t) = \Gamma^{-1}(1/3) \gamma(1/3, \xi^3 / 9t)$$

$$\gamma(1/3, x) = \int_0^x e^{-\tau} \tau^{-2/3} d\tau, \quad \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = \gamma\left(\frac{1}{3}, \infty\right)$$

Делая замену $z = 2/3 \xi^{3/2}$, ищем решение полной задачи (1.3) в виде $c^{(d)} = c_*^{(d)} - u$; при этом для неизвестной функции u получаем уравнение

$$(1.5) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{1}{3z} \frac{\partial u}{\partial z}; \quad u|_{t=0} = 0, \quad u|_{z \rightarrow \infty} = 0$$

$$\left[z^{1/3} \frac{\partial u}{\partial z} - \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} \varepsilon k \eta^{-1}(t) u - 2^{1/3} \Gamma^{-1}\left(\frac{1}{3}\right) t^{-1/3} \right]_{z=0} = 0$$

Решение уравнения (1.5) ищем в виде

$$(1.6) \quad u(z, t) = \frac{2^{-1/3}}{\Gamma(2/3)} \int_0^t \Phi(\lambda) (t - \lambda)^{-2/3} \exp(-\kappa^2) d\lambda$$

$$(0 < t \leq t_0), \quad \kappa = 1/2 z (t - \lambda)^{-1/2}$$

Функция (1.6) удовлетворяет уравнению и первым двум граничным условиям (1.5) для любой функции $\Phi(x)$ и в интервале $0 < t \leq t_0$ обладает следующими свойствами [4]:

$$(1.7) \quad \lim_{z \rightarrow 0} u = \frac{2^{-1/3}}{\Gamma(2/3)} \int_0^t \Phi(\lambda) (t - \lambda)^{-2/3} d\lambda$$

$$\lim_{z \rightarrow 0} \left(-z^{1/3} \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \Phi(t)$$

Из последнего граничного условия (1.5) и свойств (1.7) следует, что функция $\Phi(x)$ — решение интегрального уравнения

$$(1.8) \quad \eta(x) \Phi(x) + k^* \int_0^x \Phi(\lambda) (x - \lambda)^{-2/3} d\lambda + \alpha \mu(x) = 0$$

$$\mu(x) = \eta(x) x^{-1/3}, \quad k^* = 3^{-1/3} \Gamma^{-1}(2/3) k \varepsilon; \quad \alpha = 2^{1/3} \Gamma^{-1}(1/3)$$

Случай, когда функции $\mu(x)$ и $\eta(x)$ одновременно являются некоторыми константами, рассмотрен в [4].

Функция $\eta(x)$, входящая в уравнение (1.8), обладает свойствами

$$x \rightarrow 0, \quad \eta(x) \rightarrow 3^{2/3} 2^{-1/3} x^{1/3}$$

$$x \rightarrow t_0, \quad \eta(x) \rightarrow 3^{2/3} 2^{-1/3} (t_0 - x)^{1/3}$$

и в окрестности точки $x = 0$ может быть представлена в виде ряда

$$(1.9) \quad \eta(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{(2n+1)/3}; \quad a_0 = 3^{2/3} 2^{-1/3}, \quad a_1 = 1/5, \dots$$

Поэтому решение уравнения (1.8) будем искать в виде

$$(1.10) \quad \Phi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n x^{(2n-1)/3}$$

Подставляя выражение (1.10) в уравнение (1.8) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях x , с учетом (1.9) получаем следующую

рекуррентную формулу ($B(p, q)$ — бета-функция)

$$(1.11) \quad b_n = - \left(\alpha a_n + \sum_{k=1}^n a_k b_{n-k} \right) (a_0 + k^* B_n)^{-1}$$

$$B_n = B(1/3, 2/3(n+1)), \quad B(p, q) = \int_0^1 \tau^{p-1} (1-\tau)^{q-1} d\tau =$$

$$= \Gamma(p) \Gamma(q) \Gamma^{-1}(p+q)$$

В частности, для первых двух членов ряда (1.10) имеем

$$b_0 = - \frac{\alpha a_0}{a_0 + k^* B_0}, \quad b_1 = \frac{\alpha a_1}{a_0 + k^* B_1} + \frac{\alpha a_0 a_1}{(a_0 + k^* B_0)(a_0 + k^* B_1)}$$

Существует окрестность точки $x = 0$, в которой ряд (1.10), (1.11) сходится.

Для доказательства достаточно построить сходящийся ряд, мажорирующий (1.10). Представим ряды в виде

$$\eta(x) = a_0 x^{1/3} + v(x), \quad v(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n x^{(2n+1)/3}$$

$$\Phi(x) = b_0 x^{-1/3} + y(x), \quad y(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n x^{(2n-1)/3}$$

и из выражения (1.8) получаем следующее интегральное уравнение для определения функции y :

$$\eta(x) y(x) + k^* \int_0^x y(\lambda) (x-\lambda)^{-2/3} d\lambda + F(x, \eta(x)) = L(y, \eta(x)) = 0$$

$$F(x, \eta(x)) = \frac{\alpha k^* B_0}{a_0 + k^* B_0} [\eta(x) x^{-1/3} - a_0]$$

Так как ряд (1.9) сходится, то по теореме Абеля (замена $x^0 = x^{1/3}$) сходится и ряд

$$(1.12) \quad \eta^*(x) = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n| x^{(2n+1)/3}$$

Рассмотрим теперь ряд

$$(1.13) \quad y^*(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n^* x^{(2n-1)/3};$$

$$a_0 b_n^* = -\alpha |a_n| - \sum_{k=1}^n |a_k| b_{n-k}^*, \quad b_0^* = b_0$$

Этот ряд может быть получен приравниванием нулю интегрального члена в уравнении $L(y, \eta^*(x))=0$ и представляет собой разложение по степеням $x^{1/3}$ выражения

$$y^*(x) = -F(x, \eta^*(x)) [\eta^*(x)]^{-1}$$

Поэтому ряд (1.13) сходится по крайней мере для тех x , для которых сходится ряд (1.12) и выполнено

$$\frac{1}{|a_0|} \sum_{n=1}^{\infty} |a_n| x^{2n/3} < 1 \quad \left(\text{или} \quad \frac{\eta^*(x) x^{-1/3}}{2|a_0|} < 1 \right)$$

А так как ряд (1.13) сходится, то в этом же интервале будет сходиться и ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} |b_n^*| x^{(2n-1)/3}$$

который мажорирует исходный ряд (1.10).

Уравнение (1.9) было исследовано численными методами. Для выделения особенности в окрестности точки $x = 0$ использовалось представление в виде ряда (1.10). Обсуждение полученных результатов приведено в п. 3.

Для дальнейшего запишем полное решение в диффузионном погранслое через функцию Φ

$$(1.14) \quad c^{(d)}(\xi, t) = \frac{1}{\Gamma(1/3)} \gamma\left(\frac{1}{3}, \frac{\xi^3}{9t}\right) - \\ - \frac{1}{2^{1/3}\Gamma(2/3)} \int_0^t \Phi(\lambda) (t-\lambda)^{-2/3} \exp\left[-\frac{\xi^3}{9(t-\lambda)}\right] d\lambda$$

2. Распределение концентрации в диффузионном следе. Рассмотрим область диффузионного следа W , состоящую из четырех характерных зон: конвективно-погранслойной $W^{(1)}$, внутренней $W^{(2)}$, области задней критической точки $W^{(3)}$ и области смешения $W^{(4)}$ [3].

Область диффузионного следа, границе которого соответствует $\theta \sim \varepsilon$, вносит относительно малый вклад $\sim O(\varepsilon)$ в интегральный диффузионный поток к поверхности частицы. Однако поле концентрации в следе будет играть существенную роль в массообмене частиц, движущихся в следе первой [5, 6].

В области диффузионного следа W для удобства введем дополнительное граничное условие (симметрии) $[\partial c / \partial \theta]_{\theta=0} = 0$. В данном случае оно эквивалентно условию ограниченности решений в $W^{(2)}$ на оси потока.

Оценка отдельных членов уравнения (1.1), (1.2) в конвективно-погранслойной области следа $W^{(1)} = \{\varepsilon \ll r - 1, \varepsilon^3 \ll \psi \ll \varepsilon^2\}$ показывает, что здесь правой частью уравнения можно пренебречь. Поэтому концентрация зависит лишь от функции тока и сохраняет значение из диффузионного пограничного слоя. Выражение для концентрации в $W^{(1)}$ определяется сращиванием с решением (1.14) при $\theta \rightarrow 0$, $\xi = \text{const}$ и имеет вид

$$(2.1) \quad c^{(1)}(\xi) = c^{(d)}(\xi, t_0) \quad (t_0 = \sqrt{3} \pi / 8)$$

Для исследования внутренней области следа $W^{(2)} = \{\varepsilon \ll r - 1 \ll \varepsilon^{-1}, \psi \ll \varepsilon^3\}$ и области смешения $W^{(4)} = \{\varepsilon^{-1} \ll r, \psi \ll \varepsilon^2\}$, в которых радиальный перенос несуществен, запишем уравнение конвективной диффузии в переменных r, ψ с учетом того, что первым членом в скобках правой части уравнения (1.1) в этих областях можно пренебречь

$$(2.2) \quad \frac{\psi_\theta}{\sin \theta} \frac{\partial c}{\partial r} = \varepsilon^3 \left\{ \psi_\theta^2 \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2} + (\psi_{\theta\theta} + \text{ctg } \theta \psi_\theta) \frac{\partial c}{\partial \psi} \right\}$$

Здесь все коэффициенты должны быть выражены через r и ψ с использованием выражения для ψ в (1.2).

Область задней критической точки $W^{(3)} = \{\theta \ll \varepsilon, r - 1 \ll \varepsilon\}$, в которой существенны как радиальный, так и тангенциальный перенос, и внутреннюю область следа $W^{(2)}$ рассмотрим совместно.

Уравнение и граничные условия для $W^{(2)}$ в переменных $y = r - 1$, $\zeta = \varepsilon^{-3} \psi$ имеют вид

$$(2.3) \quad \frac{\partial c^{(2)}}{\partial y} = 2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \zeta \frac{\partial c^{(2)}}{\partial \zeta}$$

$$\zeta^{1/2} \frac{\partial c^{(2)}}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} = 0, \quad c^{(2)} \Big|_{\zeta \rightarrow \infty} = c^{(1)} \Big|_{\xi \rightarrow 0} \rightarrow \varepsilon^{1/2} A \zeta^{1/2}$$

$$A = 3^{1/3} [\Gamma^{-1} (1/3) t_0^{-1/3} + 2^{-1/3} \Phi(t_0)]$$

Здесь уравнение получено из (2.2), а граничное условие на бесконечности ($\zeta \rightarrow 0$) выражает условие срачивания с решением в конвективно-погранслошной области $W^{(1)}$. При выводе этого граничного условия учтено

$$u(\xi, t_0) \rightarrow u(0, t_0) + \frac{\partial u}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} \xi = - \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} \Phi(t_0) \xi, \quad \xi \rightarrow 0$$

$$u(0, t_0) = \int_0^{t_0} \Phi(\lambda) (t_0 - \lambda)^{-2/3} d\lambda = 0$$

где равенство нулю интеграла следует из свойств уравнения (1.8), а производная $[\partial u / \partial \xi]_{\xi=0}$ получена из второго свойства функции u (1.7).

Уравнение и граничные условия для $W^{(3)}$ в переменных $Y = \varepsilon^{-1} (r - 1)$, $S = \varepsilon^{-10}$ будут следующими:

$$(2.4) \quad \frac{3}{2} Y^2 \frac{\partial c^{(3)}}{\partial Y} - \frac{3}{2} Y S \frac{\partial c^{(3)}}{\partial S} = \frac{\partial^2 c^{(3)}}{\partial Y^2} + \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial S} S \frac{\partial c^{(3)}}{\partial S}$$

$$\left[\frac{\partial c^{(3)}}{\partial Y} Y^2 - \varepsilon k c^{(3)} \right]_{Y=0} = 0, \quad \frac{\partial c^{(3)}}{\partial S} \Big|_{S=0} = 0$$

$$c^{(3)} \Big|_{S \rightarrow \infty} = c^{(d)}(\xi(\theta, r), t(\theta)) \Big|_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow \varepsilon \frac{\sqrt{3}}{2} A Y S$$

Последнее граничное условие есть условие срачивания с погранслошным решением (1.14). Формулировку задачи (2.4), как и задачи (2.3), необходимо дополнить условием соответствия решений в области $W^{(2)}$ и $W^{(3)}$

$$(2.5) \quad c^{(3)}(Y \rightarrow \infty) = c^{(2)}(y \rightarrow 0)$$

В дальнейшем понадобится следующее утверждение.

Пусть в некоторой области Ω ищется решение краевой задачи, содержащей малый параметр ε , и при этом существуют две области $\sigma_1 = \{0 \leq Y < O(\varepsilon), 0 \leq s \leq s_0\}$ и $\sigma_2 = \{O(\varepsilon) \leq y, 0 < s \leq s_0\}$ (координаты $Y = \varepsilon^{-1} y$ в σ_1 и y в σ_2), соответствующие различным асимптотическим разложениям v_i , $i = 1, 2$ (внутреннему и внешнему) искомой функции $v(y, s, \varepsilon)$. Предполагаем, что граничное условие для v при $y = 0$ не содержит ε и имеет вид

$$(2.6) \quad y = 0, \quad H(v, s) = \sum_{k=1}^n H_{\gamma_k}(v, s) = 0, \quad 0 < \gamma_1 < \gamma_2 < \dots < \gamma_n \dots$$

$$H_{\gamma_k}(\lambda, v, s) = \lambda^{\gamma_k} H_{\gamma_k}(v, s)$$

где H_{γ_k} — однородные по v операторы, γ_k — произвольные, необязательно целые числа.

Пусть одно из граничных условий (на бесконечности) для $v(y, s, \varepsilon)$ имеет порядок единицы, а решение в σ_2 может быть представлено в виде

$$(2.7) \quad \varepsilon \rightarrow 0, \quad v_2 \rightarrow \varepsilon^p v_*(y, s) + o(\varepsilon^p), \quad p > 0$$

Тогда граничным условием для v_2 при $y = 0$ будет

$$(2.8) \quad y = 0, \quad H_{\gamma_1}(v_2, s) = 0$$

Это утверждение доказывается подстановкой $v(y, s, \varepsilon)$ в граничное условие (2.6) и переходу к пределу при $\varepsilon \rightarrow 0$ с использованием представления (2.7).

В рассматриваемом случае $\gamma_1 = 1$ и поэтому граничное условие для $c^{(2)}$ совпадает с первым граничным условием в (1.1). Отсюда, ограничившись наиболее важным случаем для диффузионного пограничного слоя $k \geq O(\varepsilon^{-1})$, получаем с точностью до $O(\varepsilon)$

$$(2.9) \quad c^{(2)}|_{y=0, \theta=\text{const}} = 0$$

Решение задачи (2.3), (2.9) для распределения концентрации в $W^{(2)}$ ищем в виде [5]

$$(2.10) \quad c^{(2)}(y, \zeta) = (2\varepsilon)^{1/2} Ay^{1/2}F(x), \quad x = -\frac{\zeta}{2y}; \quad x \in (-\infty, 0]$$

и для определения функции $F(x)$ имеем

$$\begin{aligned} xF_{xx}'' + (1-x)F_x' + 1/2F &= 0 \\ (-x)^{1/2}F_x'|_{x=0} &= 0, \quad F|_{x \rightarrow -\infty} \rightarrow [-x]^{1/2}, \quad x \in (-\infty, 0] \end{aligned}$$

Здесь штрихом обозначено дифференцирование по переменной x . Окончательно для распределения концентрации в $W^{(2)}$ получаем

$$(2.11) \quad c^{(2)} = (2\varepsilon)^{1/2} \Gamma(3/2) Ay^{1/2} \Phi(-1/2, 1, -\zeta/2y)$$

$$\Phi(a, c, x) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a(a+1)\dots(a+k-1)}{c(c+1)\dots(c+k-1)} \frac{x^k}{k!}$$

Здесь $\Phi(a, c, x)$ — вырожденная гипергеометрическая функция.

Из выражений (2.5), (2.11) получаем граничное условие для концентрации в области задней критической точки $W^{(3)}$

$$(2.12) \quad c^{(3)}|_{Y \rightarrow \infty} \rightarrow \varepsilon 2^{1/2} \Gamma(3/2) AY^{1/2} \Phi(-1/2, 1, -3/8 Y S^2)$$

Задача (2.4), (2.12) исследовалась численными методами при $k = \infty$ в [3, 7]. Было показано, что вклад области $W^{(3)}$ в полный диффузионный поток на сферу имеет порядок ε , т. е. вносит поправку лишь в третий член разложения решения диффузионного погранслоя в ряд по ε . Этот факт имеет место и здесь, и эту область анализировать не будем.

Рассмотрим теперь область смещения $W^{(4)} = \{\varepsilon^{-1} \ll r, \psi \ll \varepsilon^2\}$, в которой, как и в $W^{(2)}$, диффузией вдоль линий тока можно пренебречь. Концентрация $c^{(4)}$ удовлетворяет следующему уравнению и граничным условиям:

$$(2.13) \quad \begin{aligned} \frac{\partial c^{(4)}}{\partial \rho} &= \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial c^{(4)}}{\partial \xi}, \quad \rho = \varepsilon \frac{r}{2} \\ \frac{\partial c^{(4)}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} &= 0, \quad c^{(4)}|_{\xi \rightarrow \infty} = 1 \end{aligned}$$

$$c^{(4)}|_{\rho \rightarrow 0} = [c^{(3)}(\xi) + c^{(2)}(\zeta, y) - A\xi]_{y \rightarrow \infty} = \\ = [c^{(3)}(\xi) - A\xi + 2\Gamma(3/2)A\rho^{1/2}\Phi(-1/2, 1, -\xi^2/4\rho)]_{\rho \rightarrow 0}$$

Здесь начальное условие определено сращиванием решения в области смещения с решениями в областях $W^{(1)}$ и $W^{(2)}$. Решение задачи (2.13) имеет вид [5]

$$(2.14) \quad c^{(4)}(\xi, \rho) = B(\xi, \rho) * [c^{(3)}(\xi) - A\xi] + \\ + 2A\Gamma(3/2)\rho^{1/2}\Phi(-1/2, 1, -\xi^2/4\rho) \\ B(\xi, \rho) * u(\xi) = \int_0^\infty \frac{\xi^*}{2\rho} \exp\left(-\frac{\xi^2 + \xi^{*2}}{4\rho}\right) I_0\left(\frac{\xi\xi^*}{2\rho}\right) u(\xi^*) d\xi^*$$

3. Диффузионный поток на поверхность сферы. Обсуждение результатов. Используя интегральное уравнение для функции Φ (1.8), получим уравнение для локального диффузионного потока j на поверхность сферы

$$j(t) = [\partial c^{(d)} / \partial r]_{r=1} = \varepsilon^{-1} \eta(t) [\partial (c_*^{(d)} - u) / \partial \xi]_{\xi=0}$$

Из выражения для $c_*^{(d)}$ (1.4) с учетом свойств (1.7), получаем связь между функциями Φ и j

$$(3.1) \quad \Phi(x) = \frac{2^{1/3}}{\Gamma(1/3)x^{1/3}} - \varepsilon \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} \eta^{-1}(x) j(x)$$

Подставляя это выражение в уравнение для $\Phi(x)$ (1.8), получаем следующее интегральное уравнение для локального диффузионного потока:

$$(3.2) \quad j_*(x) = 1 - k^* G(x) * j_*(x), \quad j_*(x) = j(x)k^{-1} \\ G(x) * w(x) = \int_0^x w(\lambda) \eta^{-1}(\lambda) (x - \lambda)^{-2/3} d\lambda$$

Исследуем теперь два предельных случая: 1) $k^* \gg 1$; 2) $k^* \ll 1$. Для локального потока j первый случай соответствует фиксированному значению ε и $k \rightarrow \infty$, а второй — фиксированному k и $\varepsilon \rightarrow 0$.

В первом случае в нулевом приближении получаем уравнение

$$G(x) * j^0(x) = \frac{3^{1/3} B_0}{\varepsilon \Gamma(1/3)}, \quad B_0 = \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \\ (k \rightarrow \infty, \varepsilon = \text{const})$$

решение которого имеет вид

$$(3.3) \quad j^0(x) = \varepsilon^{-1} \frac{3^{1/3}}{\Gamma(1/3)} \eta(x) x^{-1/3}$$

что соответствует предельному диффузионному потоку, задаваемому концентрацией $c_*^{(d)}$ (1.4).

Следующее приближение по параметру k^{-1} определяется уравнением Абеля

$$(3.4) \quad G * j^1 = -\varepsilon^{-1} 3^{1/3} \Gamma(2/3) j^0$$

решение которого приводит к выражению

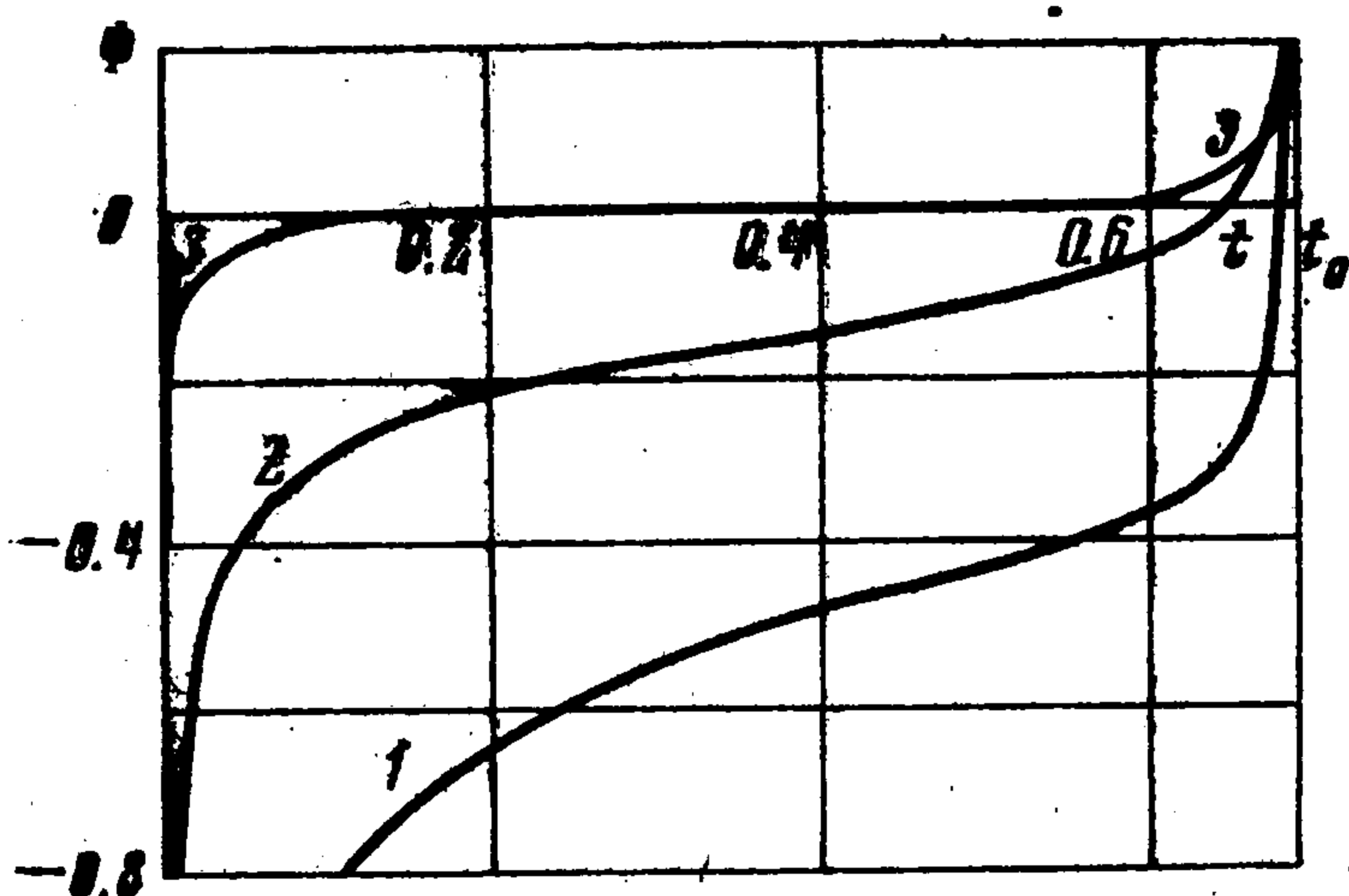
$$(3.5) \quad j = j^0 - (k^*)^{-1} \frac{3^{1/3}}{2\pi} \eta(x) \frac{d}{dx} \int_0^x j^0(\lambda) (x - \lambda)^{-2/3} d\lambda \\ (k^* = 3^{-1/3} \Gamma^{-1}(2/3) k\varepsilon)$$

Для полного потока вычисление интеграла (3.5) приводит к выражению

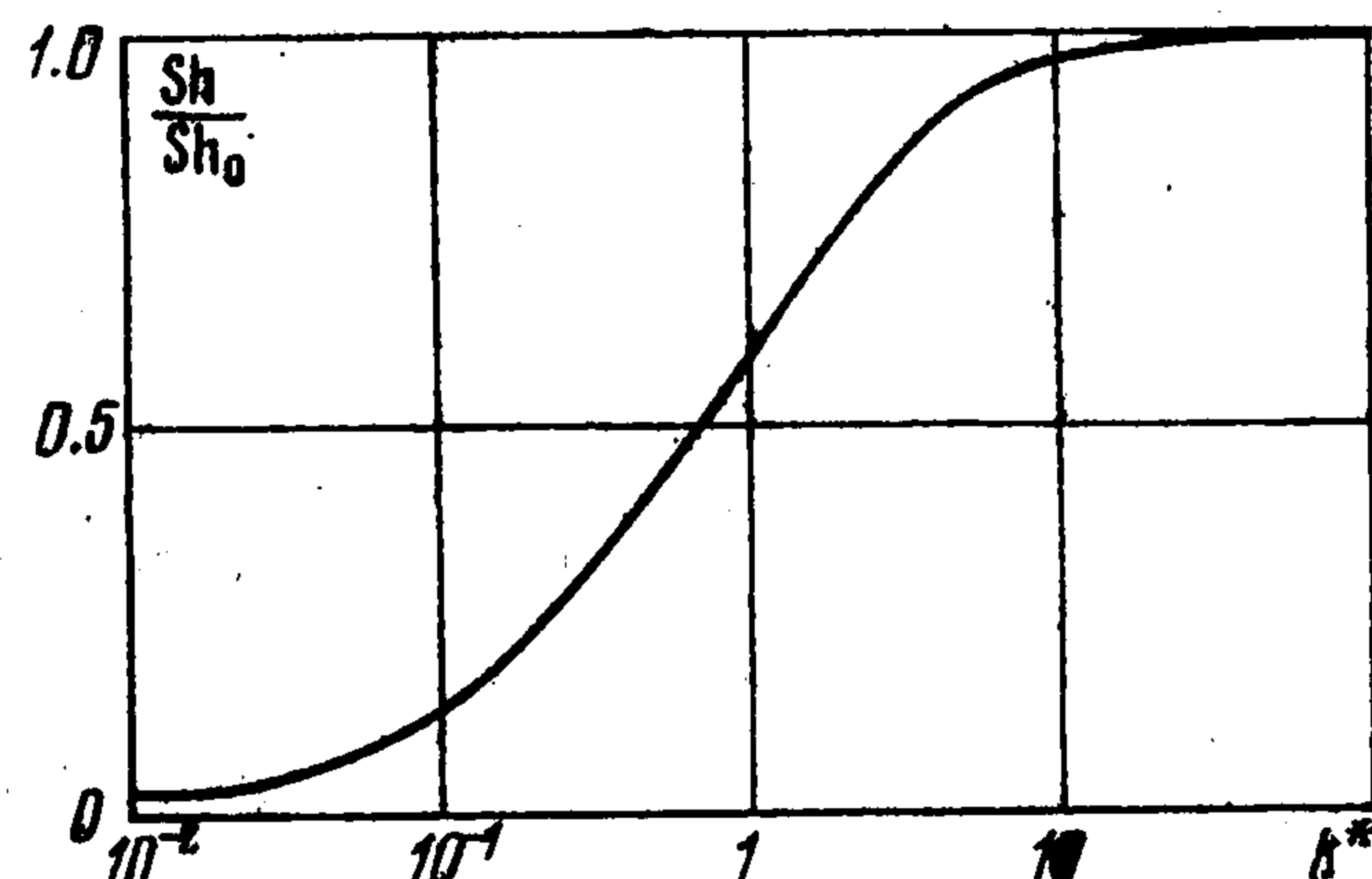
$$(3.6) \quad I = 2\pi \int_0^{\pi} \sin \tau j(\tau) d\tau = I_0 [1 - 0.46 (k^*)^{-1}], \quad I_0 = \frac{2\pi 3^{1/3} t_0^{2/3}}{\varepsilon \Gamma(1/3)}$$

Здесь I_0 — предельный поток на сферу при $k = \infty$.

Во втором предельном случае ($\varepsilon \rightarrow 0$) из интегрального уравнения (3.2) видно, что локальный диффузионный поток на всей поверхности сферы



Фиг. 1



Фиг. 2

(за исключением области задней критической точки $\sigma = |t_0 - x| < < O(e^{-1/\varepsilon})$) в главном приближении по параметру ε равен

$$(3.7) \quad j(x) = k \quad (\varepsilon \rightarrow 0, k = \text{const})$$

Это означает, что при $k \ll P^{1/3}$ режим протекания реакции на всей поверхности сферы близок к кинетическому.

Так как $G \approx 1 \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow t_0$, то вблизи задней критической точки имеется область пограничного типа $\sigma = \{|t_0 - x| \ll e^{-1/\varepsilon}\}$, в которой локальный диффузионный поток быстро изменяется от единицы до нуля. Поэтому в окрестности задней критической точки всегда существует область диффузионного режима протекания реакции. Вклад области σ в полный поток несуществен. Поэтому имеем

$$(3.8) \quad Sh = k, \quad Sh = I / 4\pi \quad (\varepsilon \rightarrow 0, k = \text{const})$$

Видно, что выражения для диффузионных потоков не зависят от числа Пекле. Это означает, что для конечной скорости поверхностной реакции при увеличении числа Пекле число Шервуда стремится к постоянному значению, равному (3.8).

Данное явление может быть названо насыщением диффузионного потока и объясняется тем, что при увеличении числа Пекле диффузионный поток увеличивается до тех пор, пока лимитирующей стадией процесса диффузии не становится поверхностная реакция.

Для промежуточных значений k^* решение интегрального уравнения (1.8) получено численными методами. Функция $\Phi(x)$ при разных k^*

представлена сплошными линиями на фиг. 1. Кривые 1, 2, 3 соответствуют значениям $k^* = 0.1, 1, 10$. При численном решении использовались первые два члена ряда (1.10). Искомая функция была представлена в виде $\Phi(x) = b_0 x^{-1/3} + b_1 x^{1/3} + \varphi(x)$. Функция $\varphi(x)$ и ее производная не имеют особенностей на отрезке $[0, t_0]$.

Полученные результаты позволяют определить полный поток на поверхность сферы. Для среднего числа Шервуда имеем

$$(3.9) \quad \frac{Sh}{Sh_0} = -2^{5/3} 3^{-1/3} \pi^{-2/3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \left[(b_0 + \alpha) t_0^{2/3} + \frac{1}{2} b_1 t_0^{4/3} + \frac{2}{3} \int_0^{t_0} \varphi(\tau) d\tau \right]$$

Здесь $Sh_0 = I_0 / 4\pi$ — число Шервуда для предельного потока на сферу.

Зависимость среднего числа Шервуда от параметра k^* приведена на фиг. 2. Отметим, что, как следует из численного решения интегрального уравнения для функции $\varphi(x)$, относительный вклад $\varphi(x)$ в среднее число Шервуда достаточно мал; в частности, при $k^* = 0.1$ он составляет около 30% и быстро уменьшается при увеличении k^* . Например, при $k^* = 1$ этот вклад не более 10%. Поэтому в широком диапазоне значений k^* зависимость полного потока от константы скорости реакции можно представить приближенной формулой

$$\frac{Sh}{Sh_0} = \frac{k^*}{a_0/B_0 + k^*} + \frac{3^{1/3} \pi^{2/3} \Gamma(2/3) k^*}{20 \Gamma^2(1/3) (a_0/B_0 + k^*) (a_0/B_1 + k^*)}$$

Полученные в п. 1 результаты позволяют сделать некоторые выводы, касающиеся режимов протекания реакции на поверхности сферы.

Отметим, что вывод [2] о существовании вблизи передней критической точки области кинетического режима протекания реакции при любой конечной скорости последней в общем случае несправедлив. Действительно, из (1.10) (1.11) и (1.18) в передней критической точке будем иметь

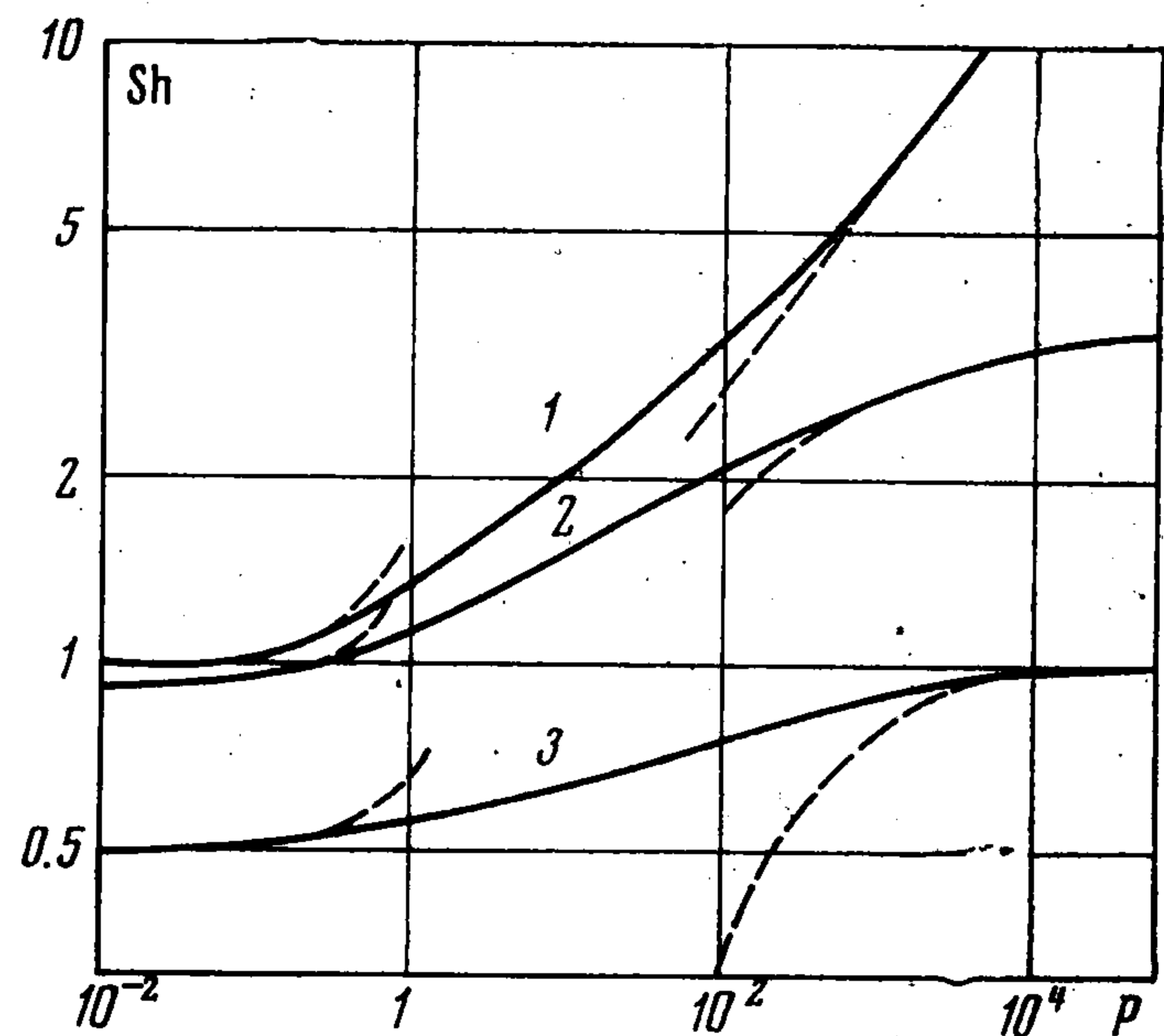
$$c^{(d)} \Big|_{\theta=\pi}^{r=a} = -\frac{b_0 B_0}{2^{1/3} \Gamma(2/3)} = \frac{1}{1 + 2^{1/3} 3^{-1} \Gamma(1/3) k P^{-1/3}}$$

и, следовательно, $j = kc^{(d)} \neq kc \Big|_{r \rightarrow \infty} = k$, что означает отсутствие кинетического режима в общем случае. При $k \ll P^{1/3}$ имеем $j = k + O(\varepsilon)$, и, следовательно, только в этом случае режим протекания реакции в окрестности точки $\theta = \pi$ достаточно близок к кинетическому. Как отмечалось выше, в окрестности задней критической точки всегда существует область диффузионного режима протекания реакции.

Из полученных результатов следует, что решение [1] для предельного потока на частицу применимо лишь при $k^* \gg 1$, т. е. при $k \gg P^{1/3}$. Последнее означает, что при достаточно больших числах Пекле предельный поток не реализуется вплоть до весьма высоких скоростей поверхностной реакции.

Полученные результаты могут быть аналогично [2] сопоставлены с результатами [8] для малых чисел Пекле. На фиг. 3 штриховыми линиями

приведены зависимости числа Шервуда от числа Пекле при малых (согласно [8] в частном случае стоксова потока) и больших значениях последнего при различных значениях константы скорости реакции. Кривые 1, 2, 3 соответствуют $k = \infty, 10, 1.0$. Из фиг. 3 следует возможность интерполяции для промежуточных значений числа Пекле и любых скоростей химической реакции. Примеры интерполяции показаны на фиг. 3 сплошными линиями. Фиг. 3 иллюстрирует также явление насыщения диффузионного потока при увеличении числа Пекле.



Фиг. 3

В заключение отметим, что полученные выше результаты можно обобщить на случай более сложных полей течения (см., например, [9]).

Поступила 18 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
2. Сергеев Ю. А. Конвективная диффузия к реагирующей твердой сфере в стоксовом потоке. ПММ, 1976, т. 40, вып. 5.
3. Sin P. H., Newman J. Mass transfer to the rear of a sphere in Stokes flow. Internat. J. Heat and Mass Transfer, 1967, vol. 10, p. 1749—1756.
4. Sutton W. G. L. On the equation of diffusion in turbulent medium. Proc. Roy. Soc. A, 1943, vol. 182, No. 988.
5. Полянин А. Д. Распределение концентрации в диффузионном следе частицы. Изв. АН СССР, МЖГ, 1977 № 1.
6. Гупало Ю. П., Полянин А. Д., Рязанцев Ю. С. О массообмене частиц, расположенных на оси потока, при больших числах Пекле. Изв. АН СССР, МЖГ, 1977, № 2.
7. Newman J. Mass transfer to the rear of cylinder at high Schmidt numbers. J. I. & E. C. Fundamentals, 1969, vol. 8, No. 3.
8. Гупало Ю. П., Рязанцев Ю. С. О массообмене сферической частицы в ламинарном потоке вязкой жидкости. ПММ, 1971, т. 35, вып. 2.
9. Гупало Ю. П., Полянин А. Д., Рязанцев Ю. С. Диффузия к частице при больших числах Пекле в случае произвольного осесимметричного обтекания вязкой жидкостью. ПММ, 1976, т. 40, вып. 5.