

КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ К ЧАСТИЦЕ В ЖИДКОСТИ ПРИ НЕЛИНЕЙНОЙ КИНЕТИКЕ

А. Д. Полянин, Ю. А. Сергеев

(Москва)

Для больших чисел Пекле методом сращиваемых асимптотических разложений определено поле концентрации в окрестности твердой сферы в стоксовом потоке при протекании на ее поверхности химической реакции, скорость которой произвольным образом зависит от концентрации диффундирующего вещества вблизи поверхности. Получена зависимость полного диффундирующего потока на поверхность сферы от скорости химической реакции. Как и в случае химической реакции первого порядка [1], существует явление насыщения диффузионного потока при увеличении числа Пекле. Исследованы режимы протекания реакции на поверхности сферы. Определено распределение концентрации в области диффузионного следа и исследована его структура. Для случая линейной кинетики задача решена в [1].

Исследованию конвективной диффузии к поверхности реагирующей частицы в однородном потоке вязкой жидкости посвящен ряд работ, например [2, 3], в которых рассмотрен случай полного поглощения реагента поверхностью частицы, а также гетерогенной химической реакции первого порядка [1, 4]. Представляет интерес исследование диффузии реагента к движущейся частице при протекании на ее поверхности химической реакции, скорость которой зависит от концентрации реагента вблизи поверхности более сложным, вообще говоря, произвольным образом. Задачи такого рода появляются, например, при исследовании диффузии реагента к частице в условиях, когда на поверхности частицы реакция протекает по лангмюровской кинетике при средних заполнениях поверхности (см., например, [5]). Широко известны также примеры реакций целого порядка.

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

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

$$\left[\frac{\partial c}{\partial r} - kf^*(c) \right]_{r=1} = 0, \quad c|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 1$$

$$[\partial c / \partial \theta]_{\theta=0} = [\partial c / \partial \theta]_{\theta=\pi} = 0, \quad \varepsilon^{-3} = P = aU / D$$

$$k = k'a / D, \quad f^*(0) = 0$$

Здесь c — концентрация вещества, ψ — функция тока, P — число Пекле, a — радиус сферы, D — коэффициент диффузии, k' — константа скорости реакции, $f^*(c)$ — зависимость скорости химической реакции от кон-

центрации реагента вблизи поверхности, угол θ отсчитывается от направления потока. В качестве масштабов в уравнении (1.1) выбраны радиус сферы, скорость потока и концентрация на бесконечности.

Безразмерная функция тока стокова обтекания частицы имеет вид

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

В дальнейшем полагается, что число Пекле, как обычно для жидкости, велико, т. е. $\varepsilon \ll 1$. Асимптотический анализ задачи (1.1), (1.2) при $\varepsilon \rightarrow 0$ в случае линейной кинетики ($f^*(c) = c$) был проведен в [1].

При $\varepsilon \ll 1$ в окрестности частицы в потоке можно выделить несколько характерных областей с различным механизмом массопереноса [6]. Это внешняя область e , область передней критической точки b , 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.

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

Делая замену переменных

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

и оставляя главные члены разложения по параметру ε , из выражений (1.1), (1.2) получаем

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

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

$$c^{(d)}|_{t=0} = 1, \quad t_0 = t(0) = \sqrt{3}\pi/8$$

$$\eta(t) = 1/2 \sqrt{3} \sin T^\circ(t), \quad t \equiv T[T^\circ(t)]$$

Решение уравнения диффузионного пограничного слоя (1.3) при условии полного поглощения вещества на поверхности сферы ($k = \infty$) получено в [2]

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

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

Следуя работе [1], делаем замену $z = 2/2 \xi^{3/2}$ и ищем решение задачи (1.3) в виде $c^{(d)} = c^{(d)} + u$. Для неизвестной функции u получаем урав-

нение

$$(1.5) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{1}{3z} \frac{\partial u}{\partial z}$$

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

$$u|_{z \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad u|_{t=0} = 0$$

Решение уравнения (1.5) ищем в виде

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

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

Функция (1.6) удовлетворяет уравнению и последним двум граничным условиям (1.5) для любого ядра $\Phi(t)$ и в интервале $0 < t \leq t_0$ обладает свойствами [7]

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

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

Из первого граничного условия (1.5) и свойств (1.7) следует, что функция $\Phi(x)$ является решением интегрального уравнения

$$(1.8) \quad \eta(x) \Phi(x) + K^* f(L^* \Phi) - \alpha \mu(x) = 0$$

$$L^* \Phi \equiv \int_0^x \Phi(\lambda) (x - \lambda)^{-2/3} d\lambda$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$(1.9) \quad \mu(x) = \eta(x) x^{-1/3}, \quad K^* = 3^{-1/3} \Gamma^{-1}(2/3) k\varepsilon, \quad \alpha = 2^{1/3} \Gamma^{-1}(1/3)$$

$$f(x) \equiv 2^{1/3} \Gamma(2/3) f^*(2^{-1/3} \Gamma^{-1}(2/3) x)$$

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

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

Если функция $f(x)$ непрерывна, то при $x \rightarrow 0$ имеем $\Phi(x) \rightarrow b_0 x^{-1/3} + o(x^{-1/3})$, где b_0 — корень уравнения (B — бета-функция)

$$(1.10) \quad H(b_0) = b_0 a_0 + K^* f(b_0 B_0) - \alpha a_0 = 0, \quad B_n = B(1/3, 2/3 (n+1))$$

Считаем, что функция $f(x)$ в точке $x_0 = b_0 B_0$ разлагается в сходящийся на некотором интервале ряд

$$f(b_0 B_0 + \tau) = f^o + \lambda_1 \tau + \sum_{k=2}^{\infty} \lambda_k \tau^k, \quad f^o = f(b_0 B_0)$$

Введем следующее обозначение:

$$(1.11) \quad \Omega [\eta(x), \lambda_k, p, y, A(y), \mu(x)] \equiv \eta(x)y + K^*pA(y) + \\ + F(\mu(x), \lambda_k, A(y))$$

$$F(\mu(x), \lambda_k, A(y)) = K^*f^0(1 - a_0^{-1}\mu(x)) + K^* \sum_{k=2}^{\infty} \lambda_k [A(y)]^k$$

где $A(y)$ — некоторый, пока не фиксированный линейный оператор. Уравнение (1.8) может быть записано в виде

$$(1.12) \quad \Omega [\eta(x), \lambda_k, \lambda_1, y, L * y, \mu(x)] = 0 \\ y = y(x) = \Phi(x) - b_0 x^{-1/3}$$

Решение задачи (1.12) ищем в виде ряда

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

Подставляя (1.13) в уравнение (1.12) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях x , получаем рекуррентную систему для определения коэффициентов b_n

$$(1.14) \quad b_n = -[a_0 + K^*\lambda_1 B_n]^{-1} \left\{ \sum_{k=1}^n a_k b_{n-k} + F_n(\mu, \lambda_k, L*y) \right\}$$

Здесь $F_n(\mu, \lambda_k, L*y)$ зависит от b_1, b_2, \dots, b_{n-1} и определяется как коэффициент при $x^{(2n+1)/3}$ в разложении $F(\mu, \lambda_k, L*y)$ в ряд после подстановки в него (1.13), т. е.

$$F(\mu, \lambda_k, L*y) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n x^{(2n+1)/3}$$

Ряд (1.13), (1.14) сходится в некоторой окрестности нуля.

Для доказательства рассмотрим ряд с коэффициентами

$$(1.15) \quad b_n^* = a_0^{-1} \left\{ \sum_{k=1}^n |a_k| b_{n-k}^* - F_n(\mu^*, \lambda_k, L*y^*) \right\} \\ b_0^* = b_0$$

Члены этого ряда определяются как формальное решение нелинейного интегрального уравнения

$$(1.16) \quad \Omega [\eta^*(x), \lambda_k, 0, y^*, L*y^*, \mu^*(x)] = 0 \\ y^* = \sum_{n=1}^{\infty} b_n^* x^{(2n+1)/3}, \quad \mu^*(x) = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n| x^{2n/3} \\ \eta^*(x) = a_0 x^{-1/3} - \sum_{n=1}^{\infty} |a_n| x^{(2n+1)/3}$$

Вместе с (1.16) рассмотрим ряд

$$(1.17) \quad b_n^{\circ} = a_0^{-1} \left\{ \sum_{k=1}^n |a_k| b_{n-k}^{\circ} - F_n(\mu^*, -|\lambda_k|, B_0 y^{\circ}) \right\}, \quad b_0^{\circ} = b_0$$

где $B_0 y \equiv B_0 E(y)$, E — тождественный оператор, $B_0 = B(1/3, 2/3)$; коэффициенты ря-

да (1.17) могут быть получены как формальное решение уравнения

$$(1.18) \quad \Omega [\eta^*(x), -|\lambda_k|, 0, y^0, B_0 y^0, \mu^*(x)] = 0$$

$$y^0 = \sum_{n=1}^{\infty} b_n x^{(2n+1)/3}$$

Уравнение (1.18) в отличие от (1.12), (1.16) является алгебраическим относительно переменной y^0 . Введя новую переменную $\tau = x^{1/3}$, имеем $[\partial\Omega / \partial\tau]_{\tau=0, y=0} \neq 0$, поэтому по теореме Коши существует некоторая окрестность точки $x=0$, в которой ряд (1.17) сходится.

Пусть $f(x) \geq 0$ при $x \geq 0$ и $f'(x) \geq 0$ при $-\infty < x < \infty$, тогда уравнение (1.10) имеет единственный положительный корень $b_0 \geq 0$. Поэтому все коэффициенты ряда (1.17), (1.18) положительны. Учитывая, что $B_n \leq B_0$ при $n \geq 1$ и $\lambda_1 \geq 0$, по индукции получаем $b_n \leq b_n^0$. Следовательно, ряд (1.17), (1.18) мажорирует (1.13), (1.14) и последний сходится.

Полное решение в диффузионном погранслое с помощью функции Φ может быть записано в виде

$$(1.19) \quad c^{(d)}(\xi, t) = \Gamma^{-1} \left(\frac{1}{3} \right) \gamma \left(\frac{1}{3}, \frac{\xi^3}{9t} \right) + \\ + \frac{1}{2^{1/3} \Gamma(2/3)} \int_0^t \Phi(\lambda) (t-\lambda)^{-2/3} \exp \left[-\frac{\xi^3}{9(t-\lambda)} \right] d\lambda$$

2. Распределение концентрации в диффузионном следе. Область диффузионного следа, границе которого соответствует $\theta \sim \varepsilon$, вносит относительно малый вклад $\sim \varepsilon$ в интегральный диффузионный поток к поверхности частицы. Однако поле концентрации в следе будет играть существенную роль в массообмене частиц, движущихся в следе первой [8,9].

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 концентрации.

Оценка отдельных членов уравнения (1.1), (1.2) в конвективно-погранслоевой области следа $W^{(1)} = \{O(\varepsilon) < r - 1, O(\varepsilon^3) < \psi < O(\varepsilon^2)\}$ показывает, что здесь правой частью уравнения можно пренебречь. Поэтому концентрация зависит лишь от функции тока и сохраняет постоянное значение вдоль линий тока, равное значению на выходе из диффузионного погранслоя. Выражение для концентрации в $W^{(1)}$ определяется сращиванием с решением (1.19) и имеет вид

$$(2.1) \quad c^{(1)}(\xi) = c^{(d)}(\xi, t(\theta)) |_{\theta \rightarrow 0, \xi = \text{const}} = c^{(d)}(\xi, t_0)$$

Во внутренней области диффузионного следа $W^{(2)} = \{O(\varepsilon) < r - 1 < O(\varepsilon^{-1}), \psi < O(\varepsilon^3)\}$ радиальный перенос несуществен. Уравнение и граничные условия при $\zeta = 0$ и $s \rightarrow \infty$ ($\zeta = \varepsilon^{-3}\psi$) для $W^{(2)}$ совпадают с полученными для случая линейной кинетики [1], при этом из условия сращивания с решением в конвективно-погранслоевой области $W^{(1)}$ (при $\zeta \rightarrow \infty$) следует, что $c^{(2)} \sim \sqrt{\varepsilon}$. Поэтому для граничного условия при $y \rightarrow 0$, $\theta = \text{const}$ в случае реакции порядка n получаем

$$(2.2) \quad [\partial v / \partial y] - \lambda_0 v^n = 0, \quad \lambda_0 = k\varepsilon^{(n-1)/2}, \quad v = \varepsilon^{-1/2} c^{(2)}$$

Так как $\varepsilon \ll 1$, то возможны некоторые упрощения:

1) $k \gg \varepsilon^{(1-\kappa)/2}$ ($\lambda_0 \gg 1$), тогда первым членом в граничном условии (2.2) можно пренебречь, откуда для $c^{(2)}$ имеем

$$(2.3) \quad c^{(2)}(y=0) = 0$$

2) при $k \ll \varepsilon^{(1-\kappa)/2}$ ($\lambda_0 \ll 1$) второй член в (2.2) несуществен, и для концентрации получаем

$$(2.4) \quad [\partial c^{(2)} / \partial y]_{y=0, \theta=\text{const}} = 0$$

При $k\varepsilon^{(\kappa-1)/2} \sim 1$ необходимо учитывать оба члена в выражении (2.2). Наибольший интерес для диффузионного погранслоя представляет случай $k\varepsilon \sim 1$. Тогда при $\kappa < 3$ для $c^{(2)}$ имеем граничное условие (2.3), а для $\kappa > 3$ — условие (2.4). Для $\kappa = 3$ необходимо решать задачу для концентрации во внутренней области с полным граничным условием (2.2).

В дальнейшем ограничимся исследованием случая $0 < \kappa < 3$.

Решение для распределения концентрации в $W^{(2)}$ имеет вид [1]

$$(2.5) \quad c^{(2)} = (2\varepsilon)^{1/2} \Gamma(3/2) A y^{1/2} \Phi(-1/2, 1, -\zeta / (2y))$$

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

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

Область задней критической точки $W^{(3)} = \{\theta < O(\varepsilon), r - 1 < O(\varepsilon)\}$, в которой существенны как радиальный, так и тангенциальный перенос, здесь не рассматривается. Отметим лишь, что вклад области $W^{(3)}$ в полный диффузионный поток на сферу имеет порядок ε . Аналогичная задача в случае полного поглощения растворенного вещества на поверхности частицы ($k = \infty$) исследовалась численными методами в [6, 10].

В области смешения $W^{(4)} = \{O(\varepsilon^{-1}) < r, \psi < O(\varepsilon)\}$ диффузией вдоль линий тока можно пренебречь. Пропуская промежуточные результаты, которые получаются аналогично [1], приведем окончательное выражение для распределения концентрации в этой области

$$(2.6) \quad c^{(4)}(\xi, \rho) = \int_0^{\infty} \frac{\xi^*}{2\rho} \exp\left\{-\frac{\xi^2 + \xi^{*2}}{4\rho}\right\} I_0\left(\frac{\xi\xi^*}{2\rho}\right) c^{(1)}(\xi^*) d\xi^*$$

Здесь I_0 — модифицированная функция Бесселя, а $c^{(1)}(\xi)$ определено выражением (3.1).

Из выражений для распределения концентрации в областях $W^{(2)}$, $W^{(3)}$ диффузионного следа видно, что распределение концентрации в них отличается от случая полного поглощения ($k = \infty$) лишь коэффициентом пропорциональности A [1], в который входит дополнительный член с $\Phi(t_0)$, что приводит к увеличению концентрации в этих областях по сравнению с предельным случаем $k = \infty$.

3. Диффузионный поток на поверхность сферы. Используя интегральное уравнение для функции Φ (1.8), получим теперь уравнение для 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 $\Phi(t)$ и $j(t)$

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

Подставляя это выражение в уравнение для $\Phi(t)$ (1.8), получаем нелинейное интегральное уравнение для локального диффузионного потока j на поверхность сферы

$$(3.2) \quad j(t) = \frac{k}{2^{1/3} \Gamma(2/3)} f\left(\frac{2^{1/3} B_0}{\Gamma(1/3)} - \varepsilon \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} G*j\right)$$

$$G*j = \int_0^t j(\lambda) \eta^{-1}(\lambda) (t - \lambda)^{-2/3} d\lambda$$

Исследуем два предельных случая: 1) $k\varepsilon \gg 1$, 2) $k\varepsilon \ll 1$.

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 ввиду условия $f(0) = 0$ в нулевом приближении получаем уравнение

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

решение которого имеет вид

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

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

Если функция $f(x)$ соответствует реакции порядка κ , т. е.

$$(3.4) \quad f(x) = x^\kappa, \quad \kappa > 0$$

то следующее приближение по параметру k определяется уравнением Абеля

$$(3.5) \quad G*j^1 = -\sigma [j^0]^{1/\kappa}, \quad \sigma = \varepsilon^{-1} 3^{1/3} \Gamma(2/3) k^{-1/\kappa}$$

Отсюда, используя [11] с точностью до $O(k^{-2/\kappa})$, получаем выражение для диффузионного потока

$$(3.6) \quad j = j^0 - k^{-1/\kappa} \frac{\sqrt{3}\sigma}{2\pi} \eta(t) \frac{d}{dt} \int_0^t [j^0(\lambda)]^{1/\kappa} (t - \lambda)^{-1/3} d\lambda, \quad k \rightarrow \infty$$

где $j = j^0(t)$ определяется формулой (3.3).

Из выражения (3.6) видно, что диффузионный поток возрастает с ростом k , а увеличение показателя κ в «законе реакции» приводит к его уменьшению.

Для полного потока вычисление интеграла в (3.6) приводит к выражению

$$(3.7) \quad I = I_0 [1 - C(\kappa) K^{*-1/\kappa}]$$

Здесь I_0 — полный поток при $k = \infty$. В частности, для линейной кинетики ($\kappa = 1$) $C(1) \approx 0.46$ [1].

Во втором предельном случае ($\varepsilon \rightarrow 0$) из интегрального уравнения (3.2) видно, что локальный диффузионный поток на всей поверхности сферы (за исключением области задней критической точки $\sigma = \{|t_0 - t| < O(e^{-1/\varepsilon})\}$) в главном приближении по параметру ε одинаков и для реакции порядка κ равен

$$(3.8) \quad j(t) = kf^*(c)|_{r \rightarrow \infty} = k \quad (\varepsilon \rightarrow 0, k = \text{const})$$

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

Так как при $t \rightarrow t_0$ $G * 1 \rightarrow \infty$, то вблизи задней критической точки имеется область погранслоя типа $\sigma = \{|t_0 - t| < O(e^{-1/\varepsilon})\}$, в которой локальный диффузионный поток $j(t)$ быстро изменяется от единицы до нуля. Вклад области σ в полный диффузионный поток несуществен. Поэтому имеем

$$(3.9) \quad I = 4\pi kf^*(1) \quad (\varepsilon \rightarrow 0, k = \text{const})$$

Видно, что выражение для диффузионных потоков не зависит от числа Пекле (ε). Это означает, что, как и в случае реакции первого порядка [1], существует явление насыщения диффузионного потока, состоящее в том, что для любой конечной скорости поверхностной реакции при увеличении числа Пекле число Шервуда стремится к постоянному значению (3.9), определяемому кинетикой поверхностной реакции.

Полученные результаты позволяют аналогично [1] исследовать режимы протекания реакции на поверхности частицы. Как и для реакции первого порядка [1], оказывается, что вблизи задней критической точки всегда существует область диффузионного режима протекания реакции, а вблизи передней критической точки кинетический режим в общем случае отсутствует.

Отметим также, что локальный диффузионный поток в малой окрестности задней критической точки превышает локальный поток в условиях полного поглощения вещества поверхностью частицы. Последнее объясняется тем, что в окрестности задней критической точки всегда существует область диффузионного режима протекания реакции (т. е. $c \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow 0$, $r = 1$), а поток жидкости в этой области обеднен менее, чем в случае полного поглощения.

Исследуем диффузию вещества в окрестности передней критической точки $b = \{r - 1 < O(\varepsilon), \pi - \theta < O(\varepsilon)\}$ в зависимости от порядка реакции κ . При $kP^{-1/3} = O(1)$ для локального диффузионного потока в окрестности $\theta = \pi$ имеем

$$(3.10) \quad i_\pi = \frac{3^{1/3} a_0}{\varepsilon \Gamma(1/3)} \left(1 - \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \frac{b_0}{2^{1/3}} \right)$$

Рассмотрим поведение первого коэффициента ряда (1.13) в зависимости от изменения параметров κ и λ . Уравнение для b_0 может быть записано в виде

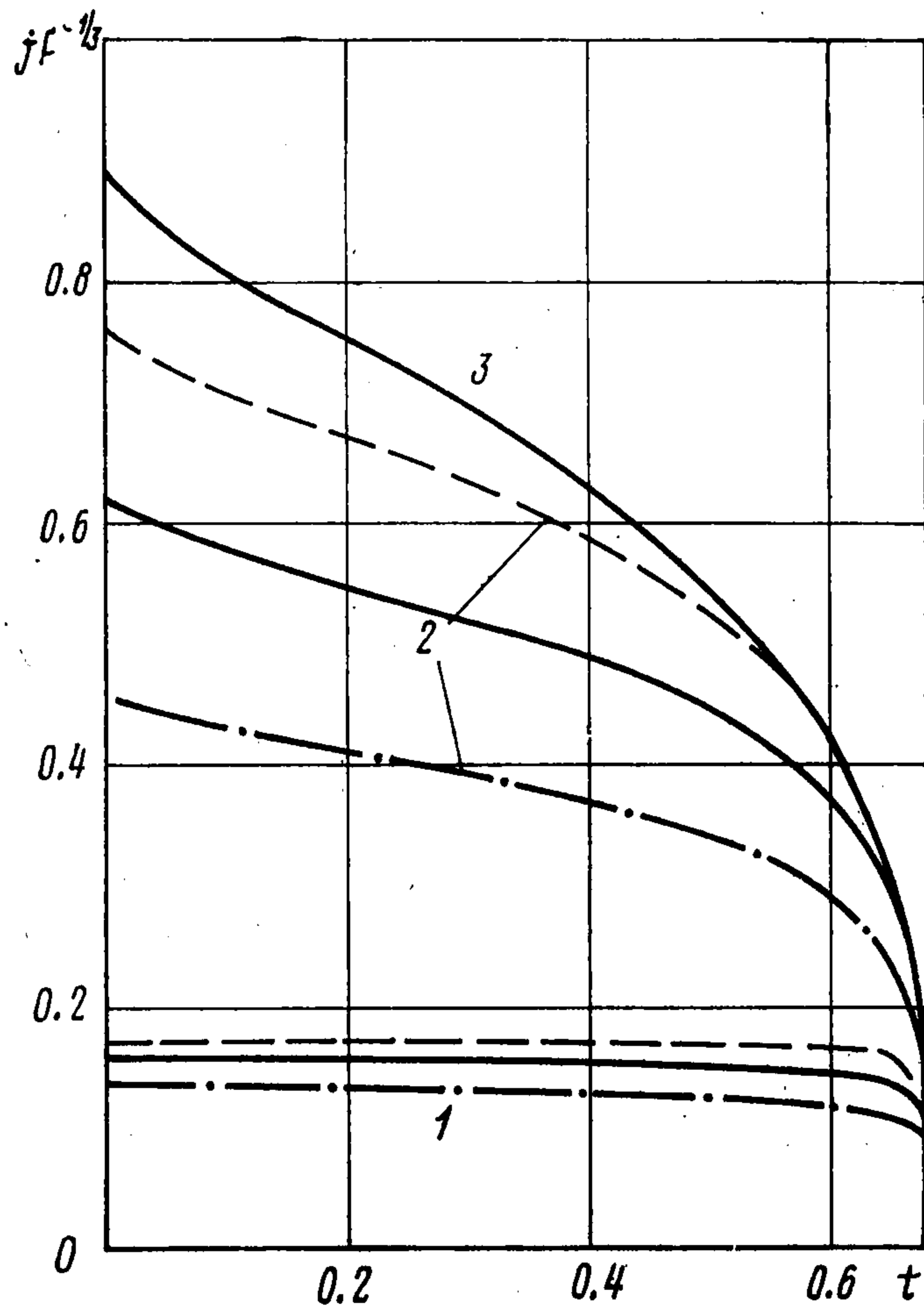
$$(3.11) \quad H(x, \lambda, \kappa) = 0, \quad H(x, \lambda, \kappa) = x + \lambda x^\kappa - 1 \\ b_0 = 2^{1/3} \Gamma(2/3) B_0^{-1} x, \quad \lambda = 1/3 \kappa \varepsilon 2^{1/2} \Gamma(1/3)$$

При $x = 0$ $H(0, \lambda, \kappa) < 0$, а при $x = 1$ $H(1, \lambda, \kappa) > 0$. Так как $H_x' > 0$, то при $x \geq 0$ уравнение (3.11) имеет единственный корень в интервале $[0, 1]$.

Пусть $\kappa_1 < \kappa_2$ и x_1 — корень уравнения (3.11) при $\kappa = \kappa_1$, а x_2 — при $\kappa = \kappa_2$ (λ в обоих случаях фиксировано). Тогда выполнено неравенство $x_1 < x_2$. Это утверждение следует из неравенства $H(x_1, \lambda, \kappa_2) = x_1 + \lambda x_1^{\kappa_2} - 1 = \lambda x_1^{\kappa_1} (x_1^{\kappa_2 - \kappa_1} - 1) < 0$. Аналогично получаем, что если $\lambda_1 < \lambda_2$ и x_1^* — корень уравнения (3.11) при $\lambda = \lambda_1$, а x_2^* — при $\lambda = \lambda_2$ (κ фиксировано), то $x_1^* > x_2^*$.

Из этих свойств и выражения для диффузионного потока (3.10) следует, что в окрестности передней критической точки локальный поток растет с ростом k и убывает при увеличении порядка реакции.

Для промежуточных значений $k\epsilon$ решение интегрального уравнения (1.8) получено численными методами. Зависимость $j(t)$ для $\kappa = 1/2, 1.0, 2.0$ представлена на фиг. 1 штриховыми, сплошными и штрихпунктирными линиями соответственно. Кривые 1, 2, 3 соответствуют значениям $K^* = 0.1, 1, 10$. Зависимость полного потока на частицу от K^* для тех же значений κ приведена на фиг. 2. Здесь I_0 — предельный поток на сферу, соответствующий $k \rightarrow \infty$.

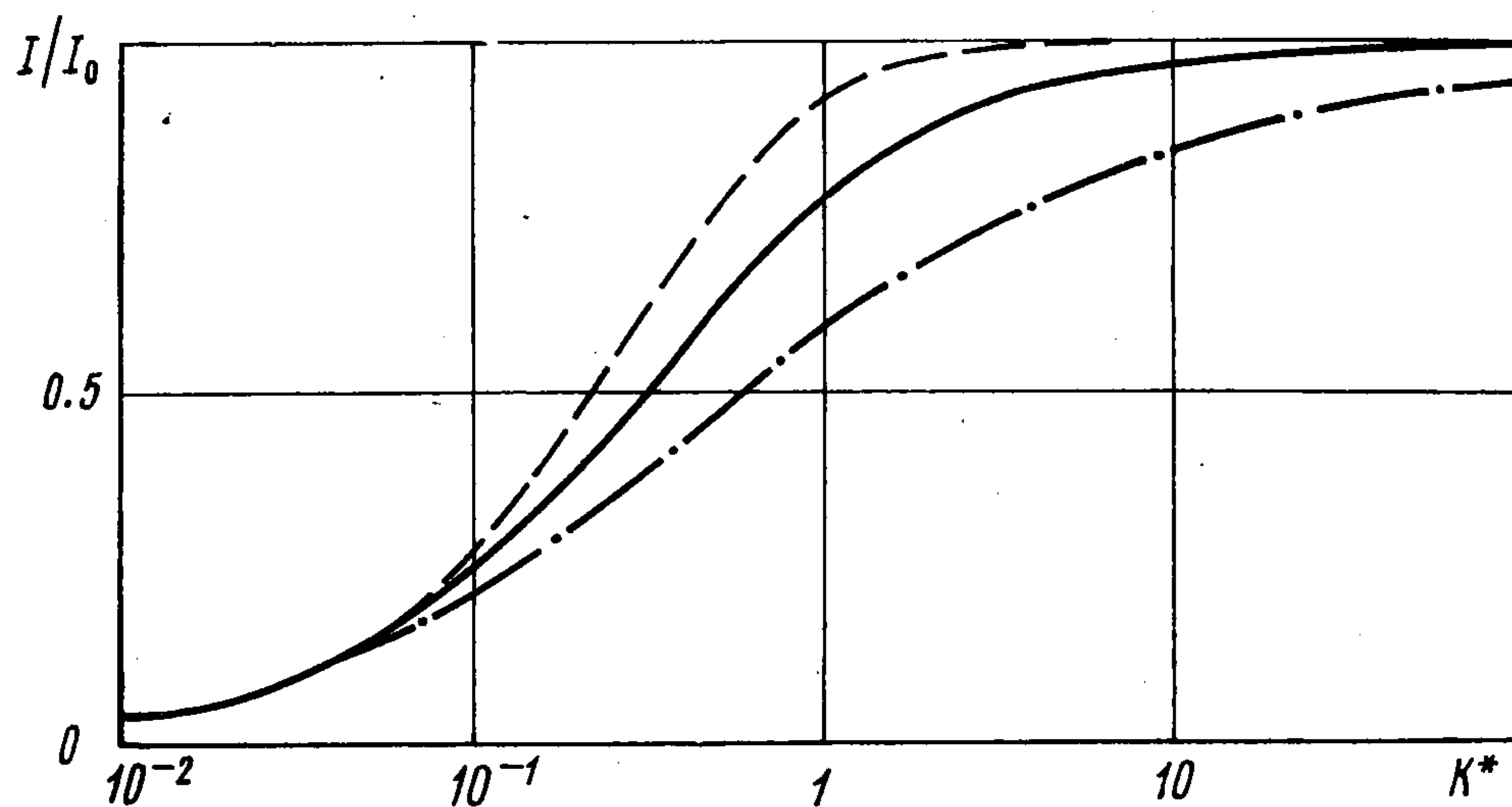


Фиг. 1

Заметим, что представление функции $\Phi(t)$ в виде ряда (1.13) приводит к выражению для локального потока в виде ряда

$$(3.12) \quad j(t) = j_\pi + a_1 \Pi j_\pi^{(2\kappa-1)/\kappa} [a_0 2^{1/3} \Gamma(1/3) + a_0 \Pi j_\pi^{(\kappa-1)/\kappa}]^{-1} t^{2/3} + \dots, \quad \Pi = \epsilon k^{1/\kappa} \kappa B_1$$

Как следует из численного решения интегрального уравнения (3.2), при достаточно больших значениях K^* при вычислении полного потока



Фиг. 2

можно ограничиться первыми двумя членами ряда (3.12). Так, например, для $\kappa = 1/2$ вклад остаточного члена при $K^* = 0.1$ составляет около 15% и быстро уменьшается с ростом K^* ; для $\kappa = 2$, $K^* = 0.1$ этот вклад составляет около 20%. Таким образом, в широком диапазоне значений K^* зависимость полного потока от константы скорости можно представить приближенной формулой

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\alpha - b_0(K^*)}{\alpha} + \frac{b_1(K^*)}{\alpha} t_0^{2/3}$$

В заключение отметим, что полученные выше результаты можно обобщить на случай более сложных полей течения (см., например, [12]).

Поступила 25 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Полянин А. Д., Сергеев Ю. А. О диффузии к поглощающей частице при смешанной кинетике. ПММ, 1977, т. 41, вып. 4.
2. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
3. Rimmer P. L. Heat transfer from a sphere in a stream of small Reynolds number. J. Fluid Mech., 1968, vol. 32, pt 1.
4. Гупало Ю. П., Рязанцев Ю. С. О массо-теплообмене сферической частицы в ламинарном потоке вязкой жидкости. ПММ, 1971, т. 35, вып. 2.
5. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
6. 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, No. 12.
7. Sutton W. G. L. On the equation of diffusion in a turbulent medium. Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1943, vol. 182, No. 988.
8. 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.
9. Полянин А. Д. Распределение концентрации в диффузионном следе частицы, обтекаемой стоксовым потоком. Изв. АН СССР, МЖГ, 1977, № 1.
10. Newman J. Mass transfer to the rear of a cylinder at high Schmidt numbers. Ind. and Engng Chem. Fundam., 1969, vol. 8, No. 3.
11. Мюнтц Г. Интегральные уравнения, т. 1. Л.— М., Гостехиздат, 1934.
12. 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.