

Введение Бутилкаучук (БК) получают путем катионной сополимеризации изобутилена с изопреном, протекающей с высокой скоростью и большим выделением тепла [1-7]. Избыток тепла в зоне реакции приводит к ухудшению механических свойств и налипанию образующегося БК на стенки реактора. При этом существенное влияние на процесс начинает оказывать геометрия аппарата. Она должна способствовать формированию поля скоростей, облегчающего диспергирование вводящейся каталитической смеси и улучшающего теплообмен. Поэтому актуальной является задача математического моделирования процесса получения БК в целях определения оптимальной (с точки зрения свойств продукта) геометрии аппарата и других влияющих факторов. Однако моделирование в стандартных программных пакетах вычислительной гидродинамики настоящей задачи затруднительно, так как они не учитывают специфику химических превращений при сополимеризации, сопровождающейся выделением тепла. В связи с вышесказанным целью настоящей работы стало создание алгоритма расчета гидродинамических и температурных условий в реакторе синтеза бутилкаучука (то есть для течения жидкости, осложненного протеканием химической реакции) с применением стандартных методов вычислительной гидродинамики на основе системы уравнений Навье-Стокса и системы уравнений химической кинетики, описывающей расход реагирующих веществ. Алгоритм расчета и обсуждение результатов Исходная система уравнений имеет следующий вид [8-10]. Уравнение неразрывности всей реакционной массы: Уравнения неразрывности по каждой компоненте реакционной массы: Уравнения сохранения импульса для сплошной среды в проекциях на оси координат: Уравнение сохранения энергии для сплошной среды Уравнения возникновения и переноса кинетической энергии турбулентности и частоты турбулентных пульсаций (согласно модели) где ρ – плотность жидкости; x_i – i -тая координата в пространстве; u_i – i -тая компонента скорости; $\rho u_i u_j$ – плотность массовой силы; τ_{ij} – компоненты вектора нормальных напряжений; $\nabla \cdot \mathbf{u}$ – оператор Гамильтона; τ_{ij} – компоненты тензора напряжений; q – тепловой поток; p – давление; h – удельная энтальпия; δ_{ij} – символ Кронекера; μ – вязкость смеси; λ – теплопроводность смеси; μ_t – турбулентный коэффициент вязкости; ϵ , ν , ν_t , ν_{t0} – стандартные параметры модели турбулентности [8]; G – генерация кинетической энергии турбулентности; ϵ – пульсация компоненты вектора скорости; верхней чертой обозначены параметры, осредненные по Рейнольдсу; ω_i – массовые доли компонентов смеси; Sc – турбулентное число Шмидта [8]; k_i – скорость образования i -го компонента; D_i – коэффициент диффузии i -го компонента; Q – выделение тепла вследствие протекания химической реакции. В общем виде каждое из уравнений системы можно представить в следующем виде (1) где $\mathbf{P}$ – вектор параметров процесса (поле импульсов, поле температур, поле концентраций), $\mathbf{F}$ – вектора движущих сил, которые действуют на грани элементарного объема, содержащего эти

параметры. Например, для случая двумерного ламинарного течения жидкости в декартовой системе координат без учета поля температур (в дальнейшем во избежание громоздких выкладок конкретный вид формул будет приводиться именно для этого случая) вектора $\mathbf{F}$ и $\mathbf{G}$ будут иметь вид $\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_1$, где тензор напряжений равен $\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mathbf{\tau}$. Здесь и в дальнейшем были введены новые упрощенные обозначения по сравнению с исходной системой. Такая запись уравнений, позволяет перейти от системы к одному уравнению, записанному в векторном виде, что облегчает расчет и увеличивает его сходимость. Перед тем, как решать получившееся уравнение (1), необходимо составить его дискретный аналог. Первый способ, которым это можно сделать, – разложить присутствующие в уравнении (1) производные в ряд Тейлора. Второй, более сложный, но более точный способ – применение метода контрольного объема. Суть этого метода заключается в интегрировании полученного уравнения по элементарному контрольному объему, что фактически превращает уравнение (1) в уравнение баланса по каждому параметру, не давая им «исчезать» в результате погрешностей на каждом шаге расчета. Проведя дискретизацию уравнения (1) по равномерной сетке, изображенной на рис.1, получим следующее уравнение: или при переходе к конечным разностям (2) где Δt – величина шага по времени; Δx – расстояния между соседними узлами сетки; нижние индексы показывают координаты ячейки сетки, верхние – шаг по времени. Рис. 1 - Нумерация ячеек в равномерной прямоугольной сетке. Заштрихованная область – малый контрольный объем. Так как поле векторов $\mathbf{F}$ и $\mathbf{G}$ в каждый момент времени определяется значением U , то можно связать их приращения во времени с приращениями U (верхний индекс – номер шага по времени): Здесь и далее обозначает приращение параметров. Эта схема называется явной схемой решения (движущая сила процесса определяется состоянием параметров на текущем шаге), она не обладает безусловной устойчивостью, то есть решение будет устойчиво только при определенных соотношениях Δt и Δx . Поэтому лучше использовать неявную (движущая сила на данном шаге зависит от параметров на следующем шаге) или смешанную схему решения [8] (смешанная схема была заложена в алгоритм в дальнейшем): где α – показывает долю неявной компоненты в схеме. При $\alpha \geq 0.5$ (преимущественно неявная схема) решение обладает безусловной устойчивостью [8]. Для удобства моделирования разделим вектор движущих сил на конвективную $\mathbf{F}_c$ и вязкую $\mathbf{F}_v$, составляющие где $\mathbf{a}$ также введем более удобный вектор параметров где $\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y$ – компоненты вектора $\mathbf{a}$. Тогда вектора $\mathbf{F}_c$ и $\mathbf{F}_v$ можно представить в следующем виде (3) (4) где $\mathbf{A}, \mathbf{B}$ – матрицы свойств среды. Возвращаясь к предыдущему вектору параметров, получаем где матрица перехода. Однако в случае несжимаемой жидкости выражения (3) и (4) могут быть упрощены. При условии сумма в проекциях на оси координат будет равна То есть без ущерба для точности расчета вязкие члены можно принять равными Тогда в случае смешанной дискретной схемы выражения для вязких потоков на

границах контрольного объёма будут выглядеть так: Аналогичным образом выражаются оставшиеся ... При моделировании конвективных членов, для того чтобы решение было устойчиво, необходимо применить схему с разностями против потока [8-10]. Суть схемы заключается в следующем. Если имеется уравнение нужно применять схему при и при То есть В нашем случае получаем Обозначив в отсутствии вязких потоков, получаем где – некоторая вспомогательная матрица (матрица преобразования подобия), позволяющая перейти к диагонализированной матрице . Это уравнение мы можем расщепить на 3 отдельных, каждое из которых можно дискретизировать с применением разностей против потока. Применив после этого обратные преобразования, получим (5) где λ – собственные числа матрицы . Аналогичные выражения записываются и для матрицы . Матрица преобразования подобия – это матрица, состоящая из компонент собственных векторов (каждый вектор – один столбец). Из уравнения (5) следует, что конвективные потоки с дробными индексами следует считать по формулам: Так как в уравнениях исходной системы присутствуют производные второго порядка, в дискретной схеме расчета необходимо использовать второй порядок аппроксимации параметров для явной части, а именно Для неявной части можно ограничиться первым порядком аппроксимации (так как неявная часть неизвестна на каждом шаге расчета, аппроксимация более высоких порядков будет увеличивать число неизвестных) Таким образом, для конвективных потоков получаем (6) Аналогичным образом выражаются оставшиеся ... В конечном итоге, дискретная схема примет вид где - единичная матрица. После преобразований выражения (6) получаем или в общем виде (все известные на шаге по времени параметры объединены в матрицы , , , ,): (7) Система (7) описывается пятидиагональной матрицей. Используем метод расщепления по координатам, разбив эту систему на две, описывающихся трехдиагональными матрицами [8]. Суть этого метода заключается в разделении системы уравнений на несколько с меньшим числом неизвестных, решаемых последовательно. Таким образом, на первом этапе шага по времени сначала осуществляется перенос параметров в направлении одной из координат, на следующих этапах в направлении других. На разных шагах по времени порядок этапов меняется. (8) (9) где верхней волнистой линией показаны величины, получаемые на промежуточном этапе шага по времени. После этого каждая из систем (8) и (9) решается методом прогонки по координатам [8-10]. Система переписывается к виду Где Матрица А приводится к наддиагональному виду путем следующих преобразований Соответственно где , После этого , начиная с , можно вычислить по формулам Затем аналогичные действия повторяются для системы (9). На этом шаг по времени завершается, и расчет полностью повторяется на следующем шаге. Таким образом расчет полей скоростей, температур и концентраций в реакторе заключается в повторяющемся расчете систем (8) и (9) на каждом шаге по времени.

Предложенный алгоритм применим и для расчета стационарных процессов. При этом фактически происходит расчет установления стационарного процесса во времени. В этом случае метод решения называется методом установления во времени [8-10].

Таким образом, в работе был разработан алгоритм расчета гидродинамических и температурных условий в реакторе синтеза БК с применением методов вычислительной гидродинамики: была сформирована система исходных уравнений, описывающих взаимовлияющие процессы переноса концентраций реагентов и тепла, осложненные протеканием химических превращений при сополимеризации; описан алгоритм дискретизации системы уравнений по методу контрольного объема; описан алгоритм получения смешанной дискретной схемы расчета, в котором приведен пример расчета вязких и конвективных потоков; описан алгоритм решения полученной системы последовательным применением методов расщепления по координатам и прогонки по координатам; для решения стационарных во времени задач был предложен метод установления. Предложенный алгоритм позволяет моделировать гидродинамические, температурные условия и кинетику химического процесса в стандартном, а также в перспективном трубчатом реакторах [11] синтеза БК. На основе рассчитываемых данных в дальнейшем может быть получено адекватное ММР БК, что даст возможность оценивать и управлять его физикомеханическими свойствами.