І. Д. Лучейко
Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя

УДК 66.023

ГАРМОНІЧНІ ЗБУРЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГЕНТУ В ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ ІДЕАЛЬНОГО ЗМІШУВАННЯ (ПОСЛІДОВНА РЕАКЦІЯ $\nu_1 A_1 \to \nu_2 A_2 \to \nu_3 A_3$)

Умовні позначення

Розмірні величини

$C_1^{вх}$, C_j – миттєві концентрації реагентів на вході та виході, моль/м^3;

k_{0i} – константи швидкостей реакцій, $(\text{моль/м}^3)^{1-n_i} \cdot \text{с}^{-1}$;

w_i – миттєві швидкості реакцій, моль/(м$^3 \cdot$ с);

φ_j – зсуви фаз, рад;

τ, τ_0 – час і середній час перебування реагентів в апараті, с;

ω – циклічна частота, рад/с.

Безрозмірні числа та комплекси

$a = 1 + a_1 + a_2$ – статична чутливість системи;

$a_i = \partial \overline{w}_{0i} / \partial c_{0i}$ – параметричні чутливості номінальних швидкостей реакцій;

$b_i = 1 + a_i$ – статичні чутливості підсистем «реактор + реакція $\alpha_i A_i \to \alpha_{i+1} A_{i+1}$»;

$c_j = C_j / C_{01}^{вх}$ – миттєві відносні концентрації;

$\overline{k}_{0i} = k_{0i} \tau_0 (C_{01}^{вх})^{n_i - 1}$ – константи швидкостей реакцій;

n_i – порядки реакцій;

$s_{0(i+1)} = \eta_{0(i+1)} / x_0$ – номінальні інтегральні селективності;

$\overline{w}_i = \overline{k}_{0i} c_i^{n_i}$ – миттєві швидкості реакцій;

$x_0 = 1 - c_{01}$ – номінальний ступінь перетворення реагенту A_1;

$\alpha_j = \nu_j / \nu_1$ – нормовані стехіометричні коефіцієнти біля символів інгредієнтів A_j;

$\varepsilon_j = (c_j / c_{0j}) - 1$ – миттєві відносні відхилення вихідних концентрацій від номіналів;

$\gamma_0 = \overline{k}_{01} / \overline{k}_{02}$ – симплекс номінальних констант швидкостей реакцій;

$\eta_{0(i+1)} = c_{0(i+1)} / \alpha_{i+1}$ – номінальні виходи продуктів A_2 й A_3;

$\varpi_o = (1 + \overline{\omega}^2)^{1/2}$ – повна чутливість реактора як апарата;

$\varpi_i = (b_i^2 + \overline{\omega}^2)^{1/2}$ – повні чутливості підсистем «реактор + реакція $\alpha_i A_i \to \alpha_{i+1} A_{i+1}$»;

$\overline{\tau} = \tau / \tau_0$ – відносний час;

$\overline{\omega} = \omega \tau_0$ – комплекс частоти, рад;

$\zeta_j = E_j / E$ – симплекси амплітуд вихідного та вхідного сигналів концентрацій.

Індекси

$i = 1; 2$ – значення фізичних величин, віднесених до першої та другої стадій відповідно;

$j = 1; 2; 3$ – значення величин, віднесених до інгредієнтів A_j;

0 – номінальні значення.

Робота є продовженням [1-7], в яких доведено, що систему «реактор змішування + реакція» можна інтерпретувати як перетворювач-фільтр із скінченою $\omega_{\max}^{проп} \approx 10 / \tau_0 c_0$ смугою пропускання частот сигналу зміни концентрації реагенту, тобто при $\omega \geq \omega_{\max}^{гpon}$ стаціонарність режиму практично не порушується: коефіцієнти перетворення (концентраційні чутливості) системи $\zeta_j << 1$.

Мета роботи – аналітичний розрахунок амплітудно-частотних характеристик (АЧХ) для оцінки стійкості стаціонарного режиму проточного реактора ідеального змішування (РІЗ) щодо гармонічних збурень концентрації на вході при протіканні послідовної необоротної реакції з довільними стехіометрією та формальною кінетикою.

1. Постановка задачі. Математична модель – задача Коші для системи рівнянь балансів концентрацій інгредієнтів [зі змінним параметром $c_1^{вх}(\bar{\tau})$ як єдиної причини нестаціонарності]

$$\begin{cases} dc_1/d\bar{\tau} = c_1^{вх} - c_1 - \bar{w}_1^{витр} \\ dc_2/d\bar{\tau} = -c_2 + \bar{w}_2^{накоп} - \bar{w}_2^{витр} \\ dc_3/d\bar{\tau} = -c_3 + \bar{w}_3^{накоп} \\ \bar{\tau} = 0,\ c_j = c_{0j}, \end{cases} \quad (1)$$

де $\bar{w}_1^{витр}$, $\bar{w}_2^{витр}$ – швидкості витрачання реагентів A_1 й A_2 внаслідок реакції; $\bar{w}_2^{накоп}$, $\bar{w}_3^{накоп}$ – швидкості накопичення продуктів A_2 й A_3; початкова умова відповідає стаціонарному (номінальному) режиму роботи РІЗ: $c_1^{вх} \equiv 1 \Rightarrow dc_j / d\bar{\tau} \equiv 0$.

Так як із врахуванням стехіометрії реакції $\bar{w}_2^{накоп} = \alpha_2 \bar{w}_1^{витр}$, $\bar{w}_3^{накоп} = (\alpha_3 / \alpha_2)\bar{w}_2^{витр}$, то у випадку степеневої моделі кінетики

$$\begin{cases} dc_1/d\bar{\tau} = c_1^{вх} - c_1 - \bar{k}_{01} c_1^{n_1} \\ dc_2/d\bar{\tau} = -c_2 + \alpha_2 \bar{k}_{01} c_1^{n_1} - \bar{k}_{02} c_2^{n_2} \\ dc_3/d\bar{\tau} = -c_3 + \alpha_3 \alpha_2^{-1} \bar{k}_{02} c_2^{n_2} \\ \bar{\tau} = 0,\ c_1 = c_0,\ c_2 = c_{02},\ c_{03}\alpha_3^{-1} = x_0 - c_{02}\alpha_2^{-1}. \end{cases} \quad (2)$$

Розв’язок для суми рівнянь (2) описує миттєвий загальний баланс концентрацій, зокрема при гармонічних збуреннях $c_1^{вх} = 1 + \mathrm{E}\sin\bar{\omega}\bar{\tau}$ амплітудою $\mathrm{E} \leq 1 \Leftrightarrow c_1^{вх} \geq 0$

$$\sum_{j=1}^{N+1} \left(c_j / \alpha_j \right) = 1 + \frac{\mathrm{E}\bar{\omega}}{\varpi_\circ^2} \exp(-\bar{\tau}) + \frac{\mathrm{E}}{\varpi_\circ} \sin\left[\bar{\omega}\bar{\tau} - \arcsin\frac{\bar{\omega}}{\varpi_\circ} \right], \quad (3)$$

де в загальному випадку $N \geq 1$ – кількість послідовних стадій, рівна кількості продуктів; $N+1$ – кількість інгредієнтів; величини $c_j / \alpha_j = \eta_j(\bar{\tau})$ вільно трактувати як миттєві виходи всіх A_j, зокрема $\eta_1 \equiv c_1$; $\varpi_\circ = (1+\bar{\omega}^2)^{1/2}$ – модуль повної (комплексної) чутливості проточного РІЗ як апарата [$1 \equiv \bar{\omega}_0 = \omega_0 \tau_0$ – дійсна (статична), $\bar{\omega} = \omega\tau_0$ – уявна (чисто динамічна) складові].

Із (3) при $\bar{\tau} >> 1$ (усталений нестаціонарний режим), $\sum \eta_{0j} = 1 \Leftarrow \mathrm{E} = 0$ (стаціонарний режим)

$$\begin{aligned} &\sum \eta_{0j}\varepsilon_j = \left(\mathrm{E}/\varpi_\circ\right)\sin\left[\bar{\omega}\bar{\tau} - \arcsin\left(\bar{\omega}/\varpi_\circ\right)\right] \Rightarrow \\ &\bar{\omega} << 1,\ \sum \eta_{0j}\varepsilon_j \approx \mathrm{E}\sin\bar{\omega}\bar{\tau} = \varepsilon_1^{вх}; \\ &\bar{\omega} >> 1,\ \sum \eta_{0j}\varepsilon_j \approx -\left(\mathrm{E}/\bar{\omega}\right)\cos\bar{\omega}\bar{\tau}, \end{aligned} \quad (4)$$

де $\eta_{0j} = c_{0j} / \alpha_j$ – номінальні виходи A_j.

Для отримання аналітичних розв’язків (2) обмежимось умовою «практично стаціонарного» режиму функціонування системи [1-7]

$$|\varepsilon_j| << 1. \quad (5)$$

Врахувавши, що при «жорстко стаціонарному» режимі система диференційних рівнянь стає алгебричною з розділеними змінними x_0, η_{0i}

$$\begin{aligned}
&\bar{k}_{01}(1-x_0)^{n_1} - x_0 = 0 \;\Rightarrow\; x_0 = f(n_1,\, \bar{k}_{01}),\\
&\bar{k}_{02}c_{02}^{n_2} + c_{02} - \alpha_2 x_0 = 0 \;\Rightarrow\; \eta_{02} = f(n_2,\, \bar{k}_{02}\alpha_2^{n_2-1},\, x_0),\\
&\eta_{03} = x_0 - \eta_{02} \;\Leftrightarrow\; s_{02} + s_{03} = 1,
\end{aligned} \qquad (6)$$

після розкладу (2) в ряд Тейлора за малим параметром ε_j дістанемо лінійну систему рівнянь

$$\begin{cases}
d\varepsilon_1 / d\bar{\tau} + (1+a_1)\varepsilon_1 = (1 + a_1 n_1^{-1})\varepsilon_1^{\text{вх}}\\
d\varepsilon_2 / d\bar{\tau} + (1+a_2)\varepsilon_2 - (1 + a_2 n_2^{-1}) n_1 \varepsilon_1 = 0\\
d\varepsilon_3 / d\bar{\tau} + \varepsilon_3 - n_2 \varepsilon_2 = 0\\
\bar{\tau} = 0,\;\; \varepsilon_j = 0,
\end{cases} \qquad (7)$$

де $a_i \equiv a_{0i}$ – статичні чутливості номінальних швидкостей $\bar{w}_{0i}$ реакцій до змін відповідних вихідних концентрацій c_{0i}

$$\begin{aligned}
&a_1 = \frac{\partial \bar{w}_{01}}{\partial c_{01}} = -\frac{\partial \bar{w}_{01}}{\partial x_0} = n_1 \frac{x_0}{c_0} \;\Rightarrow\; \frac{n_1}{a_1} = \frac{c_0}{x_0} = \frac{1}{\bar{w}_{01}} - 1 \ge 0,\\
&a_2 = \frac{\partial \bar{w}_{02}}{\partial c_{02}} = n_2\left[\frac{x_0}{\eta_{02}(x_0)} - 1\right] = \frac{n_2\eta_{03}}{\eta_{02}} \;\Rightarrow\; \frac{n_2}{a_2} = \frac{\eta_{02}}{\eta_{03}} = \frac{\alpha_2 \bar{w}_{01}}{\bar{w}_{02}} - 1 \ge 0,\\
&a = 1 + a_1 + a_2 = 1 - n_2 + x_0\left(\frac{n_1}{c_0} + \frac{n_2}{\eta_{02}}\right) \ge 1,
\end{aligned} \qquad (8)$$

де $a \in f(n_i, x_0, \eta_{02})$ – сумарна статична чутливість системи.

Звідси видно, що симплекс η_{02}/η_{03} виходів продуктів буде максимальним при $\alpha_2 \bar{w}_{01}/\bar{w}_{02} = \max \Rightarrow \alpha_2\gamma_0 = \max$; конкретний зв'язок між величинами чутливостей визначається порядками $(n_i \ne 0)$ реакційних стадій, зокрема: $n_i = 1 \;\Rightarrow\; a_i = \bar{k}_{0i},\, a_1 = \gamma_0 a_2,\;\; a = 1 + \bar{k}_{01} + \bar{k}_{02} = 1 + (k_{01} + k_{02})\tau_0$.

Тоді з (6), (8) у неявній формі (через комплекси a_i) формули для основних технологічних параметрів і відповідних чутливостей наберуть вигляду

$$\begin{aligned}
&x_0 = \frac{a_1}{n_1 + a_1} = \frac{1}{1 + n_1 a_1^{-1}},\;\; \eta_{02} = s_{02}x_0 = \frac{n_2 x_0}{n_2 + a_2},\;\; \eta_{03} = s_{03}x_0 = \frac{a_2 x_0}{n_2 + a_2};\\
&\frac{\partial \eta_{02}}{\partial x_0} = \frac{1}{1 + a_2},\;\; \frac{\partial \eta_{03}}{\partial x_0} = \frac{a_2}{1 + a_2},\;\; \frac{\partial s_{02}}{\partial x_0} = -\frac{\partial s_{03}}{\partial x_0} = \frac{(1 - n_2)(1 + n_1 a_1^{-1})}{(1 + a_2)(1 + n_2 a_2^{-1})},\;\; \frac{\partial \bar{w}_{02}}{\partial x_0} = \frac{\alpha_2 a_2}{1 + a_2},
\end{aligned} \qquad (9)$$

де при $n_1 = 0 \Rightarrow x_0 = \bar{k}_{01} \le 1 \Rightarrow n_1 / a_1 = 1/\bar{k}_{01} - 1$, $n_2 = 0 \Rightarrow \eta_{02} = x_0 - \bar{k}_{02}/\alpha_2 \ge 0 \Rightarrow n_2 / a_2 = \alpha_2 x_0 / \bar{k}_{02} - 1$; $\partial \eta_{0(i+1)} / \partial x_0$, $\partial s_{0(i+1)} / \partial x_0$ – статичні чутливості номінальних виходів і селективностей до зміни x_0; $\partial \bar{w}_{02} / \partial x_0 \equiv \partial \bar{w}_{02} / \partial \bar{w}_{01}$ – чутливість номінальної швидкості другої стадії до зміни швидкості першої.

Перше рівняння (6) служить для знаходження $x_0 \in [0;1]$ й одночасно накладає фізичні обмеження на значення величин у взаємозв'язаних множинах $\{n_i,\, \bar{k}_{0i},\, \alpha_2\}$ та $\{x_0,\, \eta_{0(i+1)},\, a_i\}$.

Так, як випливає з формул (6) і (8), випадок необоротної реакції $A_1 \to \alpha_2 A_2$ [$\eta_{02}(k_{02} \equiv 0) = x_0 = \bar{k}_{01} c_0^{n_1}$] відповідає умові $a_2 \equiv 0$, що обґрунтовує формальну можливість порівняння з випадком другої стадії 0-го порядку $(n_2 = 0 \Rightarrow a_2 = 0)$ в рамках виконання рівності $\eta_{02}(n_2 \equiv 0) = x_0 - \bar{k}_{02}/\alpha_2 = \bar{k}_{01} c_0^{n_1}$; зокрема, при фіксованих $\bar{k}_{01},\, x_0,\, \eta_{03} = \bar{k}_{02}/\alpha_2$ рівність визначає конкретне значення вже іншого порядку першої стадії: $n_1 = \ln[(x_0 - \eta_{03})/\bar{k}_{01}][\ln c_0]^{-1} < n_1(k_{02} \equiv 0)$.

Специфічний випадок стадій 0-их порядків ($n_i = 0 \Rightarrow \quad a_i = 0$, $x_0 = \bar{k}_{01}$, $\eta_{02} = \bar{k}_{01} - \bar{k}_{02} / \alpha_2$) «збігається» з випадком відсутності реакції ($k_{01} = k_{02} \equiv 0 \Rightarrow \quad a_i = x_0 = \eta_{0(i+1)} \equiv 0$), але тільки щодо нульового виходу цільового продукту A_2 за «жорсткої» умови $\alpha_2\gamma_0 = 1 \Leftrightarrow \eta_{02} = 0,\ \eta_{03} = x_0$.

2. Аналітичні розв'язки. Розв'язки (7) при $\varepsilon_1^{вх} = \mathrm{E}\sin\bar{\omega}\bar{\tau}$ є сумами інерційних і гармонічних складових [2-4, 6]

$$\varepsilon_j = \varepsilon_j^{ін} + \varepsilon_j^{гар} = \varepsilon_j^{ін}(\bar{\tau}) + B_{2j-1}\sin\bar{\omega}\bar{\tau} + B_{2j}\cos\bar{\omega}\bar{\tau}. \qquad (10)$$

Для усталеного коливального режиму концентрацій, теоретично при $\bar{\tau} \to \infty,\ \varepsilon_j^{ін} \to 0 \Rightarrow$

$$\varepsilon_j = \varepsilon_j^{гар} = \mathrm{E}_j\sin(\bar{\omega}\bar{\tau} + \varphi_j), \qquad (11)$$

де $\mathrm{E}_j = (B_{2j-1}^2 + B_{2j}^2)^{1/2}$ – амплітуди; $\varphi_j = \arcsin(B_{2j} / \mathrm{E}_j)$ – зсуви фаз.

Після підстановки (10) у (7)

$$\left\{\begin{array}{l} b_1c_0B_1 - \bar{\omega}c_0B_2 = \mathrm{E} \\ \bar{\omega}B_1 + b_1B_2 = 0 \\ DB_1 - b_2B_3 + \bar{\omega}B_4 = 0 \\ DB_2 - \bar{\omega}B_3 - b_2B_4 = 0 \\ n_2B_3 - B_5 + \bar{\omega}B_6 = 0 \\ n_2B_4 - \bar{\omega}B_5 - B_6 = 0 \end{array}\right\} \Leftrightarrow \begin{array}{l} \left\{\begin{array}{l} b_1B_1 - \bar{\omega}B_2 = \mathrm{E}c_0^{-1} \\ b_1B_2 + \bar{\omega}B_1 = 0, \end{array}\right. \\ \left\{\begin{array}{l} b_2B_3 - \bar{\omega}B_4 = DB_1 \\ b_2B_4 + \bar{\omega}B_3 = DB_2, \end{array}\right. \\ \left\{\begin{array}{l} B_5 - \bar{\omega}B_6 = n_2B_3 \\ B_6 + \bar{\omega}B_5 = n_2B_4. \end{array}\right. \end{array} \qquad (12)$$

тобто система зі 6-ти рівнянь розпадається на 3-и системи, що є відображенням необоротності реакційних стадій.

Поетапний розв'язок (12) елементарний

$$\begin{array}{l} B_1c_0/\mathrm{E} = b_1/\varpi_1^2,\ B_2c_0/\mathrm{E} = -\bar{\omega}/\varpi_1^2, \\ B_3c_0/\mathrm{E} = D(b_1b_2 - \bar{\omega}^2)/(\varpi_1\varpi_2)^2,\ B_4c_0/\mathrm{E} = -D\bar{\omega}(b_1 + b_2)/(\varpi_1\varpi_2)^2, \\ B_5c_0/\mathrm{E} = -n_2D[(b_1 + b_2)\bar{\omega}^2 - (b_1b_2 - \bar{\omega}^2)]/(\varpi_\circ\varpi_1\varpi_2)^2, \\ B_6c_0/\mathrm{E} = -n_2D\bar{\omega}[(b_1 + b_2) + (b_1b_2 - \bar{\omega}^2)]/(\varpi_\circ\varpi_1\varpi_2)^2, \end{array} \qquad (13)$$

де $D = n_1(1 + a_2 / n_2) = n_1 / s_{02}$.

Отже, використавши (11), (13), одержимо формули для розрахунку співвідношення $\zeta_j = \mathrm{E}_j / \mathrm{E}$ амплітуд вихідних $\varepsilon_j^{гар} = \mathrm{E}_j\sin(\bar{\omega}\bar{\tau} + \varphi_j)$ та вхідного $\varepsilon_1^{вх} = \mathrm{E}\sin\bar{\omega}\bar{\tau}$ сигналів (зрозуміло, що частотні залежності $\zeta_j(\bar{\omega})$ – це АЧХ системи, стійкість якої зручно оцінювати й за оберненою величиною ζ_j^{-1} [1, 6])

$$\begin{array}{l} \zeta_1 = \dfrac{1}{c_0\varpi_1} = \dfrac{1}{[(n_1x_0 + c_0)^2 + (\bar{\omega}c_0)^2]^{1/2}} = \dfrac{n_1 + a_1}{n_1\varpi_1}, \\ \zeta_2 = \dfrac{a_1}{\eta_{02}\varpi_1\varpi_2} = \dfrac{(n_1 + a_1)(n_2 + a_2)}{n_2\varpi_1\varpi_2} = \dfrac{n_2 + a_2}{n_2\varpi_2}n_1\zeta_1, \\ \zeta_3 = \dfrac{a_1a_2}{\eta_{03}\varpi_\circ\varpi_1\varpi_2} = \dfrac{(n_1 + a_1)(n_2 + a_2)}{\varpi_\circ\varpi_1\varpi_2} = \dfrac{n_2\zeta_2}{\varpi_\circ}, \end{array} \qquad (14)$$

значить коефіцієнти перетворення ζ_j взаємозалежні, що цілком логічно.

Попередні й наступні формули вочевидь [див. (5), $\mathrm{E}_j \equiv \varepsilon_j^{\max}$] справедливі для коливань концентрації $c_1^{вх}$ амплітудою

$$\begin{array}{ll} \mathrm{E} << \zeta_j^{-1} & (n_i \neq 0;1), \\ \mathrm{E} < \zeta_j^{-1} & (n_i = 0;1), \end{array} \qquad (15)$$

тобто в останньому випадку всі наведені в цій роботі вирази вірні і для «великих» $(\mathrm{E} \leq 1)$ збурень $c_1^{вх}$: вихідна система рівнянь (2) – лінійна.

3. Низькочастотні ($\bar{\varpi} << 1$) коливання $c_1^{вх}$. При $\bar{\varpi} \to +0$ амплітуди коливань концентрацій на виході максимальні і не залежать від $\bar{\varpi}$. Дійсно, з (14) [реально при $\bar{\varpi} << 1$ $(b_i \geq 1)$]

$$\begin{aligned}
\zeta_1 &\approx \frac{1}{c_0 b_1} = \frac{1}{n_1 x_0 + c_0} = \frac{1 + a_1 n_1^{-1}}{1 + a_1}, \\
\zeta_2 &\approx \frac{b_1 - 1}{\eta_{02} b_1 b_2} = \frac{(n_1 + a_1)(n_2 + a_2)}{n_2 (1 + a_1)(1 + a_2)} = \frac{1 + a_2 n_2^{-1}}{1 + a_2} n_1 \zeta_1, \\
\zeta_3 &\approx \frac{(b_1 - 1)(b_2 - 1)}{\eta_{03} b_1 b_2} = \frac{(n_1 + a_1)(n_2 + a_2)}{(1 + a_1)(1 + a_2)} = n_2 \zeta_2,
\end{aligned} \tag{16}$$

де прогнозовано [див. (4)] $\sum \eta_{0j} \zeta_j = 1$.

Для простої необоротної реакції $(k_2 \equiv 0 \Rightarrow a_2 \equiv 0,\ \mathrm{E}_3 \equiv 0)$

$$\zeta_2 \approx \frac{n_1 + a_1}{1 + a_1} = \frac{n_1}{n_1 x_0 + c_0} = n_1 \zeta_1,\ \ \zeta_3 \equiv 0 \qquad (\mathrm{A}_1 \to \alpha_2 \mathrm{A}_2), \tag{17}$$

що закономірно співпадає з [2-4, 6].

4. Високочастотні ($\bar{\varpi} >> a$) коливання $c_1^{вх}$. За достатньо великих значень частоти зміна концентрацій компонентів на виході реактора фактично відсутня. У цьому випадку зі (14) менш строго при $\bar{\varpi} >> b_i$ $(a = b_1 + b_2 - 1 \geq b_i)$

$$\begin{aligned}
\zeta_1 &\approx \frac{1}{c_0 \bar{\varpi}} = \frac{n_1 + a_1}{n_1 \bar{\varpi}} = \frac{1 + a_1 n_1^{-1}}{\bar{\varpi}} \sim 1/\bar{\varpi}, \\
\zeta_2 &\approx \frac{a_1}{\eta_{02} \bar{\varpi}^2} = \frac{(n_1 + a_1)(n_2 + a_2)}{n_2 \bar{\varpi}^2} = \frac{1 + a_2 n_2^{-1}}{\bar{\varpi}} n_1 \zeta_1 \sim 1/\bar{\varpi}^2, \\
\zeta_3 &\approx \frac{a_1 a_2}{\eta_{03} \bar{\varpi}^3} = \frac{(n_1 + a_1)(n_2 + a_2)}{\bar{\varpi}^3} = \frac{n_2 \zeta_2}{\bar{\varpi}} \sim 1/\bar{\varpi}^3.
\end{aligned} \tag{18}$$

Як випливає з (18) і (15), режим РІЗ буде динамічно стійким (практично стаціонарним при $\zeta_j << 1$) стосовно будь-яких $(\mathrm{E} \leq 1)$ збурень $c_1^{вх}$, якщо реалізовуватиметься система нерівностей

$$\left\{ \begin{aligned} &\mathrm{E} << \bar{\varpi} c_0 \\ &\mathrm{E} << \bar{\varpi}^2 \eta_{02} / a_1 \\ &\mathrm{E} << \bar{\varpi}^3 \eta_{03} / a_1 a_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \mathrm{E} << \bar{\varpi} c_0 \qquad (n_i < \bar{\varpi}), \tag{19}$$

де більш точно $n_1 \leq s_{02} \bar{\varpi},\ n_2 \leq \bar{\varpi}$, тобто нерівність $\mathrm{E} << \bar{\varpi} c_0$ не справджується лише для випадку реакцій теоретично дуже великих порядків, наприклад: $\mathrm{E} = 1 \Rightarrow (\bar{\varpi} c_0)_{\min} \approx 10 \Rightarrow x_0 = 0.5,\ \bar{\varpi} = \bar{\varpi}_{\max}^{прот} \approx 20 \Rightarrow n_i \geq 20$, що в дійсності не спостерігається.

Таким чином, умова (19), як і було прогнозовано в [6], не залежить від виду реакції: першопричиною коливань $c_j(\bar{\tau})$ є зовнішнє збурення саме $c_1^{вх}(\bar{\tau})$.

РЕЗЮМЕ

Аналітично розв'язано задачу опису нестаціонарного режиму функціонування проточного РІЗ внаслідок гармонічних збурень концентрації реагенту на вході при протіканні необоротної послідовної реакції $\nu_1 \mathrm{A}_1 \to \nu_2 \mathrm{A}_2 \to \nu_3 \mathrm{A}_3$. Розраховано амплітудно-частотні характеристики системи «реактор + реакція». Доведено, що при порівняно високих частотах стаціонарність режиму практично не порушується.

РЕЗЮМЕ

Аналитически решено задачу описания нестационарного режима функционирования проточного РИС вследствие гармонических возмущений концентрации реагента на входе при протекании необратимой последовательной реакции $\nu_1 \mathrm{A}_1 \to \nu_2 \mathrm{A}_2 \to \nu_3 \mathrm{A}_3$. Рассчитано амплитудно-частотные характеристики системы «реактор + реакция». Доказано, что при сравнительно высоких частотах стационарность режима практически не нарушается.

SUMMARY

Problem of description of non-stationary mode of functioning of perfect-mixing continuous reactor owing to harmonic perturbations of inlet concentration of reagent at passing of irreversible consecutive reaction $\nu_1 A_1 \to \nu_2 A_2 \to \nu_3 A_3$ is analytically solved. Amplitude-frequency characteristics of system «reactor + reaction» are calculated. It is proved that at rather high frequencies stationarity of mode of operation practically will not be disturbed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лучейко І. Д. Малі збурення концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (реакція $\nu_1 A_1 \rightleftarrows \nu_2 A_2$) / І. Д. Лучейко, М .П. Ямко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2005. – № 9. – С. 57–65.
2. Лучейко І. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$) / І. Лучейко, М. Ямко, Я. Гумницький // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2006. – Т. 11, № 3. – С. 195–204.
3. Лучейко І. Д. Перехідний процес в системі проточний реактор ідеального змішування – реакція $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$ при гармонічному збуренні концентрації A_1 на вході / І. Д. Лучейко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2006. – № 10. – С. 53–58.
4. Лучейко І. Особливості перехідного режиму роботи проточного реактора ідеального змішування при гармонічному збуренні концентрації реагенту у випадку оборотної реакції $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$ / І. Лучейко, М. Ямко, В. Гетманюк // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2007. – Т. 12, № 1. – С. 103–111.
5. Лучейко І. Д. Розрахунок статичних параметричних чутливостей системи «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$» як перетворювача сигналу концентрації / І. Д. Лучейко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2007. – № 11. – С. 43–45.
6. Лучейко І. Д. Стійкість системи «проточний реактор змішування + паралельна реакція $A_1 \to \alpha_i A_{i+1}$» щодо збурення вхідної концентрації реагенту / І. Д. Лучейко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 13. – С. 59–64.
7. Лучейко І. Д. Дезактивація каталізатора в системі «реакція $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$ + реактор ідеального витиснення» / І. Д. Лучейко // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 14. – С. 58–65.

Поступило до редакції 20.05.2009 р.

А. М. Українець, Г. М. Мельник, О. М. Євчук , О. І. Аксіментьєва
Львівський національний університет ім. Івана Франка

УДК 544.164

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ І ПОЛІАНІЛІНУ

Полімерні композити на основі електропровідних полімерів і діелектричних полімерних матриць є представниками нового типу композиційних матеріалів, у яких на відміну від традиційних струмопровідних компонентів (сажа, металічні порошки та їх оксиди) використовуються полімерні наповнювачі з власною електронною провідністю [1, 2]. Полімерні композити на основі спряжених поліаміноаренів, зокрема, поліаніліну, характеризуються високою питомою провідністю, доступні за собівартістю. Плівкові композити поліаміноаренів з полівініловим спиртом, полікарбонатами, поліметилметакрилатом та іншими полімерними матрицями здатні змінювати питому провідність, а також спектральні характеристики під дією електричного поля або температури [3, 4]. Для формування таких композитів застосовують методи, які передбачають утворення електропровідного полімеру безпосередньо в діелектричній матриці полімеру [4, 5], а також методи ультразвукового диспергування та термічного пресування [3, 6]. Досліджень в галузі створення полімер-полімерних струмопровідних композитів на основі термопластичного полімеру - полібутилметакрилату досить небагато, і вони, як правило, мають пошуковий і несистематичний характер.