

# К ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОЙ СКОРОСТИ БЫСТРЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ СМЕШЕНИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

*В. П. Воротилин\*, Ю. Г. Яновский*

*Институт прикладной механики Российской академии наук  
125040, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 августа 2014 г.

На основе представлений о среде турбулентной жидкости как совокупности независимых турбулентных частиц – вихрей дан вывод соотношений для эффективной скорости химических реакций и получена замкнутая система уравнений, описывающих реакционный процесс при турбулентном смешении реагентов. Рассмотрен вариант мгновенных реакций, на примере которых проще всего объяснить основные идеи предлагаемого подхода. В частности, тот факт, что для подобных реакций акты турбулентного смешения в рамках предлагаемого подхода однозначно связаны с актами химической реакции, позволил исключить из рассмотрения наиболее трудную в рамках классических представлений часть теории — проблему смешения инертных примесей. Замкнуть систему уравнений, не прибегая к произвольно задаваемым корреляциям, удалось благодаря естественно возникшей необходимости ввести понятие эффективной реакции и написать уравнение сохранения не только для концентраций реагентов, но также для занимаемых ими объемов.

DOI: 10.7868/S0044451015070159

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Многие промышленные процессы, такие как, например, хлорирование полимеров, реакции нейтрализации кислоты и щелочи, процессы горения, протекают с высокими скоростями молекулярных реакций, для которых лимитирующей стадией реакционного процесса является доставка реагентов к зоне реакции. Поэтому одной из целей исследования подобных процессов является выяснение механизма смешения реагентов и его влияния на эффективную скорость реакции. Формально данная задача полностью решается на основе уравнений гидродинамики и конвективной диффузии с химической реакцией. Однако получить точные аналитические или приближенные решения указанных уравнений из-за чрезвычайной сложности картины турбулентных течений невозможно. Существующие расчетные модели основаны на полуэмпирических методах описания процессов переноса и реакции в турбулентных потоках [1–7]. Перспективным направлением счита-

ется использование функции распределения вероятностей (PDF). В частности, при описании быстрых (в пределе — мгновенных) реакций получил известность метод инертной примеси, в англоязычной терминологии — «conserved scalar», или кратко — метод CS [4, 8–10]. Суть его в том, что для комбинации концентраций двух реагирующих веществ в виде

$$C_{cs} = C_1 - mC_2,$$

где  $m$  — стехиометрический коэффициент, обозначающий количество молекул реагента 1, приходящихся на одну молекулу реагента 2, и при условии равенства их коэффициентов молекулярной диффузии из уравнения конвективной диффузии исключается реакционный член, и PDF для переменной  $C_{cs}$  не будет зависеть от реакции. Отсюда, поскольку для мгновенной реакции реагенты не смешиваются, т. е. в каждой точке реактора может находиться только одно из реагирующих веществ, средние значения концентраций реагентов  $C_i$  можно выразить через PDF инертной примеси.

Отметим некоторые, на наш взгляд, присущие именно CS-методу, как и вообще методике PDF, недостатки, давшие повод для разработки предложенной нами теории. Во-первых, нефизическим

\*E-mail: VPVorotilin@yandex.ru

представляется условие равенства коэффициентов  $D_i$  молекулярной диффузии реагентов, поскольку механизм молекулярной диффузии для быстрых реакций лимитирует скорость подвода реагентов к зоне реакции, и поэтому зависимость от  $D_i$  существенна. Во-вторых, PDF теоретически не определяется (и это самая трудная часть решения всей проблемы). Наконец, при переходе к переменной  $C_{cs}$  происходит существенная потеря информации о процессах смешения и реакции, так как именно для предела мгновенной реакции каждое событие сближения реагентов неизбежно приведет к событию реакции. Цель данной работы, — исходя из общих представлений о турбулентной среде как совокупности независимых турбулентных частиц — вихрей, описать механизм взаимосвязи указанных событий и на его основе рассчитать параметры реакционного процесса.

## 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ТЕОРИИ

Одним из плодотворных подходов к исследованию процессов химических превращений является методика реактора идеального смешения (РИС), согласно которой принимается, что реагенты, поступающие в реактор, мгновенно и равномерно распределяются по всему объему реактора. Отметим, что хотя в реальных условиях режим идеального смешения практически недостижим, сама по себе эта методика никаким своим допущением формально не противоречит строгим уравнениям теории. Подход данной работы можно рассматривать как некоторое обобщение методики РИС. Только теперь принимается, что между собой «идеально» будут перемешиваться не отдельные молекулы, а некоторые макроскопические структуры — турбулентные вихри, необходимые при разработке теории, общие свойства которых полностью определяются двумя параметрами: характерным размером  $\lambda$  и характерным временем «жизни»  $\tau$ . Именно появление двух новых характерных масштабов длины и времени открывает возможность нетривиального обобщения методики РИС при сохранении заложенных в ней преимуществ упрощенного описания механизма смешения.

В условиях турбулентного перемешивания процесс сближения реагирующих молекул в целом можно представить как процесс, состоящий из ряда последовательных этапов, различающихся характерными пространственными и временными масштабами механизма движений. Вначале в результате хаотических пульсаций скорости и дробления вих-

рей молекулы реагентов сближаются до расстояний порядка масштаба минимальных турбулентных вихрей, характеризующихся размером  $\lambda_{min}$  и временем «жизни»  $\tau_{min}$ :

$$\lambda_{min} \approx \gamma_1 \left( \frac{\rho \nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4}, \quad \tau_{min} \approx \gamma_2 \left( \frac{\rho \nu}{\varepsilon} \right)^{1/2},$$

где  $\gamma_i$  — универсальные константы,  $\rho$  — плотность,  $\nu$  — молекулярная вязкость,  $\varepsilon$  — скорость диссипации подводимой к системе механической энергии. После этого вплоть до начала реакции процесс их дальнейшего сближения будет протекать только по механизму молекулярной диффузии. Поскольку для вихрей минимального масштаба суммарная поверхность контакта вихрей в единице объема достигает максимального значения

$$S \approx 1/\lambda_{min}, \quad (1)$$

сделаем, хотя и необязательное, но существенно сокращающее выкладки упрощение: будем считать, что в условиях интенсивного перемешивания все вихри дробятся до вихрей масштаба  $\lambda_{min}$ .

Дальнейшую разработку теории проведем на примере необратимой мгновенной реакции, протекающей между двумя реагентами, обозначаемыми индексами «1» и «2», в некотором объеме  $V$  турбулентной среды, все точки которого равноправны для условий перемешивания и реакции. С точки зрения практических приложений указанный объем можно рассматривать как простейший реактор с перемешиванием, а при последующих обобщениях — как «турбулентную» точку неоднородной реакционной среды. Для мгновенных реакций реакционная зона возникает в поверхность, разделяющую объем реактора на две области, в каждой из которых может находиться только одно из реагирующих веществ. Площадь этой поверхности и объемы областей (объемные доли реагентов) в единице объема реактора обозначим соответственно символами  $S_{12}$  и  $V_i$ , где по определению  $V_i$  связаны условием нормировки

$$V_1 + V_2 = 1. \quad (2)$$

Используя концепцию независимых вихрей, нетрудно составить наглядную схему реакционного процесса и получить количественную оценку для эффективной скорости реакции. Случайные столкновения реагирующих вихрей можно представить как повторяющийся с частотой порядка  $1/\tau_{min}$  выход вихрей с концентрациями реагентов  $C_i$  из глубины областей 1 и 2 к поверхности  $S_{12}$ , где они в

течение времени контакта, также по порядку величины равном  $\tau_{min}$ , обмениваются диффузионными потоками реагентов  $J_{Di}$ . Концентрации реагентов на поверхности реакции обращаются в нуль. Поэтому потоки  $J_{Di}$  определяют количества веществ, исчезающих в ходе реакции на единице площади контакта, и, следовательно, должны удовлетворять условию

$$J_{D1} = mJ_{D2}. \quad (3)$$

Отсюда для эффективной скорости реакции в единице объема можно написать выражение

$$r_{Ci} = S_{12}J_{Di}. \quad (4)$$

Здесь и ниже  $C_i$  — усредненная по объему  $i$ -й области реактора ( $i = 1, 2$ ) концентрация  $i$ -го реагента (приведена к безразмерному виду по входной концентрации  $C_{10}$  реагента 1).

### 3. ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ $S_{12}$ И $J_{Di}$

Дадим оценку для сомножителей правой части формулы (4). Турбулентными пульсациями области 1 и 2 разбиваются на фрагменты, распределенные по объему реактора случайным образом. Поэтому  $V_i$  имеет смысл вероятности того, что в данной точке пространства находится  $i$ -й реагент. Поскольку области состоят из независимых вихрей,  $V_i$  есть также вероятность обнаружить вихрь с тем же  $i$ -м реагентом. Контакты вихря с вихрем происходят независимо от находящихся в них реагентов. Поэтому  $V_1$  и  $V_2$  есть вероятности независимых событий и их произведение будет определять вероятность контакта областей 1 и 2. Отсюда с учетом формулы (1) для удельной площади контакта областей можно написать выражение

$$S_{12} = \gamma_s V_1 V_2 / \lambda_{min}, \quad (5)$$

где  $\gamma_s$  — некоторая универсальная константа.

Далее, поскольку введенные представления о вихрях и их столкновениях между собой носят качественный характер, исключающий необходимость постановки краевой задачи во всей полноте описания гидродинамической структуры взаимодействующих вихрей, оценку для потоков  $J_{Di}$  можно получить на основе решения одномерных нестационарных уравнений молекулярной диффузии. Данная задача легко решается аналитически [11]. Необходимые результаты решения с учетом усреднения по времени контакта вихрей зависящих от времени искомого переменных можно представить в виде

$$J_{Di} = \left( \frac{D_{12}}{\tau_{min}} \right)^{1/2} \chi_i C_i, \quad v_f = \left( \frac{D_{12}}{\tau_{min}} \right)^{1/2} \eta_f, \quad (6)$$

$$\chi_i = \frac{\kappa_i \exp(-\eta_i^2)}{\sqrt{\pi} [1 \pm \operatorname{erf}(\eta_i)]}, \quad \eta_i = \frac{\eta_f}{\kappa_i},$$

где  $v_f = dy_f/dt$  — скорость движения фронта реакции с положительным направлением, принятым в сторону области 2;  $\eta_f$  — дополнительная искомая переменная, при заданных  $C_i$  необходимая для того, чтобы решение диффузионной задачи удовлетворяло условию (3) на фронте реакции; знак «+» соответствует  $i = 1$ , знак «-» —  $i = 2$ ;  $\kappa_i = (D_i/D_{12})^{1/2}$ ;  $D_{12} = (D_1 D_2)^{1/2}$ ;  $D_i$  — коэффициент молекулярной диффузии  $i$ -го реагента.

Полученные оценки величин  $S_{12}$  и  $J_{Di}$  позволяют выразить эффективную скорость реакции  $r_{Ci}$  как функцию искомого  $V_i$ ,  $C_i$  и независимых параметров, характеризующих интенсивность турбулентных пульсаций. Отметим, что, несмотря на ту важную роль, которую в предлагаемой теории играют введенные понятия независимых вихрей, поверхности, времени контакта и т. д., в полученных соотношениях их какие-либо конкретные свойства ни в чем не проявляются. Это объясняется тем, что все они были введены на уровне интуитивных рассуждений о турбулентности как проявление ее общих описательных свойств, не связанных с необходимостью рассматривать детали строения, движения и взаимодействия турбулентных вихрей.

### 4. ВЫВОД УРАВНЕНИЙ

Зная эффективные скорости реакции  $r_{Ci}$ , из уравнений материального баланса можно найти неизвестные концентрации  $C_i$ . Однако теория содержит еще две неизвестные величины — объемные доли реагентов  $V_i$ , связанные условием (2). Отсюда, чтобы число уравнений соответствовало числу неизвестных, необходимо еще одно уравнение. Физическая причина, позволяющая получить недостающее уравнение, обусловлена тем свойством мгновенных реакций, что в общем случае фронт реакции движется с некоторой отличной от нуля скоростью  $v_f$ , уменьшая объем одной реакционной области и увеличивая объем другой. Если, например,  $v_f > 0$ , то за малое время  $dt$  фронт реакции сместится вглубь области 2 на расстояние  $v_f dt$  и таким образом к объему области 1 будет добавлен некоторый малый объем  $dV$  и точно такой же вычтен из объема области 2. Полную скорость изменения удельных объемов, как и при определении  $r_{Ci}$ , найдем, умножив  $S_{12}$  на  $v_f$ :

$$r_v = S_{12}v_f, \quad (7)$$

и теперь для любой из величин  $V_i$  можно написать уравнение баланса, подобно уравнениям для  $C_i$ .

Для представленного варианта реакционной системы уравнения баланса составляются по стандартной схеме, принятой при рассмотрении реактора идеального смешения: разность входного потока какой-либо субстанции (в данном случае потоков объема  $Q_{i0}$  и массы  $Q_{i0}C_{i0}$ , где  $C_{i0}$  — входные концентрации,  $C_{10} = 1$ ) и эффективной скорости реакции, умноженной на  $V$ , приравнивается выходному потоку этой субстанции, т. е. произведению ее значения в объеме реактора на выходной объемный поток  $Q$ , в приближении несжимаемой жидкости равный сумме входных объемных потоков,  $Q = Q_{10} + Q_{20}$ . Используя  $Q$  и  $C_{10}$  в качестве единиц объемного потока и концентрации, выражения для эффективных скоростей реакции  $r_v$  и  $r_{Ci}$ , все уравнения баланса объемов и масс, получаемые по описанной схеме, с добавленным к ним условием стехиометрического равенства диффузионных потоков на фронт реакции (3) представим в виде

$$\begin{aligned} r_v &= A\eta_f V_1 V_2, \\ r_{Ci} &= (\chi_i/\eta_f)r_v C_i, \\ Q_0 + r_v &= V_1, \\ (1 - Q_0) - r_v &= V_2, \\ Q_0 - r_{C1} &= V_1 C_1, \\ (1 - Q_0)C_{20} - r_{C2} &= V_2 C_2, \\ \chi_1 C_1 &= m\chi_2 C_2, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $Q_0 = Q_{10}/Q$ ,  $A$  — безразмерный комплекс из группы независимых параметров,

$$A = \gamma \left( \frac{\varepsilon D_{12}}{\nu^2} \right)^{1/2} \frac{V}{Q}, \quad (9)$$

$\gamma$  — универсальная константа, объединившая все константы прежних размерных оценок.

Поскольку параметр  $A$  содержит в качестве множителя скорость диссипации кинетической энергии  $\varepsilon$ , его можно рассматривать как характеристику интенсивности конвективного смешения реагентов. Его допустимые значения, т. е. такие, для которых образующие его исходные параметры описывают какой-либо конкретный режим реакционного процесса, могут изменяться в пределах от нуля до бесконечности. Поэтому наличие в нем неизвестного множителя не мешает проведению общего качественного анализа зависимости искомых переменных от этого параметра и, в частности, исследованию предельных режимов с  $A \rightarrow 0$  и  $A \rightarrow \infty$ . О константе можно

«забыть», приняв ее за единицу масштаба измерения  $A$ . Помимо  $A$  уравнения содержат еще четыре независимых параметра:  $Q_0$ ,  $C_{20}$  или  $R$  — стехиометрическое отношение массовых потоков реагентов на входе

$$R = m(1 - Q_0)C_{20}/Q_0,$$

$m$  и  $\kappa_1$ .

## 5. ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ И АНАЛИЗ ЧАСТНЫХ СЛУЧАЕВ

Решение системы (8) нетрудно свести к одному уравнению для искомой переменной  $\eta_f$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\xi} \left[ (1 - 2Q_0)\xi - 1 \pm \sqrt{(1 - \xi)^2 + 4Q_0\xi} \right] &= \\ &= \frac{(1 - Q_0)\chi_1 - RQ_0\chi_2}{\chi_1 + R\chi_2 + (R - 1)\chi_1\chi_2/\eta_f}, \end{aligned} \quad (10)$$

где введено обозначение  $\xi = A\eta_f$ , знак перед радикалом должен совпадать со знаком  $\eta_f$ . Левая и правая части уравнения (10) есть выражения для переменной  $r_v$ : левая получена путем исключения  $V_i$  из первого уравнения системы (8), а правая — подстановкой  $V_i$  и  $C_i$  в ее последнее уравнение. Пересечение кривых  $r_v$  как функций  $\eta_f$ , дает искомым корень уравнения (10). Отметим при этом, что при любых допустимых значениях независимых параметров имеется единственный корень  $\eta_f$ , удовлетворяющий ограничению  $0 < V_i < 1$ . Знак  $\eta_f$  является одним из существенных признаков, характеризующих развитие реакционного процесса, так как от него зависит, объем области какого из реагентов в ходе реакции возрастает или поглощается. Условие, накладываемое на независимые параметры процесса, при выполнении которого  $\eta_f > 0$ , задается неравенством

$$\frac{AQ_0(1 - R)}{\pi^{1/2}} > \frac{mC_{20}}{\kappa_1} - \kappa_1. \quad (11)$$

Средние по объему реактора концентрации реагентов  $C_{avi} = V_i C_i$  очевидно меньше их входных значений  $C_{i0}$ . Но, казалось бы, также очевидные неравенства  $C_i \leq C_{i0}$  являются тем не менее следствием нетривиальных свойств полученных уравнений и функций  $\chi_i$ . Например, неравенство

$$C_2 \leq C_{20} \quad (12)$$

вытекает из уравнения

$$(1 - Q_0)(C_{20} - C_2) = C_2 r_v [(\chi_2/\eta_f) - 1]$$

(результат вычитания из шестого уравнения системы (8) ее четвертого уравнения, умноженного на  $C_2$ ) и неравенств  $\chi_2 > 0$ ,  $\chi_2 > \eta_f$ .

При наличии большого числа независимых параметров непротиворечивость представленной теории и разнообразие внутренних связей механизма смещения и реакции проще проиллюстрировать на примерах некоторых предельных и частных режимов реакционного процесса. Поскольку целью работы являлся учет эффектов турбулентного перемешивания, естественно, что наибольший интерес исследования будет связан с анализом зависимости искомых величин от параметра смещения  $A$ .

### 5.1. $A \rightarrow 0$

В этом пределе в нуль обращается числитель правой части (10) и мы имеем

$$\chi_1 - mC_{20}\chi_2 = 0.$$

Полученное уравнение в точности совпадает с уравнением для  $\eta_f$  в классической задаче нестационарной диффузии с мгновенной реакцией [11]. Таким образом, систему уравнений (8) можно рассматривать как обобщение указанной задачи с учетом эффектов турбулентного перемешивания. В то же время следует оговориться, что в нашем случае предел  $A \rightarrow 0$  не означает, что интенсивность турбулентности стремится к нулю. По физике рассматриваемых явлений она всегда должна присутствовать, и достичь указанного предела можно, например, увеличивая  $Q$  или уменьшая  $D_i$ , сохраняя при этом среду в состоянии интенсивного перемешивания. Расчеты искомых  $C_i$  и  $V_i$  тривиальны, поскольку в пределе  $A \rightarrow 0$  они с точностью до малых  $A$  совпадают с их входными значениями  $C_{i0}$  и  $Q_{i0}$ . Интерес представляют оценки скоростей реакции:

$$r_v = AQ_0(1 - Q_0)\eta_f, \quad r_{C_i} = AQ_0(1 - Q_0)C_{i0}\chi_i.$$

### 5.2. $A \rightarrow \infty$

Вначале полагаем  $R \neq 1$ . При  $R < 1$  (с избытком подается реагент 1) в соответствии с неравенством (11) величина  $\eta_f$  должна быть больше нуля. В этом случае левая часть уравнения (10) стремится к  $1/\eta_f$ , и в целом оно преобразуется к виду

$$\frac{\chi_1}{\eta_f} = \frac{R}{(1 - Q_0)(1 - R)}.$$

Его решение существует при любых допустимых  $Q_0$  и  $R$ ; для  $C_i$  и  $V_i$  имеем оценки

$$C_1 \approx Q_0(1 - R), \quad C_2 \approx \frac{C_{20}\eta_f}{\chi_2}, \\ V_1 \approx 1, \quad V_2 \approx \frac{1 - Q_0}{A\eta_f}.$$

Смысл приведенных соотношений в том, что при  $\eta_f > 0$  и  $A \rightarrow \infty$  из-за сильно развитой поверхности контакта происходит почти полное «выедание» объема области 2. Эффективные скорости реакции для объема и масс с точностью до малых  $1/A\eta_f$  будут совпадать с входными потоками объема и массы исчезающего реагента:

$$r_v \approx 1 - Q_0, \quad r_{C_1} = mr_{C_2} = Q_0R.$$

Случай  $R > 1$  сводится к предыдущему перестановкой местами индексов «1» и «2».

Для режима с  $R = 1$ , означающим, что входные потоки реагентов подаются в стехиометрической пропорции, и с  $A \rightarrow \infty$ , в отличие от предыдущего варианта, к нулю стремятся  $\eta_f$  и  $C_i$ , а объемные доли остаются конечными, в частности,

$$\eta_f = \frac{\kappa_1^2\omega(1 - Q_0\omega)}{A}, \quad C_1 = \frac{\sqrt{\pi}\kappa_1\omega^2}{A}, \quad V_1 = \frac{1}{\omega},$$

где введено обозначение  $\omega = 1 + \kappa_1^{-2}$ .

### 5.3. $R \rightarrow 0$ и $Q_0 < 1$

Данный вариант реакции можно трактовать как режим разбавления реагента 1, поскольку предел  $R \rightarrow 0$  при  $Q_0 < 1$  означает, что стремится к нулю входная концентрация  $C_{20}$  реагента 2, но его входной поток объема  $Q_{20}$  остается конечным. Из неравенства (12) следует, что и  $C_2 \rightarrow 0$ . Но в этом пределе последнее уравнение системы (8) выполняется при условии, что искомая величина  $\eta_f \rightarrow \infty$ . В этом пределе для  $\chi_i$  имеем оценки

$$\chi_1 = \frac{\kappa_1}{2\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\eta_f^2}{\kappa_1^2}\right), \quad \chi_2 \approx \eta_f.$$

Из второго уравнения системы (8) получаем  $r_{C_2} = C_2r_v$ , из четвертого и шестого уравнений следует равенство  $C_2 = C_{20}$ , а из решения последнего уравнения главный член асимптотического разложения  $\eta_f$  по малым  $C_{20}$  можно представить в виде

$$\eta_f = \kappa_1 [LN(1/C_{20})]^{1/2}.$$

Полученные формулы дают наглядную иллюстрацию механизма реакции для рассматриваемого предела  $R \rightarrow 0$ . Уменьшение массы реагента 2 при его неизменной концентрации, равной входному значению  $C_{20}$ , происходит в результате поглощения объема области 2 при движении фронта реакции. Изменением количества реагента 1 ввиду малости потока

массы реагента 2 можно пренебречь:  $C_1 = Q_0/V_1$ . Его объемная доля возрастает от начального значения  $Q_0$  при  $A \rightarrow 0$  (смешения не происходит) до единицы при  $A \rightarrow \infty$  (режим полного разбавления реагента 1 инертной примесью).

Особенностью рассмотренного варианта реакционного процесса явилось то, что состояние полного разбавления может быть достигнуто двумя физически различными способами: либо при некотором малом, но фиксированном значении  $C_{20}$ , до бесконечности увеличивая интенсивность перемешивания, т. е. полагая  $A \rightarrow \infty$ , либо при любом  $A$  из интервала  $0 < A < \infty$ , переходя к пределу  $C_{20} \rightarrow 0$ . По второму способу разбавление будет полным независимо от реально осуществляемого процесса смешения и, следовательно, независимо от тех распределений инертной примеси, которые формируются под его влиянием. Обобщая смысл последнего результата, можно сказать, что при отсутствии реакции характер и детали механического перемешивания в построениях предлагаемой теории становятся несущественными.

Некоторые результаты общих расчетов в зависимости от параметра  $A$  при его изменении в интервале  $0 < A < \infty$  и некоторых произвольно выбранных значениях других параметров представлены на рис. 1–4. Серии кривых на рис. 1, 2 рассчитывались для набора параметра  $R$ , а на рис. 3, 4 — параметра  $\kappa = D_2/D_1$ . Слияние кривых на рис. 1, 2 при  $A \rightarrow 0$  и  $A \rightarrow \infty$  соответствует результатам проведенного аналитического исследования, а отклонение кривой 5 на рис. 1а при  $A \rightarrow \infty$  от всех остальных обусловлено отмеченными выше особенностями режима реакции с  $R = 1$ . Проводя сравнение с методикой CS, напомним, что за пределами ее возможностей остается такой важный фактор реакционного процесса, как его зависимость от коэффициентов диффузии реагентов, явно присутствующая в уравнениях предлагаемой теории. Иллюстрацией нетривиального характера зависимости от параметра  $\kappa = D_2/D_1$  при его изменении в диапазоне от 0.01 до 1000 служат кривые искомых характеристик реакции, приведенные на рис. 3, 4.

## 6. УЧЕТ ПАРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

Для подобных реакций стехиометрический коэффициент  $m$  равен двум. Формально в рамках принятых обозначений реакция происходит, когда две молекулы реагента 1 сталкиваются с одной молекулой

реагента 2, т. е. имеет место тройное столкновение. Фактически же в подавляющем большинстве случаев все реакции осуществляются посредством парных столкновений. Поэтому в действительности указанные реакции протекают в несколько последовательных стадий с участием промежуточных продуктов реакции. Рассмотрим один из простейших вариантов, в котором продукт реакции между реагентами 1 и 2, обозначаемый как реагент 3, вновь вступает в реакцию с реагентом 1 с той же (мгновенной) скоростью молекулярной реакции. Схематично формулу реакции можно представить в виде



Исключив  $r_3$ , придем к рассмотренному ранее варианту реакции с коэффициентом  $m = 2$ :  $2r_1 + r_2 \rightarrow r_p$ . С учетом того, что реагенты 2 и 3 между собой не взаимодействуют, весь объем реактора по-прежнему разобьется на две области, в одной из которых находится реагент 1, а в другой — реагенты 2 и 3. Реакции протекают на поверхности контакта областей  $S_{12}$ , а реакция между реагентами 1 и 2 служит источником массы для реагента 3. Выражения для эффективных скоростей реакций всех реагентов, уравнения баланса объемов и масс для реагентов 1 и 2 останутся в прежнем виде. Поэтому для полноты описания реакционной схемы (13) к системе уравнений (8) достаточно добавить уравнение баланса масс для реагента 3, а в уравнение стехиометрического равенства диффузионных потоков на фронте реакции к диффузионному потоку  $J_{D2}$  прибавить поток  $J_{D3}$ . С использованием принятых ранее обозначений искомых величин эти уравнения примут вид

$$\begin{aligned} r_v(\chi_2/\eta_f)(C_2 - C_3) &= V_2 C_3, \\ \chi_1 C_1 &= \chi_2(C_2 + C_3). \end{aligned}$$

Исключив  $C_3$  из второго уравнения, запишем его в привычном виде:

$$\chi_1 C_1 = m\chi_2 C_2,$$

где теперь коэффициент  $m$ , определяемый соотношением

$$m = 1 + \frac{A\chi_2(Q_0 + r_v)}{1 + A\chi_2(Q_0 + r_v)}, \quad (14)$$

имеет смысл эффективного стехиометрического коэффициента, явно зависящего от параметра интенсивности турбулентного смешения  $A$ . В частности, как следует из формулы (14), при  $A \rightarrow 0$  коэффициент  $m \rightarrow 1$ , а в обратном пределе при  $A \rightarrow \infty$

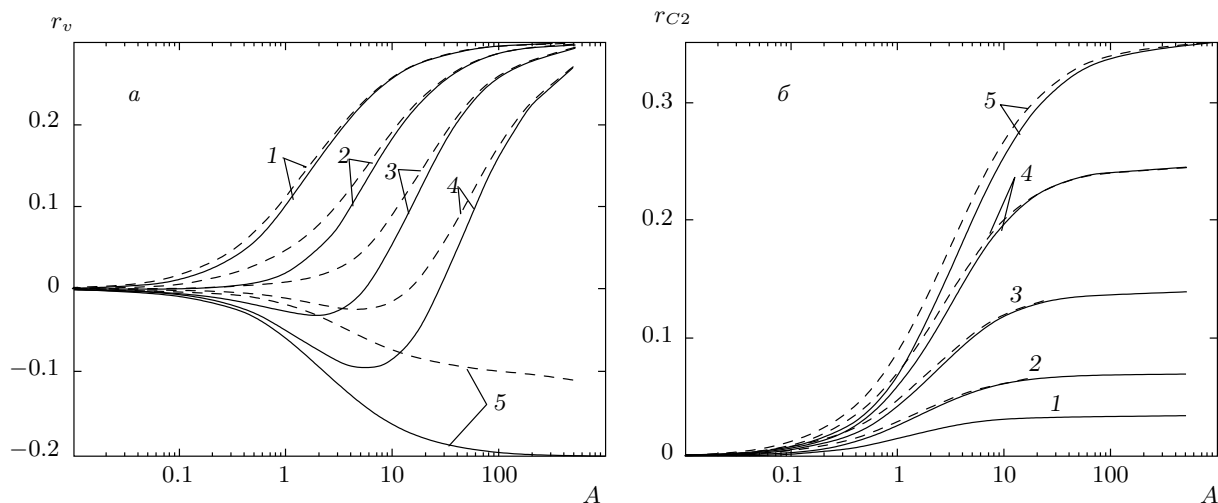


Рис. 1. Кривые зависимости эффективных скоростей реакции  $r_v$  (а) и  $r_{C2}$  (б) от параметра интенсивности турбулентного смешения  $A$  при  $Q_0 = 0.7$  и различных значениях параметра  $R = 0.1$  (1), 0.4 (2), 0.7 (3), 0.9 (4), 1 (5). Штриховые кривые — результаты расчета с учетом промежуточной реакции

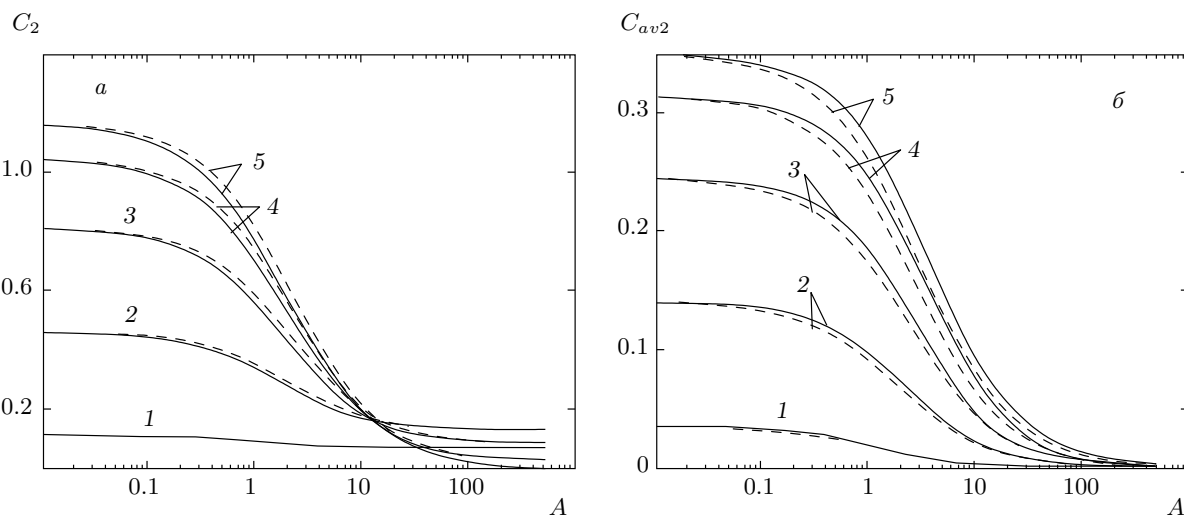


Рис. 2. Кривые зависимости локальной (а) и средней (б) концентраций реагента 2 от параметра  $A$  при тех же значениях параметров  $Q_0$  и  $R$ , что и на рис. 1

коэффициент  $m \rightarrow 2$ , что соответствует режиму реакции без промежуточного реагента. Повторив выкладки разд. 5, для искомой величины  $\eta_f$  вновь получим уравнение (10), в котором коэффициент  $m$  (множитель в параметре  $R$ ) задается выражением (14). Величина  $r_v$  в этой формуле определяется как функция  $\eta_f$  любым из двух способов, использованных ранее при выводе уравнения (10).

Некоторые результаты расчета, характеризующие особенности реакции с учетом промежуточного компонента реакции, при  $Q_0 = 0.5$  и ряде значений параметра  $R$  (без множителя  $m$ ) даны на рис. 5, 6. На рис. 5 приведены кривые зависимости эффективного стехиометрического коэффициента  $m(A)$  для двух крайних значений параметра  $R$ :  $R = 0.05$  и  $R = 0.5$  (это значение  $R$  в пределе  $m = 2$  соответ-

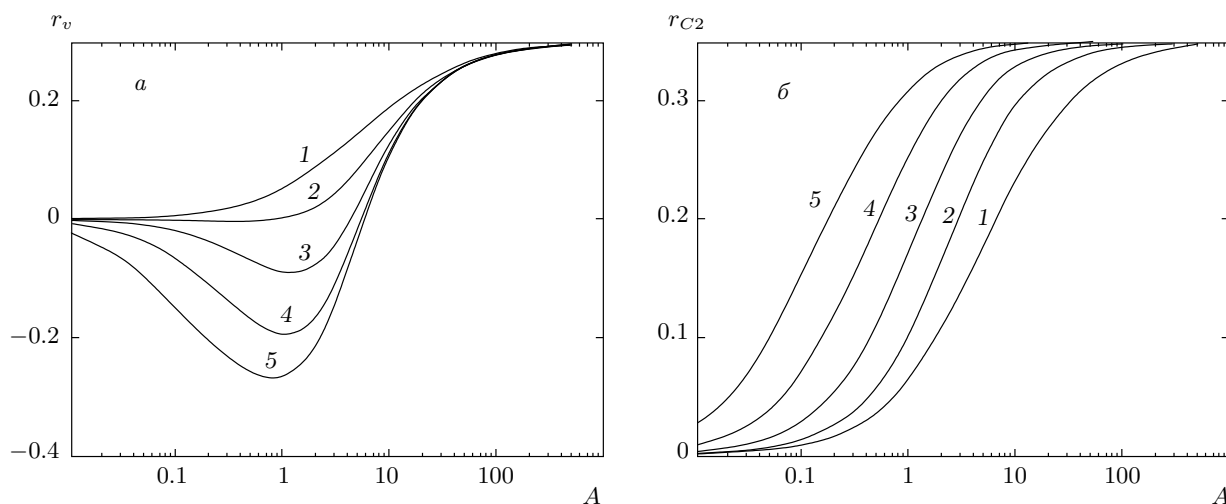


Рис. 3. Кривые зависимости эффективных скоростей реакции  $r_v$  (а) и  $r_{C_2}$  (б) от  $A$  при  $R = 0.5$ ,  $Q_0 = 0.7$  и различных значениях параметра  $\kappa = D_1/D_2$ :  $\kappa = 0.01$  (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4), 1000 (5)

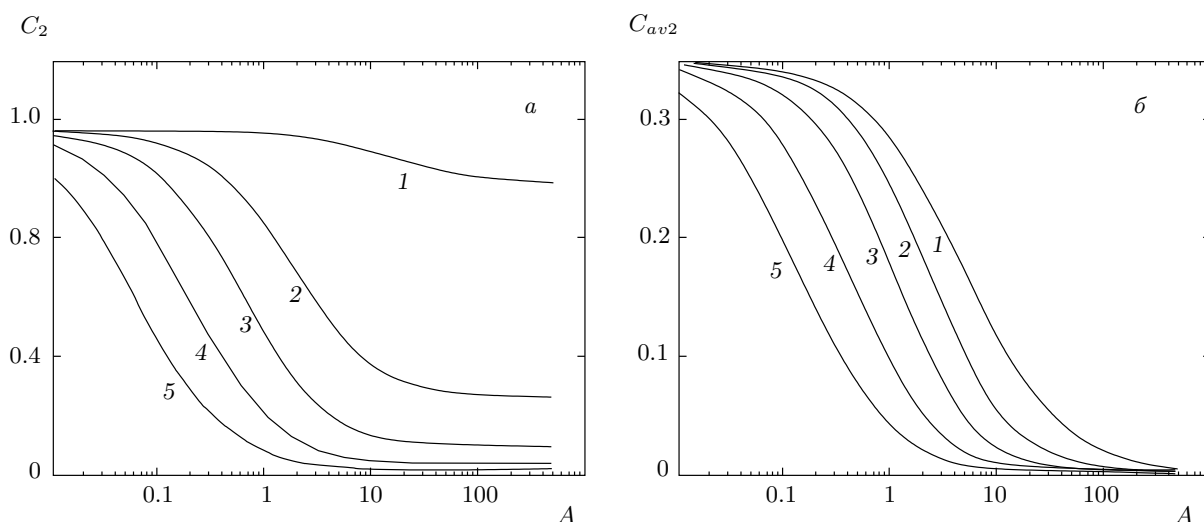


Рис. 4. Кривые зависимости локальной  $C_2$  (а) и средней  $C_{av2}$  (б) концентраций реагента 2 при тех же значениях параметров  $R$ ,  $Q_0$  и  $\kappa = D_1/D_2$ , что и на рис. 3

ствует стехиометрическому равенству входных массовых потоков реагентов 1 и 2). Отметим следующую особенность полученных зависимостей. Согласно классическим понятиям причиной дробных значений стехиометрического коэффициента является наличие в реакционном процессе промежуточных реакций, не учтенных в молекулярном балансе исходных реагентов и продуктов реакции. В нашем же случае нецелые значения  $m$ , точнее даже, непрерывный спектр таких значений, связан не с химической природой реакций, а с эффектами механиче-

ского смешения реагентов. На рис. 6 для ряда значений параметра  $R$  в интервале  $0 < R \leq 0.5$  приведены кривые концентрации промежуточного реагента 3: на рис. 6а — локальной, т.е. в области 2, и на рис. 6б — усредненной по всему объему реактора. Причина, почему при  $R < 0.5$  в пределе  $A \rightarrow \infty$  величина  $C_3$  остается конечной, а ее усредненное значение  $C_{av3} = V_2 C_3$  стремится к нулю, объясняется тем, что при этих условиях стремится к нулю параметр  $V_2$  — объемная доля реагентов 2 и 3. Расчеты других параметров реакционного процесса



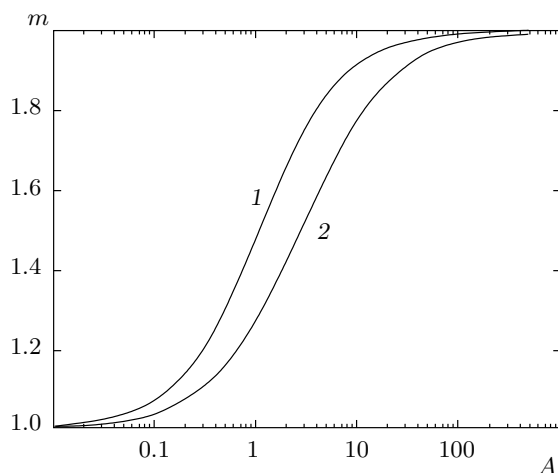


Рис. 5. Эффективный стехиометрический коэффициент  $m$  как функция параметра  $A$ , рассчитанный при фиксированном значении параметра  $Q_0 = 0.5$  и двух значениях параметра  $R$ :  $R = 0.05$  (1),  $0.5$  (2)

(пунктирные кривые на рис. 1 и 2) показали их весьма незначительные изменения по сравнению с вариантом  $m = 2$ . Но нетривиальный результат теории заключается в возможности количественной оценки концентрации промежуточного реагента.

## 7. СРАВНЕНИЕ С МЕТОДИКОЙ СКАЛЯРНОЙ ПРИМЕСИ

Как отмечалось ранее, использование методики CS позволяет свести проблему расчета мгновенных реакций в турбулентных потоках к расчету концентрации инертной примеси, PDF которой зависит только от гидродинамических условий течения. Однако теоретически, не прибегая к модельным допущениям, рассчитать PDF невозможно. В практических расчетах, как правило, используется какая-либо произвольно задаваемая функция, чаще всего, как в работах [4, 8–10], нормальный закон распределения  $\varphi(C_{cs})$ , полностью определяемый двумя параметрами: средним значением концентрации  $C_{avcs}$  и коэффициентом дисперсии  $\Delta$ , задаваемыми на основе экспериментальных данных. В рамках предлагаемой теории для концентрации  $C_{cs}$  также можно ввести понятие функции распределения. В принятом в работе приближении средних по удельным объемам значений концентраций функция распределения запишется в виде суммы двух  $\delta$ -функций с весами  $V_1$  и  $V_2$ :

$$\varphi(C_{cs}) = V_1\delta(C_1 - C_{cs}) + V_2\delta(mC_2 + C_{cs}). \quad (15)$$

Хотя эта PDF по виду существенно отличается от нормального закона, но, как показано, например, в обзоре [3], при заданных значениях  $C_{avcs}$  и  $\Delta$  расчеты параметров реакции слабо зависят от особенностей выбранной формы функции PDF, в том числе от распределения в форме  $\delta$ -функций. Используя распределение (15), а также уравнения системы (8), для параметров  $C_{avcs}$  и  $\Delta$  получим выражения

$$\begin{aligned} C_{avcs} &= V_1C_1 - mV_2C_2 = \\ &= Q_0 - mC_{20}(1 - Q_0) = \text{const}, \quad (16) \\ \Delta &= (C_1 + mC_2)\sqrt{V_1V_2}. \end{aligned}$$

Полученное выражение для дисперсии  $\Delta$  является расчетной переменной теории, зависящей от множества исходных параметров реакционной системы, и в частности, от параметра  $A$ , характеризующего совместное воздействие хаоса турбулентных пульсаций и молекулярной диффузии. Проводя сравнение с методикой CS, видим, что задание двух параметров —  $C_{avcs}$  и  $\Delta$  — в рамках этой методики недостаточно для полного описания функции PDF инертной примеси CS, поскольку распределение (15) содержит четыре искомого параметра  $V_i$  и  $C_i$ , а для их выражения через параметры  $C_{avcs}$  и  $\Delta$  имеются только два уравнения (16), а также уравнение нормировки (2), связывающее переменные  $V_1$  и  $V_2$ . С точки зрения физики исследуемых явлений можно утверждать, что оба подхода описывают причинно не взаимосвязанные механизмы смешения реагентов. Бимодальное распределение (15) отражает представления о несмешивающихся реагентах, на границах которых происходят процессы молекулярной диффузии и связанное с ними движение фронта реакции. В то же время механизм формирования инертной примеси под воздействием турбулентных пульсаций никак не связан с фактом существования границы раздела между объемами реагентов и не «ощущает» микропроцессы молекулярной диффузии на этих границах.

Отметим, что при рассмотрении любых задач, в которых присутствует турбулентность, всегда возникает проблема вывода замыкающих соотношений. Потеря информации и проблемы замыкания обычно являются следствием необходимости усреднения исходных уравнений. Но в нашем случае именно при переходе к переменной  $C_{cs}$  задача становится незамкнутой. Действительно, на примере представленной в работе схемы реактора и описывающих его соотношений видно, что при отсутствии реакции од-

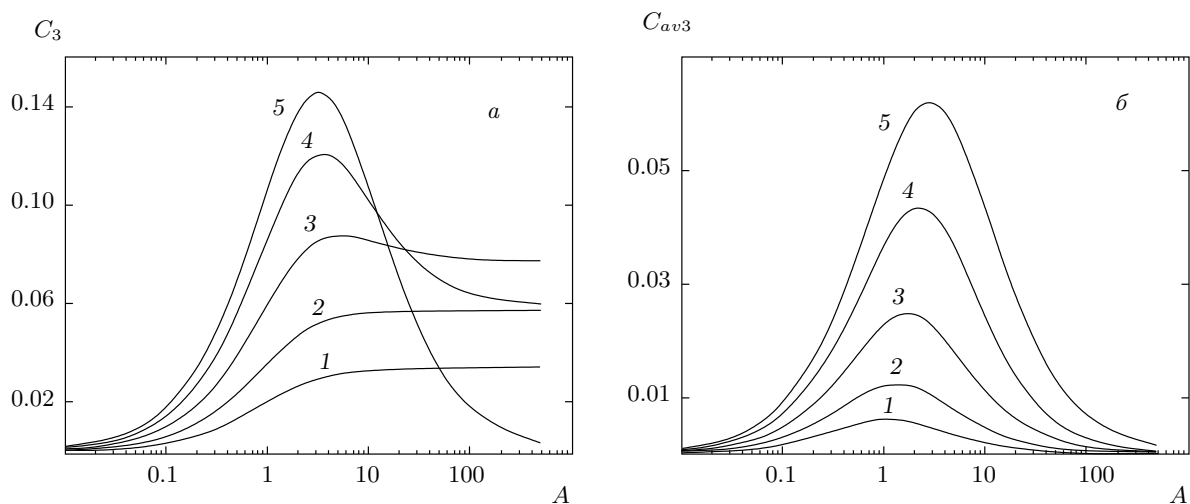


Рис. 6. Кривые зависимости локальной  $C_3$  (а) и усредненной по объему реактора  $C_{авз}$  (б) концентраций промежуточного реагента 3, рассчитанные при  $Q_0 = 0.5$  и различных значениях параметра  $R = 0.05$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.35 (4), 0.5 (5)

них уравнений баланса масс недостаточно для расчета процесса смешения, так как одна из переменных  $V_i$  остается неопределенной. Эти переменные имеют физический смысл вероятности, т. е. такого понятия, которое не описывается точными уравнениями. Поэтому для полноты описания неизбежно придется строить модели, выходящие за рамки строгой теории. Однако при наличии реакции появляется дополнительное условие стехиометрического равенства диффузионных потоков реагентов на фронте реакции (3). Оно позволило естественным образом ввести понятие эффективной реакции для переменных  $V_i$  и на этой основе получить замыкающее уравнение. Фактически указанным условием устанавливалась однозначная взаимосвязь между актами взаимного сближения турбулентных вихрей и актами реакции между содержащимися в них реагентами. В этом отличие предлагаемой теории от существующих моделей, в построениях которых вероятности концентраций реагентов и вероятности турбулентных пульсаций скорости описываются независимыми уравнениями: первые — уравнениями, основанными на модельных преобразованиях уравнений конвективной диффузии, вторые — уравнениями, моделирующими уравнения Навье–Стокса.

## 8. ОСОБЕННОСТИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ РЕАКЦИИ

Рассматриваются простейшие варианты нестационарных процессов, связанные с началом или окон-

чанием работы химического реактора. Условия гидродинамического перемешивания реагентов в объеме реактора предполагаются не зависящими от времени, т. е. параметр  $\varepsilon$ , характеризующий интенсивность турбулентных пульсаций, сохраняет постоянное значение в течение всего времени реакции. Нестационарные уравнения баланса масс реагентов удобно записать в виде

$$\frac{d(V_1 C_1)}{dt} + A \chi_1 V_1 V_2 C_1 = Q_0 - V_1 C_1, \quad (17)$$

$$\frac{d(V_2 C_2)}{dt} + A \chi_2 V_1 V_2 C_2 = (1 - Q_0) C_{20} - V_2 C_2,$$

где разности входных и выходных потоков масс реагентов перенесены в правую часть уравнений; время  $t$  в соответствии с принятым условием записи безразмерных величин приведено к безразмерному виду по характерному времени  $T = V/Q$ . Отметим, что если производные по времени от концентраций характеризуют реальный физический процесс накопления или убыли молекул реагентов, то введение производных  $dV_i/dt$  не связано с постановкой начальных условий и поэтому не всегда является необходимым условием осуществления нестационарного режима реакции. Зависимость переменных  $V_i$  и  $\eta_f$  от времени может выражаться через взаимосвязь всех уравнений, описывающих реакционный процесс, т. е. нестационарных уравнений (17) для концентраций и добавленных к ним остальных уравнений системы (8).

### 8.1. Начало реакции

Концентрации реагентов во входных потоках с удельными объемами  $Q_{10} = Q_0$ ,  $Q_{20} = 1 - Q_0$  и в объеме реактора равны нулю:  $C_1 = C_2 = 0$ , а в момент времени  $t = 0$  во входных потоках скачком возрастают до значений  $C_1 = 1$ ,  $C_2 = C_{20}$ . На первом шаге  $dt$  интегрирования по времени уравнений (17) находим

$$C_1 = \frac{Q_0 dt}{V_1}, \quad C_2 = \frac{(1 - Q_0)C_{20} dt}{V_2}.$$

Подставив эти значения  $C_i$  в последнее уравнение системы (8) и заменив  $V_i$  на  $r_v$  согласно второму и третьему уравнениям (8), для  $r_v$  получим выражение

$$r_v = \frac{(1 - Q_0)\chi_1 - RQ_0\chi_2}{\chi_1 + R\chi_2}, \quad (18)$$

которое заменит правую часть уравнения (10) для искомого  $\eta_f$  в момент времени  $t = 0$ . Рассчитав  $\eta_f$ , найдем и начальные значения искомым  $V_1$  и  $V_2$ . Повторяя шаги интегрирования по  $t$ , численно рассчитаем все искомые переменные как функции времени, не вводя при этом производных по времени в уравнения для переменных  $V_i$ . Уравнение для разности  $\varphi = V_1 C_1 - m V_2 C_2$  интегрируется аналитически:

$$V_1 C_1 - m V_2 C_2 = Q_0(1 - R)(1 - e^{-t}). \quad (19)$$

Отсюда для времени перехода реакции в стационарный режим получим оценку  $t \approx 1$ , или в размерных переменных  $t \approx V/Q$ . Отметим, что для режима реакции с  $R = 1$  (режима стехиометрического равенства массы входных потоков реагентов) выражение для  $r_v$  (18) будет справедливым для любого момента времени и рассчитываемые по уравнениям (8), (10) переменные  $V_i$  и  $\eta_f$  будут иметь не зависящие от времени постоянные значения, хотя концентрации по-прежнему будут функциями времени, возрастая от нуля при  $t = 0$  до стационарных значений при  $t \approx 1$ .

### 8.2. Заключительная стадия

В некоторый момент времени  $t = t_1$  стационарного режима реакции входные концентрации реагентов уменьшаются до нуля. С точки зрения оценки эффектов нестационарности наибольший интерес представляет вариант, при котором в момент времени  $t = t_1$  прекращаются также входные и выходные объемные потоки, т. е. величина суммарного объемного потока  $Q$  обращается в нуль. В этом случае правые части уравнений (17) обращаются в нуль, а величина  $\varphi$  во всем интервале  $t_1 < t < \infty$  будет иметь

постоянное значение (равное (19), но без временного множителя). Ограничившись для наглядности вариантом реакции с  $R = 1$  и  $\kappa_i = 1$ , переменные объема  $V_i$  с учетом последнего уравнения системы (8) и формул (6) для величин  $\chi_i$  представим в виде

$$V_1 = \frac{\chi_1}{\chi_1 + \chi_2} \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta_f}^{\infty} \exp(-t^2) dt, \quad (20)$$

$$V_2 = \frac{\chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\eta_f} \exp(-t^2) dt.$$

Значения переменных  $V_i$  и  $\eta_f$  стационарного режима реакции будут играть роль начальных значений для ее заключительной стадии при  $Q = 0$ , а уравнение для одной из переменных  $V_i$ , пусть для  $V_1$ , примет вид

$$dV_1/dt = \eta_f V_1 V_2, \quad (21)$$

где теперь в качестве характерного времени реакции (точнее, ее завершения) берется параметр  $T = \nu/(D\varepsilon)^{1/2}$ . Переменные  $V_i$  задаются формулами (20) как функции переменной  $\eta_f$ , поэтому фактически данное уравнение будет уравнением для искомой величины  $\eta_f$ , которое после подстановки в него  $V_i$  из этих формул примет вид

$$\frac{d\eta_f}{dt} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \eta_f \exp(\eta_f^2) \int_{\eta_f}^{\infty} \exp(-t^2) dt \int_{-\infty}^{\eta_f} \exp(-t^2) dt.$$

Поскольку при всех  $t > t_1$  правая часть уравнения сохраняет знак начального значения  $\eta_f$ , в пределе  $t \rightarrow \infty$  получим  $\eta_f \rightarrow \pm(1/2)t$  с тем же знаком  $\eta_f$ , и соответственно к нулю будет стремиться либо  $V_1$ , либо  $V_2$ .

## 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен простейший вариант химического реактора с турбулентным перемешиванием поступающих в него реагентов. Выбор данной схемы реактора оправдан стремлением авторов, не отвлекаясь на детали, в наиболее доступной форме объяснить основные идеи предлагаемой теории. На основе общезначимых представлений о турбулентной среде как совокупности независимых турбулентных частиц-вихрей, хаотически блуждающих по объему реактора, для предела мгновенных молекулярных реакций, без привлечения эмпирических или полуэмпирических корреляций получена замкнутая система уравнений, позволяющая рассчитать параметры

реакционного процесса как функции минимум четырех независимых параметров. Проведенный анализ предельных и частных вариантов решений уравнений теории подтвердил непротиворечивость и разнообразие внутренних связей механизма смешения и реакции. Иллюстрацией возможности дальнейших усложнений и обобщений теории служит рассмотренный вариант реакции третьего порядка, на примере которого предсказан и описан непрерывный спектр эффективных стехиометрических коэффициентов реакции в зависимости от введенного параметра интенсивности турбулентного смешения реагирующих веществ.

Подводя итоги, в обоснование представленной теории можно поставить вопрос — почему в отличие от существующих исследований на данную тему [1–7] удалось, не прибегая к моделям, в замкнутом виде сформулировать основные принципы описания связанных с турбулентностью столь сложных явлений? Ответ заключается в осознании той идеи, что не все события хаотических движений турбулентной среды следует учитывать в комплексе взаимосвязанных явлений смешения и реакции. Предел мгновенных реакций позволил осуществить в рамках теоретических построений правило отбора из всего многообразия турбулентных пульсаций скорости и концентрации только тех из них, которые непосредственно приводят к акту химической реакции. Таким образом, удалось обойти самую трудную с точки зрения классических представлений проблему смешения инертных примесей. Понятия турбулентных вихрей, случайных контактов вихрей и т. д. характеризуют факты объективной реальности. В предложенной теории используются только некоторые очевидные следствия из этих фактов и поэтому они сами не нуждаются в дополнительном теоретическом обосновании и описании. Отсюда можно утверждать, что и все выводимые с их использованием результаты теории не должны противоречить тем расчетам, которые в идеале могли бы быть получены из точных решений всех необходимых уравнений. В те-

рии отсутствуют эмпирические и полуэмпирические корреляции и подгоночные константы. Поэтому расчеты химических реакций в условиях турбулентного смешения реагирующих веществ должны обладать силой объективных законов и поэтому могут стимулировать осмысленную постановку эксперимента для выяснения конкретных особенностей процессов химических превращений в турбулентных потоках.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Кузнецов, С. А. Сабельников, *Турбулентность и горение*, Наука, Москва (1983).
2. *Методы расчета турбулентных течений*, под ред. В. Колльмана, Мир, Москва (1984).
3. R. W. Bilger, in *Turbulent Reacting Flows*, ed. by P. A. Libby and F. A. Williams, Springer, Berlin (1994).
4. *Turbulent Reacting Flows*, ed. by P. A. Libby and F. A. Williams, Acad. Press, New York (1994).
5. S. B. Pope, in *Advances in Turbulence X*, ed. by H. I. Andersson and P.-A. Krogstad, CIMNE (2004), p. 529.
6. R. W. Bilger, S. B. Pope, K. N. C. Bray, and J. F. Driscoll, *Proc. of the Combustion Institute* **30**, 21 (2005).
7. Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл, *Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты*, Физматлит, Москва (2006).
8. S. P. Burke and T. E. W. Schumann, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 998 (1928).
9. W. R. Hawthorne and D. S. Weddell, *Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena* (1948), p. 266.
10. H. L. Toor, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* **8**(1), 70 (1962).
11. П. В. Данквертс, *Газо-жидкостные реакции*, Химия, Москва (1973).