

УДК 541.124/128

ТЕОРИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ***В. Г. Левин*****ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Современный этап развития макрокинетики	1846
2. Макрокинетика на неподвижной границе раздела фаз, ламинарный режим	1849
3. Макрокинетика на подвижной границе раздела (жидкость — жидкость, жид- кость — газ)	1856
4. Турбулентный режим течения	1858
5. Гомогенно-гетерогенные системы	1860
6. Статистические системы	1862

1. СОВРЕМЕННЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ МАКРОКИНЕТИКИ

Под макроскопической кинетикой понимают обычно кинетику химических превращений в реальных условиях, в которых сказывается влияние на скорость реакций процессов массо- и теплопереноса. Процессы переноса проявляются как в явлениях молекулярной диффузии и теплопроводности, так и в явлениях конвективного переноса, когда субстанция—масса или энергия — переносятся макроскопическим движением среды.

Процессы массопереноса играют особенно существенную роль при гетерогенных химических превращениях. При гетерогенных превращениях нередки случаи, когда суммарная скорость реакции определяется быстротой доставки реагентов к поверхности реакции или отводом от нее продуктов реакции. В этом случае говорят, что кинетика гетерогенной реакции имеет диффузионный характер. Особенно часто диффузионная кинетика определяет скорость быстрых гетерогенных реакций.

В случае реакций с большим выделением или поглощением тепла суммарная кинетика определяется процессом теплопередачи. Для краткости мы будем объединять процессы массо- и теплопередачи термином «явления переноса», а макрокинетикой называть кинетику реакций, осложненную явлениями переноса.

С точки зрения химика, перенос и отвод реагентов или тепла к поверхностям реакции, стенкам сосуда и т. п. не представляет интереса, но является лишь помехой в выяснении истинного механизма реакции. С точки зрения технолога, эти процессы служат основной помехой в проведении реакций в оптимальных условиях. Поэтому в течение длительного времени механизм процессов массо- и теплопереноса лежал вне круга интересов химиков и технологов, ограничивавших себя более простой задачей — тем или иным путем снять диффузионные и тепловые ограничения. Оказалось, что для этого необходимо обеспечить достаточно энергичную конвекцию среды — жидкости или газа. Поэтому проблемы макрокинетики оказались тесно связанными с гидродинамическими задачами.

В развитии макроскопической кинетики химических реакций можно указать три этапа. Первый этап относится к концу прошлого — началу нашего века, когда были установлены основные качественные представления о переносе реагирующих частиц и тепла в реакционных и массообменных аппаратах. Сюда относится гипотеза Нернста о диффузионном слое, пленочная теория Лангмюра и т. п.

В тридцатые — пятидесятые годы развитие конструкций реакторов и массообменных аппаратов побудило многих исследователей, главным образом химиков-технологов и теплотехников, заняться более детальным изучением явлений переноса. Были сформулированы уравнения переноса в движущихся средах. Поскольку их точное решение не представлялось возможным, для описания процессов массо- и теплообмена весьма успешно применялись методы критериальной теории подобия.

Выделение основных (определяющих) критериев подобия и критериальная обработка результатов наблюдений составили второй этап развития макроскопической кинетики. Этот период характеризуется значительным числом выполненных экспериментальных работ. В ряде случаев установление критериальных зависимостей достаточно для практического описания явлений переноса в макрокинетике.

Однако в последние годы стало ясно, что эта палиативная форма описания неполна и не всегда достаточна. Более того, в ряде случаев моделирование на основе равенства значений определяющих критериев просто невозможно. Это относится особенно к моделированию химических реакторов, в которых значения различных критериев часто оказываются несовместимыми друг с другом.

В случае гетерогенных реакций, скорость которых изменяется в достаточно широких пределах, при данных условиях перемешивания оказывается возможным без труда пройти весь интервал скоростей реакций от кинетической области до области, контролируемой переносом.

Последний случай особенно часто реализуется в электрохимии. Изменение разности потенциалов, наложенной на электрохимическую ячейку, позволяет легко варьировать скорость электронной реакции в весьма широких пределах.

Оказывается, что вольт-амперная характеристика обычно имеет вид растущей кривой с плато. Плато на кривой зависимости тока напряжения показывает, что скорость процесса не зависит от приложенной э. д. с. Поскольку скорость электродной реакции существенно зависит от э. д. с., это означает, что в области плато процесс определяется массопереносом — поставкой ионов к поверхности электрода. Это явление получило название концентрационной поляризации.

Построение количественной теории концентрационной поляризации было начато около двадцати лет тому назад по инициативе А. Н. Фрумкина^{1,2}. Несколько ранее начала интенсивно развиваться количественная теория процессов горения в газах^{3,4}. Наконец, к тому же периоду относятся количественные исследования процессов теплопередачи⁵. Переход к быстрым реакциям, интенсификация процессов массо- и теплообмена в процессах химической технологии настоятельно требуют установления количественных законов макрокинетики процессов в сложных условиях химических реакторов и массообменных аппаратов. Поэтому разрозненные исследования в указанных направлениях за последнее десятилетие стали объединяться в общую теорию макрокинетики.

Наметился третий этап развития макроскопической кинетики, тесно связанный с количественным описанием процессов переноса в движущихся средах в условиях, приближающихся к реальным условиям работы химической аппаратуры.

Возможность математического расчета (количественного описания) макроскопической кинетики в сложных условиях обусловлена двумя обстоятельствами:

1. Изучением гидродинамических, физико-химических и кинетических процессов, совокупность которых характеризует химическое превращение, протекающее в реальных условиях.

В последние годы получены существенные теоретические и экспериментальные данные о механизме конвективного массо- и теплопереноса (при ламинарном и турбулентном течении, в жидкостях и газах у поверхности раздела фаз, в разных геометрических условиях, при стационарных и нестационарных режимах).

2. Широким применением к решению сложных задач современных расчетных методов, связанных с использованием быстродействующих математических машин.

Исследования макроскопической кинетики могут быть расчленены на три основных этапа: а) изучение «элементарных» процессов в явлениях переноса и макрокинетики; б) изучение процессов переноса в статистических системах, включающих множество случайных элементарных актов переноса; в) изучение процессов переноса в химической аппаратуре.

Каждый из этих этапов имеет свои особенности, но все они связаны между собой в единый комплекс. Поясним это простым примером. Массоперенос к поверхности единичного пузырька, свободно всплывающего в жидкости, представляет, по нашей терминологии, элементарный процесс. Колонна пузырьков, совершающих коллективное движение, представляет пример статистической системы с массопереносом. В абсорбционном аппарате приходится рассматривать движение колонны пузырьков, осложненное целым рядом специфических факторов, связанных с его конструкцией, например, неравномерностью распределения пузырьков по сечению.

Уравнения переноса вещества и тепла могут быть сформулированы при весьма общих предположениях о свойствах среды.

При наличии объемных или поверхностных (каталитических) реакций, идущих с выделением или поглощением тепла, возникает система связанных уравнений массо- и теплопереноса. Учет изменения вязкости и плотности среды с температурой, или изменения объема в ходе реакции в газах связывают между собой уравнения движения среды и уравнения переноса. Система уравнений, возникающая при учете всех этих факторов, слишком сложна как для аналитического, так и для численного решения.

Между тем, для химической кинетики и химической технологии необходимо знать поле скоростей, концентраций и температур в реакционном объеме. При этом очень существенно получение хотя бы качественного вида аналитической зависимости этих полей от основных внешних параметров системы (задаваемых скоростей течения, начального состава и т. п.).

Действительно, задание полей скоростей, концентраций и температур необходимо как для нахождения истинной кинетики гомогенных и гетерогенных реакций, так и в связи с установлением режима пространственно-протяженных реакторов и массообменных аппаратов. Поэтому особенно важное значение на данном этапе развития макрокинетики имеет расчленение реальных процессов на более простые фазы или этапы, допускающие аналитическое или численное рассмотрение.

Ниже мы остановимся на примерах реализации этой программы.

2. МАКРОКИНЕТИКА НА НЕПОДВИЖНОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ, ЛАМИНАРНЫЙ РЕЖИМ

Мы начнем рассмотрение с элементарного процесса переноса к поверхности твердого тела. Гидродинамическое поведение жидкостей и газов вблизи поверхности твердого тела как при ламинарном, так и при турбулентном режиме изучено достаточно детально.

Рассмотрим случай ламинарного движения. Анализ уравнений переноса импульса (уравнений гидродинамики), энергии (уравнения переноса тепла) и массы показывает, что все процессы переноса, до известной степени, подобны между собой.

Как известно⁶⁻⁸, при больших числах Рейнольдса, весь поток можно разбить на основную область и гидродинамический пограничный слой Прандтля. В основной области скорость жидкости (или газа) имеет постоянное значение U_0 по сечению потока. Все изменение скорости от величины U_0 до нуля на поверхности твердого тела происходит в тонком пограничном слое, толщина которого определяется формулой

$$\delta_0 \sim \sqrt{\frac{\nu x}{U_0}} \quad (1)$$

где x — координата, отсчитываемая вдоль поверхности обтекаемого тела. При этом напряжение трения по порядку величины равно

$$\tau \sim \mu \frac{U_0}{\delta_0} \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) μ — обычная и $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ — кинематическая вязкость.

Количественное выражение для распределения скоростей в стационарном потоке рассчитано для всех случаев, когда геометрическая форма обтекаемой поверхности не слишком сложна.

В случае изотермических процессов, имеющих место, прежде всего, в процессах массообмена, уравнение конвективной диффузии может быть решено во всех случаях, когда известно распределение скоростей.

В случае плоской или осесимметричной формы поверхности раздела уравнение конвективной диффузии может быть приведено к виду⁷

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_\psi = D \frac{\partial}{\partial \psi} \left[v_x(x, \psi) \frac{\partial c}{\partial \psi} \right] \quad (3)$$

где ψ — гидродинамическая функция тока, связанная с компонентами скорости простыми соотношениями, v_x — компонента скорости вдоль поверхности,

$$v_x = -\frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Совершенно аналогичное выражение (с заменой коэффициента диффузии на температуропроводность) имеет место для распределения температур, если пренебречь выделением тепла в среде из-за вязкой диссипации. Граничными условиями служат, обычно, задание концентрации c_0 или температуры T_0 вдали от поверхности; баланс между числом подходящих к поверхности частиц и числом реагирующих частиц, а также температура или тепловой поток к поверхности реакции. Уравнение (3) с математической точки зрения тождественно уравнению нестационарной теплопроводности в неподвижной среде с коэффициентом температуропроводности, зависящем от координат и времени.

$$\chi_{\text{эфф.}} = D v_x \quad (4)$$

Уравнение (3) может быть решено численно во всех случаях, когда функция $v_x(x, \psi)$ задана аналитически или численно.

Аналитическое представление решений уравнения (3) удается получить для случая жидкой фазы. Это обстоятельство связано с очень большим значением диффузионного числа Прандтля $Pr_D = \frac{\nu}{D}$, где ν — кинетическая вязкость среды. В жидкостях, благодаря малости D по сравнению с ν , число Пекле $Pe = Re \cdot Pr_D = \frac{U_0 L}{D}$ (U_0 и L — характерная скорость и масштаб движения) велико даже при сравнительно малых числах Рейнольдса Re (вплоть до $Re \sim 10^{-1}$). Поэтому вблизи обтекаемой твердой поверхности возникает диффузионный пограничный слой, в котором происходит основное изменение концентрации (рис. 1). Вне диффузионного слоя, в основной области, конвективный перенос обеспечивает постоянное значение концентрации вещества $c \simeq c_0$. В диффузионном слое происходит изменение концентрации от c_0 до значения c_s на поверхности реакции. Толщина этого слоя $\delta_{\text{диф}}$ мала по сравнению с характерной областью изменения скорости. Это позволяет воспользоваться значением функции тока в уравнении (3) непосредственно вблизи поверхности. При этом

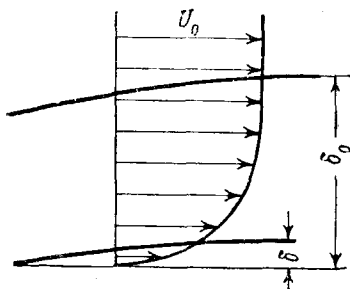


Рис. 1

соотношение между толщинами диффузионного и гидродинамического пограничных слоев может быть найдено в самом общем случае. Оно выражается формулой:

$$\delta_{\text{диф}} \sim \delta_0 (Pr_D)^{1/3} \quad (5)$$

причем имеет место геометрическое подобие между $\delta_{\text{диф}}$ и δ_0 , как это изображено на рис. 1. Толщина диффузионного слоя убывает с ростом скорости потока. По порядку величины $\delta_{\text{диф}}$ составляет в жидкостях $\sim 10\%$ от δ_0 и при обычных скоростях лежит между 10^{-2} и 10^{-4} см. В этом тонком слое заключено все диффузионное сопротивление. В газах $\delta_{\text{диф}}$ порядка δ_0 .

При ламинарном течении толщина диффузионного слоя оказывается обратнопропорциональной напряжению вязкого трения τ :

$$\delta_{\text{диф}} \sim \frac{|\text{grad } v|}{U_0} \sim \frac{\tau}{\mu U_0} \quad (6)$$

В случае поверхности малой кривизны толщина диффузионного пограничного слоя изменяется с расстоянием от точки набегающего потока по закону

$$\delta_{\text{диф}} \sim \sqrt{\frac{x}{U_0}} D^{1/2} \nu^{1/4} \quad (7)$$

В соответствии с (7) толщина диффузионного слоя $\delta_{\text{диф}}$ изменяется от точки к точке вдоль поверхности тела. В том случае, когда концентрация на поверхности тела задана (при быстрой реакции, идущей с уничтожением диффундирующих частиц или при растворении), можно написать граничное

Режим	Форма поверхности	Ссылки на литературу	Режим	Форма поверхности	Ссылки на литературу
Ламинарный	Вращающийся диск	1, 7	Турбулентный	Полубесконечная пластинка	7
То же	Твердая сфера	7, 9	То же	Диск	7
» »	Полубесконечная пластинка	7, 10—13	» »	Внутренность трубы	7
» »	Полубесконечная, неоднородная пластинка	7, 14	» »	Шероховатая поверхность	7
» »	Точка торможения	6, 7, 15	Естественная конвекция	Вертикальная гладкая пластинка	7
» »	Внутренность трубы	1, 7, 16	Турбулентный	Частица, несомая турбулентным потоком	7

условие на поверхности реакции в виде

$$c = c_S \text{ на поверхности} \quad (8)$$

где c_S — постоянная концентрация у самой поверхности реакции (в частности, равная нулю при быстрой реакции).

Уравнение конвективной диффузии в жидкостях с граничным условием (8) на поверхности реакции и условием $c \rightarrow c_0$ в основном потоке было проинтегрировано для ряда твердых поверхностей реакции.

В таблице приведены случаи, когда было найдено аналитическое решение уравнений конвективной диффузии. Зная распределение концентрации, можно найти точное значение диффузионного потока по формуле

$$j = D \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_S \quad (9)$$

где $\frac{\partial c}{\partial n}$ означает, что значение производной по нормали берется на поверхности S .

Оказалось, что по порядку величины плотность диффузионного потока можно представить формулой

$$j \simeq D \frac{\Delta c}{\delta_{\text{диф.}}} = D \frac{c_0 - c_S}{\delta_{\text{диф.}}} \quad (10)$$

где Δc — полный (заданный) перепад концентраций.

Смысл полученного результата заключается в следующем: в жидкостях толщина слоя $\delta_{\text{диф.}}$ столь мала, что изменение концентрации в пределах от c_0 до c_S в хорошем приближении аппроксимируется линейным законом. Формула (7) и таблица показывают, что плотность диффузионного потока изменяется вдоль поверхности реакции, причем для ламинарного режима она растет со скоростью, пропорционально $U_0^n \left(n \leq \frac{1}{2} \right)$, пропорциональна коэффициенту диффузии $D^m \left(m \leq \frac{3}{4} \right)$ и зависит от природы жидкости. Зависимость j от коэффициента диффузии D имеет ясный смысл: молекулярная диффузия — очень медленный процесс, и в основном перенос вещества осуществляется конвекцией. При этом медленной стадией процесса переноса является прохождение веществом тонкого слоя жидкости вблизи твердой поверхности, в котором ее течение заторможено вязкостью.

Решение задачи о конвективной диффузии в газах несколько осложняется по сравнению с жидкостями. В газах коэффициент диффузии того же порядка величины, что и кинематическая вязкость. Поэтому толщи-

ны гидродинамического и диффузионного слоев имеют один порядок величины. Это не позволяет при решении уравнений конвективной диффузии пользоваться приближенным выражением для скорости вблизи твердой поверхности. Расчет поля концентраций приходится выполнять численно. Однако расчеты показали, что фактическое распределение концентрации и в этом случае достаточно хорошо аппроксимируется линейным законом (в пределах толщины диффузионного пограничного слоя).

Толщина диффузионного слоя в газах дается тем же выражением, что и в жидкостях, но с другим числовым коэффициентом (строго говоря, слабо зависящем от числа Прандтля). Вторая особенность, отличающая конвективную диффузию в газах по сравнению с таковой в жидкостях, заключается в следующем: если скорость реакции на поверхности так велика, что возникают (или исчезают) заметные количества газа, то они могут изменить общее давление газовой смеси. Диффузия — компонент газовой смеси также не является независимой, так как полное давление в газе должно оставаться постоянным. Эти обстоятельства могут быть легко учтены в двухкомпонентных газовых смесях, но существенно осложняют расчеты в многокомпонентных системах. Однако их учет не приводит к качественному изменению общей картины.

Рассмотрим теперь случай, когда на поверхности идет химическая реакция, скорость которой зависит от концентрации на поверхности по некоторому, обычно степенному, закону

$$Q = f(c_1) = kc_s^n \quad (11)$$

При этом граничное условие (8) изменяется.

Граничное условие, которому должна удовлетворять концентрация на поверхности, имеет вид:

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_s = f(c_s) \quad (12)$$

Решение задачи о конвективной диффузии с граничным условием (12) не может быть получено аналитически, если $f(c_s)$ является нелинейной функцией своего аргумента, а поверхность реакции имеет сложную форму.

Только в одном простейшем случае $f = kc_s$ на поверхности полубесконечной пластинки было найдено решение этой краевой задачи^{7, 14}. Оказалось, что эффективная толщина диффузионного потока является сложной функцией координаты x , а также константы скорости реакции k , коэффициента диффузии D и скорости потока U_0 . Зависимость эффективной толщины диффузионного пограничного слоя от константы скорости реакции k ясно показывает всю условность этого понятия.

Измеряемой величиной в большинстве случаев является полный поток $J = \int j dS$, где интегрирование ведется по всей поверхности реакции. Ясно, что, измеряя J , можно найти коэффициенты k и n в кинетическом законе (11) только в результате решения соответствующего интегрального уравнения. Интегральные уравнения могут быть сформулированы, и их решения представлены в виде рядов для поверхности пластинки и внутренней трубы^{17, 18}.

В случае более сложной формы обтекаемой поверхности реакции не только решение, но и само получение интегрального уравнения сопряжены с очень большими трудностями. Поэтому для определения закона кинетики необходимо либо обеспечить протекание реакции в кинетической области, либо проводить измерения на так называемых равнодо-

ступных поверхностях, для которых плотность тока или толщина диффузионного слоя имеют постоянное значение на поверхности.

Первое требование носит довольно неопределенный характер. Действительно, значение плотности диффузионного тока вблизи края пластинки или у входа в трубку формально обращается в бесконечность. Это значит, что здесь реакция всегда идет в кинетической области. Роль этой области в полном диффузионном токе на всю поверхность пластинки зависит от ее размеров, а также закона кинетики.

Наоборот, плотность диффузионного потока на поверхности тела необтекаемой формы всегда конечна и, например, в передней части

сферы не превышает величины $j \sim \frac{D\Delta c}{\sqrt{\nu R/U_0}}$ (о кормовой части см. ниже).

В области всякого рода застойных зон, например углублений в теле, плотность диффузионного тока становится малой, и здесь реакция может идти по законам диффузионной кинетики, тогда как на хорошо обтекаемой части тела реакция может проходить в кинетической области. Поэтому для нахождения истинного закона кинетики поверхностной реакции предпочтительно проводить измерения в таких условиях, для которых имеется теория макрокинетики^{19,20}. Прекрасным примером того, как успешно можно воспользоваться разработанной теорией макрокинетики для нахождения истинной кинетики поверхностных реакций, могут служить работы школы Фрумкина²¹⁻²³, проводившиеся как на твердых электродах, так и на ртутном капельном электроде²⁴.

Как мы уже указывали, особенно целесообразно проводить кинетические измерения на поверхности, все точки которой равнодоступны в диффузионном отношении.

В случае ламинарного движения жидкости или газа можно указать лишь две такого рода поверхности: 1) поверхность вращающегося диска; 2) внутренняя поверхность трубы или щели за пределами диффузионного входного участка (длина которого L составляет $\sim 50 \text{ Re} \cdot \text{Pr}$).

Вращающийся диск как прибор для изучения кинетики электрохимических реакций был впервые использован в работах школы Фрумкина²⁵ и в настоящее время получил широчайшее применение в электрохимии^{26,27} и при изучении кинетики растворения твердых тел^{28,29}. Число исследований, выполненных с помощью вращающегося диска, исчисляется сотнями.

Толщина диффузионного слоя (а вместе с ней и плотность потока) имеет постоянное значение по поверхности диска и равна⁸

$$\delta_{\text{диф.}} \simeq 1,61 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \quad (13)$$

где ω — угловая скорость вращения.

Для определения закона кинетики требуется лишь решение алгебраического трансцендентного уравнения⁸

$$kc_S^n + \frac{D}{\delta_{\text{диф.}}} (c_S - c_0) = 0 \quad (14)$$

Графическое представление $j(\omega)$ для реакций с $n=1$ и $n \ll 1$ приведено на рис. 2. Эти кривые позволяют судить о степени избирательности реакций на поверхности, падающей при переходе от $n=1$ (кривая 1) к $n \ll 1$ (кривая 2) в области смешанной кинетики.

Однако до сего времени эта единственная, равнодоступная поверхность, почти не нашла применения для изучения каталитических реак-

ций. Нам известны только две работы, в которых вращающийся диск был использован в каталитических измерениях^{30, 31}. Между тем, только определение полной кривой зависимости j от ω позволяет с достаточной степенью точности определить постоянные k и n в кинетическом законе (11). Постановка таких измерений представляется нам весьма желательной.

Для перехода к изучению более быстрых гетерогенных реакций существенную роль могут сыграть нестационарные процессы. Они нашли уже широчайшее поле применения в электрохимии, где их реализация путем изменения во времени потенциала или тока осуществляется очень

легко³². В случае каталитических процессов имеет смысл проводить измерения реакции на поверхности диска с импульсной подачей вещества или переменной температурой поверхности.

Изучение кинетики на равнодоступной поверхности особенно существенно в случае нескольких конкурирующих или последовательных реакций. Теория такого рода процессов также в значительной мере разработана. В частности, метод диска с кольцом был успешно применен Фрумкинским и сотрудниками для изучения реакций с участием нестойких промежуточных продуктов^{22, 23}.

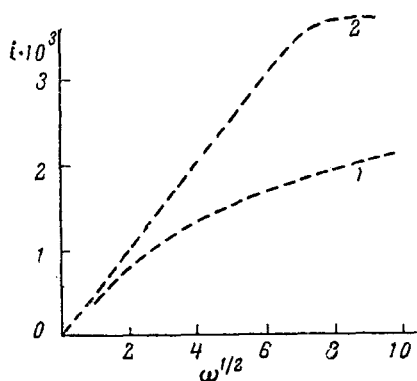


Рис. 2

Внутренняя поверхность трубы неудобна для использования в случае жидкофазных процессов, поскольку здесь очень велик размер входного участка. Однако она нашла важное применение для реакций на границе жидкость — газ (см. ниже).

В связи со сказанным, следует указать на взаимоотношение между изложенной гидродинамической теорией диффузионного пограничного слоя и так называемой пленочной теорией (film-theory), получившей очень широкое распространение²³. В основе этой теории лежит допущение, что в некотором слое толщиной d , постоянной на поверхности реакции, отсутствует перенос вещества, вызываемый внешней конвекцией.

В жидкостях это равносильно допущению о полном отсутствии конвективного переноса. Таким образом, в жидкостях пленочная теория совпадает с теорией неподвижного диффузионного слоя Нерста.

В газах ситуация несколько иная. Здесь кроме конвективного переноса, связанного с движением внешнего потока, имеется движение газа от (или к) поверхности реакции, связанное с выделением (поглощением) на ней газа в ходе реакции. Поток газа, связанный с отводом (подводом) частиц от поверхности, не учитывается в пленочной теории.

Главным дефектом пленочной теории является введение произвольной величины d , которая должна быть найдена из сравнения теории с измеренными значениями массовых потоков. Между тем, как видно из точной формулы (7), эта толщина фактически зависит от коэффициента диффузии вещества (D), следовательно, должна определяться из опыта для каждого вещества) и природы среды (ее вязкости). Кроме того, вообще говоря, толщина диффузионного слоя переменна от точки к точке на поверхности реакции.

Достоинства пленочной теории — ее сравнительная простота и возможность рассмотрения сложных законов реакции на поверхности не искупают, с нашей точки зрения, ее недостатков.

До сих пор мы рассматривали только явления массопереноса. Для теории макрокинетики не меньшее значение имеют явления переноса тепла. Это особенно относится к газовым реакциям, для которых часто характерны большие тепловые эффекты.

Уравнения, определяющие перенос энергии (тепла) в движущихся средах, по своей структуре весьма сходны с соответствующими уравнениями переноса массы. Это обстоятельство, как мы указывали уже ранее, позволяет говорить о явлениях переноса.

Явления теплопереноса изучались весьма подробно в связи с задачами теплофизики. Однако, как будет подчеркнуто несколько ниже, проблемы переноса тепла в химически-активных средах имеют свои специфические особенности. В движущихся средах — жидкостях и газах — у поверхности твердого тела, поддерживаемой при заданной температуре, возникает тепловой пограничный слой, в котором происходит основное изменение температуры. Этот пограничный слой аналогичен гидродинамическому и диффузионному слоям.

Тепловое число Прандтля $Pr_T = \frac{v}{\chi}$, где χ — температуропроводность газа ($\chi = \frac{\lambda}{\rho c_p}$, λ — теплопроводность) как в газах, так и в большинстве

жидкостей порядка 0,5—10 (исключение составляют ряд органических жидкостей и жидкие металлы — см. 7). Толщины диффузионного пограничного слоя в газе и теплового пограничного слоя в жидкостях того же порядка, что и толщина гидродинамического пограничного слоя. Поэтому уравнение для распределения температуры приходится решать числовыми методами.

Широкое распространение получили также приближенные методы решений, например метод Польгаузена, в котором распределение скоростей, концентрации или температуры в пограничном слое аппроксимируется полиномами по степеням расстояния от поверхности³⁴. Имеется и ряд других приближенных методов, например, метод интегральных моментов³³. Общий недостаток этих методов заключается в том, что возникающая погрешность не может быть оценена количественно.

В связи с зависимостью распределения концентрации и температур в движущихся средах от значений соответствующих чисел Прандтля, следует иметь в виду ограниченность аналогий между переносом массы и тепла, а также импульса, особенно в случае жидкостей. В газах вязкость, а также теплопроводность и коэффициент диффузии близки друг к другу, и условия подобия процессов выполняются в хорошем приближении.

Для изучения макрокинетики гетерогенных химических реакций большое значение имеют неизотермические реакции. Неизотермические процессы особенно сложны потому, что перенос массы и тепла оказывается взаимосвязанным. В случае гетерогенных реакций эта связь содержится не в уравнениях, но в граничных условиях, которые на поверхности реакции приобретают вид

$$\begin{aligned} D \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_S &= k c_s^n e^{-\frac{E}{RT_S}} \quad \text{на поверхности реакции} \\ \chi \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_S &= h k c_s^n e^{-\frac{E}{RT_S}} \quad \text{на поверхности реакции} \end{aligned} \quad (15)$$

где T_s — температура поверхности, h — тепловой эффект гетерогенной реакции, E — энергия активации.

Экспериментальное и теоретическое изучение таких реакций также лучше всего было бы проводить на равнодоступной поверхности, например на поверхности вращающегося диска. В этом случае поверхностная температура T_s постоянна вдоль поверхности и решение взаимосвязанной системы уравнений диффузии и температуропроводности сводится к решению системы из двух алгебраических трансцендентных уравнений.

Сравнивая измеряемые величины массового потока и температуры поверхности с опытными данными, можно определить энергию активации и константу скорости гетерогенных реакций.

Из других случаев диффузионной кинетики на границе раздела твердое тело — газ или жидкость, следует еще указать на диффузию к пористой частице катализатора. Диффузия и теплопередача к частице сферической формы из внешнего потока может быть рассчитана. Отступление от сферической формы обычно приводит лишь к изменению числового коэффициента.

В случае изотермической реакции эта задача о массообмене в поре решается в общем виде. Основные случаи неизотермических реакций — реакции первого и дробного порядка были исследованы в последнее время.

В этой связи нам хотелось бы коснуться так называемого безградиентного метода определения кинетики каталитических реакций, которые в настоящее время широко распространены. В этом методе независимость от скорости перемешивания является главным критерием перехода к кинетическому режиму. По поводу этого метода можно высказать три критических замечания.

1. Независимость от скорости внешнего обтекания является качественным, но не количественным критерием перехода в кинетическую область.

2. Измеряемая скорость реакции является наложением истинной химической кинетики и диффузионных и тепловых процессов внутри зерен катализатора. Соотношение между ними может быть очень сложным, особенно для изотермических реакций. Это обстоятельство иллюстрируется расчетом неизотермической реакции нулевого дробного³⁵ и первого порядка в зерне катализатора³⁶. Наличие в зерне пор, на поверхности которых происходит реакция, учитывается введением эффективных коэффициентов диффузии и температуропроводности зерна. Эффективное значение энергии активации $E_{\text{эфф}}$ связано с значениями h , D и χ и может существенно отличаться от истинной энергии активации E . При этом $E_{\text{эфф}}$ может быть как меньше, так и больше E . Поэтому значения постоянных закона кинетики, определенные этим методом, имеют довольно неопределенный смысл.

3. Методика измерений требует вывода продуктов реакции из реактора. При этом не учитывается возможность расчета или других реакций некаталитического характера при выводе продуктов.

По этой причине нам представляется особенно важным проведение измерений на равнодоступной поверхности.

3. МАКРОКИНЕТИКА НА ПОДВИЖНОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА (ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ, ЖИДКОСТЬ — ГАЗ)

Обратимся теперь к рассмотрению границы раздела подвижных фаз. Здесь имеются несколько случаев «элементарных» процессов переноса в движущихся средах: к поверхности капель, пузырьков, струй, пленок

жидкости на поверхности твердого тела. Следует заметить, что гидродинамика систем с подвижной границей раздела разработана гораздо менее полно, чем гидродинамика течений вблизи твердой поверхности.

В случае подвижной границы раздела процесс массопередачи состоит из двух независимых процессов переноса в каждой из фаз. В частности, массопередача на границе раздела жидкость — газ включает в себя процессы в фазах, существенно различающихся по своему гидродинамическому поведению.

Очень часто процесс массопередачи осложняется химическими реакциями, в которых участвуют диффундирующие частицы. Наиболее полно изучен процесс массопереноса к поверхности, простейшей в гидродинамическом отношении системы — одиночной капли или пузырька, движущихся в неподвижной среде. Диффузионный поток на растущую неподвижную каплю был рассчитан сравнительно давно^{37, 38}. Использование формулы для диффузионного потока на растущую ртутную каплю явилось количественной основой полярографического метода.

В работах А. Н. Фрумкина и его сотрудников²⁴ была разработана количественная теория макрокинетики реакции на теорию растущей капли, которая позволила получить важные результаты по кинетике реакции разряда ионов водорода. Позднее была разработана теория конвективной диффузии к поверхности движущейся капли и пузырька из внешней фазы, а в самое последнее время — общая теория макрокинетики на поверхности малых капель и пузырьков³⁹ с учетом переноса во внешней и внутренней фазе, а также диффузионный поток на поверхность больших капель⁴⁰, которые в процессе своего движения совершают периодические колебания.

Диффузионный поток выражается в этом случае сравнительно громоздкими формулами. Главной их особенностью является пропорциональность потока корню квадратному из скорости движения, а также зависимость от коэффициента обмена (распределения) диффундирующих частиц между фазами и характеристик обеих фаз.

Диффузионный поток в системе «газовый пузырек в жидкости» получается из этих формул в предельном случае, когда плотность внутренней фазы весьма мала по сравнению с плотностью внешней фазы. В случае пузырьков больших размеров, испытывающих деформацию при движении, можно вычислить диффузионный и тепловой поток по порядку величины. Полезно отметить, что поверхностно-активные вещества, существенно влияющие на гидродинамическое поведение капель и пузырьков, влияют тем самым и на величину диффузионного потока. Теоретические формулы для диффузионного и теплового потока на поверхности капли и пузырька в частном случае, когда массоперенос во внутренней фазе не играет роли, хорошо согласуются с экспериментом. Однако более общие выражения для потока с учетом диффузии во внешней фазе, а также для больших колеблющихся капель еще не сравнивались с опытными данными. В последнее время была рассчитана макрокинетика процесса, при котором диффундирующие из капли частицы вступают в раствор в химическую реакцию⁴¹. Этот процесс, ввиду его практической важности, рассматривался в ряде работ на основе так называемой теории проникновения.

Согласно этой теории⁴², время, требующееся для проникновения диффундирующего вещества во внешнюю фазу, весьма мало по сравнению с временем, в течение которого пространственное распределение его концентрации будет заметно изменено неравномерностью пространственного распределения скоростей в потоке. Иными словами, принимается, что скорость во всех точках внешней фазы, до которых успевает дойти

диффундирующая частица, равно скорости движения поверхности раздела.

В действительности, при больших числах Пекле это не так. Даже сравнительно малое пространственное изменение распределения скоростей во внешней фазе очень сильно изменяет условия переноса, поскольку при больших числах Пекле конвективный перенос преобладает над переносом молекулярной диффузии. Расчет показывает, что формулами теории проникания можно пользоваться только в течение столь малых времен, для которых еще не закончено формирование диффузионного пограничного слоя. Это время весьма мало по сравнению с временами, в течение которых происходит процесс переноса в реальных условиях движущихся капель в экстракционных аппаратах. При больших временах найдены расчетные формулы для потока диффузии как в отсутствие, так и при наличии химической реакции во внешней фазе.

Вторым случаем течения с подвижной границей раздела является течение в тонких пленках жидкости, стекающих по твердой поверхности. Очень тонкие пленки стекают в ламинарном режиме и вычисление конвективного потока не представляет труда. При несколько больших толщинах режим течения пленок становится волновым. При волновом режиме диффузионный или тепловой поток возрастает, как показывает расчет, примерно на 25% по сравнению с гладкой поверхностью. Однако не существует теории конвективной диффузии в пленке, покрытой волнами сравнительно большой амплитуды. Успешные экспериментальные исследования конвективной диффузии в пленках жидкости при больших скоростях противотока газа⁴³ также стимулируют дальнейшее развитие теории. Не создана теория конвективного переноса в жидкостных и газовых струях, выходящих в неподвижную среду из отверстий или насадок. Перечень важных переменных задач в области «элементарных» процессов переноса на подвижной границе раздела фаз можно было бы продолжить.

Однако главным является то, что в последние годы теоретические и экспериментальные исследования в этой области позволили создать общую картину процессов переноса и выявить основные особенности подвижной границы.

4. ТУРБУЛЕНТНЫЙ РЕЖИМ ТЕЧЕНИЯ

Почти во всех химических реакторах и массообменных аппаратах течение жидкостей и газов имеет турбулентный характер. Поэтому теория массо- и теплопередачи при турбулентном режиме движения жидкостей и газов представляет не меньший, а может быть даже больший интерес, чем теория переноса при ламинарном режиме. Современная теория турбулентности позволяет сделать ряд количественных выводов относительно переноса массы и тепла в турбулентном потоке.

Наиболее полно развита теория локальной изотропной турбулентности, в меньшей степени — теория турбулентного потока вблизи твердой поверхности.

Теория турбулентности вблизи подвижной поверхности раздела находится в начальной стадии развития. В области свободной турбулентности вдали от поверхностей раздела, все турбулентные пульсации переносят пассивную субстанцию (растворенное вещество, примесь газа или тепло). Перемешивание жидкости, движущейся в области размером L , осуществляется всеми пульсациями вплоть до пульсаций со скоростью ΔU_0 и масштабом L . Эффективный коэффициент турбулентного переноса $D_{\text{эфф.}} \sim \chi_{\text{эфф.}} \sim \Delta U_0 \cdot L$ столь велик, что турбулентность перемешивает

вания обеспечивает постоянство концентрации и температуры во всем объеме, кроме области весьма тонкого турбулентного пограничного слоя вблизи границы раздела.

Здесь масштаб пульсаций l уменьшается по закону $l \sim y$, а на весьма малых расстояниях по закону $l \sim y^2$, где y — расстояние до твердой поверхности. На некотором расстоянии δ_0 от твердой поверхности, именуемом вязким подслоем, турбулентные пульсации становятся столь слабыми, что импульс переносится в жидкости механизмом молекулярной вязкости, и турбулентность затухает. Тем не менее, затухающие турбулентные пульсации продолжают еще переносить массу и тепло. При числах Прандтля, больших единицы, молекулярный механизм переноса начинает преобладать над конвективным в слое жидкости толщиной $\delta' \sim \delta_0 / \text{Pr}^{1/4}$, составляющем $10^{-4} - 10^{-5}$ см. Этот чрезвычайно тонкий слой является диффузионным пограничным слоем. В нем сосредоточено основное эффективное диффузионное сопротивление. Распределение концентрации (или температуры) имеет здесь почти линейный характер. При этом для плотности потока получается выражение⁷

$$j_{\text{турб.}} \sim \sqrt{k_f} U_0 \text{Pr}^{-1/4} \Delta\varphi \quad (16)$$

При малых числах Прандтля молекулярный механизм переноса преобладает над конвективным в слое

$$\delta'' \sim \frac{\delta_0}{\text{Pr}} \gg \delta_0 \quad (17)$$

и соответственно⁷

$$j_{\text{турб.}} \sim \frac{\sqrt{k_f} U_0 \Delta\varphi}{\ln \frac{LU_0 \sqrt{k_f}}{v} + \ln \text{Pr} - A} \quad (18)$$

Здесь $\Delta\varphi$ — разность концентраций или температур между объемом и слоем жидкости у реакционной или охлаждаемой поверхности, k_f — коэффициент сопротивления, являющийся медленно изменяющейся функцией координат, и скорость.

В области чисел Прандтля порядка единицы можно написать интерполяционную формулу, объединяющую оба предельных закона (16) и (18). Эти соотношения находятся в хорошем согласии с экспериментом^{7, 44}.

Следует подчеркнуть, что в турбулентном потоке обтекаемая поверхность не является равнодоступной благодаря указанной зависимости k_f от координат. Это относится, в частности, к поверхности диска. Единственными случаями равнодоступной поверхности являются внутренняя поверхность трубы (в области вне входного участка) и поверхность цилиндра, вращающегося вокруг своей оси в сосуде с удаленными стенками. Коэффициент сопротивления имеет постоянное значение по всей трубе и высоте цилиндра. Поэтому в случае турбулентного течения к поверхности трубы и вращающегося цилиндра относится сказанное выше по поводу поверхности диска при ламинарном течении.

Теоретическое выражение для потока при больших числах Прандтля было получено нами для гладкой и шероховатой труб⁷, а в последнее время и для цилиндра.

Гораздо менее изучено турбулентное движение на подвижной границе раздела. В случае турбулентного движения потока газа над по-

верхностью жидкости можно ожидать, что характер турбулентности в газе и жидкости будет существенно различным.

Поскольку плотность жидкости весьма велика по сравнению с плотностью газа, затухание турбулентности у ее поверхности будет, по-видимому, мало отличаться от затухания вблизи шероховатой твердой поверхности. Это представляется правдоподобным, если средняя скорость газа велика по сравнению с максимальной скоростью распростра-

нения волн (равной $\sqrt[4]{\frac{4\sigma g}{\rho}}$, σ — поверхностное натяжение; для воды

24 см/сек). Однако до настоящего времени нет экспериментальных данных по распределению скоростей в газе вблизи поверхности жидкости, а главное — измерений средней амплитуды в зависимости от скорости потока. Мало систематических измеренных коэффициентов сопротивления газового потока при различных глубинах жидкости, поверхностном натяжении и т. д. Эти измерения представляют особый интерес.

Турбулентность в жидкости вблизи свободной поверхности сравнительно детально изучалась в связи с ветровым волнением в глубокой жидкости. В условиях, встречающихся в химической гидродинамике, можно попытаться применить аналогичные методы рассмотрения. Применяв обычную теорию турбулентного переноса в сочетании с гипотезой о масштабе пульсаций у свободной поверхности

$$l \sim \bar{a} \quad (19)$$

где $\bar{a}$ — средняя амплитуда волн на поверхности, можно получить выражение для плотности диффузионного потока вблизи поверхности

$$j \sim v_0 \Delta c \quad (20)$$

Здесь v_0 — пульсационная скорость в потоке, связанная со средней скоростью течения известным соотношением

$$v_0 \sim \bar{U} \sqrt{k_f}$$

Полный диффузионный поток по порядку величины равен

$$J = jS$$

где $S = S_0(1 + \bar{a}^2)$ — истинная, а S_0 — номинальная площадь поверхности жидкости. Вблизи свободной границы раздела как турбулентность в газовой фазе, так и турбулентность в жидкости с применением экспериментального арсенала современной гидродинамики фактически не изучалась.

В связи с трудностью проблемы массопередачи вблизи подвижной поверхности хотелось бы подчеркнуть, что сложность и малая изученность явлений побудила ряд авторов^{45, 46} высказывать взгляды, находящиеся вне русла развития современной гидродинамики. К ним относится теория обновления поверхности.

В теории обновления поверхности представление о турбулентных пульсациях теории турбулентности заменяется необоснованными представлениями о времени обновления элементов поверхности и вводится совершенно произвольная функция распределения этих времен. Подобные квази-гидродинамические теории вряд ли представляют какую-либо ценность.

5. ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

В связи с изучением радикальных реакций процессов крекинга и пиролиза и других реакций в быстро движущихся жидкостях и газах, стал весьма актуальным вопрос о взаимоотношении между реакциями, идущими в объеме и на поверхности.

Макрокинетика таких систем рассматривалась ранее в идеализированном случае неподвижной среды⁴⁷ или среды, совершающей ламинарное движение в трубе^{19, 48}.

В последнее время была развита общая гидродинамическая теория макрокинетики систем с гомогенными и гетерогенными реакциями при очень больших скоростях потока (точнее числах Рейнольдса потока), которые всегда реализуются на практике⁴⁹.

Рассмотрим трубу, в которой движется турбулентный поток химически активной среды (жидкости или газа), в которой происходят объемные химические реакции, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла.

Кинетика гомогенных реакций выражается обычно соотношением типа

$$Q_i = k_i c_i^{n_i} c_j^{n_j} \dots e^{-E_i/RT}$$

где Q_i — скорость объемного превращения i -того компонента, c_i , c_j — объемные концентрации компонент, E_i — энергия активации.

Уравнение конвективного переноса при наличии гомогенных реакций становится нелинейным, и получение его точных аналитических решений не представляется возможным. На поверхности трубы происходят гетерогенные реакции, так что в стационарных условиях число частиц, подходящих из объема к поверхности, равно скорости поверхностных реакций. Поскольку кинетика гетерогенных реакций также выражается нелинейными законами, граничные условия на поверхности трубы нелинейны. На первый взгляд кажется, что система нелинейных уравнений в частных производных с нелинейными граничными условиями слишком сложна для того, чтобы пытаться получить ее аналитическое или численное решение. Однако, в действительности, можно применить представления теории пограничного диффузионного слоя и к этой системе.

Весь поток можно разбить на основную область и тонкий диффузионный (или тепловой) слой у поверхности. В основной области турбулентное перемешивание обеспечивает распределение скоростей концентраций и температуры, близких к среднему по сечению. Существенное изменение концентраций на оси трубы вследствие химической реакции происходит на масштабе, сравнимом с длиной реактора L . Если бы изменение происходило на меньшей длине, протяженность реактора можно было бы сократить.

Поверхностные реакции вызывают существенное изменение концентрации от значения c_s на поверхность до c_0 в объеме в весьма тонком пограничном слое δ' .

Ясно, однако, что в этом тонком слое можно пренебречь продольным изменением концентрации основного вещества на внешней границе пограничного слоя, а также пренебречь в этом слое объемной реакцией. Изменение концентрации, вызываемое объемной реакцией, сказывается только на расстояниях порядка L , но не порядка δ' .

Смыкание решений в основной области и пограничном слое позволяет найти распределение концентрации, температуры и скорости реакции вдоль реактора.

Для двух конкретных систем — пиролиза этана на этилен и радикально-цепных реакций окисления углеводородов была рассчитана полная макрокинетика и были найдены скорость характерного отложения побочных продуктов для первой реакции и влияние на реакцию отношения объем — поверхность реактора для второй.

6. СТАТИСТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Выше были перечислены некоторые простые «элементарные» процессы массо- и теплопередачи. Для них была характерна прежде всего простота и определенность геометрических условий. Кроме того, режимы течения считались определенными, одинаковыми во всех частях системы, не рассматривались случаи случайных изменений режимов во времени и свойств систем в пространстве. На практике стремятся применить максимально возможное перемешивание, обеспечивающее высокую скорость процесса переноса. В реальных системах процесс идет обычно не на одном простом объекте — твердой реакционной поверхности, капле и т. п., а в статистической системе, образованной из множества «элементарных» объектов. Поэтому для построения физико-химической модели реального процесса необходимо, с одной стороны, расчленить сложный процесс на отдельные стадии — элементарные акты, а, с другой стороны, особенно полно изучить простые стадии, не осложненные побочными и случайными явлениями. Мы ограничимся двумя примерами, иллюстрирующими эту мысль.

Явление абсорбции имеет очень сложный характер. Однако его можно расчленить на ряд стадий, в различных условиях вносящих разный вклад в суммарную картину процесса. Весь процесс можно разбить на стадии: 1) выход газовой струи из сопла и ее распад; 2) дробление и коагуляция образовавшихся пузырьков; 3) движение одиночного пузырька; 4) движение системы пузырьков; 5) массоперенос на единичный пузырек с учетом внешнего и внутреннего диффузионного сопротивления; 6) обеднение раствора во времени; 7) неоднородность распределения газа и жидкости по сечению; 8) образование пены; 9) массоперенос в пленках, разделяющих пузырьки пены.

Часть из перечисленных стадий можно считать до известной меры изученными, другие — изучены совершенно недостаточно.

Однако при реальном осуществлении процесса некоторые стадии не играют сколько-нибудь существенной роли. Так, при достаточно большой глубине жидкости, при не слишком большом заполнении газом и постоянстве условий по сечению весь процесс существенно упрощается.

Образовавшиеся при распаде газовых струй пузырьки различных размеров сравнительно быстро дробятся (крупные) и коагулируют (мелкие). Основная масса пузырьков приобретает почти одинаковый размер и поднимается с одинаковой скоростью. Их взаимное влияние может быть учтено и найдена скорость подъема⁵⁰.

Массопередача, отнесенная к данной скорости и размеру пузырьков известна; таким образом, все перечисленные стадии можно рассчитать и тем самым рассчитать работу барботера в этих условиях. Ясно, однако, что подобный расчет теряет смысл при других конструкциях барботера, когда сделанные допущения не удовлетворяются.

Детальное экспериментальное и теоретическое изучение всех перечисленных стадий позволит ориентироваться в том, какие из них важны при работе тех или иных аппаратов.

В качестве второго примера рассмотрим трубчатый реактор с зернистым неподвижным слоем катализатора. В этом случае элементарными стадиями являются.

1. Кинетика процесса. Необходимо знать суммарную, а иногда и истинную детальную кинетическую схему процесса, включающую такие данные по истинной кинетике, как константа скорости, энергия активации, порядок реакции по концентрации, тепло реакции.

2. Процессы диффузии и теплопередачи в зерне катализатора (при разной его структуре, теплопроводности и т. п.). Влияние этих процессов на кинетику.

3. Движение жидкости или газа в зернистой среде, конвективная диффузия и теплопередача в пористой среде, теплопередача в скелете катализатора. О влиянии этих процессов на кинетику мы уже говорили. До настоящего времени процесс конвективного переноса в зернистой среде недостаточно изучен. Недавно был вычислен коэффициент продольной диффузии в зернистой среде с застойными зонами при весьма общих допущениях о конкретных свойствах среды⁵¹.

Что же касается поперечного коэффициента конвективной диффузии и теплопроводности, то они, по-видимому, гораздо меньше, чем продольные, а их зависимость от скорости рассчитывалась на основе малоудовлетворительной модели⁵². Опытные данные по пористым средам для $D_{||}$ согласуются с теорией, что же касается $D_{\perp}$, то в ряде случаев опыт указывает на слабую зависимость от скорости, другие данные указывают на пропорциональность $D_{\perp}$ и U_0 . Подавляющее большое число экспериментов относится к случаю пористой, но не крупнозернистой структуры. Большой разброс экспериментальных данных свидетельствует о зависимости величин $D_{||}$ и $D_{\perp}$ от конкретной структуры, плотности упаковки и т. п. Следует иметь в виду, что полная теплопроводность зернистой среды складывается из конвективной теплопроводности и теплопроводности скелета. При этом поля концентрации и температур будут существенно отличаться друг от друга. В выполнявшихся до сего времени расчетах не принималось во внимание ни различие в значениях $D_{||}$ и $D_{\perp}$, ни зависимость этих величин от скорости. Возникающие при этом погрешности трудно оценить.

4. Переход от зернистой структуры к сплошной среде. Во многих исследованиях зернистая среда, заполняющая реактор, рассматривается как сплошная пористая среда.

На практике встречаются самые разнообразные значения отношения диаметра зерна к диаметру трубки. Следовало бы более подробно изучить характер приближений при переходе от зернистой к сплошной среде, что особенно важно при переходе от лабораторных к промышленным установкам. В настоящее время предложен ряд моделей зернистой среды в реакторе с неподвижным слоем — ячеистая⁵³, ячеистая с застойными зонами⁵⁴, квази-гомогенная⁵⁵ и др. Уже это ясно показывает, что универсальной модели, адекватной реальной системе, пока нет.

5. Упрощение основных уравнений массо- и теплопередачи в пористой среде в рамках квази-гомогенной модели.

6. Расчет распределения средней температуры вдоль реактора.

7. Расчет устойчивости режимов работы реакторов.

8. Учет неоднородности течения газа по сечению реактора.

Как и в предыдущем примере, мы видим, что некоторые из этих стадий изучены с достаточной полнотой, другие — совершенно недостаточно.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что сложность гидродинамики, процессов массо- и теплообмена в химических реакторах и массооб-

менных аппаратах требует сочетания расчетных и экспериментальных исследований. Общей целью этих работ должно служить создание обоснованных физико-химических приближений (моделей) для расчета процессов и аппаратов. Расчет реакторов, с учетом основных и отбрасыванием второстепенных факторов (обычно именуемый математическим моделированием), должен в каждом случае сравниваться с опытом с тем, чтобы можно было быть уверенным в адекватности сделанных приближений реальным процессам в химической аппаратуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, ЖФХ, **18**, 335 (1944).
2. V. Levich, Disc. Faraday Soc., **1947**, 46.
3. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
4. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
5. Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль, Основы учения о теплообмене, ИЛ, 1958.
6. Л. Г. Лойцянский, Ламинарный пограничный слой, Физматгиз, М., 1962.
7. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
8. Г. Шлихтинг, Теория пограничного слоя, ИЛ, М., 1956.
9. Г. А. Аксельруд, ЖФХ, **27**, 10 (1953).
10. В. Г. Левич, ЖФХ, **22**, 575 (1948).
11. A. Acrivos, P. Chambré, Ind. Eng. Chem., **49**, 1025 (1957).
12. D. Rosner, Jet propulsion, **28**, 555 (1958).
13. D. Rosner, Am. Inst. Chem. Engrs J., **9**, 321 (1963).
14. В. Г. Левич, Н. Н. Мейман, ДАН, **79**, 97 (1951).
15. D. Rosner, ARSJ, **29**, 215 (1959).
16. G. Borpp, D. Mason, Electrochem. Technology, **2**, 129 (1964).
17. M. Leveque, Ann. des Mines, **13**, 201 (1928).
18. P. Chambré, App. Sci. Res., **A6**, 97 (1958).
19. S. Katz, Chem. Eng. Sci., **10**, 202 (1959).
20. I. Tinkler, A. Metzner, Heat transfer — A symposium, University of Michigan Press, 1953, стр. 211.
21. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, ДАН, **100**, 135 (1955).
22. А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, ДАН, **126**, 117 (1959).
23. А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, В. Т. Левич, Ю. Б. Иванов, Electrochem. Acta, **1**, 84 (1960).
24. В. С. Бароцкий, ЖФХ, **22**, 1466 (1948).
25. Б. Н. Кабанов, Ю. Г. Сивер, ЖФХ, **22**, 53 (1948).
26. L. Bircumshaw, A. Riddiford, Quart. Rev. Lond., **6**, 157 (1962).
27. A. Riddiford, Advanc. in electrochemistry and electrochemical engineering, v. 5, «Rotating disc. electrode», (обзор), N 4-L, 1965.
28. Я. В. Дурдин, З. У. Духнякова, Сб. статей по общей химии, Ленинград, 1953, т. I, стр. 157.
29. L. Bircumshaw, A. Riddiford, J. Chem. Soc., **1951**, 598; **1951**, 1490; **1952**, 698; **1952**, 701.
30. M. Litt, G. Serad, Chem. Eng. Sci., **19**, 853 (1964).
31. M. Litt, G. Serad, Am. Inst. chem. Eng. 51-st Nat. Meeting, Sept.—Oct. 1963.
32. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, М., 1957.
33. R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, Transport phenomena, I. Willey, N. Y., 1960.
34. Современное состояние гидроаэродинамики вязкой жидкости. Под ред. С. Гольдштейна, ИЛ, М., 1948.
35. В. Г. Левич, Ю. А. Чизмаджев, Ю. Харкац, ДАН, **166**, № 1 (1965).
36. R. Weisz, Chem. Eng. Sci., **17**, 265 (1962).
37. D. Ilkovich, Coll. Czech. Comm., **6**, 498 (1934).
38. D. Mac Gillavry, E. Rideal, Rev. trav. chim. Pays-Bas, **56**, 1013 (1937).
39. В. П. Воротилин, Э. С. Крылов, В. Г. Левич, Прикл. матем. и механ., **29**, 343 (1965).
40. В. П. Воротилин, В. С. Крылов, В. Г. Левич, ДАН, **160**, 1358 (1965); **161**, 874 (1965).
41. В. С. Крылов, ДАН (в печати).
42. R. Nighbie, Tr. Am. Inst. Chem. Engrs, **31**, 365 (1935).
43. П. А. Семенов, Инж.-физ. ж., **7**, 294 (1965).
44. Owen, J. Fluid. Mechan., **15**, № 3 (1963).

45. P. Danckwerts, Trans. Faraday Soc., **46**, 300, 701 (1950).
46. М. Х. Кишеневский, А. П. Памфилов, ЖПХ, **22**, 1173 (1949).
47. A. Gill, A. I. Chem. Eng. J., **8**, № 2 (1964).
48. P. Chung, S. Lin, AIAA J., **1**, 929 (1963).
49. В. Г. Левич, А. М. Бродский, ДАН, **165**, № 3, 4, 5 (1965).
50. А. М. Головин, В. Г. Левич, В. В. Толмачев (в печати).
51. В. Г. Левич, В. С. Маркин, Ю. А. Чизмалжев, ДАН, **166**, № 1 (1965).
52. P. Saifman, J. Fluid Mech., **6**, 321 (1959); **7**, 194 (1960).
53. O. Levenspiel, K. Bischoff, Ind. Eng. Chem., **58**, 97 (1959).
54. Chem Min Heng, Scientia Sinica, **1955**, № 12.
55. R. Aris, N. R. Amundson, A. I. Chem. Eng. J., **3**, 280 (1957).

Ин-т электрохимии АН СССР
