

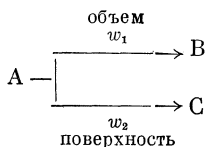
Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, А. М. БРОДСКИЙ

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДВИЖУЩИХСЯ СРЕДАХ

До настоящего времени количественная теория химических реакций в движущихся средах развивалась главным образом для случая гетерогенных каталитических реакций. Были рассмотрены разнообразные случаи ламинарного движения (в частности, случаи равнодоступной и неравнодоступной поверхности) и турбулентных потоков (^{1, 2}). В последнее время проведено большое число исследований по теории макрокинетики реакций в газовых потоках (^{3, 4}), протекающих на поверхности тел при высоких скоростях полета в воздухе. Из указанных работ следует, в частности, что результаты, полученные для жидкой среды, в которой диффузионное число Прандтля $Pr_D = \nu / D$ велико по сравнению с тепловым $Pr_T = \nu / \chi$, могут быть без больших погрешностей перенесены на газы, у которых $Pr_D \sim Pr_T$.

В несколько ином положении находится теория гомогенно-гетерогенных процессов, в которых объемные и поверхностные реакции связаны в единый комплекс. К таким реакциям относятся многие цепные и радикальные процессы, протекающие с образованием нестойких продуктов, образующих на поверхности новую фазу, и т. д. Несмотря на их важность, макроскопическая кинетика этих процессов рассматривалась, если не считать некоторых специфических задач теории горения (⁵), большей частью только для идеализированного случая неподвижной среды или, в самое последнее время, в ламинарном потоке в трубке (⁶, ⁷). Нужно, однако, иметь в виду, что в жидкостях приближение неподвижной среды вообще не имеет реального смысла. На практике основное значение имеет как для жидкостей, так и для газов, случай турбулентного режима течения, отрывного внешнего обтекания поверхности реакции разнообразной формы и т. п. Поэтому целесообразно исследовать общую теорию макрокINETИКИ гомогенно-гетерогенных процессов в движущихся средах.

Для проведения общих рассуждений возьмем простейшую систему, в которой протекают стационарные, гомогенная и гетерогенная реакция по схеме



Концентрация C вещества A (число частиц в единице объема) удовлетворяет уравнению конвективной диффузии в химически активной среде

$$\operatorname{div}(\mathbf{v}C) = \operatorname{div} \mathbf{j} - k_1 C^n. \quad (1)$$

При записи (1) мы предположили, что скорость объемной реакции выражается законом $w_1 = -k_1 C^n$ и пренебрегли тепловыми эффектами. В случае турбулентного движения под скоростью и концентрацией в уравнении (1) следует понимать их средние значения (1). Для определенности и простоты записи мы будем считать, что реакционный сосуд представляет цилиндрическую трубу радиуса R и длины L . Ось x направим

вдоль оси трубы. Подчеркнем, что все общие результаты могут быть без труда перенесены на реактор с произвольной формой. В трубе скорость потока (средняя скорость потока при турбулентном течении) имеет только одну (продольную) компоненту, и (1) можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial x} \{v(r, x)C\} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rj_r) + \frac{\partial j_x}{\partial x} - k_1 C^n, \quad (2)$$

где j_r и j_x — радиальная и продольная компоненты потока вещества, а зависимость $v(r, x)$ от продольной координаты учитывает возможное изменение числа молей в реакции. Будем считать далее, что на стенках трубы идет поверхностная реакция, скорость которой w_2 пропорциональна Γ^m , где Γ — поверхностная концентрация вещества А. Если допустить, что имеет место соотношение вида $\Gamma \sim C|_{r=R}$, то скорость поверхностной реакции можно характеризовать законом*

$$w_2 = \gamma C^m|_{r=R}. \quad (3)$$

В стационарных условиях на поверхности должно выполняться граничное условие

$$(j_r)_{r=R} = D(\partial C / \partial r)_{r=R} - \gamma C^m|_{r=R} = 0, \quad (4)$$

у входа в реактор задано начальное значение концентрации

$$C = C_0|_{x=0, 0 \leq r \leq R}. \quad (5)$$

Как известно, при больших числах Рейнольдса весь поток можно разбить на основное ядро, в котором скорость постоянна по сечению, и гидродинамический пограничный слой, где скорость уменьшается до нуля на твердой поверхности. Аналогично этому при больших числах Пекле при рассмотрении явлений переноса выделяется основная область и диффузионный пограничный слой. В основной области турбулентное перемешивание обеспечивает распределение скорости концентраций и температуры, близких к среднему по сечению. Действительно, вне входного участка трубы вся зависимость скорости и концентраций от продольной координаты связана с наличием объемных химических реакций w_1 . Существенное изменение концентраций и скорости вдоль оси происходит на масштабе, сравнимом с полной длиной реактора L . Если бы это изменение происходило на существенно меньшем расстоянии, понятие пространственного реактора потеряло смысл. Таким образом, характерной длиной объемных реакций является размер L . Поскольку реакционная длина $L \gg R$, изменение концентрации по толщине реактора в основной области мало. Концентрацию в основной области можно считать медленно изменяющейся функцией радиуса r , причем для закона радиального изменения можно пользоваться соотношением, справедливым в химически неактивной среде. При этом предположении усреднение (4) по сечению приводит к следующему приближенному уравнению для концентрации в основной области C_V :

$$\frac{duC_w}{dx} = \frac{2}{R} j_r|_{r=R-\delta} - k_1 C_V^n, \quad (6)$$

где u — усредненное значение скорости в основной области.

Рассмотрим теперь область пограничного слоя $R \geq r \geq R - \delta$. В этой области производные по нормали к поверхности весьма велики, поскольку в тонком слое происходит изменение концентрации от значения C_V на внешней его границе до значения C_S на реакционной поверхности.

* Развитие поверхностных процессов может быть обусловлено не только каталитическим действием поверхности, но и, в неизотермическом случае, пристеночными перегревами. В каждом из указанных случаев конкретный физический смысл γ различен.

В то же время скорость течения $v(x, r)$ убывает по мере приближения к стенке и эффективное число Пекле уменьшается. Поэтому в уравнении (1) в области пограничного слоя нельзя опускать член, содержащий радиальные производные. Однако в нем могут быть опущены, как малые, два члена: с продольным потоком вещества и выражающий скорость основной объемной реакции. Первый мал по сравнению с радикальным потоком в отношении R/L . Второй мал потому, что изменением концентрации, обусловленным объемной реакцией на длине δ , можно пренебречь. Ниже мы сформулируем количественное условие, выполнение которого позволяет опустить член, описывающий объемную реакцию в пограничном слое. Таким образом, уравнение переноса в пограничном слое приобретает вид уравнения в химически неактивной среде

$$\frac{\partial}{\partial x} uC = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rj_r). \quad (7)$$

Как известно (1), распределение концентрации в пограничном слое в хорошем приближении (во всяком случае, вполне достаточном для выяснения качественной картины явления, которое является нашей главной целью в рамках этой заметки) можно представить в виде *

$$C = \frac{C_V - C_S}{\delta'} y + C_S \quad (\text{при } 0 \leq r \leq R - \delta'). \quad (8)$$

Выражение для толщины диффузионного пограничного слоя было найдено ранее (1) для большого числа конкретных задач. Соответственно

$$j_r = D \frac{C_V - C_S}{\delta'} = \text{const}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в граничное условие (4), находим уравнение для определения связи поверхностной концентрации с объемной:

$$D \frac{C_V - C_S}{\delta'} = \gamma C_S^m. \quad (10)$$

Для получения качественной картины мы ограничимся случаем мономолекулярной реакции

$$C_S = \frac{D}{\delta'} \frac{C_V}{(D/\delta' + \gamma)} = \frac{C_V}{1 + \delta'/\delta_S}, \quad (11)$$

где обозначено $\delta_S = D/\gamma$. При этом

$$C = C_V \frac{y}{\delta' + \delta_S} + C_S, \quad R > y > R - \delta'; \quad (12)$$

$$j_r = \gamma C_V / (1 + \delta' / \delta_S). \quad (13)$$

Поток вещества в нашем приближении имеет постоянное значение в области пограничного слоя. Величина $\delta_S = \gamma/D$ называется реакционной длиной поверхностной реакции. В предельном случае очень быстрой (диффузионный режим) поверхностной реакции $\gamma \rightarrow \infty$, $\delta_S \rightarrow 0$ и $C_S \rightarrow 0$. При этом все изменение концентрации происходит в области $\sim \delta'$. При малой скорости поверхностной реакции основную роль играет толщина реакционного слоя δ_S .

Мы должны теперь сомкнуть решения в основном потоке и в пограничном слое. Для этого подставим выражение для потока вещества (12) в (7). Тогда получаем

$$\frac{duC_V}{dx} = \frac{2}{R} \frac{\gamma C_V}{1 + \delta'/\delta_S} - kC_V^n. \quad (14)$$

Формула (14) показывает, что в нашем приближении полый трубчатый реактор с гомогенно-гетерогенными реакциями можно считать реактором идеального вытеснения с слагаемым, зависящим от гидродинамики (8) и геометрии (R).

* Мы пренебрегаем газовым потоком к поверхности, связанным с изменением числа молей, потоком Стефана и другими побочными эффектами.

Перейдем к оценке границы применимости сделанных приближений. Основное приближение заключается в пренебрежении объемной реакции в области пограничного слоя. Составим баланс вещества в пограничном слое, отнесенный на единицу длины $\Delta x = 1$. Для этого рассмотрим поток вещества, втекающий в пограничный диффузионный слой из основного объема, и поток, уходящий из пограничного слоя в сечении пограничного слоя. Поскольку в основном потоке при $(R - \delta > y > 0) j_r = 0$, первая величина сводится просто к j_r . Количество прореагировавшего в пограничном слое вещества равно

$$2\pi R \int_0^{\delta'} k_1 C^n dr \ll 2\pi k_1 C_V^n R \delta'.$$

Достаточное условие пренебрежения объемной реакцией в балансе вещества в пограничном слое сводится к выполнению неравенства (см. (7))

$$2\pi R \frac{2}{R} j_r = \frac{2}{R} \frac{\gamma C_V}{1 + \delta'/\delta_s} > k_1 C_V^n 2\pi R \delta' \approx 2\pi R \frac{u \delta'}{L}; \quad (15)$$

$$\frac{u}{\gamma} \left(1 + \frac{\delta'}{\delta_s}\right) \ll \frac{L}{\delta'}. \quad (16)$$

Неравенство (16), всегда выполняющееся для достаточно протяженных систем, является количественным критерием применимости уравнения (14) — уравнения реактора идеального вытеснения — к протяженным реакторам с гомогенно-гетерогенными процессами. Его смысл заключается в том, что поверхностные реакции, характеризующиеся реакционной и диффузионной длинами δ_s и δ , приводят к существенным изменениям концентрации на расстояниях, весьма малых по сравнению с длиной и шириной реактора.

До сих пор мы рассматривали изотермические реакции. Разработанный выше метод может быть непосредственно перенесен на произвольные неизо-термические реакции, когда распределение температуры дается уравнениями

$$\frac{duT}{dx} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r i_T) - Q k_1(T) C^n. \quad (17)$$

Тепловым эффектом реакции на поверхности во многих случаях можно, так же как и ранее объемной реакцией, пренебрегать, и уравнение для распределения температуры в реакторе может быть написано аналогично (14) в виде

$$\frac{duT_V}{dx} = \frac{2}{R} \frac{T_V - T_S}{\delta_T} - Q k_1(T_V) C_V^m. \quad (18)$$

Уравнения (14) и (18) должны решаться учетом граничного условия: $T = T_S$ при $r = R$; $T = T_0$ при $x = 0$.

В заключение отметим, что для дальнейшего развития рассматриваемой теории необходимо рассмотреть более реалистические схемы химических реакций, а также учесть, где это необходимо, объемные реакции вторичных и побочных продуктов в пограничном слое.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VII 1965

Институт электрохимии
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959. ² M. Leighton, Proc. Roy. Soc., A 202, 359, 377 (1950). ³ D. Rosner, AIAA J., 2, 593 (1964). ⁴ Сборн., Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций, ИЛ, 1962. ⁵ Th. v. Karman, G. Millan, IV Symposium on Combustion, 1953, p. 173. ⁶ A. Gill, Am. Inst. Chem. Eng. J., 8, № 2 (1962); P. Chunej, S. Lin, AIAA J., 1, 929 (1963); J. Katz, Chem. Eng. Sci., 10, 202 (1959). ⁷ N. N. Semenov, Acta physicochim. URSS, 18, 93 (1943).