

# О МЕХАНИЗМЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ СМЕШЕНИИ РЕАГЕНТОВ И КОНЕЧНОЙ СКОРОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

*В. П. Воротилин\**

*Институт прикладной механики Российской академии наук (ИПРИМ РАН)  
125040, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 мая 2016 г.

Представлено обобщение теории процессов химических превращений при турбулентном смешении реагентов и произвольных значениях скорости молекулярных реакций, ранее разработанной для варианта мгновенной реакции [13]. Использование особенностей мгновенных реакций при рассмотрении общего случая, а именно, ввод понятия эффективной реакции для объемов реагентов и написание для них замыкающего уравнения сохранения, стало возможным благодаря разбиению всей совокупности реагентов на классы «активных», не смешивающихся и реагирующих по механизму мгновенных реакций, и «пассивных», сближение которых происходит только путем молекулярной диффузии, и поэтому вкладом которых в реакционный процесс можно пренебречь. Раскрыт и описан физический механизм реакции для предельного режима реактора идеального смешения (РИС). Хотя формально скорость реакции для этого режима зависела от концентрации пассивных долей реагентов, но согласно представленной теории истинный (скрытый) механизм реакции был связан только с реакцией их активных долей с исчезающе малой концентрацией в объеме реактора. Показана возможность оценки константы скорости быстрых химических реакций при интенсивности смешения реагентов, существенно меньшей, чем необходимо для достижения условий смешения в реакторе типа РИС.

DOI: 10.7868/S0044451017010205

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем химической технологии, а также таких разделов естественных наук как физика, химия, биохимия является определение констант скорости быстрых химических реакций. Наиболее эффективным, широко используемым экспериментальным способом ее решения считается методика быстрого смешения объемов реагирующих веществ (stopped flow kinetics) [1, 2]. При обработке экспериментальных данных по этой методике используется допущение, что реагенты в измеряемом объеме перемешаны до молекулярного уровня — состояния реактора идеального смешения (РИС). Правильность этого допущения проверяется только опытным путем, когда результаты расчетов перестают зависеть от условий проведения эксперимента. Поэтому естественной целью теории является выяснение механизма взаимосвязи одновремен-

но протекающих процессов турбулентного смешения реагентов и реакции между ними, а также условий, при которых достигается режим идеального реактора. Получить точные или приближенные решения на основе уравнений гидродинамики и конвективной диффузии с химической реакцией ввиду сложности картины турбулентных течений не представляется возможным. Существующие расчетные модели функции распределения вероятности концентраций (PDF), основанные на полуэмпирических методах описания турбулентности и связанных с ней явлений переноса [3–9], не в состоянии учесть всю сложность взаимосвязи пульсаций концентрации и скорости при наличии зависимости концентраций реагентов от параметров реакции, тем более существенной, чем выше скорость молекулярных реакций. Используемые в литературе методика «conserved scalar» [5, 6, 10] и ее позднейшая модификация «flamelet models» [11, 12] для предела бесконечно быстрой реакции позволяли исключить реакцию (при условии равенства коэффициентов молекулярной диффузии реагентов), сведя задачу к

\* E-mail: VPVorotilin@yandex.ru

расчету PDF инертной примеси, который, впрочем, также невозможен без использования эмпирических корреляций. С точки зрения физики рассматриваемых явлений применение этих методик приводит к потере информации о взаимосвязи процессов смешения и реакции, поскольку именно для предела мгновенной реакции каждое событие сближения реагентов неизбежно приводит к событию реакции. Кроме того, ставя задачу «размешать» реакционную смесь до состояния РИС, в уравнениях теории неизбежно придется учитывать фактор конечности скорости химических реакций. В работе [13] для предела мгновенной реакции, исходя из общих представлений о турбулентной среде как совокупности турбулентных частиц-вихрей, при случайных контактах которых происходит обмен реагентами и химическая реакция, дано теоретическое решение задачи расчета параметров реакционного процесса, в основе которого лежит разработка идеи упомянутой взаимосвязи событий смешения и реакции. Цель данной работы — распространить результаты этой теории на случай произвольных значений скорости молекулярных реакций. Чтобы яснее представить пути необходимых обобщений, напомним некоторые подробности решения для мгновенных реакций, большинство результатов которого с некоторым уточнением физического смысла приводимых формул переносится и на рассматриваемый общий случай.

## 2. МГНОВЕННАЯ РЕАКЦИЯ

Задача решалась на примере необратимой мгновенной реакции, протекающей между двумя реагентами с номерами 1 и 2 в некотором объеме  $V$  турбулентной среды, все точки которого принимались равноправными для условий перемешивания и реакции. Поскольку для мгновенных реакций реакционная зона вырождается в поверхность, объем реактора делился на две области 1 и 2, в каждой из которых находится только одно из реагирующих веществ. Соответственно удельные объемы областей  $V_i$ , т. е. объемы реагентов в единице объема реактора, были связаны условием нормировки:

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

С учетом упрощающего допущения, что в условиях интенсивного перемешивания все вихри дробятся до вихрей минимального масштаба, для которых масштаб  $\lambda$  и «время жизни»  $\tau$  задаются соотношениям

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

а также рассматривая  $V_i$  как вероятность того события, что в данной точке реактора находится реагент с номером  $i$ , для суммарной удельной поверхности контакта областей  $S_{12}$  — поверхности реакции в единице объема реактора — было получено выражение

$$S_{12} = \gamma_s V_1 V_2 / \lambda_{min}. \quad (3)$$

Здесь  $\gamma_i$  и  $\gamma_s$  — некоторые универсальные константы,  $\rho$  — плотность,  $\nu$  — молекулярная вязкость,  $\varepsilon$  — скорость диссипации подводимой к системе механической энергии.

Используя концепцию независимых вихрей, наглядную схему реакционного процесса 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 порядка  $\tau_{min}$  обменивались диффузионными потоками реагентов  $J_{Di}$ . Поскольку концентрации реагентов на поверхности реакции обращаются в нуль, величины  $J_{Di}$ , определяя количества веществ, исчезающих в ходе реакции на единице площади контакта, должны удовлетворять условию

$$J_{D1} = J_{D2}. \quad (4)$$

Отсюда для эффективной скорости реакции в единице объема было написано выражение

$$r_C = S_{12} J_{Di}, \quad (5)$$

где оценки для потоков  $J_{Di}$  можно получить на основе решения одномерных нестационарных уравнений молекулярной диффузии.

Зная эффективную реакцию, из уравнений материального баланса можно рассчитать искомые концентрации  $C_i$ . Однако теория содержала еще две неизвестные величины — объемные доли реагентов  $V_i$ , связанные нормировочным условием (1). И чтобы число уравнений соответствовало числу неизвестных, необходимо еще одно уравнение. Физическая причина, позволившая получить недостающее уравнение, связана с необходимостью выполнения условия (4). Этим условием задается уравнение для дополнительной переменной  $\eta_f$ , определяющей скорость движения фронта реакции  $v_f \sim \eta_f$ . За малое время  $dt$  фронт реакции сместится вглубь одной из областей на расстояние  $v_f dt$ , уменьшая ее объем на некоторую малую величину  $dV$  и, соответственно, на столько же увеличивая объем другой. Полная скорость изменения удельных объемов, также как и при определении  $r_C$ , будет задаваться в виде произведения  $S_{12}$  на  $v_f$ :

$$r_v = S_{12} v_f. \quad (6)$$

После этого для одной из объемных долей  $V_i$  можно написать уравнение баланса, аналогичное уравнениям для  $C_i$ , которое замкнуло систему уравнений, описывающих реакционный процесс при турбулентном смешении реагирующих веществ.

### 3. ОСОБЕННОСТИ ВАРИАНТА КОНЕЧНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

#### 3.1. Разбиение реагентов на классы активных и пассивных компонент реакции

Однако в случае молекулярных реакций, протекающих с конечной скоростью, диффузионные потоки реагентов свободно проходят через границу контакта вихрей без изменения своей величины. Поэтому для них, вообще говоря, нет никаких оснований записывать равенство, аналогичное условию (4), и, следовательно, вводить и использовать понятие фронта реакции, а также писать выражения для эффективных скоростей реакции, наподобие формул (5) и (6). Точнее, этого нельзя сделать без дополнительного анализа тех интуитивных представлений о механизме смешения и реакции и связанных с ними упрощений описания этих явлений, о которых можно было не задумываться при рассмотрении мгновенных реакций. Одно из них касается вопроса обмена реагентами при контакте реагирующих вихрей. Как и для мгновенных реакций, для конечной скорости молекулярных реакций основным механизмом смешения реагентов и реакции между ними остается процесс хаотических столкновений турбулентных вихрей. Но теперь, перейдя в соседний вихрь, часть молекул реагентов за время контакта вихрей не успевает вступить в химическую реакцию. Поскольку картина реакционного процесса предполагается стационарной во времени, количество молекул, не вступивших и вступивших в реакцию по механизму контакта вихрей, в любой момент времени будет одно и то же. Отсюда для первых из них можно принять, что и при последующих столкновениях вихрей они никогда не вступят в реакцию. В противном случае из-за неразличимости молекул их можно (мысленно) поменять местами с теми, которые смешались в первый раз, но химически не прореагировали. Единственным механизмом сближения для подобных молекул от момента входа в реактор до точки в объеме реактора, где они вступят в химическую реакцию, остается молекулярная диффузия. Но по сравнению с механизмом смешения под действием турбулентных пульсаций это очень медленный процесс, и поэтому вкладом подобных

молекул в реакционный процесс в дальнейших построениях теории будем пренебрегать. Таким образом, формируется класс молекул, далее помечаемых индексом « $p$ » (пассивные), которые за время пребывания в реакторе химически не реагируют. Количество молекул, вошедших в реактор, будет равно количеству его покинувших. Оставшуюся часть молекул, химически реагирующих при контакте вихрей, отнесем к классу «активных», помечаемых индексом « $a$ ». Объем реактора разобьется на две области с удельными объемами  $V_i$ , где  $i = 1, 2$ , в каждой из которых содержится только один активный компонент реакции. Схематично распределение концентраций по объему реактора представим в виде

$$\left. \begin{aligned} C_{11} &= C_{a1} + C_{p1} \\ C_{21} &= C_{p2} \end{aligned} \right\} \text{область 1,} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} C_{12} &= C_{p1} \\ C_{22} &= C_{a2} + C_{p2} \end{aligned} \right\} \text{область 2.}$$

Так же как и в случае мгновенной реакции,  $V_i$  связаны условием нормировки (1), а поверхность контакта областей  $S_{12}$  определяется соотношением (3).

#### 3.2. Химическая кинетика « $a$ » компонент молекул реагентов

Представленная схема смешения активных молекул позволяет установить взаимно однозначное соответствие между актами химической реакции и встречными потоками этих молекул и на этой основе ввести понятие фронта реакции. Именно, за время контакта вихрей из областей 1 и 2 молекулы типа « $a$ » либо по механизму молекулярной диффузии перейдут в соседний вихрь, либо останутся в «своем» вихре и вступят в реакцию с молекулами, пришедшими из соседнего вихря. Отсюда полные потери молекул реагентов класса « $a$ » в каждом из контактирующих вихрей предстанут в виде суммы

$$G_{ai} = J_{ai} + \Sigma r_{ai},$$

где  $J_{ai}$  — массовый поток  $i$ -го реагента в соседнюю область,  $\Sigma r_{ai}$  — скорость химической реакции в объеме  $i$ -го реагента. Поскольку по определению молекулы типа « $a$ » при перемешивании взаимно уничтожаются, должно выполняться условие, аналогичное условию (4) на границе контакта областей для варианта мгновенных реакций:

$$G_{a1} = G_{a2}. \quad (8)$$

Величины  $J_{ai}$  и  $\Sigma r_{ai}$ , как и в случае мгновенной реакции, можно рассчитать на основе решений нестационарных уравнений диффузии с химической реакцией:

$$\frac{\partial c_{ai}}{\partial t} - D_i \frac{\partial^2 c_{ai}}{\partial y^2} = -r_a, \quad (9)$$

с начальными условиями при  $t = 0$ :

$$\begin{aligned} c_{a1} &= C_{a1}, & c_{a2} &= 0, & -\infty < y < 0, \\ c_{a1} &= 0, & c_{a2} &= C_{a2}, & 0 < y < \infty. \end{aligned}$$

Здесь  $c_{ai}$  — текущее значение концентрации  $i$ -го реагента,  $D_i$  — коэффициент молекулярной диффузии  $i$ -го реагента,  $r_a$  — скорости молекулярной реакции. Выражение для  $r_a$  получим, рассматривая далее реакции второго порядка по концентрациям реагентов, классическая форма записи которых имеет вид

$$r_a = KC_1C_2. \quad (10)$$

Здесь  $K$  — константа скорости химической реакции, одну из используемых далее безразмерных форм записи которой запишем как

$$K_\tau \equiv C_{10}\tau_{min}K, \quad (11)$$

где  $C_{10}$  — концентрация реагента 1 на входе в реактор.

В соответствии с представленной картиной реакционного процесса, вклад в реакцию дают только молекулы, прошедшие стадию конвективного смешения, т. е. пары молекул из разных вихрей. Отсюда с учетом схемы (7) распределения реагентов в объеме реактора и принятого расположения областей 1 и 2 по оси  $y$  в задаче (9) выражение для  $r_a$  можно представить в виде

$$r_a = K_\tau \begin{cases} (C_{p1} + c_{a1})c_{a2}, & y < y_f, \\ (C_{p2} + c_{a2})c_{a1}, & y > y_f, \end{cases} \quad (12)$$

где  $y_f$  — значение координаты фронта реакции, разделяющего области 1 и 2.

Положение координаты фронта  $y_f$  задается дополнительным условием (8). На самом фронте должны выполняться условия непрерывности текущих значений концентраций активных компонент реагентов  $c_{ai}(y, t)$  и их диффузионных потоков  $J_{Di} = -D_i \partial c_{ai}(y, t) / \partial y$ . Поскольку фронт реакции движется с некоторой скоростью  $v_f = dy_f / dt$ , в выражении для массового потока « $a$ » молекул реагента  $J_{ai}$  к диффузионному потоку  $J_{Di}$  необходимо добавить конвективный поток этих молекул через

границу фронта. Положим для определенности, что  $v_f > 0$ , если фронт движется в сторону области 2. Тогда суммарные потоки «активных» компонент реагентов  $J_{ai}$  в соседнюю область через границу  $y_f$  примут вид

$$\begin{aligned} J_{a1} &= |J_{D1}| - c_{a1}(y, t)|_{y=y_f}v_f, \\ J_{a2} &= |J_{D2}| + c_{a2}(y, t)|_{y=y_f}v_f, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $c_{ai}(y_f, t)$  — текущие значения концентраций на фронте реакции. Реакции  $\Sigma r_{ai}$  в соответствии с принятой схемой контакта реагирующих вихрей как двух полубесконечных пространств, разделенных границей  $y_f$ , запишем в виде

$$\Sigma r_{a1} = \int_{-\infty}^{y_f} r_a dy, \quad \Sigma r_{a2} = \int_{y_f}^{\infty} r_a dy. \quad (14)$$

Разность  $G_{pi} = J_{ai} - \Sigma r_{aj}$  при  $i \neq j$ , т. е. остаток перешедших в соседнюю область молекул реагента  $i$  и не вступивших в реакцию в этой области за время контакта вихрей  $\tau_{min}$ , связаны соотношением, аналогичным равенству (8):

$$G_{p1} = G_{p2}. \quad (15)$$

### 3.3. Общие преобразования полученных соотношений и вывод выражений для эффективных скоростей реакции

Интегрируя уравнения (9) по  $y$  в пределах от  $y = -\infty$  до  $y = y_f$  при  $i = 1$  и от  $y = y_f$  до  $y = \infty$  при  $i = 2$  с учетом краевых условий на фронте реакции (13) и соотношений для интегралов  $\Sigma r_{ai}$  (14), выражения для  $G_{ai}$  и  $G_{pi}$  представим в виде

$$\begin{aligned} G_{ai} &= \mp \frac{d}{dt} \left[ \int_{y_f}^{\mp \infty} (C_{ai} - c_{ai}) dy + C_{ai}y_f \right], \\ G_{pi} &= \mp \frac{d}{dt} \int_{\pm \infty}^{y_f} c_{ai} dy. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь и везде ниже в двойных знаках « $\pm$ » или « $\mp$ » верхний знак берется при  $i = 1$ , нижний — при  $i = 2$ . Переменные  $c_{ai}$  в интегралах (16) определяются из решений уравнений (9), и результаты этих решений используются только при вычислении указанных интегралов. В общем случае произвольных значений константы  $K_\tau$  эти уравнения решаются только численно. Аналитическое исследование возможно для рассматриваемых далее вариантов реакции с

$K_\tau \rightarrow 0$  и  $K_\tau \rightarrow \infty$ . Для них член с производной по времени либо равен нулю (при  $K_\tau \rightarrow 0$ ), либо мал по сравнению с другими (при  $K_\tau \rightarrow \infty$ ), и зависимость искомого  $c_{ai}$  от переменных  $y$  и  $t$  может быть представлена в виде комбинации  $\eta = y/(4D_{12}t)^{1/2}$ , где  $D_{12} = (D_1D_2)^{1/2}$ . В безразмерном виде, с использованием в качестве характерных масштабов времени и концентрации параметры  $\tau_{min}$  и  $C_{10}$ , уравнение (9) после замены текущей переменной  $y$  на  $\eta$  примет вид

$$2\eta \frac{dc_{ai}}{d\eta} + \kappa_i^2 \frac{d^2c_{ai}}{d\eta^2} = 4tK_\tau \begin{cases} (C_{p1} + c_{a1})c_{a2}, & \eta < \eta_f, \\ c_{a1}(C_{p2} + c_{a2}), & \eta > \eta_f, \end{cases} \quad (17)$$

где  $\kappa_i = (D_i/D_{12})^{1/2}$ , а значение переменной  $t$ , играющей роль произвольного параметра, можно положить равным единице. Усредненные по времени контакту вихрей выражения для  $G_{ai}$ ,  $G_{pi}$  и  $v_f$  (написанные без множителя  $\varphi = (4D_{12}/\tau_{min})^{1/2}$ ), примут вид

$$G_{ai} = \mp \left[ \int_{\eta_f}^{\mp\infty} (C_{a1} - c_{a1}) d\eta + C_{a1}v_f \right], \quad (18)$$

$$G_{pi} = \mp \int_{\pm\infty}^{\eta_f} c_{a1} d\eta, \quad v_f = \eta_f.$$

Параметры  $G_{ai}$ ,  $G_{pi}$  и  $v_f$  определяют интенсивность стоков и источников концентраций и удельных объемов реагентов на единицу длины контакта вихрей, а умноженные на  $\varphi V S_{12}$  — их интенсивность, или эффективную скорость реакции, во всем объеме реактора. С учетом подстановок параметров  $\lambda_{min}$ ,  $\tau_{min}$  и  $S_{12}$  из формул (2), (3) эти реакции, приведенные к безразмерному виду по произведению  $C_{10}Q$ , где  $Q$  — объемный поток реагентов на входе в реактор, запишем как

$$r_{ai} = AV_1V_2G_{ai}, \quad r_{pi} = AV_1V_2G_{pi}, \quad (19)$$

$$r_v = A\eta_fV_1V_2,$$

где безразмерный параметр  $A = (\varepsilon D_{12}/\nu^2)V/Q$  есть характеристика интенсивности турбулентного смешения реагентов. Наглядно его можно представить как величину, пропорциональную отношению характерного времени пребывания реагентов в реакторе  $T_V = V/Q$  ко времени их микросмешения  $\tau_{min}$ :  $A = (D_{12}/\nu)^{1/2}T_V/\tau_{min}$ .

## 4. УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА МАСС И ОБЪЕМОВ

### 4.1. Схема реактора. Уравнения материального баланса

Как и в [13] для варианта мгновенной реакции, исследуется необратимая реакция в объеме  $V$  турбулентной среды, все точки которого равноправны для условий перемешивания и реакции. На входе задаются потоки объемов  $Q_{i0}$  и масс  $Q_{Ci} = Q_{i0}C_{i0}$  реагентов, где  $Q_{10} + Q_{20} = Q$ ,  $C_{i0}$  — входные концентрации ( $C_{10} = 1$ ), а на выходе потоки среднеобъемных концентраций  $Q(C_{pi} + V_iC_{ai})$ . Но существенное различие появляется в способах оценки эффективной скорости химической реакции  $r_{Ci}$ . Если в случае мгновенной реакции величина  $r_{Ci}$  целиком определялась условиями механического смешения реагентов и в ее оценку, так же как и при оценке  $r_v$ , в качестве множителя входила поверхность контакта  $S_{12}$ , то для варианта с  $K < \infty$  должен рассчитываться каждый акт молекулярных реакций: в объеме реактора по классической формуле (10), а при контакте реагирующих вихрей — по ее модифицированному варианту (12). С учетом схемы (7) распределения концентраций реагентов в объеме уравнения баланса масс каждого из реагентов 1 и 2, приведенные к безразмерному виду по входной концентрации реагента 1  $C_{10}$  и объемному потоку  $Q$ , запишем как

$$Q_{Ci} - (\Sigma r_{a1} + \Sigma r_{a2})S_{12} - KV(C_{a1}C_{p2}V_1 + C_{a2}C_{p1}V_2 + C_{p2}C_{p1}) = V_iC_{ai} + C_{pi}, \quad i = 1, 2. \quad (20)$$

Здесь  $Q_0 = Q_{10}/Q$ ,  $Q_{C1} = Q_0$ ,  $Q_{C2} = (1 - Q_0)C_{20}$ ,  $K_V = T_V C_{10} K$ , наряду с формулой (11) есть еще один вариант безразмерной записи константы скорости реакции, и слагаемые, содержащие величины  $\Sigma r_{ai}$ , учитывают определяемые формулами (15) результаты реакции при контакте реагирующих вихрей из областей 1 и 2. Уравнения (1), (20) дополняются уравнениями баланса масс «активных» компонент реагентов и замыкающим уравнением баланса объемов, занятых классом «а» компонент молекул реагентов.

### 4.2. Уравнения баланса объемов

В отличие от мгновенной реакции, при которой реагенты не смешиваются, и поэтому входные потоки объемов и масс реагентов однозначно входят в уравнения баланса соответствующих им искомого переменных, для варианта с  $K < \infty$  входные потоки объемов и масс делятся на доли, занятые «а» и «р»

компонентами реагентов:  $Q_{i0} = Q_{ai0} + Q_{pi0}$ ,  $Q_{C_{i0}} = C_{i0}Q_{ai0} + C_{i0}Q_{pi0}$ . С учетом того, что активные доли потоков входных объемов  $Q_{ai0}$  целиком войдут в баланс  $i$ -й доли объема внутри реактора, а пассивные  $Q_{pi0}$  равномерно распределяются по всему его объему, т.е. в баланс  $i$ -й доли объема войдут в виде произведения  $(Q_{p10} + Q_{p20})V_i$ , уравнения баланса объемов примут вид

$$Q_{ai0} + (Q_{p10} + Q_{p20})V_i \pm r_v = V_i, \quad i = 1, 2.$$

Исключив  $Q_{pi0}$ , полученные уравнения перепишем как

$$Q_{a0} + r_v = V_1, \quad 1 - Q_{a0} - r_v = V_2, \quad (21)$$

где  $Q_{a0} = Q_{a10}/(Q_{a10} + Q_{a20})$ , и выражение для  $r_v$  в отличие от формул (19) записывается с множителем  $A_a = A/(Q_{a10} + Q_{a20})$  вместо  $A$ . Поскольку по определению молекулы класса  $p$  не реагируют и, следовательно, их входные потоки  $Q_{pi0}C_{i0}$  будут равны выходным потокам, т.е. произведению концентрации этих молекул в объеме реактора  $C_{pi}$  на объемный поток  $Q$ , для долей  $Q_{pi0}$ ,  $Q_{ai0}$  объемного потока, а также переменной  $Q_{a0}$  с учетом принятого способа записи безразмерных переменных получим выражения

$$\begin{aligned} Q_{p10} &= C_{p1}, & Q_{p20}C_{20} &= C_{p2}, \\ Q_{a20} &= 1 - Q_0 - C_{p2}/C_{20}, \\ Q_{a10} &= Q_0 - C_{p1}, & Q_{a0} &= \frac{Q_0 - C_{p1}}{1 - C_{p1} - C_{p2}/C_{20}}. \end{aligned} \quad (22)$$

#### 4.3. Уравнения баланса масс $a$ и $p$ компонент реагентов

В уравнения баланса масс  $a$  компонент реагентов помимо их входных  $C_{i0}Q_{ai0}$  и выходных  $C_{ai}V_i$  потоков входят эффективные реакции  $r_{ai}$ , а также реакции в объеме  $r_aV_i = K_V C_{ai} C_{pj} V_i$ , где  $i \neq j$ . Для большей наглядности, используя явные выражения для переменных  $r_{ai}$  и  $Q_{ai0}$  из формул (19), (22), представим их в виде

$$\begin{aligned} Q_0 - C_{p1} - AV_1V_2G_{a1} - K_V C_{a1} C_{p2} V_1 &= V_1 C_{a1}, \\ (1 - Q_0)C_{20} - C_{p2} - AV_1V_2G_{a2} - \\ - K_V C_{a2} C_{p1} V_2 &= V_2 C_{a2}. \end{aligned} \quad (23)$$

С учетом соотношения, связывающего между собой величины  $G_i$ ,  $G_{pi}$  и  $\Sigma r_{ai}$ , а именно,  $G_{ai} - G_{pi} = \Sigma r_{a1} + \Sigma r_a$ , уравнения системы (20), вычитая из них соответствующие им уравнения системы (23), преобразуем к виду

$$\begin{aligned} V_1V_2G_{p1} - K_\tau(C_{a2}C_{p1}V_2 + C_{p1}C_{p2}) &= 0, \\ V_1V_2G_{p2} - K_\tau(C_{a1}C_{p2}V_1 + C_{p1}C_{p2}) &= 0. \end{aligned} \quad (24)$$

В некоторых вариантах решений удобно использовать разность уравнений (24):

$$C_{a2}C_{p1}V_2 - C_{a1}C_{p2}V_1 = 0. \quad (25)$$

Как и планировалось выше, исследование полученных уравнений будет ограничено рассмотрением предельных вариантов  $K_\tau \rightarrow 0$  и  $K_\tau \rightarrow \infty$ .

#### 5. АНАЛИЗ РЕАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ $K_\tau \rightarrow 0$

Исследование данного варианта реакции представляет интерес и с точки зрения выяснения физической сути механизма смешения, и как демонстрация глубины взаимосвязи искомых и независимых параметров реакции. В пределе  $K_\tau \rightarrow 0$  при контакте вихрей реакция не происходит. Поэтому должно выполняться условие  $G_{ai} = G_{pi}$ . Из уравнений (17) находим  $c_{ai} = C_{ai}[1 \mp \text{erf}(\eta/\kappa_i)]/2$ . Подставив эти величины  $c_{ai}$  в интегралы (18), убеждаемся, что действительно данное равенство выполняется и

$$G_{ai} = \psi_i C_{ai}, \quad i = 1, 2, \quad (26)$$

где

$$\psi_i = \left[ x_i (\text{erf}(x_i) \mp 1) + \frac{\exp(-x_i^2)}{\sqrt{\pi}} \right] \frac{\kappa_i}{2}, \quad x_i = \frac{\eta_f}{\kappa_i}.$$

Из уравнений (24) и полученного выражения для  $G_{ai}$  следует, что при  $\eta_f < \infty$  и  $K_\tau \rightarrow 0$  к нулю пропорционально малому  $K_\tau$  стремятся либо искомые  $C_{ai}$ , либо одна из переменных  $V_i$ . Но последнее возможно только при специальных условиях проведения реакционного процесса: как следует из уравнений (25) и (23), вариант  $V_1 \rightarrow 0$  реализуется при  $Q_0 \rightarrow 0$ , а  $V_2 \rightarrow 0$  — при  $Q_0 \rightarrow 1$ , и поэтому далее эти варианты не рассматриваются. Проведя замену искомых  $C_{ai} = K_\tau S_i$ , запишем уравнения (23), подставив в них  $G_{ai}$  из уравнений (24) с учетом равенства (25), в виде

$$\begin{aligned} Q_0 - C_{p1} &= K_V C_{p1} C_{p2} + K_\tau (2K_V C_{p2} + 1) V_1 S_1, \\ (1 - Q_0)C_{20} - C_{p2} &= K_V C_{p1} C_{p2} + \\ &+ K_\tau (2K_V C_{p1} + 1) V_2 S_2. \end{aligned} \quad (27)$$

С точностью до малых порядка  $K_\tau$  данные уравнения описывают режим реактора РИС.

Отметим, что эти уравнения можно было бы написать, заранее предполагая условия идеального перемешивания реагентов. Но только с использованием разбиения реагентов на классы «активных» и

«пассивных» стало возможным описать реакционный процесс при любых условиях смешения. Отметим также, что фактически идеально перемешанными следует считать те молекулы реагентов, актам реакции между которыми не предшествуют акты их макроскопического сближения (например, под действием турбулентных пульсаций). Именно таковым является класс пассивных молекул реагентов. Но скрытый механизм их появления связан только с перемешиванием активных молекул из областей 1 и 2. Действительно, согласно исходным предпосылкам теории,  $C_{pi}$  — это концентрация «пассивной» компоненты  $i$ -го реагента, которая химически не реагирует, и в соответствии с первым и вторым равенствами (22) ее поток на входе равен потоку на выходе. Поэтому левую часть уравнений (27) можно рассматривать и как входной поток активного компонента реагента 1 в первом уравнении и реагента 2 — во втором и, соответственно, реакционный член уравнений — как скорость реакции между активными компонентами. В пределе  $K_\tau \rightarrow 0$  согласно определению потоков  $G_{ai}$  и  $G_{pi}$  процесс «реакции» состоит только в механическом переходе (в процессе молекулярной диффузии) «активных» молекул в класс «пассивных» при контакте «реагирующих» вихрей. Здесь можно провести аналогию с неявно используемым условием хаоса случайных контактов молекул реагентов в «физической» точке реакционного пространства при выводе и использовании классических формул молекулярных реакций в виде произведений концентраций реагентов подобно формулам (10). В нашем случае, т. е. для рассматриваемого типа химического реактора с отдельными входными потоками реагентов и их турбулентным перемешиванием внутри реактора, механизм появления подобных формул представлен в явном виде в уравнениях (24) как результат молекулярной диффузии введенного класса «активных» компонент реакции при случайных контактах турбулентных вихрей.

Для выяснения общих условий приближения к режиму идеального смешения, а также оценки других характеристик реакционного процесса необходимо более детальный анализ всех полученных уравнений. Уравнения (21) и формулу для  $r_V$  (19) с учетом подстановки искомого  $C_{pi}$  из уравнений (27) в выражения для параметров  $Q_{a0}$ ,  $A_a$  (22) запишем в виде

$$V_i = \frac{1}{2} \pm \left( r_V + \frac{H}{2} \right), \quad (28)$$

$$r_V = \frac{\eta_f}{K_\tau} V_1 V_2 \frac{1+H}{2C_{p1}C_{p2}}, \quad (29)$$

где  $H = (C_{20} - 1)/(C_{20} + 1)$ . Из уравнения (29) следует, что при  $K_\tau \rightarrow 0$  к нулю пропорционально  $K_\tau$  должно стремиться или искомое  $\eta_f = K_\tau z$ , или одно из  $V_i$ . Но в последнем случае будет невозможно удовлетворить уравнению (25), поскольку одно из его слагаемых будет иметь порядок малости  $K_\tau^2$ , а другое — только  $K_\tau$ . Полагая  $\eta_f \rightarrow 0$  и рассматривая уравнения (8), (25) как пару однородных уравнений относительно искомого  $C_{ai}$ , приравняем нулю ее определитель, который для переменных  $V_i$  дает связывающее их дополнительное соотношение:  $C_{p2}\kappa_2 V_1 - C_{p1}\kappa_1 V_2 = 0$ . Отсюда с учетом равенства (1) следует, что  $V_i = \kappa_i C_{pi} / (\kappa_1 C_{p1} + \kappa_2 C_{p2})$ . Из уравнений (24) находим  $S_i = 2\sqrt{\pi} C_{p1} C_{p2} / (\kappa_i V_1 V_2)$ , а из уравнений (28), (29) —  $r_V$  и  $z$  в выражении  $\eta_f = K_\tau z$ .

Отметим следующие особенности полученных результатов. Уравнение (27) — основной закон химических превращений — и выводимые из него выражения для концентраций  $C_{pi}$  с точностью до малых порядка  $K_\tau$  формально описывают «простой» режим идеального реактора. Однако, как отмечалось выше, по физике описанного механизма реакции введенный класс «пассивных» реагентов, количественно определяемый переменными  $C_{pi}$ , химически не реагирует. В реакции участвует только класс активных реагентов, концентрация которых  $C_{ai}$ , пропорциональная малому параметру  $K_\tau$ , исчезающе мала. Поэтому, казалось бы, не влияющие на величину искомого  $C_{pi}$  переменные  $r_V$ ,  $\eta_f$ ,  $V_i$  и их взаимосвязь с другими параметрами реакции в действительности неявным образом определяют все необходимые условия реализации данного механизма реакции, а приведенные результаты их расчетов служат подтверждением логической непротиворечивости уравнений представленной теории.

## 6. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ДЛЯ ПРЕДЕЛА $K_\tau \rightarrow \infty$

Для рассматриваемого варианта реакционного процесса эффективная скорость химической реакции ограничивается скоростью доставки реагентов к узкой зоне реакции на поверхности контакта реагирующих вихрей. В этом случае основной вклад в процесс химической конверсии будет давать введенный класс «активных» молекул реагентов, и режим идеального реактора не сможет быть достигнут ни при каких условиях возрастания интенсивности турбулентного смешения реагентов. С практической точки зрения исследование предела  $K_\tau \rightarrow \infty$  представляет интерес для выяснения таких условий про-

ведения реакционного процесса, при которых можно было бы оценить вклад класса «пассивных» молекул и таким образом иметь возможность рассчитывать константы химической реакции, не ставя условием их экспериментальной проверки достижение режима идеального реактора.

### 6.1. Решение уравнений нестационарной диффузии (17)

Перенесем параметр  $K_\tau$  в левую часть уравнения (17) и введя обозначение  $\varepsilon = 1/K_\tau$ , получим в качестве множителя при старшей производной этого уравнения малый параметр  $\varepsilon$ . Для области изменения переменной  $\eta$  в окрестности  $\eta \approx \eta_f$  сделаем замену  $\eta$  на  $s = (\eta - \eta_f)/\varepsilon^{1/2}$  и решение уравнения ищем по отдельности для внешней области  $|s| \gg 1$  и внутренней области  $|s| \leq 1$ , проводя затем процедуру сращивания обоих решений. Нетрудно убедиться, разлагая  $c_{ai}$  в ряд по малому  $\varepsilon$ , что решение во внешних областях описывает стационарный режим мгновенной реакции:

$$c_{aie\kappa} = C_{ai} \frac{\text{erf}(\eta_{fi}) - \text{erf}(\eta_i)}{\text{erf}(\eta_{fi}) \pm 1}, \quad \varphi < 0;$$

$$c_{aie\kappa} = 0, \quad \varphi > 0,$$

где  $\varphi = \pm(\eta - \eta_f)$ ,  $\eta_i = \eta/\kappa_i$ ,  $\eta_{fi} = \eta_f/\kappa_i$  и, как и раньше, верхний знак берется при  $i = 1$ , а нижний — при  $i = 2$ . Во внутренней области  $|s| \leq 1$  или  $|\eta - \eta_f| \sim \varepsilon^{1/2}$  искомые  $c_{ai}$  возрастают от нуля до некоторой малой величины порядка  $\varepsilon^{1/2}$ . Поэтому полученные выражения для  $c_{ai}$  во внешней области изменения независимой переменной  $\eta$  позволяют с точностью до малых порядка  $\varepsilon$  в приближении мгновенных реакций оценить величину интегралов  $G_{ai}$ , входящих в выражения для эффективных реакций (19):  $G_{ai} = \pi^{-1/2} C_{ai} H_i$ , где  $H_i = \kappa_i \exp(-\eta_{fi}^2)/(1 \pm \text{erf}(\eta_{fi}))$ , и с той же точностью по малому  $\varepsilon$ , используя равенство (8), рассчитать искомое  $\eta_f$ .

#### 6.1.1. Расчет искомых концентраций для области $|s| \leq \infty$

Решение уравнений (17) в прилегающей к фронту реакции области  $\eta \sim \eta_f$  необходимо для оценки интегралов  $G_{pi}$ , определяющих скорость порождения пассивной составляющей концентрации реагентов  $C_{pi}$ . Проведем замену  $\eta$  на  $s$ , с точностью до малых порядка  $\varepsilon$  эти уравнения представим в виде

$$\kappa_i^2 \frac{d^2 c_{aiin}}{ds^2} = \begin{cases} (C_{p1} + c_{a1f})c_{a2in}, & s < 0, \\ (C_{p2} + c_{a2f})c_{a1in}, & s > 0, \end{cases} \quad (30)$$

$i = 1, 2.$

Здесь для упрощения, исходя из того, что концентрация реагента 1  $c_{a1e\kappa}$  на фронте реакции равна нулю, при написании реакционного члена переменная  $c_{a1in}$  при  $s < 0$  заменена на ее значение на фронте реакции  $c_{a1f}$  и, соответственно,  $c_{a2in}$  при  $s > 0$  — на  $c_{a2f}$ . Но, как будет видно из дальнейшего изложения теории, с точки зрения возможной экспериментальной оценки константы быстрых химических реакций представляют интерес варианты реакции с условием  $C_{pi} \gg c_{aiin}$ , и поэтому сделанные упрощения не отразятся на результатах теоретического анализа. Поскольку во внешних областях  $c_{a1e\kappa} = 0$  при  $\eta > 0$  и  $c_{a2e\kappa} = 0$  при  $\eta < 0$ , из уравнений (30) находим  $c_{aiin}$ :

$$c_{a2in} = c_{a2f} \exp[(C_{p1} + c_{a1f})^{1/2} s / \kappa_2], \quad s < 0,$$

$$c_{a1in} = c_{a1f} \exp[-(C_{p2} + c_{a2f})^{1/2} s / \kappa_1], \quad s > 0.$$

Вычисляя интегралы (18), для параметров  $G_{pi}$  получим выражения

$$G_{p1} = \frac{\kappa_1 \varepsilon^{1/2} c_{a1f}}{(C_{p2} + c_{a2f})^{1/2}}, \quad G_{p2} = \frac{\kappa_2 \varepsilon^{1/2} c_{a2f}}{(C_{p1} + c_{a1f})^{1/2}}. \quad (31)$$

Равенство (15) интегралов  $G_{pi}$  дает одно из уравнений для искомых  $c_{aif}$ :

$$\kappa_1 (C_{p1} + c_{a1f})^{1/2} c_{a1f} - \kappa_2 (C_{p2} + c_{a2f})^{1/2} c_{a2f} = 0. \quad (32)$$

Еще одно уравнение для  $c_{aif}$  получим, сращивая производные по  $\eta$  переменных  $c_{ai}$  во внешней области при  $\eta \rightarrow \eta_f$  с их же производными по  $s$  во внутренней области при  $|s| \rightarrow \infty$ . Опуская подробности расчетов, результат представим в виде

$$\begin{aligned} \kappa_1 (C_{p2} + c_{a2f})^{1/2} c_{a1f} + \kappa_2 (C_{p1} + c_{a1f})^{1/2} c_{a2f} = \\ = \varepsilon^{1/2} F_m, \end{aligned} \quad (33)$$

где  $F_m = 2\pi^{-1/2} C_{a2} H_2$ . Упрощения решений и качественные оценки можно получить, используя условие малости параметра  $\varepsilon$  в соотношениях (31)–(33). Поскольку правая часть уравнения (33) пропорциональна малому  $\varepsilon^{1/2}$ , искомые  $c_{aif}$ , интегралы  $G_{pi}$ , а вместе с ними, как следует из уравнений (24), и переменные  $C_{pi}$  также будут малыми некоторыми степенями  $\varepsilon$ . Результаты качественного анализа, не вникая в детали оценок, представим в виде

1) при необходимых неравенствах  $C_{pi} \ll c_{aif}$  и  $C_{pi} \ll C_{ai}$

$$c_{aif} \sim \varepsilon^{1/3} C_{ai}^{2/3}, \quad C_{pi} \sim \varepsilon^{5/3} C_{ai}^{-2/3},$$

$$G_{pi} = \varepsilon^{2/3} \left( \frac{\kappa_1 \kappa_2 F_m}{\varphi} \right)^{1/3}; \quad (34)$$

2) при  $C_{pi} \gg c_{aif}$  и  $C_{pi} \gg C_{ai}$

$$c_{aif} \sim \varepsilon^{1/6} C_{ai}^{5/6}, \quad C_{pi} \sim \varepsilon^{2/3} C_{ai}^{1/3},$$

$$G_{pi} = \frac{\varepsilon F_m}{C_{p1} + C_{p2}}, \quad (35)$$

где  $\varphi = (\kappa_1/\kappa_2)^{1/3} + (\kappa_2/\kappa_1)^{1/3}$ . Отметим, что подстановка оценок  $c_{aif}$  и  $C_{pi}$  из соотношений (34) в первую группу неравенств дает дополнительную оценку  $C_{ai} \gg \varepsilon$ , а из соотношений (35) во вторую — оценку  $C_{ai} \ll \varepsilon$ . Какая из них реализуется в расчетах и при каких условиях, для представляющего практический интерес варианта максимальной интенсификации механического перемешивания реакционной смеси можно определить, используя результаты решений уравнений (23), (24) для предела мгновенной реакции при  $A \rightarrow \infty$  [13]. Для режима реакции с  $R_- \neq 0$ , где  $R_- = Q_0 - (1 - Q_0)C_{20}$ , были получены оценки

$$C_1 = R_-, \quad C_2 = \frac{R_- H_1}{H_2}, \quad V_2 = \frac{1 - Q_0}{A \eta_f}$$

при  $R_- > 0$ ,

$$C_1 = -\frac{R_- H_2}{H_1}, \quad C_2 = -R_-, \quad V_1 = \frac{Q_0}{A \eta_f}$$

при  $R_- < 0$ ,

из которых видно, что локальные концентрации реагентов в реакторе сохраняют конечные значения и, следовательно, при любых прочих условиях выполняется неравенство  $C_i \gg \varepsilon$ . Однако в случае особого варианта  $R_- = 0$  переменные  $C_i$  и  $\eta_f$  стремятся к нулю пропорционально  $1/A$ , а  $V_i$  конечны:

$$C_i = \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{Q_0}{\kappa_i} \frac{1}{AV_1 V_2}, \quad V_i = \frac{\kappa_i}{\kappa_1 + \kappa_2}, \quad (36)$$

и при  $A \rightarrow \infty$  будет выполняться условие  $C_i \ll \varepsilon$ .

## 6.2. Сравнительные оценки условий смешения для реактора РИС

С позиций возможной экспериментальной оценки константы быстрых химических реакций наибольший интерес помимо естественного условия

максимальной интенсификации механического перемешивания реакционной смеси, характеризуемого параметром перемешивания  $A \rightarrow \infty$ , представляют режимы реакционных процессов, для которых в рамках предлагаемой теории разбиения состава реагентов на классы активных и пассивных компонент реакции реализуется условие  $C_{ai} \ll C_{pi}$ , использованное выше при качественной оценке переменных  $c_{aif}$ ,  $C_{pi}$  и  $G_{pi}$ . Одним из возможных путей реализации подобных режимов является рассмотренный выше вариант мгновенной реакции с условием  $R_- = 0$  и  $A \rightarrow \infty$ , для которого концентрации активных компонент реагентов  $C_{ai}$  стремятся к нулю пропорционально множителю  $1/A$ . При достаточно больших значениях этого параметра для расчета активных компонент концентраций  $C_{ai}$  также можно использовать приближение мгновенных реакций. Выражение для  $C_{pi}$  с учетом того, что для режима реакции с  $R_- = 0$  имеют место равенства  $C_{p1} = C_{p2}$ ,  $H_i = \kappa_i$ , получим из любого из уравнений (24), подставив в него  $G_{pi}$  из соотношений (35) при условии  $C_{ai} \ll \varepsilon$  и  $C_{ai}$  из соотношений (36) при  $A \rightarrow \infty$ :

$$C_{pi} = \left( \frac{\kappa_i V_1 V_2 C_{ai}}{\pi^{1/2}} \right)^{1/3} \varepsilon^{2/3} \equiv \left( \frac{Q_0}{2A} \right)^{1/3} \varepsilon^{2/3}. \quad (37)$$

Отношение концентраций активных и пассивных долей реагентов по порядку величины  $C_{ai}/C_{pi} \sim \sim 1/(A\varepsilon)^{2/3} \ll 1$ , поэтому полученное выражение для переменной  $C_{pi}$  можно использовать для оценки константы скорости химических реакций на основе экспериментальных измерений текущих концентраций реагентов в объеме реактора. При этом при проведении экспериментов не будет необходимости доводить интенсивность перемешивания реагентов до состояния РИС, характерным признаком которого является независимость эффективной скорости реакции от интенсивности перемешивания реагентов. Действительно, выше в рамках предлагаемой теории было показано, что подобное состояние характеризуется параметром  $K_\tau$  и достигается в пределе  $K_\tau \rightarrow 0$ , или, что более наглядно, при  $A \gg K_V$ . Так, если для некоторой (условной) реакции взять  $K_V \approx 10^8$ , то режим реактора РИС будет достигнут при значении параметра интенсивности турбулентного смешения реагентов  $A \geq 10^{10}$ . Но соотношение (37), также связывающее величину концентрации реагентов с константой скорости реакции (через параметр  $\varepsilon = 1/K_\tau$ ), получено при выполнении двух совместимых между собой неравенств: 1)  $K_\tau \gg 1$ , или  $K_V \gg A$ , и 2)  $A\varepsilon \gg 1$ , или  $A^2/K_V = 1$ . Оба неравенства для того же значения

$K_V \approx 10^8$  будут выполняться уже при значительно меньшем значении параметра  $A \approx 10^5$ . Но численное значение измеряемой концентрации в обоих случаях смешения реагентов при  $R_- = 0$  будет примерно одного порядка: в классическом варианте реактора РИС согласно формулам (27) имеем оценку  $C_{pi} \approx (Q_0/K_V)^{1/2} = 10^{-4}Q_0^{1/2}$ , а в «экономном» варианте интенсивности перемешивания с параметром  $A \approx 10^5$  из соотношения (37) следует оценка  $C_{pi} = (Q_0A/2K_V)^{1/3} = 10^{-4}(5Q_0)^{1/3}$ .

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продолжая разработку теории процессов химических превращений при турбулентном смешении реагирующих веществ, рассмотренной в работе [13] для варианта мгновенной реакции, исследован общий случай произвольных значений скорости молекулярных реакций. Не отвлекаясь на технические детали конкретных установок, рассмотрена простейшая схема однородного химического реактора с турбулентным перемешиванием поступающих в него реагентов, а структура турбулентности упрощенно представлена как совокупность турбулентных вихрей масштаба  $\lambda_{min}$ , при случайных контактах которых в течение времени контакта  $\tau_{min}$  происходит обмен реагентами и химическая реакция. Ввести понятие фронта реакции и написать замыкающее уравнение для удельных объемов реагентов по аналогии с вариантом мгновенной реакции стало возможным благодаря разбиению реагентов на доли активных с концентрациями  $C_{ai}$ , реагирующих по механизму мгновенных реакций, т. е. при сближении и контакте реагирующих молекул в результате интенсивного конвективного перемешивания турбулентных вихрей из областей 1 и 2, и пассивных с концентрациями  $C_{pi}$ , распределенных равномерно по объему реактора, реакция между которыми происходит при сближении реагирующих молекул только по механизму молекулярной диффузии, и поэтому вкладом которых в реакционный процесс можно пренебречь. Деление реагирующих молекул на классы «активных» и «пассивных» касалось только механизма их подвода в заданную точку физического пространства, но для самой точки принималось, что реакция в ней протекает в соответствии с общепринятым способом ее описания без указанного разбиения концентраций реагентов на классы. Взаимосвязь реакции и смешения определялась параметром  $K_\tau$ , предел которого  $K_\tau \rightarrow 0$  соответствовал режиму полного перемешивания реагентов и  $C_{ai} \rightarrow 0$ , т. е. реактору типа РИС,

а предел  $K_\tau \rightarrow \infty$  — режиму мгновенной реакции, при котором реагенты не смешиваются и  $C_{pi} \rightarrow 0$ . Отличие описанного в статье режима реактора типа РИС от классического представления о нем состоит в том, что в рамках предлагаемой теории при любых условиях перемешивания химически взаимодействовали только молекулы, относящиеся к классу активных долей реагентов, а поток их пассивных долей на входе в реактор был равен их потоку на выходе, хотя чисто формально для предела  $K_\tau \rightarrow 0$  скорость реакции зависела только от концентрации пассивных долей реагентов  $C_{pi}$ . Поэтому этот тип режима реакции, скорее, следует определить как квазиРИС (КРИС). Истинный же режим реактора идеального смешения возможен только при условии, что «диффузионное» время пребывания молекул реагентов в реакторе  $t_D \sim R^2/D_i$ , где  $R$  — характерный линейный размер реактора, меньше или, по крайней мере, сравнимо с характерным временем турбулентных пульсаций или временем пребывания реагентов в реакторе  $t_Q \sim R^3/Q$ . Но именно условие  $t_D \gg t_Q$  было использовано при обосновании деления реагентов на классы активных и пассивных и разработки на этой основе теории химических реакций с турбулентным перемешиванием реагентов. Оценки константы скорости молекулярных реакций при интенсивности смешения реагентов, не доходящей до состояния реактора КРИС, обусловлены возможностью в рамках уравнений теории подсчитать и исключить акты химических реакций, связанные с механизмом турбулентного смешения и с такими условиями проведения реакционного процесса, что существенная часть реагентов, поступающих в реактор и реагирующая по механизму мгновенных реакций, составляла бы малую часть общего количества реагентов в объеме реактора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Робинсон, *Rapid Flow Methods, Techniques of Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York (1986).
2. С. Калидас, *Chemical Kinetic Methods. Principles of Fast Reaction Techniques and Applications*, New Age Int., New Delhi (2005).
3. Р. И. Кузнецов, С. А. Сабельников, *Турбулентность и горение*, Наука, Москва (1983).
4. *Методы расчета турбулентных течений*, под ред. В. Кольмана, Мир, Москва (1984).

5. R. W. Bilger, in *Turbulent Reacting Flows*, ed. by P. A. Libby and F. A. Williams, Springer, Berlin (1980), pp. 65–113.
6. *Turbulent Reacting Flows*, ed. by P. A. Libby and F. A. Williams, Acad. Press, New York (1994).
7. S. B. Pope, in *Advances in Turbulence X*, ed. by H. I. Andersson and P.-A. Krogstad, CIMNE (2004), pp. 529–536.
8. R. W. Bilger, S. B. Pope, K. N. C. Bray, and J. F. Driscoll, *Proc. of the Combustion Institute* (2005), Vol. 30, pp. 21–42.
9. Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл, *Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты*, Физматлит, Москва (2006).
10. S. P. Burke and T. E. W. Schumann, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 998 (1928).
11. N. Peters, *Prog. Energy Combust. Sci.* **10**, 319 (1984).
12. S. Mitarai, G. Kosaly, and J. J. Riley, *Combustion and Flame*, **137**, 306 (2004).
13. В. П. Воротилин, Ю. Г. Яновский, *ЖЭТФ* **148**, 166 (2015).