

О КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ

Ю. Л. Хаит

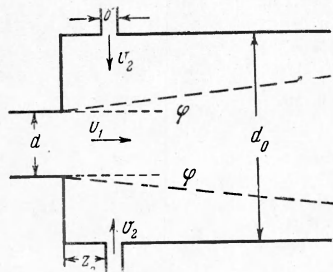
(Москва)

В последнее время интенсивному изучению подвергаются высокотемпературные химические реакции, протекающие в плазменных струях при температурах струи порядка 10^3 — 10^4 °К¹. Изучение таких реакций и применение их, являющееся предметом новой области физической химии, которую можно назвать плазмохимией, выдвинуло ряд новых задач, находящихся на границе механики, физики и химии. В связи с этим рассмотрение задач плазмохимии требует привлечения идей и методов всех этих дисциплин. Выделение плазмохимии в отдельную область физической химии оправдывается рядом специфических особенностей, присущих плазмохимическим реакциям. Научные основы плазмохимии в настоящее время еще не созданы, и создание их является одной из первоочередных задач этой новой области физической химии.

В короткой заметке [1], по-видимому, впервые был поднят и рассмотрен ряд вопросов кинетики плазмохимических реакций. В настоящей работе вопросы, затронутые в [1], подвергаются дальнейшему рассмотрению.

Одной из проблем плазмохимии является проблема создания условий, обеспечивающих весьма быстрое охлаждение плазменной струи в ходе реакции (автозакалку) или принудительную закалку в определенных пространственно-временных интервалах, что необходимо для сохранения целевых продуктов реакции. Изучение этой проблемы привело к некоторым задачам гидродинамики высокотемпературных струй и процессов теплопереноса в них. В настоящей работе рассматривается один из возможных механизмов автозакалки в плазменной струе. Основные плазмохимические процессы разыгрываются на относительно небольшом участке струи длиной l , который ниже называется реактором. В работе рассматривается метод оценки эффективных размеров реактора, которые неизвестны и определяются параметрами установки и кинетикой протекающих в ней процессов.

1. О некоторых особенностях кинетики реакций в плазменной струе. Рассматривается следующая модель (фигура). В цилиндрическую трубу диаметром d_0 через вводной канал (насадку) с диаметром $d < d_0$ с постоянной скоростью v_{01} , меньшей скорости звука (число Маха $M \approx 0.2$ — 0.5), вводится плазменная струя А. Температура T_{01} и давление p_0 газа в месте ввода не изменяются со временем.



В некотором сечении трубы, перпендикулярном ее оси и находящемся на расстоянии z_0 от вводного отверстия насадки (см. фигуру), на поверхности трубы имеются n отверстий с диаметром $\delta \ll d_0$. Через эти отверстия под постоянным значительным давлением и с неизменной скоростью $v_{02} \ll v_{01}$ подается маловязкая жидкость В типа воды, имеющая температуру T_{02} , причем $v_{02} \perp v_{01}$. Предполагаем, что при контакте веществ А и В возможны следующие процессы: 1) нагревание жидкости В от температуры T_{02} до температуры T_3 , при которой происходит кипение и испарение жидкости; 2) испарение жидкости В при температуре T_3 ; 3) диссоциа-

¹ При этих температурах в отсутствие внешних электрических и магнитных полей обычно можно пренебречь электромагнитными процессами.

ция вещества В; 4) нагревание паров вещества В и продуктов реакций, прошедших на поверхности жидкости до текущей температуры T_1 газовой смеси; 5) химические реакции, приводящие к образованию целевого продукта; 6) разложение целевых продуктов реакции. Кинетика процессов в плазменной струе обладает рядом специфических особенностей.

Во-первых, реакции в плазменной струе протекают в основном на относительно небольшом отрезке трубы неизвестной длины l , которую необходимо определить; во-вторых, реактор представляет открытую систему; в-третьих, реакции в плазменной струе неизотермические; в-четвертых, неизотермические условия в реакторе в рассматриваемом случае создаются не внешними факторами, а в основном возникают в ходе физико-химических процессов, протекающих в нем, и определяются их кинетикой; в-пятых, начальная температура T_{01} плазменной струи соответствует весьма большой скорости протекающих в ней химических реакций; поэтому для предотвращения полного разложения целевых продуктов на определенных участках реактора должны быть обеспечены чрезвычайно большие скорости понижения температуры; в-шестых, в плазменной струе протекают как гомофазные реакции, так и гетерофазные процессы (на границе жидкость — газ). При этом также следует учесть влияние ряда гидродинамических факторов.

1. Под гидродинамическим воздействием потока газа струи жидкости распадаются на множество капель различных размеров, что сказывается на кинетике рассматриваемых процессов в основном благодаря двум обстоятельствам: а) меняется эффективная поверхность жидкости, б) капли жидкости сносятся потоком газа, что влияет на распределение жидкости в плазменной струе.

2. Степень турбулизации потока газа в реакторе сказывается на величине коэффициентов переноса, скорости диссипации энергии, конфигурации струи и т. д.

3. Изменение температуры газа приводит к изменению скорости течения v_1 и кинематической вязкости ν , а поэтому и к изменению числа Рейнольдса R . Все сказанное выше указывает, что построение точной количественной теории реакций в плазменной струе представляет весьма сложную задачу, которая в настоящее время вряд ли может быть полностью решена. В связи с этим при количественном рассмотрении процентов в плазменной струе приходится довольствоваться приближенным решением задачи и соотношениями, которые могут претендовать лишь на то, что они качественно верно отражают основные черты рассматриваемых явлений и дают правильные порядки величин.

2. О некоторых закономерностях распыления и дробления жидких струй в плазменной струе. Струя жидкости В, попадающая в поток газа А, подвергается динамическому воздействию этого потока. Степень этого воздействия определяется относительной скоростью v_{12} движения жидкости и газа. Ввиду того что обычно $v_1 \gg v_2$, можно считать, что $v_{12} \approx v_1$; предполагается, что выполнено условие ¹

$$\frac{\rho_1 v_1^2}{2} \gg \frac{2\alpha}{\delta} \quad \text{или} \quad v_1 > \left(\frac{4\alpha}{\delta \rho_1} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Здесь ρ_1 — плотность газа А, α — поверхностное натяжение жидкости В. Известно [2], что под влиянием динамического воздействия газа при достаточно больших скоростях относительно движения газа и струи жидкости происходит распад струи на конгломерат крупных и мелких

¹ Отметим, что пока не учитывается влияние высокой температуры газа. Это влияние будет учтено дальше.

капель. Степень распыления зависит от того, насколько долго струя жидкости, пересекающая поток газа, подвергается его динамическому воздействию и как это время относится к величине временного интервала τ , необходимого для полного распыления. Строгие количественные ответы на эти вопросы вряд ли можно получить в настоящее время ввиду отсутствия разработанной количественной теории соответствующих гидродинамических проблем. Однако некоторые оценки, помогающие понять качественную картину рассматриваемых явлений, могут быть сделаны. При этом используются результаты работы [2]. Общая качественная картина дробления струй жидкости будет следующей: под воздействием возмущений на поверхности струи жидкости возникают короткие и длинные (по сравнению с $1/2 \delta$) волны.

Неустойчивость коротких волн приводит к отрыву мелких капель с радиусом $L_1 \ll 1/2 \delta$, а неустойчивость длинных волн вызывает разрыв струи на крупные капли с размером $L_2 \approx (3-5)\delta$. Время, необходимое для полного распыления и распада струи и жидкости В, и длина L сплошной (неразрушенной) ее части могут быть оценены по формулам

$$\tau \approx \frac{\delta}{2v_1} \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{1/2}, \quad L \approx \tau v_2, \quad \rho_2 \gg \rho_1 \quad (2.2)$$

Если $L \ll d'$ (где d' — диаметр потока газа), то струя жидкости практически полностью распадается на капли разных размеров. Если же $L \gg d'$, то струя жидкости успевает пересечь поток газа, практически не разрушаясь. При разрушении струи жидкости возникают капли различных размеров. Однако функцию распределения капель по размерам найти в настоящее время, по-видимому, нельзя. Можно, грубо говоря, разделить все капли на мелкие и крупные, средние размеры которых оцениваются по формулам [2]

$$L_1 \approx \frac{\alpha}{\rho_1 v_1^2}, \quad L_2 \approx (3-5)\delta \quad (2.3)$$

Приведенные выше соображения основаны на допущении о распаде струи из-за наличия на ее поверхности бесконечно малых возмущений [2]. В действительности струи жидкости В подвергаются воздействию не бесконечно малых, а конечных, даже, возможно, значительных возмущений, тем более, что струи жидкости В подвергаются также и специфическим возмущениям, связанным с тем, что жидкость и газ текут во взаимно-перпендикулярных направлениях. Эти возмущения приведут к разрушению струи за более короткое время, чем вычисленное по формуле (2.2). При этом время распада струи будет зависеть от конкретного вида возмущений и вряд ли поддается точному расчету. Отсюда следует, что величины τ и L , вычисленные по формуле (2.2), представляют наибольшие возможные значения времени распада струй и длины сплошной их части.

3. О движении капель, возникающих при распаде жидких струй в потоке газа. Глубина проникновения капель жидкости в струю газа и распределение их в газе определяются в основном следующими факторами: а) характером торможения поперечного движения капель в потоке газа и длиной пути, проходимого каплями в направлении, перпендикулярном потоку газа; б) характером ускорения капель в направлении потока газа и длиной пути, проходимой каплями вдоль оси трубы; в) возможным влиянием турбулентного характера течения газа на движение капель, взвешенных в потоке газа; г) скоростью испарения жидкости и временем, необходимым для полного перехода жидкости в пар. Ниже будут рассмотрены все эти явления.

При рассмотрении законов движения капель жидкости в плазменной струе нельзя полностью пренебречь тем, что температура газа достаточно высока, ибо это сказывается на величине чисел Рейнольдса и, следовательно, на структуре уравнений движения капель. Предполагается, что плотность газа ρ_1 , число частиц в единице объема N ,

давление p и молекулярный вес μ газовой смеси определяются соотношениями

$$\rho_1 = \frac{\mu p}{RT_1}, \quad N = \frac{\mu p}{mRT_1} \quad (3.1)$$

$$\rho_1 = \sum_i \rho_i, \quad p = \sum_i p_i, \quad \mu = \frac{1}{p} \sum_i p_i \mu_i, \quad m = \frac{1}{N} \sum_i m_i N_i, \quad N = \sum_i N_i \quad (3.2)$$

Здесь суммирование проводится по всем компонентам газовой смеси; парциальные плотности, давления, молекулярные веса, числа частиц в единице объема и массы молекул которые соответственно равны ρ_i , p_i , μ_i , N_i , m_i .

Ввиду того что $v \sim T^{3/2}$ [3], увеличение температуры газа в плазменной струе в 10—30 раз, по сравнению с обычными температурами холодного газа, вызывает при прочих равных условиях возрастание v и убывание R в 30—150 раз. Ввиду этого числа R , соответствующие обтеканию мелких капель жидкости потоком газа, будут относительно невелики, что позволяет считать движение капель Стоксовым [4].

Число Рейнольдса, соответствующее началу движения мелкой капли в направлении, перпендикулярном потоку газа, равно $R' = v_2 L_1 / v < 1$, а (соответствующее) уравнение движения мелкой капли (которую считаем сферой) принимает вид

$$v_{\perp} = v_2 \exp(-t/t_0) \quad (t_0 = L_1^2 \rho_2 / 4.5 \nu \rho_1) \quad (3.3)$$

Из (3.3) видно, что мелкие капли в течение времени порядка t_0 пройдут в поперечном направлении расстояние

$$\Delta L_1 = \int_0^{t_0} v_{\perp} dt \approx v_2 t_0. \quad (3.4)$$

Если $(L + \Delta L_1) > d'$, то жидкость сможет пересечь поток газа и достичь противоположной стенки трубы ¹. В противном случае капли «застревают» в потоке газа.

Рассмотрим теперь движение мелких капель вдоль оси трубы. Соответствующее число Рейнольдса $R'' = u L_1 / v$ ($u \ll v_1$ — относительная скорость капли и газа в продольном направлении) обычно удовлетворяет условию $R'' \approx 1 \ll R_*$ (R_* — критическое значение R при обтекании шара); это позволяет и здесь воспользоваться формулой Стокса [5] и получить для движения капель жидкости в продольном направлении соотношения

$$v_{\parallel} = v_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \right], \quad \Delta L_{\parallel} = \int_0^{t_0} v_{\parallel} dt \approx \frac{v_1 t_0}{3} \quad (3.5)$$

Из соотношений (3.3) и (3.5) можно получить уравнение траекторий мелких капель в лабораторной системе координат (считая траекторию движения каждой капли плоской кривой), а также качественную картину распределения мелких капель в плазменной струе. Каждая струя жидкости имеет неразрушенную (сплошную) часть (с длиной $L' = 1/2(d_0 - d') + L$), которая служит источником капель. Вначале капли находятся в периферийной части плазменной струи. Затем они, в соответствии с уравнениями (3.3), (3.5), проникают в глубь газового потока, достигают оси трубы и дальше образуют расходящийся пучок.

Аналогичным образом можно рассмотреть и движение крупных капель. Траектории этих капель будут иными, ибо (так как $L_2 \gg L_1$) числа Рейнольдса для них будут значительно превышать соответствующие ве-

¹ Пока не учитывалось испарение капель жидкости и влияние турбулентного характера течения газа на движение капель. Ниже будет обоснована возможность такого приближения.

личины для мелких капель. Однако качественное распределение крупных капель будет сходным с распределением мелких. Для приближенного рассмотрения, которое проводится в настоящей работе, достаточно ограничиться изучением поведения мелких капель, дающих, очевидно, основной вклад в величину эффективной поверхности жидкости.

4. Оценка величины эффективной поверхности жидкости в плазменной струе. Число мелких капель, образующихся в единицу времени, равно

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{\eta}{\sqrt[4]{3\pi}L_1^3} \frac{dV}{dt} \quad \left(\frac{dV}{dt} = \frac{\pi d^3}{4} v_2 n \right) \quad (4.1)$$

Здесь η — доля жидкости, превращаемая в мелкие капли.

При стационарном режиме работы установки устанавливается постоянное распределение капель в пространстве.

За время Δt образуется число капель, равное $\Delta n_1 = (dn_1 / dt) \Delta t$. Эти капли распределяются в объеме газа порядка $\Delta V = \sqrt[4]{4\pi} d'^2 v_1 \Delta t$. Тогда среднее число капель в единице объема плазменной струи и площадь их поверхности равны

$$n_0 = \frac{\Delta n_1}{\Delta V}, \quad S_0 = 4\pi L_1^2 n_0 = 2.5\eta \frac{n d^3 v_1 v_2 p_1}{d'^2 v} \quad (4.2)$$

Формулы (4.1) и (4.2) связывают скорость образования капель, их число в единице объема и величину поверхности этих капель со свойствами жидкости, газа, режимами подачи жидкости и газа в реактор и параметрами установки¹.

5. О характере течения газа в плазменной струе и коэффициентах переноса. Кинетика процессов (протекающих в реакторе) в значительной мере зависит от характера движения газа в реакторе.

Во-первых, коэффициенты переноса в потоке газа существенно зависят от степени его турбулизации [4,6]. Во-вторых, диаметр струи может изменяться по мере удаления от насадки, и закон этого изменения также зависит от режима течения [4,7]. В-третьих, при достаточной степени турбулентности потока может происходить дальнейшее разрушение крупных капель жидкости (особенно крупных), попавших в турбулентный поток [2]. В-четвертых, движение капель жидкости в турбулентном потоке имеет ряд особенностей [2].

Выясним сначала, в какой мере турбулизуется поток газа при выходе из канала насадки. Для этого оценим $R = v_1 d / \nu$ для некоторых типичных значений v_1 , T и d , встречающихся в реальных установках. Для оценок примем $v_1 = 4 \cdot 10^4$ см/сек, $d = 0.5$ см, $p = 1$ атм и $T = 6 \cdot 10^3$ К°. Оценивая кинематическую вязкость по обычным формулам [3] ($m = 3 \cdot 10^{-23}$ г, $\sigma \approx 10^{-15}$ см²), получим $\nu \approx 40$ см² / сек и $R \approx 500$. При таких значениях R можно, по-видимому, считать, что плазменная струя, выходящая из вводного канала, в значительной степени турбулизована, ибо при выходе из канала насадки резко изменяется сечение канала и слои газа срываются с угла; в таких условиях ламинарность течения газа нарушается при значениях R порядка 20—50 [2,4,5]. Масштаб турбулентности в струе, выходящей из вводного канала, порядка d , и расстояние z_0 между местами ввода газа и жидкости тоже порядка d . Поэтому на расстояниях $z_0 \approx d$ турбулентный характер течения газа сохраняется, и в связи с этим плазменная струя встречается со струями жидкости, будучи в значительной мере турбулизованной. Ввиду того что струи жидкости представляют допол-

¹ При этом считается, что за время Δt капли не успевают испаряться, т. е. что $\Delta t < \tau_1$, где τ_1 — среднее время испарения капель; кроме того, выше отмечалось, что распределение капель по сечению плазменной струи не является равномерным. Определенное выше число дает то число капель в единице объема, которое бы существовало при равномерном распределении капель по сечению потока газа.

нительно препятствие потоку газа, степень турбулентности плазменной струи при встрече с жидкостью не уменьшается.

Дальнейшая судьба турбулентной струи зависит от величины числа Рейнольдса $R \approx v_1 d_0 / \nu$, соответствующего движению газа по трубе с диаметром d_0 . При этом следует иметь в виду, что при закалке температура струи на отрезке l может уменьшиться в несколько раз, и число Рейнольдса при закалке может значительно измениться. Следовательно, в реакторе происходит изменение величин ν и R от начальных значений — ν_0 и R_0 до конечных — ν_f и R_f при выходе из реактора. В связи с этим возможны два случая:

$$(a) R_f = d_0 v_{1f} / \nu_f < R_*, \quad (б) R_f > R_*$$

Здесь R_* — критическое значение числа Рейнольдса, соответствующее течению газа по трубе после выхода из реактора со скоростью v_{1f} .

В первом случае турбулентность плазменной струи будет затухать по мере продвижения газа по трубе, во втором — турбулентность плазменной струи затухать не будет.

Рассмотрим теперь коэффициенты переноса. Коэффициенты температуропроводности χ' , кинематической вязкости ν' и диффузии D' в турбулентном потоке могут быть представлены в виде

$$\chi' = \chi + \chi_1, \quad \nu' = \nu + \nu_1, \quad D' = D + D_1$$

$$(\chi_1 \approx \chi R, \nu_1 = \nu R, D_1 = DR) \quad (5.1)$$

Здесь χ , ν и D — соответствующие молекулярные коэффициенты переноса в газе, а χ_1 , ν_1 и D_1 — турбулентные коэффициенты переноса.

При развитой турбулентности коэффициенты переноса в плазменной струе превышают молекулярные коэффициенты переноса, которые в горячей струе газа и сами по себе достаточно велики¹. В связи с этим следует ожидать, что в реакторе происходит весьма интенсивный турбулентный обмен, обеспечивающий быстрое перемешивание газа и выравнивание температур в направлении, перпендикулярном потоку газа.

6. О влиянии турбулентности плазменной струи на движение капель жидкости и размеры струи. Предполагается, что можно пренебречь влиянием капель на движение струи. Капли, взвешенные в плазменной струе, могут увлекаться турбулентными пульсациями и в связи с этим описывать весьма сложные траектории [2]; это увеличение не будет полным, так как $\rho_2 \gg \rho_1$ [2]. На каплю жидкости будут действовать турбулентные пульсации различного масштаба. В п. 3 настоящей работы отмечалось, что при обтекании мелкой капли основным потоком газа соответствующие числа Рейнольдса невелики, и можно считать закон обтекания Стоксовым. Скорость v_λ турбулентных пульсаций масштаба λ не превышает v_1 [4]. Поэтому и при обтекании капли турбулентными пульсациями также можно пользоваться законом Стокса. В этом случае дополнительная скорость Δv увлечения капли турбулентной пульсацией масштаба λ будет подчиняться уравнению типа (3.5)

$$\Delta v \approx v_\lambda (1 - e^{-t/t_0}) \quad (6.1)$$

Отсюда видно, что все мелкомасштабные турбулентные пульсации с периодом $T_\lambda < t_0$ не будут практически вызывать движения капли. Беспорядочное движение капли будет в основном обусловлено крупно-

¹ Следует отметить, что в формуле (5.1), определяющей закон изменения соответствующих величин χ_1 , ν_1 и D_1 с изменением R в знаменателе, может в действительности стоять большой численный множитель [4]. Более точно формулы (5.1) следует писать, заменяя R на отношение R/R_* [4].

масштабными турбулентными пульсациями с периодом $T_\lambda \gg t_0$ (и больше) и масштабом

$$\lambda \gg \lambda_* \approx v_{\lambda_*} t_0 \quad (\lambda_* \approx (v_1 t_0)^{2/3} / d^{1/3}) \quad (6.2)$$

При условии $\lambda_* \gg d'$ в плазменной струе отсутствуют пульсации, вызывающие заметное движение капель. В этом случае влиянием турбулентности на движение капель можно пренебречь и считать, что они движутся согласно уравнениям п. 3 настоящей работы. При $\lambda_* \ll d'$ пульсаций, способных вызывать беспорядочное движение капель, много. Оценки показывают, что обычно выполняется первое условие, и влиянием турбулентности на движение капель можно пренебречь. В настоящей работе не рассматривается дальнейшее дробление мелких капель в турбулентном потоке, ибо оно не оказывает заметного влияния на результаты. Диаметр d' турбулентной плазменной струи после выхода из канала наладки изменяется [7] в пределах $d < d' < d_0$.

7. Автозакалка. Постановка задачи. В плазменной струе протекают сложные процессы, приводящие к образованию целевого продукта и значительному понижению температуры. Детальное описание этих процессов представляет весьма трудную задачу, строгое решение которой в настоящее время вряд ли возможно. Поэтому попытаемся оценить скорость охлаждения плазменной струи в ходе реакции, не прибегая к детальному рассмотрению всех происходящих в ней реакций, а рассчитывая лишь общую суммарную энергию, поглощаемую из горячего газа в процессе его взаимодействия с жидкостью; для расчета скорости охлаждения плазменной струи воспользуемся уравнением теплового переноса с отрицательными источниками (стоками) тепла, объемная плотность которых будет найдена путем применения идей и соотношений статистической физики. Тепловой эффект реакции считаем малым.

Будем рассматривать стационарную задачу в цилиндрической системе координат z, r, φ , начало которой находится на оси трубы на расстоянии $1/2 l$ от начала реактора (т. е. места ввода жидких струй); ось zz направлена вдоль оси трубы, а l — неизвестный пока линейный размер реактора.

При расчете скорости охлаждения плазменной струи будем исходить из уравнения теплового переноса, имеющего вид [4]

$$v_1 \partial S / \partial z = \text{div} (\kappa \nabla T) - Q + \theta - \theta_j \quad (7.1)$$

Здесь S — энтропия единицы массы газа; κ — его теплопроводность; θ и θ_j представляют соответственно энергию, диссипируемую в единицу времени в единице объема, и энергию, уносимую излучением; Q — энергия, доставляемая ударами молекул (в единицу времени из единицы объема газа) к поверхности капель жидкости; предполагается, что Q включает также энергию, необходимую для нагревания образовавшегося пара жидкости до температуры смеси газа и пара.

Решение уравнения (7.1), записанного для рассматриваемого случая в общем виде с определенными начальными и граничными условиями, сопряжено с непреодолимыми математическими трудностями. Проводимое ниже приближенное рассмотрение вопроса основывается на следующих упрощающих допущениях.

Во-первых, при написании уравнения теплового переноса ограничимся приближением несжимаемой жидкости [4]. Во-вторых, будем рассматривать стационарную задачу в неподвижной системе координат, считая, что в реакторе устанавливается зависящее только от координат распределение усредненных (по турбулентным пульсациям) температуры и концентрации. Тогда, считая, что распределение усредненных температур

обладает цилиндрической симметрией и пренебрегая зависимостью теплопроводности κ от координат, перепишем уравнение (7.1) в виде

$$c_p \rho_1 v_1 \frac{\partial T}{\partial z} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - Q(z, r) + \theta(z, r) - \theta_j(z, r) \quad (7.2)$$

Здесь c_p — теплоемкость единицы массы газа.

8. Оценки относительной величины слагаемых в уравнениях теплового переноса. Величина, стоящая слева в уравнении (7.2), и слагаемое, стоящее справа в скобках, могут быть оценены при помощи соотношений

$$c_p \rho_1 v_1 \frac{\partial T}{\partial z} \approx c_p \rho_1 \frac{T_{01} - T_f}{l/v_1} > c_p \rho_1 \frac{T_{01} - T_f}{\tau(T_{01})}, \quad \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \approx c_p \rho_1 \frac{T_{01} - T_f}{l^2/\chi_1} \quad (8.1)$$

$$\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \approx \frac{\kappa}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \approx c_p \rho_1 \frac{T_1 - T_4}{d_0^2/4\chi_1} \quad \left(\chi_1 = \frac{\kappa}{c_p \rho_1} \right), \quad \tau(T) = \tau_0 e^{E/kT} \quad (8.2)$$

Здесь T_f — конечная температура газа при выходе из реактора, T_4 — температура газа у стенок трубы, χ_1 — температуропроводность газа, $\tau(T)$ — время релаксации по отношению к разложению целевого продукта реакции при температуре T .

Из неравенств

$$v_1 l \gg \chi_1 \quad \text{или} \quad l/v_1 \ll l^2/\chi_1, \quad d_0^2/4\chi_1 \gg l/v_1 \quad (8.3)$$

получаем при помощи соотношений (8.1) и (8.2) соотношения

$$\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \ll c_p \rho_1 v_1 \frac{\partial T}{\partial z}, \quad \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \approx \frac{\kappa}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \ll c_p \rho_1 v_1 \frac{\partial T}{\partial z} \quad (8.4)$$

позволяющие отбросить в уравнении (7.2) члены, стоящие справа в скобках. Оценим теперь величину $\theta(r)$, равную по порядку величины [4]

$$\theta \approx \rho_1 \frac{v_1^3}{d'} + \rho_1 v_1 \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 \approx \rho_1 \frac{v_1^3}{d'} + \frac{4\rho_1 v_1^2}{d'^2} \quad (8.5)$$

Учитывая, что $v_1 d' \gg 4v$, можем сразу отбросить второе слагаемое (8.5). Сравнение первого слагаемого в (8.5) с (8.1) приводит к выводу, что для рассматриваемого случая $\theta \ll c_p \rho_1 v_1 \partial T / \partial z$, и, следовательно, член $\theta(z, r)$ в (7.2) можно отбросить; поэтому уравнение (7.2) можно переписать в упрощенном виде

$$c_p \rho_1 v_1 \frac{\partial T}{\partial z} = -Q(z) - \theta_j(z) \quad (8.6)$$

считая, что функции $Q(z)$ и $\theta_j(z)$ зависят только от координаты.

Ввиду того что отрицательные источники тепла, обеспечивающие закалку плазменной струи, действуют на отрезке оси z , равном l , функция $Q(z)$ удовлетворяет условиям

$$Q(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } z < -1/2l \\ Q_0(z) & \text{при } -1/2l \leq z \leq 1/2l \\ 0 & \text{при } z > 1/2l \end{cases} \quad (8.7)$$

Условия (8.7) будут автоматически выполнены, если представить $Q(z)$ в виде

$$Q(z) = Q_0(z) \Delta(z/l) \quad (8.8)$$

где $\Delta(z/l)$ — разрывный множитель Дирихле, равный

$$\Delta(z/l) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(1/2l\Omega)}{\Omega} e^{i\Omega z} d\Omega = \begin{cases} 1 & \text{при } -1/2l \leq z \leq 1/2l \\ 0 & \text{в остальных случаях} \end{cases}$$

Величины T , c_p , ρ и μ удовлетворяют условиям

$$T(-1/2l) = T_{01}, \quad c_p(-1/2l) = c_{01}, \quad \rho(-1/2l) = \rho_{01}, \quad \mu(-1/2l) = \mu_{01} \quad (8.9)$$

где все величины с индексом «01» относятся к газу в начале реактора. Подобным же образом можно записать условия и для функции $\theta_j(z)$.

9. Оценка объемной плотности отрицательных источников (стоков) тепла в реакторе, обеспечивающих быструю закалку плазменной струи. Оценим энергию, доставляемую в единицу времени к поверхности капель жидкости ударами молекул из единицы объема газа, предполагая, что распределение молекул газа по скоростям вблизи капель является максвелловским.

Если газ состоит из молекул одного сорта, то число ударов молекул (имеющих массу m) о стенку, на единицу поверхности и единицу времени, и кинетическая энергия этих молекул соответственно равны [8]

$$f = \frac{p}{\sqrt{2\pi kTm}}, \quad \epsilon_0 = p \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (9.1)$$

Если газ состоит из молекул разного сорта, с массами m_i , формулы (9.1) сохраняют силу, если величины f , p , ϵ_0 , m , f_i , ϵ_0 определить соотношениями

$$f = \sum_i f_i, \quad p = \sum_i p_i, \quad \epsilon_0 = \sum_i \epsilon_{0i}, \quad \frac{1}{\sqrt{m}} = \frac{1}{p} \sum \frac{p_i}{\sqrt{m_i}}$$

$$f_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi kTm_i}}, \quad \epsilon_{0i} = p_i \frac{\sqrt{kT}}{\sqrt{\pi m_i}} \quad (9.2)$$

где суммирование проводится по всем компонентам газовой смеси.

Известно, что, вообще говоря, не вся энергия молекул газа, ударяющихся о поверхность капель, передается на поверхность жидкости [3,9].

Обозначим через ω безразмерный коэффициент передачи энергии, определяемый соотношением $\omega = \epsilon / \epsilon_0$, где ϵ — энергия, передаваемая молекулами газа в единицу времени единице поверхности жидкости¹; выделим в реакторе элементарный цилиндрический объем газа $dV = 1/4\pi d'^2 dz$ и подсчитаем энергию $dE(z)$, передаваемую жидкости (в единицу времени) молекулами газа, ударяющимися о поверхность $dS = S_0 dV$ капель, находящихся в этом объеме; величина S_0 определяется формулой (4.2).

Энергия, передаваемая в единицу времени ударами молекул газа поверхности жидкости, равна $dE(z) = \epsilon dS$. Тогда, предполагая, что энергия $dE(z)$ доставляется к поверхности жидкости равномерно из всего элемента объема dV газа, получаем формулу для определения энергии, поглощаемой из 1 см³ газа в 1 сек на поверхности капель

$$Q'(z) \approx \frac{dE(z)}{dV} \approx \eta \omega \frac{n \delta^2 v_2 v_1 \rho_1 p}{\alpha d'^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \quad (9.3)$$

При расчете энергии, поглощаемой каплями из газа, следует принять во внимание энергию

$$Q''(z) = \frac{d}{dV} \left(\frac{dm_2}{dt} \right) \int_{T_{03}}^{T_1} c_2(T) dT \quad (9.4)$$

¹ Отметим, что коэффициент аккомодации β [3,9] связан с ω соотношением

$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{\beta} \left(1 - \frac{\epsilon_k}{\epsilon_r} \right)$$

Здесь ϵ_k — средняя энергия теплового движения молекул поверхности жидкости, ϵ_r — средняя кинетическая энергия молекул газа.

расходуемую на нагревание пара, образовавшегося в результате испарения капель от температуры T_{03} до температуры смеси газа и пара; здесь величина

$$\frac{d}{dV} \left(\frac{dm_2}{dt} \right) \approx \frac{Q'(z)}{\lambda} \quad (9.5)$$

представляет массу испаряющейся жидкости, рассчитанную на единицу времени и единицу объема, λ — удельная теплота испарения, а $c_2(T)$ — теплоемкость единицы массы пара. Учтем, что $T_{03} \ll T_1$, интервал $\Delta T = T_1 - T_{03} \approx T_1$ достаточно велик, а $C_2(T)$ при высоких температурах тоже велика. Это приводит к тому, что $Q'(z)$ и $Q''(z)$ оказываются в ряде случаев соизмеримыми. Поэтому

$$Q(z) = Q'(z) + Q''(z) = Q'(z) \left[1 + \frac{1}{\lambda} \int_{T_3}^{T_1} c_2(T) dT \right] \quad (9.6)$$

Формально последнее обстоятельство можно учесть, вводя множитель

$$\omega_0 = \omega \left[1 + \frac{1}{\lambda} \int_{T_3}^{T_1} c_2(T) dT \right] > \omega \quad (9.7)$$

Рассмотрим теперь энергию, передаваемую газом каплям жидкости в виде излучения, предполагая, что капли являются абсолютно черным телом. Энергия, получаемая в единицу времени каплями, которые находятся в элементе объема dV , равна $dW_j = J dS$, где J — энергия, излучаемая газом в 1 сек с 1 см^2 и соответственно равная в случаях оптически толстого тела ($r \gg \Lambda_1$) и оптически тонкого тела ($r \ll \Lambda_2$) [10]

$$J_1 \approx \frac{\Lambda_1}{r} \sigma T_1^4, \quad J_2 = \frac{r}{\Lambda_2} \sigma T_1^4 \quad (9.8)$$

Здесь Λ_1 и Λ_2 — средние длины пробега излучения в газе, r — его линейные размеры. Энергия, теряемая в 1 сек единицей объема газа за счет передачи этой энергии каплям жидкости, равна соответственно для случаев $r \gg \Lambda_1$ и $r \ll \Lambda_2$

$$\theta_{j1} = \frac{dW_{j1}}{dV} = j_1 S_0, \quad \theta_{j2} = \frac{dW_{j2}}{dV} = j_2 S_0 \quad (9.9)$$

Условие $\theta_j(z) < Q(z)$, при котором потери энергии на излучение меньше потерь, обусловленных ударами молекул газа о поверхность, может быть представлено в виде

$$T^{3.5} < \frac{\omega_0 r p}{\Lambda_1 \sigma} \left(\frac{k}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (r \gg \Lambda_1), \quad T^{3.5} < \frac{\omega_0 \Lambda_2 p}{r \sigma} \left(\frac{k}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (r \ll \Lambda_2) \quad (9.10)$$

10. Оценка скорости закалки плазменной струи. Из уравнений (8.6), (9.3), (9.6) и (9.7) при условии, что излучением можно пренебречь, следует, что в реакторе существует стационарный градиент температуры вдоль оси zz , равный

$$\frac{\partial T}{\partial z} \approx \eta \omega_0 \frac{n \delta^2 v_2 p}{c_p a d^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \Delta \left(\frac{z}{l} \right) \quad (10.1)$$

Полное изменение температуры на отрезке l равно

$$\Delta T_l = \int_{-l/2}^{l/2} \frac{\partial T}{\partial z} dz \approx \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^* l \quad (10.2)$$

где $(\partial T / \partial z)^*$ определяется теоремой о среднем. Формулы (10.1) и (10.2) связывают скорость закалки и полное изменение температуры в реакторе с величинами, характеризующими газ (p, T, m, c_p), жидкость (α, λ), ее пар $[c_2(T)]$, режим работы установки (v_{01}, v_2), взаимодействие газа и жидкости (ω, η) и конструкцию установки (δ, d, n, d_0).

Оценки, проведенные по формулам (10.1) и (10.2), показывают, что рассмотренный в настоящей работе механизм автозакалки позволяет обеспечить охлаждение плазменной струи с достаточно большой скоростью, обеспечивающей сохранение целевых продуктов.

При этом подчеркнем, что при рассмотрении механизма автозакалки не принимался во внимание тепловой эффект химических реакций, протекающих в газовой фазе. Такое приближение будет справедливым для тех процессов, в которых тепловой эффект реакции мал по сравнению с рассмотренными величинами. В частности, это будет иметь место тогда, когда концентрация реагирующих веществ в газе относительно мала.

В ряде случаев, когда тепловой эффект реакции велик, автозакалка на определенном этапе реакции может обеспечиваться за счет тепла, поглощаемого в ходе реакции. Но этот случай представляет предмет специального исследования.

11. Оценка эффективных размеров реактора и скорости испарения капель. Под термином «эффективные размеры реактора» будем понимать участок плазменной струи (или трубы) длиной l , на котором заканчиваются в основном все интересующие нас химические процессы, и температура газа изменяется от значения T_{01} до определенной величины T_f (например, той, ниже которой прекращается разложение целевого продукта). Данное определение указывает, что l зависит от природы процесса, его целевого назначения и условий, в которых он протекает. В том случае, когда на всем отрезке l происходит монотонное понижение температуры в результате закалки (и, следовательно, функция $dT / dz < 0$ не меняет знака), величина l определяется соотношением (10.2), где полагаем $\Delta T_l = T_{01} - T_f$.

Покажем теперь, при каких условиях выполняется сделанное выше предположение, что капли жидкости не успевают полностью испариться в реакторе.

Масса жидкости, которая подается в реактор, рассчитанная на единицу времени и единицу объема, может быть оценена по формуле

$$\frac{d}{dV} \frac{dM}{dt} \approx \frac{\rho_2}{V_0} \frac{\pi \delta^2}{4} v_2 n \quad \left(V_0 \approx \frac{\pi d_0^2}{4} l \right) \quad (11.1)$$

Здесь V_0 — объем реактора.

Скорость испарения определяется формулой (9.5), поэтому доля испаряющейся в реакторе жидкости равна

$$\gamma \approx \eta \omega \frac{v_2 \rho_1 d_0^2 l p}{\alpha \rho_2 d^2 \lambda} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \quad (11.2)$$

Оценки показывают, что обычно $\gamma < 1$; это и оправдывает сделанное выше допущение. Полагая в формуле (11.2) величину $\gamma < 1$, можно установить условия выполнения этого неравенства. Может быть оценено также и время испарения капли τ_1 . Ввиду того что теплопроводность жидкостей типа воды мала, капли не успевают прогреваться, и поэтому испарение происходит в основном с поверхности. Тогда

$$\tau_1 \approx \int_0^{L_0} \frac{d\varepsilon_1}{(d\varepsilon/dt)} = \frac{\lambda \rho_2 L_1}{\omega \varepsilon_0} \quad (11.3)$$

Здесь $d\epsilon_1 = \lambda \rho_2 4\pi R^2 dR$ — энергия, необходимая для испарения поверхностного слоя капли; R — радиус капли; $d\epsilon / dt = \omega \epsilon_0 4\pi R^2$ — энергия, подводимая к капле в 1 сек ударами молекул. Оценки показывают, что время τ_1 обычно больше времени прохождения капли через реактор, которое может быть оценено из соотношений (3.3)—(3.5) и (10.2). Этот вывод согласуется с условием $\gamma < 1$, позволяющим считать, что капли не успевают полностью испариться в реакторе.

Проведенное выше рассмотрение показывает, что одной из характерных черт плазмохимических процессов является сложное переплетение разнообразных механических, физических и химических явлений. Поэтому анализ подобных процессов требует совместного использования идей и методов различных разделов механики, физики и химии.

Специфической чертой рассматриваемых процессов является также и то, что химические реакции и автозакалка оказывают значительное влияние на гидродинамические параметры системы: плотность, скорость потока, кинематическую вязкость и т. д. Это, в частности, приводит к тому, что в реакторе происходит изменение числа Рейнольдса плазменной струи. В связи с этим течение газа в реакторе имеет характер неоднородной турбулентности.

Таким образом, плазмохимические реакции представляют неизотермические реакции, происходящие в потоке с числом Рейнольдса, которое является функцией координаты.

Ввиду того что строгая теория плазмохимических процессов в настоящее время вряд ли может быть построена, следует ожидать значительных результатов на пути применения методов теории размерности и подобия не только для анализа механических и физических явлений, но также и химических процессов (см., например, [11]).

В заключение автор благодарит проф. Л. С. Полака и участников руководимого им семинара за весьма полезное обсуждение затронутых в настоящей работе вопросов и сделанные при этом замечания.

Поступила 21 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Полак Л. С., Хаит Ю. Л. Некоторые вопросы кинетики химических реакций в плазменных струях. Докл. АН СССР, 1964, т. 56, № 4, 920.
2. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959.
3. Гуревич Л. Э. Основы физической кинетики. Гостехиздат, 1940.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. И. Механика сплошных сред. Гостехиздат, 1954.
5. Современное состояние гидроаэродинамики вязкой жидкости, под ред. Гольдштейна С., ч. 1, 2. Изд. иностр. лит., 1948.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопроводность в химической кинетике. Изд-во АН СССР, 1947.
7. Абрамович Г. Н. Теория турбулентных струй. Физматгиз, 1960.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Гостехиздат, 1951.
9. ДеБур Я. Динамический характер адсорбции. Изд. иностр. лит., 1962.
10. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Физматгиз, 1963.
11. Дьяконов Г. К. Вопросы подобия в области физико-химических процессов. Изд-во АН СССР, 1956.