

ходимо через $\Delta t \leq 80$ переводить поверхность катализатора в состояние, близкое к точке (0; 0) на фазовой плоскости (γ_A, γ_B). Другими словами, необходимо периодически очищать поверхность катализатора от реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harold M. P., Garske M. E. Kinetics and multiple rate states of CO oxidation on Pt // J. Catal. — 1991. — 127. — P. 524—575.
2. Иванов В. П., Елохин В. И., Яблонский Г. С. и др. Кинетическая модель окисления окиси углерода на металлах платиновой группы // Кинетика и катализ. — 1981. — XXII, № 4. — С. 1040—1047.
3. Быков В. И., Яблонский Г. С., Слинько М. Г. Динамика окисления окиси углерода на платине // Докл. АН СССР. — 1976. — 229. — С. 1356—1359.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972.
5. Зверев И. Н., Смирнов Н. Н. Газодинамика горения. — М., 1987.
6. Смирнов Н. Н., Яблонский Г. С., Елохин В. И. Влияние диффузии на стационарные состояния сферического катализатора при трехстадийном адсорбционном механизме реакции // ФГВ. — 1985. — 21, № 6. — С. 73—77.
7. Смирнов Н. Н., Южаков В. В. Динамика каталитической реакции окисления СО на Pt с учетом внешедиффузионного торможения // Вопросы механики сплошных сред/Под ред. Шемякина Е. И. — М.: МГУ, 1992.
8. Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. — Новосибирск: Наука, 1984.
9. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
10. Cameron P., Scott R. P., Watts P. The oxidation of carbon monoxide on a platinum catalyst at atmospheric pressure // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. — 1986, Pt 5. — P. 1389—1403.

119899, г. Москва,
МГУ им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 30/IX 1992,
после доработки — 10/III 1993

УДК 536.46

И. Г. Дик

СТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОРИСТОМ СЛОЕ

Исследовалось реагирование в пористом слое, куда газообразный реагент поступает диффузионным путем. В случае термостатированной границы слоя обнаружен эффект вырождения теплового взрыва. Этого эффекта нет в случае плохой теплоотдачи из слоя. Найдены функциональные связи между параметрами системы в различных случаях.

Реакции в толще пористого слоя часто могут идти лишь при условии доставки туда газообразного реагента (окислителя). Оставляя в стороне случаи напорной фильтрации, рассмотрим достаточно плотный слой, когда перенос газа можно описать диффузионным уравнением с коэффициентом диффузии D , определяемым пористой структурой. Такой подход для изотермических реакций описан в [1, 2]. В случаях, представляющих интерес для теории пожароопасности (самовозгорание угольных куч, слоев органического пылевидного материала и т. д.), требуется вместе с уравнением для диффузионной кинетики рассмотреть и уравнение для температуры.

Пусть слой толщиной $2L$ соприкасается с газом, содержащим реагирующую с материалом слоя компоненту концентрации c_0 . Стационарные режимы реакции описываются выражениями

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} = c^n W(T) = c^n k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (1)$$

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} = -Qc^n W(T) = -Qc^n k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (2)$$

где x — координата; c — концентрация газового реагента; W — скорость реакции; T — температура; Q — тепловой эффект реакции; λ — коэффициент теплопроводности; E — энергия активации; R — газовая постоянная. Форма записи уравнений (1), (2) предполагает однородность пористого материала и возможность описания реакции в толще как эффективно гомогенной с порядком n по газообразному реагенту.

На границе слоя $x = L$ задаются условия:

$$c = c_0, \quad \alpha (T - T_0) = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad (3)$$

при $x = 0$. $\frac{dc}{dx} = \frac{dT}{dx} = 0$. Здесь α — коэффициент теплоотдачи; T_0 — температура вне слоя.

Рассмотрим два важных частных случая.

Сильный внешний теплоотвод. При $\alpha \rightarrow \infty$ на границе температура постоянная: $T(L) = T_0$. Температурное и концентрационное поля подобны, что позволяет свести задачу к исследованию одного уравнения.

Введением переменных и параметров $\xi = x/L$, $\Theta = \frac{T - T_0}{RT_0} E$,

$$\sigma = \frac{DQEc_0}{\lambda RT_0^2}, \quad Fk = \frac{L^2 QEc_0^n W(T_0)}{\lambda RT_0^2}, \quad \beta = \frac{RT_0}{E}$$

получаем из (1)–(3) краевую задачу вида

$$\frac{d^2 \Theta}{d\xi^2} = -Fk \left(1 - \frac{\Theta}{\sigma}\right)^n \exp \frac{\Theta}{1 + \beta \Theta}, \quad (4)$$

$$\left. \frac{d\Theta}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0, \quad \Theta(1) = 0.$$

Задача внешне похожа на известную постановку Д. А. Франк-Каменецкого [2], но более сложный вид источникового члена не позволяет проинтегрировать (4).

В (4) имеется новый по сравнению с [2] параметр σ , отражающий диффузионные затруднения реакции. При $\beta = 0$, $\sigma \rightarrow \infty$ существование решения (4) возможно лишь при $Fk \leq 0,88$.

Осредняя (4), получим

$$Fk = s \frac{\Theta \exp(-\Theta/(1 + \beta \Theta))}{(1 - \Theta/\sigma)^n}, \quad (5)$$

где множитель $s = 0,88$ взят таким, чтобы при $\sigma \rightarrow \infty$ из (5) получалось верное критическое для существования низкотемпературного режима ($\Theta \approx 1$) значение Fk .

Интервал возможных Θ в (5) ограничен сверху величиной σ^{-1} . От 0 до σ^{-1} функция $Fk(\Theta)$ может при достаточно больших σ и малых β иметь два экстремума: максимум и минимум, которые сливаются в точку перегиба на кривой $Fk(\Theta)$ при уменьшении σ и при увеличении β .

Максимум функций $Fk(\Theta)$ отвечает критическим условиям воспламенения $Fk_*(\Theta_*)$. Можно найти (для простоты при $\beta = 0$)

$$\Theta_* = \frac{\sigma + 1 - n}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\sigma}{(n-1-\sigma)^2}}\right).$$

Видно, что максимум возможен лишь при достаточно больших $\sigma \geq \sigma_1 = (\sqrt{n} + 1)^2$. Если $\sigma < \sigma_1$, воспламенение вырождается. На границе вырождения

$$\Theta_{*1} = \sqrt{n} + 1, \quad Fk_{*1} = s(\sqrt{n} + 1)^{1+n} \sqrt{n}^{-n} \exp(-\sqrt{n} - 1).$$

Разогрев в слое даже на границе вырождения остается порядка характерного температурного интервала ($\Theta \approx 1$), что оправдывает проведенное осреднение.

В качестве примера рассмотрим реакцию первого порядка ($n = 1$). Тогда при $\sigma > \sigma_c = 4$

$$Fk_* = s \frac{4 \exp(-0,5\sigma(1 - \sqrt{1 - 4/\sigma}))}{(1 + \sqrt{1 + 4/\sigma})^2}. \quad (6)$$

При $\sigma = 4$ получим $\Theta_{*l} = 2$, $Fk_{*l} = 4se^{-2}$.

Разложение (6) вблизи $\sigma = 4$ выглядит как

$$Fk_* \approx \frac{4}{e^2} \left[1 - \left(1 - \frac{4}{\sigma} \right) \right] = \frac{16s}{e^2 \sigma}, \quad (7)$$

откуда следует, что вблизи вырождения критическая толщина слоя $L \sim W(T_0)^{-0,5} D^{-0,5} c_0^{-1}$. В пределе $\sigma \rightarrow \infty$ $Fk_* \rightarrow s/e$ и $L \sim (Qc_0 W(T_0))^{-0,5}$ независимо от D .

Можно, исходя из (7), предложить удобную аппроксимацию:

$$Fk_* = \frac{4s}{e^2} \left(1 - m \left(1 - \frac{4}{\sigma} \right) \right),$$

где $m = 1 - e/4$, чтобы при $\sigma \rightarrow \infty$ $Fk_* \rightarrow 0,88$.

Для реакции первого порядка влияние β на предельное значение параметра σ_c дается формулой $\sigma = 4(1 - 4\beta)^{-1}$, т. е. при $\beta \rightarrow 0,25$ тепловой взрыв невозможен ни при каких значениях коэффициента диффузии (входит лишь в σ).

Внешняя теплоизоляция. При $\alpha \rightarrow 0$ можно воспользоваться отсутствием распределения температуры по слою, что сводит (2) к виду

$$\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_0^L = -QW(T) \int_0^L c^n dx.$$

Заменяя левую часть выражениями из (3), получим

$$T - T_0 = \frac{QW(T_0)}{\alpha} \int_0^L c^n dx. \quad (8)$$

При конечных L для $n \neq 1$ из (1) получаются сложные выражения для распределения $c(x)$. Поэтому ограничимся анализом только случая реакции первого порядка. Распределение концентрации при $n = 1$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\operatorname{ch}(\xi \sqrt{a} \exp(\Theta/2))}{\operatorname{ch}(\sqrt{a} \exp \Theta/2)}$$

подставим в (8) (полагая $\beta = 0$) и получим

$$A \operatorname{th}(\sqrt{a} \exp(\Theta/2)) = \Theta \exp(-\Theta/2), \quad (9)$$

$$A = \frac{c_0 Q \sqrt{DW(T_0)E}}{\alpha R T_0^2}, \quad a = \frac{W(T_0)}{D} L^2.$$

Эти параметры связаны ранее введенными соотношениями

$$a = \frac{Fk}{\sigma}, \quad A = \frac{\sqrt{\sigma} Fk}{Bi},$$

где $Bi = \frac{\alpha L}{\lambda}$ — критерий Био.

Левая часть (9) — положительная, непрерывно возрастающая с Θ функция, а правая есть кривая, идущая из начала координат, имеющая один положительный максимум. Поэтому корней в (9) не больше двух, причем имеет смысл, как и в классической теории, рассматривать меньший из них. Очевидно, что функции левой и правой частей уравнения (9) могут касаться (критические условия) в единственной точке. Таким образом, в рассмотренной ситуации нет явления вырождения самовоспламенения.

В отличие от случая термостатированной границы, газообразный реагент, попадая в слой, реагирует сразу при высокой температуре. Максимум

скорости реагирования располагается у границы и ограничивается лишь температурой, регулируемой теплоотводом. При термостатированной границе максимум реагирования смещен в глубь слоя и в значительной мере определяется скоростью подвода реагента, что и является причиной вырождения теплового взрыва.

В пределе $a \rightarrow 0$ получим, используя первый член разложения гиперболического тангенса:

$$Fk_* = Bi/e, \quad \Theta_* = 1.$$

Первый случай соответствует сильной диффузии и ничем не отличается от рассмотренного в [2], второй характерен при $D \rightarrow 0$, и легко убедиться, что L из критических условий выпадает, а

$$W(T_0) \sim Q^{-1} D^{-1} c_0^{-1}.$$

Аппроксимируя критические условия в (9) формулой, имеющей правильные пределы $A = e^{-1} \sqrt{4 + a^{-1}}$ (погрешность до 10 % при конечных a) и переходя к параметрам Fk , σ , Bi , получим соотношение

$$Fk_* = \frac{2Bi^2}{e^2 \sigma^2} + \sqrt{\frac{4Bi^4}{e^4 \sigma^2} + \frac{Bi^2}{e^2}},$$

пригодное для всех σ .

Итак, характер режимов неизотермических реакций в пористом слое существенно зависит от типа теплоотдачи. В частности, вырождение теплового самовоспламенения при ослаблении диффузии реагента в слой возможен при ухудшении теплоотдачи от слоя. Функциональные связи таких параметров системы как толщина слоя, тепловой эффект и скорость реакции, коэффициент диффузии и т. д. сильно отличаются в различных предельных случаях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // ЖФХ. — 1939. — 13. — С. 163.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987. — 420 с.

634010, г. Томск,
Государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию 23/XII 1992

УДК 621.7.044.2

С. Н. Кульков, В. Ф. Нестеренко, М. П. Бондарь,
В. А. Симонов, А. Г. Мельников, П. В. Королев

АКТИВАЦИЯ ВЗРЫВОМ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СУБМИКРОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $ZrO_2 - Y_2O_3$

В работе исследовано поведение нанокристаллитной субмикронной керамики $ZrO_2 - Y_2O_3$, полученной методом плазмохимического синтеза при взрывном нагружении. Показано, что динамическое воздействие приводит к качественному изменению морфологии частиц порошка, увеличению запасенной деформационной энергии и фазовому переходу, что способствует активации процесса спекания.

Известно [1], что диоксид циркония обладает четырьмя полиморфными модификациями — моноклинной, тетрагональной, кубической и орторомбической. При этом наличие тетрагонально-моноклинного превращения мартенситного типа обусловило широкое применение данного оксида в качестве конструкционной керамики, обладающей очень высокими механическими

© С. Н. Кульков, В. Ф. Нестеренко, М. П. Бондарь, В. А. Симонов, А. Г. Мельников, П. В. Королев, 1993.