

## О ДИФФУЗИОННОМ МАССООБМЕНЕ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ ЗЕРНИСТОГО МАТЕРИАЛА

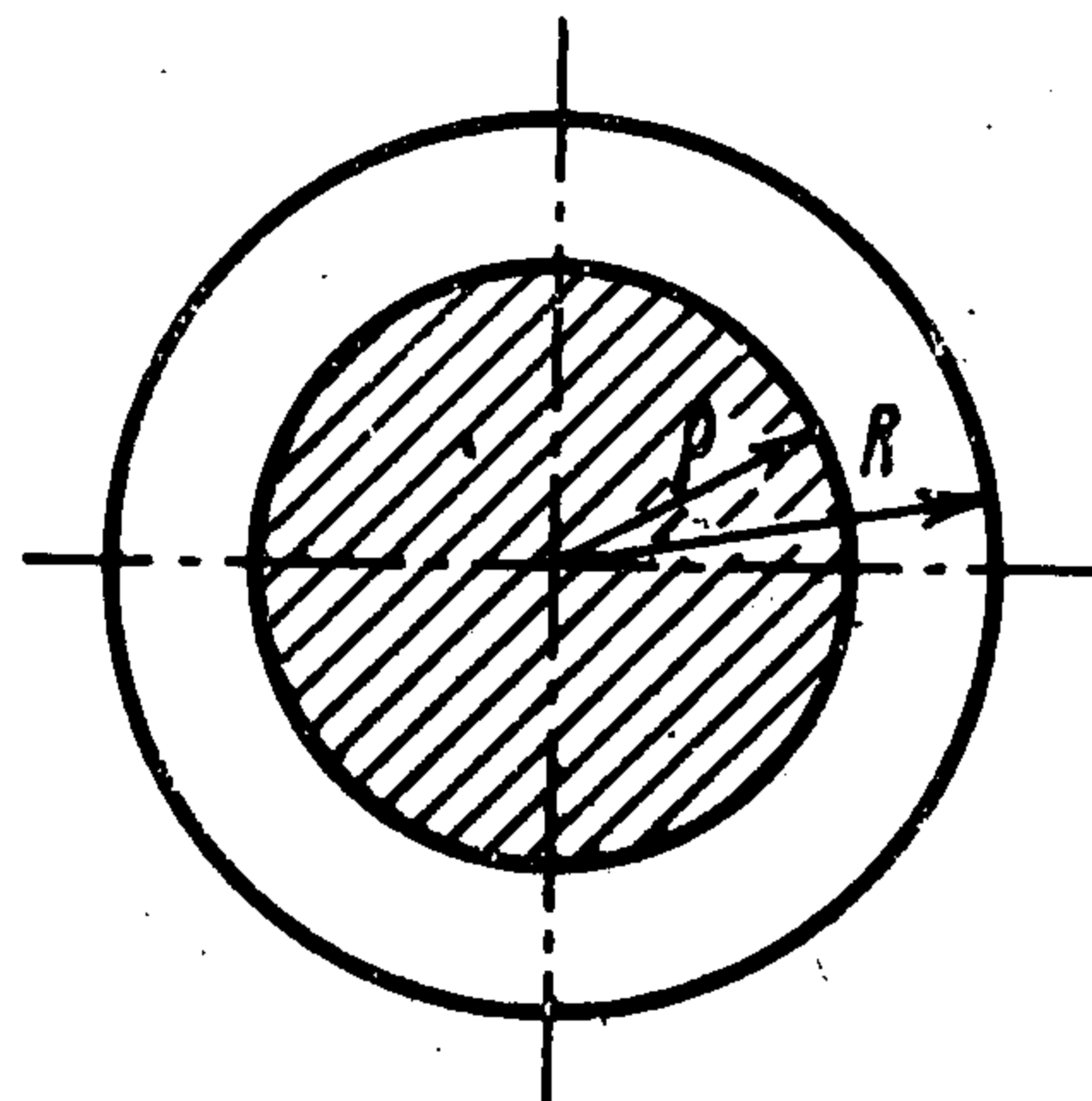
Ю. А. Берман, Р. Ф. Нагаев

(Ленинград)

Исследуется механизм и кинетика гетерогенных химических реакций в плотном фильтруемом слое зернистого материала, протекающих в диффузном режиме. Химические взаимодействия газовой фазы с твердым материалом этого типа встречаются в таких технологических процессах, как обжиг железнорудных окатышей [1], получение губчатого железа [2,3], газификация зольного твердого топлива [4] и ряда других.

В работе получена квазилинейная система дифференциальных уравнений в частных производных, которая описывает процесс диффузионного массообмена в слое. Задача осложняется тем, что величина зоны, в которой протекает реакция, заранее неизвестна, и ее границы, поэтому, должны определяться в ходе решения. Для случая изотермического массообмена, однако решение может быть построено до конца в замкнутой форме. Приводятся графики изменения основных критериев подобия в зависимости от безразмерных аргументов — координаты распределения и времени.

**§ 1. Основные физические предпосылки и уравнения химической реакции.** Характерной особенностью рассматриваемых гетерогенных реакций, протекающих в диффузионном режиме, является их зональный ход в каждой отдельной частице [1,4]. В произвольный момент времени частицу материала можно считать состоящей из двух зон, разделенных реакционной поверхностью. При этом внешняя зона состоит из прореагировавшего материала, а внутренняя — из исходного. Реагирующий компонент фильтруемого газа (например, кислород в окислительных процессах, окись углерода или водород в восстановительных) за счет конвективной диффузии переносится к поверхности частицы и далее за счет молярной и молекулярной диффузии — к реакционной поверхности, где вступает в химическую реакцию с твердым материалом (фиг. 1).



Фиг. 1

Будем рассматривать слой материала, состоящий из однородных сферических частиц с эквивалентным радиусом  $R$ . Величина эквивалентного радиуса частиц может быть определена, как известно, по их фактическому гранулометрическому составу [5].

Если считать, что поверхность сферической частицы равнодоступна для реагирующего компонента газа и, кроме того, пренебречь изменением его концентрации в потоке на расстоянии порядка диаметра частиц, то форму реакционной поверхности частиц можно также считать сферичес-

кой. При этом скорость перемещения реакционной сферы, определяющая суммарную скорость химической реакции, может быть определена из уравнения материального баланса реагирующего газа на границе раздела твердых фаз

$$-\zeta g(d\rho / d\tau) = \delta kc(\rho) \quad (1.1)$$

где  $\rho$  — радиус реакционной сферы,  $\tau$  — время,  $\zeta$  — стехиометрический расходный коэффициент химической реакции,  $\gamma$  — объемный вес частицы,  $g$  — весовое содержание реагирующего компонента в исходном материале,  $\delta$  — плотность реагирующего газа,  $k$  — константа скорости реакции,  $c(\rho)$  — избыточная концентрация реагирующего газа

$$c(\rho) = c'(\rho) - c_0 \quad (1.2)$$

Здесь  $c'(\rho)$  — фактическая концентрация, а  $c_0$  — равновесная. Будем предполагать, что равновесная концентрация  $c_0$  не зависит от радиуса реакционной сферы и, кроме того, выполняется неравенство  $c'(\rho) > c_0$ .

Иными словами, будем предполагать, что реакция протекает с поглощением газовой фазы.

В дальнейшем избыточную концентрацию  $c(\rho)$  будем принимать в качестве потенциала переноса.

В зоне прореагировавшего материала частицы газ не расходуются, а его избыточная концентрация  $c(r)$  убывает согласно обычному уравнению диффузии

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (1.3)$$

Решение этого уравнения при краевых условиях

$$D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = \beta [c_x - c(R)], \quad D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=\rho} = kc(\rho) \quad (1.4)$$

где  $D$  — эффективный коэффициент диффузии,  $\beta$  — коэффициент конвективного массообмена, а  $c_x$  — концентрация реагирующего компонента в газовом потоке, дает закон распределения концентрации  $c(r)$  по толщине рассматриваемой зоны

$$c(r) = c_x \frac{(D/kR) + [1 - (\rho/r)](\rho/R)}{(D/kR) + (\rho/R) - [1 - (D/\beta R)](\rho/R)^2} \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) дает распределение концентрации  $c(r)$  в установившемся период реакции, когда  $\rho/R < 1$ .

Известно, что при диффузионном режиме реагирования коэффициент  $D/kR$  много меньше единицы. С другой стороны, коэффициент  $D/\beta R$  однозначно связан с критерием Нуссельта  $N_{Nu}$  соотношением  $D/\beta R = 2/N_{Nu} \cdot D/D_0$ , где  $D_0$  — коэффициент внешней диффузии.

Так как для реальных условий технологических процессов величина критерия Нуссельта достаточно велика ( $N_{Nu} = 50 \div 100$ ), внешним диффузионным сопротивлением процесса массообмена можно также пренебречь.

Таким образом, для гетерогенных химических реакций, скорость которых лимитируется диффузией газа внутри частиц (внутренний диффузионный режим), приближенный аналог выражения (1.5)

$$c(r) = c_x \frac{(D/kR) + [1 - (\rho/r)] (\rho/R)}{(\rho/R) - (\rho/R)^2} \quad (1.6)$$

будет давать ощутимую погрешность лишь при весьма малых радиусах реакционной сферы. Подстановка последнего выражения в соотношении (1.1) приводит к уравнению для определения закона изменения радиуса реакционной сферы со временем

$$\frac{d\rho}{d\tau} = - \frac{D\delta}{\zeta\gamma g R} \frac{c_x}{(\rho/R) - (\rho/R)^2} \quad (1.7)$$

Чтобы составить уравнение для определения концентрации реагирующего компонента в газовом потоке  $c_x$ , составим уравнение материального баланса для элемента реакционной зоны  $dx$  единичной площади, расположенного на удалении  $x$  от поверхности слоя (фиг. 2). Для этого прежде всего отметим, что изменение количества реагирующего компонента в потоке газа после прохождения последним рассматриваемого элемента слоя равно

$$dJ = -\omega \frac{\partial c_x}{\partial x} dx \quad (1.8)$$

где  $\omega$  — скорость фильтрации, рассчитываемая на полное сечение слоя <sup>1</sup>.

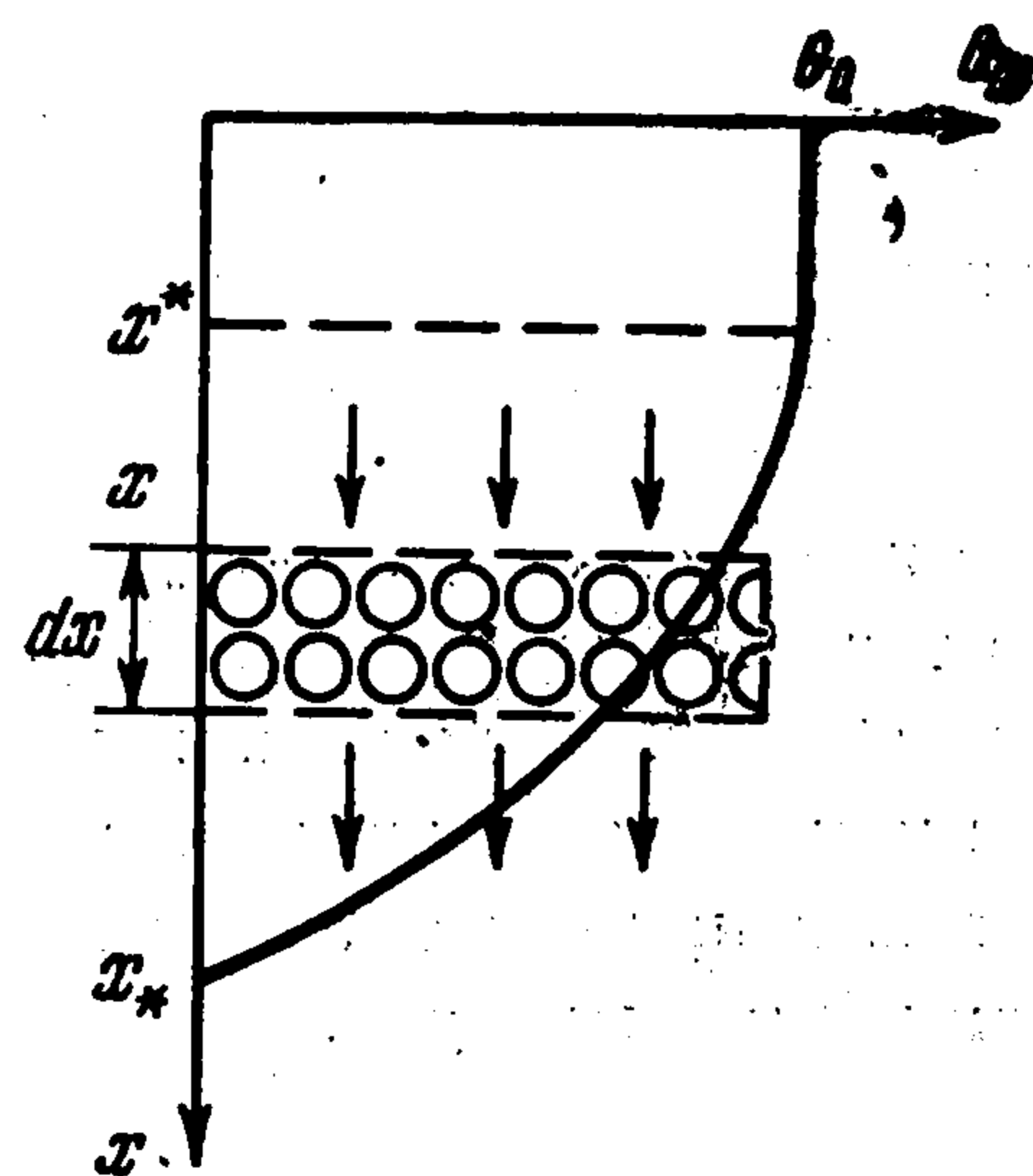
С другой стороны, изменение  $dJ$  равно произведению скорости химической реакции в единичном объеме слоя на величину объема элемента  $dV = 1 dx$ . Скорость химической реакции для единичной частицы равна

$$v = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\zeta g \gamma}{\delta} \frac{\partial}{\partial \tau} \left( 1 - \frac{\rho^3}{R^3} \right) \quad (1.9)$$

Поскольку скорость химической реакции в единице объема слоя в  $N$  раз больше, где

$$N = \frac{3}{4} \frac{1-m}{\pi R^3} \quad (1.10)$$

есть общее число частиц в рассматриваемом объеме, а  $m$  — порозность



Фиг. 2

<sup>1</sup> Изменением скорости фильтрации за счет уменьшения содержания реагирующего компонента в газе пренебрегаем.

слоя, искомое выражение для величины  $dJ$  примет вид

$$dJ = \frac{(1-m)\zeta g \gamma}{\delta} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(1 - \frac{\rho^3}{R^3}\right) dx \quad (1.11)$$

Уравнение для определения концентрации  $c_x$  получается после сопоставления соотношений (1.8) и (1.11) и может быть записано в форме

$$\frac{\partial c_x}{\partial x} = - \frac{(1-m)\zeta g \gamma}{\omega \delta} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(1 - \frac{\rho^3}{R^3}\right) \quad (1.12)$$

Таким образом, процесс диффузионного массообмена в слое зернистого материала описывается системой двух квазилинейных уравнений в частных производных (1.7) и (1.12).

Величина входящего в уравнение (1.7) коэффициента диффузии  $D$ , равно как и величина равновесной концентрации  $c_0$ , в общем случае зависят от температуры. Эта зависимость в диапазоне температур, обычных для ряда технологических процессов, может быть схематизирована уравнениями типа Аррениуса (или другими) [1,3,4]. Это обстоятельство предопределяет необходимость рассмотрения уравнений массообмена (1.7) и (1.12) совместно с уравнениями теплообмена при наличии внутренних источников тепла. В предлагаемой работе, однако, рассматривается процесс изотермического массообмена, когда величины  $D$  и  $c_0$  постоянны. Это, в частности, оказывается возможным при наличии химических процессов с малыми энергиями активации явления переноса или при определении величин  $D$  и  $c_0$  при некоторой определенным образом выбранной температуре.

**§ 2. Критерии подобия изотермического массообмена и граничные условия.** Для описания кинетики протекания химической реакции более удобно пользоваться не величиной радиуса реакционной сферы, а степенью превращения материала, которая равна отношению объема зоны прореагировавшего материала частицы к ее полному объему

$$\psi = 1 - (\rho / R)^3 \quad (2.1)$$

Степень превращения материала и относительную концентрацию

$$c = c_x / c_x^{(0)} \quad (2.2)$$

где  $c_x^{(0)}$  — избыточная концентрация реагирующего компонента в газе на поверхности слоя, примем за новые безразмерные переменные — определяющие критерии подобия. Отметим, что новые переменные  $\psi$  и  $c$  в силу своей физической природы могут меняться внутри единичного интервала (0,1).

Одновременно введем новые безразмерные переменные по формулам

$$\eta = \frac{3Dc_x^{(0)}\delta}{\zeta\gamma g R^2} \tau, \quad \xi = \frac{3D(1-m)}{\omega R^2} x \quad (2.3)$$

При этом основные уравнения (1.7) и (1.12), описывающие протекание химической реакции в слое, могут быть переписаны в следующем безразмерном виде:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \eta} = cF(\psi), \quad \frac{\partial c}{\partial \xi} = -cF(\psi), \quad F(\psi) = \frac{(1-\psi)^{1/3}}{1-(1-\psi)^{1/3}} \quad (2.4)$$

Здесь  $F(\psi)$  есть непрерывная положительная функция, монотонно убывающая в интервале своего определения  $(0,1)$  от бесконечности до нуля.

Уравнения химической реакции (2.4) справедливы лишь внутри реакционной зоны, которая в произвольный фиксированный момент времени  $\eta$  определяется неравенством

$$\xi_*(\eta) < \xi < \xi^*(\eta) \quad (2.5)$$

Границы реакционной зоны <sup>1</sup> заранее неизвестны и подлежат определению в процессе решения задачи. При  $\xi > \xi^*(\eta)$  материал еще не вступал в реакцию с газом и, следовательно,  $c = \psi = 0$ . С другой стороны, зона прореагировавшего материала ( $c = \psi = 1$ ) характеризуется наличием <sup>2</sup> неравенства  $\xi < \xi^*(\eta)$ .

При фиксированной глубине  $\xi$  химическая реакция начинается в момент  $\eta = \eta_*(\xi)$ , где  $\eta_*(\xi)$  есть функция, обратная  $\xi_*(\eta)$ . Таким образом, начальные условия для системы (2.4) могут быть записаны в виде

$$\psi|_{\eta=\eta_*(\xi)} = c|_{\eta=\eta_*(\xi)} = 0 \quad (2.6)$$

Несколько сложнее обстоит дело с граничными условиями. Дело в том, что при  $\eta < \eta^*(0)$ , где  $\eta^*(\xi)$  — функция, обратная  $\xi^*(\eta)$ , еще полностью прореагировал материал на поверхности слоя и, следовательно, имеет место единственное граничное условие

$$c|_{\xi=0} = 1 \quad (2.7)$$

Если  $\eta > \eta^*(0)$ , то к поверхности примыкает конечная зона полностью прореагировавшего материала и справедливы следующие два граничных условия:

$$\psi|_{\xi=\xi^*(\eta)} = c|_{\xi=\xi^*(\eta)} = 1 \quad (2.8)$$

Появление двух граничных условий (2.8), вместо одного, не приводит к переопределению задачи, так как неизвестно уравнение границы  $\xi = \xi^*(\eta)$ . Аналогично обстоит дело и с начальными условиями (2.6).

Начальные и граничные условия задачи предопределяют существование двух существенно различных этапов массообмена. Первый, начальный этап, характеризуется тем, что реакционная зона непосредственно примыкает к поверхности слоя и представляет собой на плоскости аргументов замкнутую треугольную область, ограниченную кривыми  $\xi = 0$ ,  $\eta = \eta^*(0)$  и  $\eta = \eta_*(\xi)$ . Последующий этап массообмена (будем называть его ста-

<sup>1</sup> Для удобства будем далее говорить лишь о безразмерных аналогах фактических границ реакционной зоны.

<sup>2</sup> Имея в виду определенные в § 1 условия применимости основного соотношения (1.6), отметим, что фактически значения переменных  $c$  и  $\psi$  на границах реакционной зоны  $\xi_*$  и  $\xi^*$ , вообще говоря, не равны указанным здесь значениям, а лишь близки к ним.

ционарным) имеет место в полубесконечной зоне, расположенной в глубине слоя и ограниченной кривыми  $\xi = \xi^*(\eta)$ ,  $\eta = \eta^*(0)$  и  $\eta = \eta^*(\xi)$ .

Все вышесказанное отражает физическое существо задачи и, вообще говоря, справедливо и для общего случая неизотермической диффузии.

**§ 3. Интегрирование уравнений химической кинетики.** Интегрирование систем нелинейных уравнений в частных производных в общем случае не может быть проведено с использованием классических приемов, и поэтому обычно основано на использовании численных методов. Однако сформулированная здесь существенно нелинейная проблема может быть решена до конца чисто аналитическими средствами с помощью нижеследующего частного приема.

Введем в рассмотрение функцию

$$h(\psi) = 3/2[1 - (1 - \psi)^{2/3}] - \psi \quad (3.1)$$

которая будет непрерывной и монотонно возрастающей от нуля при  $\psi = 0$  до  $1/2$  при  $\psi = 1$ . Тогда первое уравнение (2.4) может быть переписано в виде

$$\partial h / \partial \eta = c \quad (3.2)$$

Если продифференцировать уравнение (3.2) частным образом по  $\xi$ , то после некоторых преобразований при учете уравнений (2.4) легко прийти к следующему соотношению:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\partial h}{\partial \xi} + \psi \right) = 0 \quad (3.3)$$

Производная  $dh / d\psi|_{\psi=0} = 0$ . Поэтому вследствие начальных условий (2.7) внутри реакционной зоны всегда справедливо следующее соотношение:

$$\partial h / \partial \xi + \psi = 0 \quad (3.4)$$

Перепишем это равенство в виде следующего обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка:

$$\partial h / \partial \xi + \psi F(\psi) = 0 \quad (3.5)$$

Проинтегрируем это уравнение для начального этапа реакции, когда справедливо граничное условие (2.8) Искомый интеграл может быть представлен в следующем неявном виде:

$$\xi = \Phi(\psi_0) - \Phi(\psi) \quad (3.6)$$

где

$$\Phi(\psi) = \frac{3}{2} \ln \left[ 3 \frac{1 - (1 - \psi)^{1/3}}{\psi} \right] + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \left[ \sqrt{3} \frac{1 + (1 - \psi)^{1/3}}{1 - (1 - \psi)^{1/3}} \right] - \frac{\pi \sqrt{3}}{2} \quad (3.7)$$

Функция  $\Phi(\psi)$  монотонно возрастает в интервале (0, 1) от нуля до величины, равной  $3/2 \ln 3 - 1/6\pi \sqrt{3}$ . Величина степени превращения материала

на поверхности слоя  $\psi_0 = \psi|_{\xi=0}$  определяется в соответствии с первым уравнением (2.4) из соотношения

$$d\psi_0 / d\eta = F(\psi_0) \quad (3.8)$$

Так как  $\psi|_{\eta=\eta_*(0)} = 0$ , а  $\eta_*(0) = 0$ , интеграл уравнения (3.8), дающий в неявном виде зависимость  $\psi_0$  от безразмерного времени  $\eta$ , имеет вид

$$h(\psi_0) = \eta \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) описывает кинетику химической реакции в диффузионном режиме для частиц, расположенных у поверхности слоя, и, естественно, в изолированных частицах.

Таким образом, характер изменения степени превращения  $\psi(\xi, \eta)$  на начальном этапе протекания химической реакции полностью определяется соотношениями (3.6) и (3.9). Совместное решение этих соотношений удобнее всего провести графически.

Результирующая зависимость

$$\psi = \Phi^*[\Phi(\psi_0) - \xi] \quad (3.10)$$

где  $\Phi^*$  — функция, обратная  $\Phi$ , имеет вид бегущей волны, которая распространяется, не искажаясь, в глубину слоя с переменной скоростью

$$d\Phi(\psi_0) / d\eta = 1 / \psi_0 \quad (3.11)$$

Последнее соотношение легко получается из выражений (3.7) и (3.8). Если теперь продифференцировать соотношение (3.6) частным образом по  $\eta$ , то после некоторых преобразований при учете (3.11) и первого уравнения (2.4), приходим к формуле для определения безразмерной концентрации реагирующего газа

$$c = \psi / \psi_0 \quad (3.12)$$

Таким образом, процесс изменения концентрации  $c$  со временем носит также волновой характер. Однако, поскольку степень превращения материала на поверхности слоя  $\psi_0$  монотонно возрастает от нуля при  $\eta = 0$  до единицы при  $\eta = 1/2$ , интенсивность волны концентрации постепенно падает. При  $\eta > 1/2$  уравнение (3.9) не допускает решений, имеющих физический смысл. Поэтому продолжительность начального этапа реакции  $\eta^*(0)$  равна  $1/2$ . В конце начального этапа имеет место характерное равенство  $c = \psi$ .

Граница реакционной зоны  $\xi_*(\eta)$  получается из основного соотношения (3.6) при  $\psi = 0$  и имеет вид

$$\xi_*(\eta) = \Phi(\psi_0) \quad (3.13)$$

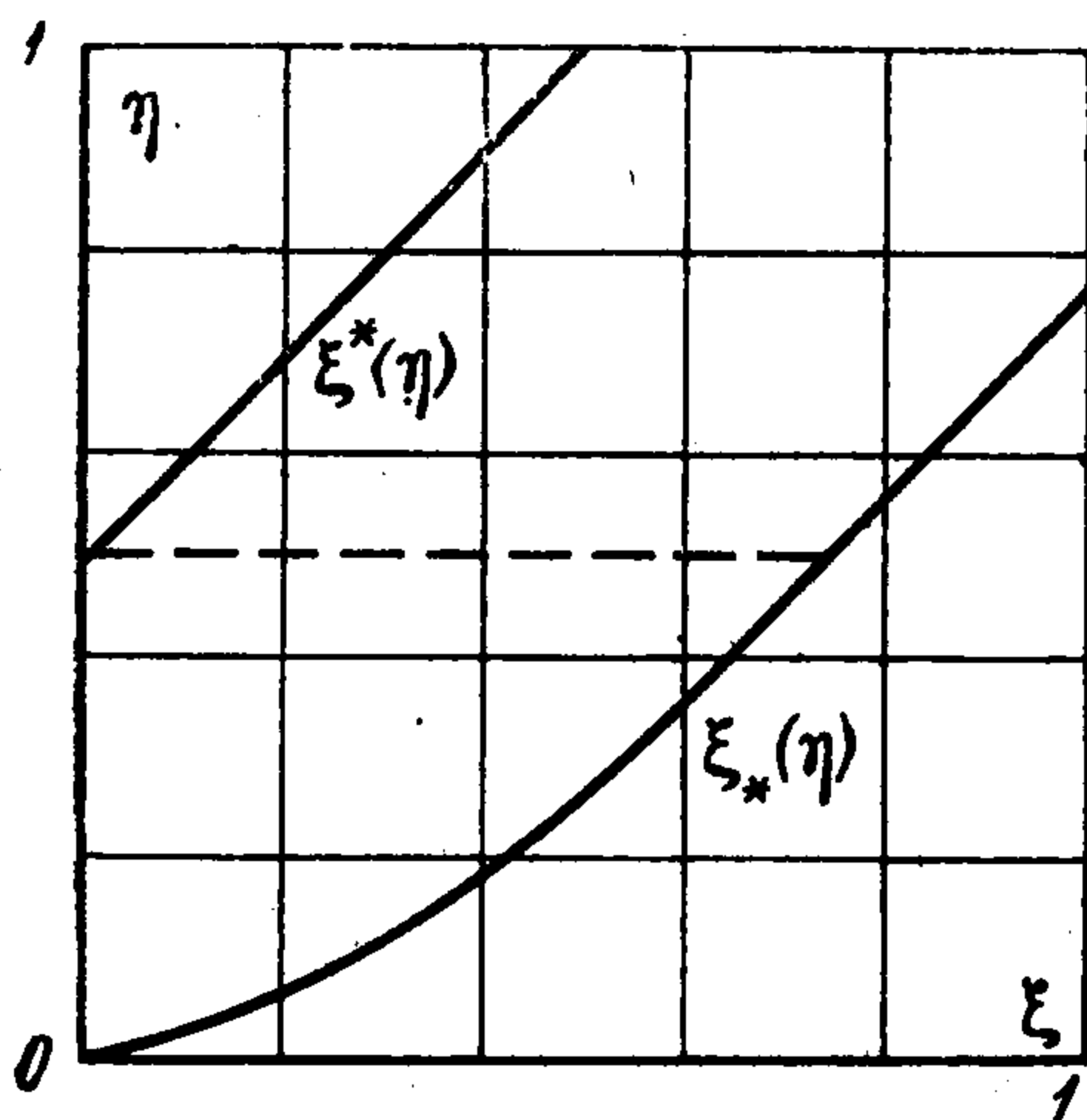
Отметим, что в конце начального этапа

$$\xi_*(1/2) = 3/2 \ln 3 - 1/6 \pi \sqrt{3}$$

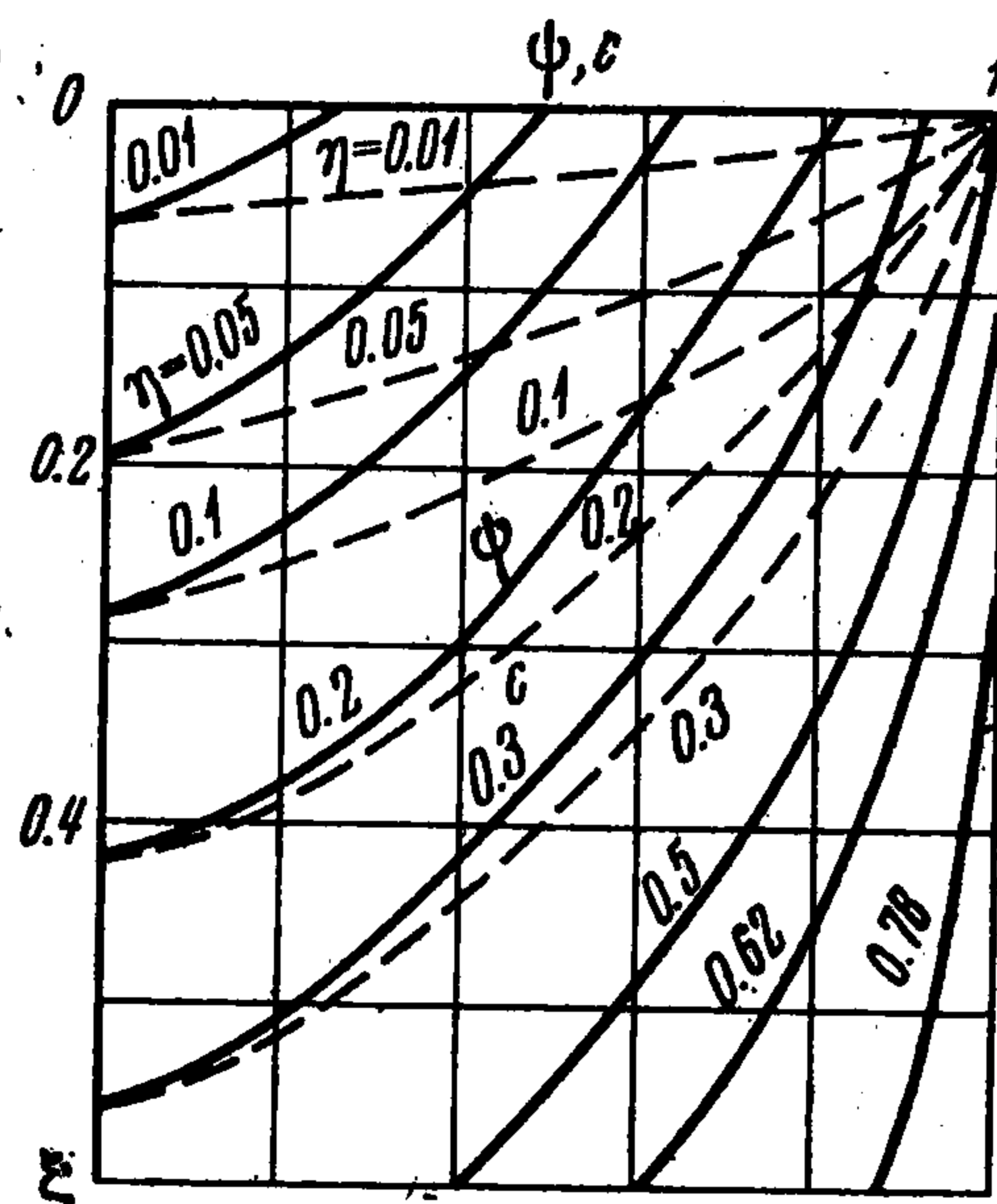
При небольших значениях аргументов можно пользоваться также следующими приближенными формулами:

$$\psi = \sqrt{6\eta} - 3\xi, \quad c = 1 - \sqrt{3/2} \eta^{-1} \xi, \quad \xi_*(\eta) = \sqrt{2/3} \eta \quad (3.14)$$

Отметим, что закон перемещения нижней границы реакционной области  $\xi_*(\eta)$  при малых  $\eta$  аналогичен закону перемещения границы раздела фаз в задаче Стефана [6].



Фиг. 3



Фиг. 4

На стационарном этапе реакции, когда  $\eta > 1/2$ , удовлетворяющий граничному условию (2.9) интеграл уравнения (3.5) имеет вид

$$\xi - \xi^*(\eta) = 3/2 \ln 3 - 1/6 \pi \sqrt{3} - \Phi(\psi) \quad (3.15)$$

Дифференцируя это выражение частным образом по  $\eta$ , приходим к соотношению

$$c = (d\xi^* / d\eta) \psi \quad (3.16)$$

Отсюда, полагая  $\xi = \xi^*(\eta)$ , получаем

$$d\xi^* / d\eta = 1 \quad (3.17)$$

Но  $\xi^* = 0$  при  $\eta = 1/2$ . Следовательно, граница реакционной зоны имеет вид

$$\xi^*(\eta) = \eta - 1/2 \quad (3.18)$$

Другая граница реакционной зоны определится из (3.15) при  $\psi = 0$

$$\xi_*(\eta) = \eta - 1/2 + 3/2 \ln 3 - 1/6 \pi \sqrt{3} \quad (3.19)$$

Таким образом, вследствие (3.15) и (3.16), безразмерная концентрация реагирующего газа  $c$  и степень превращения материала  $\psi$  на стационарном этапе реакции равны одна другой и зависят от разности аргументов  $\eta - \xi$ . Процесс приобретает характер бегущей волны с постоянной скоростью распространения. Границы реакционной зоны на этом этапе суть взаимно-

параллельные прямые, так что ее ширина

$$\xi_*(\eta) - \xi^*(\eta) = \frac{3}{2} \ln 3 - \frac{1}{6} \pi \sqrt{3} \quad (3.20)$$

постоянна. Точно так же постоянно время протекания химической реакции для всех частиц, глубина погружения которых больше чем  $\frac{3}{2} \ln 3 - \frac{1}{6} \pi \sqrt{3}$  (фиг. 3). Из сопоставления соотношений (3.6) и (3.15), а также (3.13) и (3.19) видно, что при переходе от начального этапа реакции к стационарному величины  $s$  и  $\psi$  не претерпевают разрыва, а граница реакционной зоны — излома.

На фиг. 4 представлены графики изменения относительной концентрации  $s$  и степени превращения материала  $\psi$  в зависимости от безразмерной координаты распределения  $\xi$  (на фигуре  $\zeta \equiv \xi$ ) при различных значениях безразмерного времени  $\eta$ . На начальной стадии массообмена ( $\eta < \frac{1}{2}$ ) кривые для  $s$  и  $\psi$  существенно различны. В стационарной области кривые обоих типов сливаются.

Отметим, что распределение концентрации и степени превращения материала по толщине реакционной зоны на стационарной стадии массообмена ( $\eta > \frac{1}{2}$ ) будет также по существу распределением соответствующих величин при противоточном движении газа и материала. Параметры противоточного аппарата (скорость схода материала, расход газа и т. п.) определяются из условия (3.17), которое представляет собой безразмерное уравнение материального баланса реакционной зоны при завершённом массообмене.

В заключение авторы пользуются случаем поблагодарить Л. А. Ладыженского за помощь в работе.

Поступила 28 VI 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э д с т р е м Л. О. Исследование механизма и кинетики окисления сырых магнетитовых окатышей. Сб. «Проблемы современной металлургии», М., Изд-во иностр. лит., 1958, № 1, стр. 3.
2. П о х в и с н е в А. П., К о ж е в н и к о в И. Ю., С п е к т о р А. Н., Я р х о Е. Н. Внедоменное получение железа за рубежом. М., «Металлургиздат», 1964.
3. Р о с т о в ц е в С. Т. Теория металлургических процессов. М., «Металлургиздат», 1945.
4. П р е д в о д и т е л е в А. С., Х и т р и н Л. Н., Ц у х а н о в а О. А., К о л о д ц е в Х. И., Г р о д з о в с к и й М. К. Горение углерода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
5. Л е й б е н з о н Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М.—Л., Гостехиздат, 1947.
6. К а р с л о у Г., Е г е р Д. Теплопроводность твердых тел. М., «Наука», 1964.