

МАКРОКИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ТИПА ГАЗ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Ю. М. Григорьев, С. И. Доронин, И. А. Филимонов*

Институт химической физики в Черноголовке РАН, 142432 Черноголовка

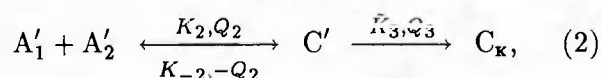
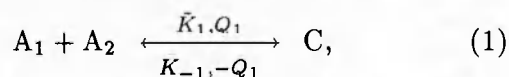
* Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черноголовка

В рамках двухмасштабного подхода для описания процессов физико-химической конденсации в двухфазных системах проведен теоретический анализ макрокинетики фазовыделения на микроскопическом уровне в изотермических и неизотермических условиях. Установлены сценарии превращения конденсированных частиц в химически активной среде, учитывающие экзотермичность реакций, конечность скоростей тепло- и массопереноса, фазовые превращения. Показано существенное влияние константы равновесия гетерогенных реакций на условия испарения или роста зародышей конденсированной фазы. Получен аналитический критерий направления фазового превращения в реакционноспособной среде, подтвержденный численными расчетами.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] был сформулирован двухуровневый подход к описанию химико-конденсационных процессов в потоке газа. В рамках этого подхода на микроскопическом уровне (с характерным масштабом порядка размера частиц) реагирующая среда моделировалась как реакционная ячейка с заданными кинетическими параметрами, а на макроскопическом уровне (с масштабом порядка размера реактора) она рассматривалась как сплошная среда с источниками тепла и вещества, вид которых определялся из решения задачи на микроуровне. В итоге для совокупности микро- и макроскопических переменных получалась связанная система уравнений, определяющих самосогласованное решение задачи в целом.

Предлагаемая работа продолжает исследование, начатое в [1]. В ней применительно к разработке методов управления составом реакционноспособной двухфазной смеси в окрестности зон гетерогенного фазовыделения (пленок, покрытий) проводится анализ процесса химической конденсации на микроскопическом уровне с учетом конечности скоростей тепло- и массопереноса, химических реакций, фазового перехода. В приближении равнодоступной поверхности [2] исследуется простейшая схема физико-химических превращений:



где уравнение (1) описывает гомогенную химическую реакцию в газе, уравнение (2) — химическую конденсацию газообразного продукта С на поверхности конденсированного продукта С_к (первая стадия является обратимой гетерогенной химической реакцией, вторая — собственно фазовым переходом). Приповерхностные значения концентраций исходных реагентов А_і (і = 1, 2) отмечены штрихом. В отличие от схемы, предложенной в [1], в настоящей работе расчеты проведены без использования сильного допущения о квазистационарности режима протекания гетерогенной реакции на поверхности конденсированного зародыша. Как показали предварительные исследования авторов и расчеты диффузионно-кинетических задач в гомогенных системах [3, 4], такое допущение приводит к очень жесткой системе уравнений, решение которой существует только в чрезвычайно узком диапазоне искомых величин, что не соответствует экспериментально наблюдаемым режимам. Более того, большинство моделей, использующих квазистационарное приближение, встречают серьезные трудности при описании процессов передачи энергии в ходе химического превращения (см. обзор [5]).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Система уравнений, описывающих рост (испарение) частиц конденсированной фазы с химико-конденсационными процессами на ее поверхности и в окружающем газе, которые

определяются кинетикой (1), (2), может быть получена из балансовых соотношений. Запишем баланс компонентов на поверхности частицы для некоторой фиксированной массы газа ($\rho V = \text{const}$):

$$\frac{1}{4\pi b^2 n V} \frac{d(a'_1 \rho V)}{dt} = -\tilde{K}_2 \rho^2 a'_1 (1 - a'_1 - c') + \tilde{K}_{-2} \rho c' + \tilde{\beta}_a \rho (c - c'), \quad (3)$$

$$\frac{1}{4\pi b^2 n V} \frac{d(c' \rho V)}{dt} = \tilde{K}_2 \rho^2 a'_1 (1 - a'_1 - c') - \tilde{K}_{-2} \rho c' - \tilde{K}_3 \rho (c' - c_b^{\text{sat}}) + \tilde{\beta}_c \rho (c - c'). \quad (4)$$

Здесь a_i — безразмерная макроскопическая концентрация реагентов в смеси, a'_i — безразмерная концентрация реагентов A_i вблизи поверхности конденсированного зародыша ($i = 1, 2$); b — текущий радиус зародыша конденсированной фазы; c — безразмерная макроскопическая концентрация газообразного продукта реакции в смеси, c' — безразмерная концентрация паров продукта вблизи поверхности зародыша, c_b^{sat} — безразмерная концентрация насыщенных паров конденсирующегося компонента над искривленной поверхностью зародыша; $\tilde{K}_1, \tilde{K}_{-1}$ — константы скоростей прямой и обратной газофазных химических реакций, а $\tilde{K}_2, \tilde{K}_{-2}$ — гетерогенных реакций соответственно, \tilde{K}_3 — константа скорости процесса собственно химической конденсации; n — концентрация конденсированных частиц в газе; t — время; V — объем рассматриваемой массы газодисперсной смеси; $\tilde{\beta}_a, \tilde{\beta}_c$ — коэффициенты массоотдачи исходных реагентов и продуктов реакции; ρ — текущая плотность газа.

Уравнение (3) описывает изменение со временем концентрации одного из реагентов на поверхности конденсированной частицы. Оно вызвано гетерогенной реакцией при химической конденсации и диффузией этого реагента из газа. Уравнение (4) описывает изменение со временем поверхностной концентрации газообразного продукта. Кроме гетерогенной реакции фазовый переход непосредственно влияет и на поверхностную концентрацию продукта. Уравнение роста частицы в зависимости от времени получается из баланса массы на ее поверхности:

$$\rho_f 4\pi b^2 \frac{db}{dt} = \left[\frac{\rho}{n} \left(1 - n \frac{4}{3} \pi b^3 \right) \right] \tilde{K}_3 (c' - c_b^{\text{sat}}) 4\pi b^2, \quad (5)$$

где ρ_f — плотность конденсированной фазы. Первый множитель в правой части уравнения

(5) соответствует массе газа, приходящейся на одну частицу. Уравнение (5) отражает эволюцию радиуса частицы b , определяемую исключительно процессом собственно конденсации.

Из баланса тепла на частице можно найти уравнение для ее температуры:

$$\frac{d}{dt} \left(\rho_f \frac{4}{3} \pi b^3 c_f T' \right) = \left\{ \frac{\nu_c}{V} Q_3 \tilde{K}_3 (c' - c_b^{\text{sat}}) + \frac{\nu_a}{V} Q_2 [\tilde{K}_2 \rho a'_1 (1 - a'_1 - c') - \tilde{K}_{-2} c'] - \alpha (T' - T) \right\} 4\pi b^2, \quad (6)$$

где c_f — теплоемкость конденсированной фазы при постоянном давлении; Q_2 — тепловой эффект гетерогенной реакции, Q_3 — собственно химической конденсации; T — средняя (макроскопическая) температура газодисперсной смеси, T' — температура конденсированной частицы; α — коэффициент теплоотдачи от частицы в газ; ν_a, ν_c — количество молей исходного реагента A_1 и паров продукта реакции в газе.

Несложно показать, что в безразмерном виде система уравнений (3)–(6), может быть представлена следующим образом:

$$\frac{1}{\psi^2} \frac{da'_1}{d\tau} = -W_2 + \frac{\beta_a}{K_3(T_s)} (a_1 - a'_1), \quad (7)$$

$$\frac{1}{\psi^2} \frac{dc'}{d\tau} = W_2 + \frac{K_3(\theta')}{K_3(T_s)} (c' - c_b^{\text{sat}}) + \frac{\beta_c}{K_3(T_s)} (c - c'), \quad (8)$$

$$\frac{d\psi}{d\tau} = \chi L_4 \left(1 - \psi^3 \frac{n}{n_e} \right) \frac{K_3(\theta')}{K_3(T_s)} (c' - c_b^{\text{sat}}), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta'}{d\tau} = & \frac{\chi}{\psi} \frac{L_3 K_3(\theta')}{K_3(T_s)} c' (c' - c_b^{\text{sat}}) + \\ & + \frac{\chi}{\psi} L_2 W_2 \left(\frac{a'_1}{\mu_{A_1}} + \frac{1 - a'_1 - c'}{\mu_{A_2}} + c' \right) - \\ & - \frac{\chi}{\psi} \left(\theta' + \frac{E_3}{RT_s} \right) L_4 \left(\frac{n_e}{n} - \psi^3 \right) \frac{K_3(\theta')}{K_3(T_s)} (c' - c_b^{\text{sat}}) - \\ & - \frac{1}{\psi^2} L_1 (\theta' - \theta), \quad (10) \end{aligned}$$

где $K_2 = \frac{\rho}{V} \tilde{K}_2$, $K_i = \frac{\tilde{K}_i}{V}$, $i = -2, 3$;

$$\beta_i = \frac{\tilde{\beta}_i}{V}, \quad i = a, c;$$

$$K_i = k_i \exp \left[-\frac{E_i}{RT_s} \left(\frac{RT_s}{E_3} \theta' + 1 \right) \right], \quad i = 2, -2, 3;$$

$$W_2 = \frac{K_2(\theta')}{K_3(T_s)} a'_1(1 - z'_1 - c') - \frac{K_{-2}(\theta')}{K_3(T_s)} c'.$$

Здесь E_i — энергии активации прямой и обратной газофазных ($i = -1, 1$), гетерогенных реакций ($i = -2, 2$) и собственно конденсации ($i = 3$); n_e — предельная концентрация частиц в газе; R — газовая постоянная; T_s — начальная температура смеси; μ_{A_i} — молекулярные массы компонентов A_i ($i = 1, 2$). Начальные условия для системы (7)–(10) следующие:

$$\tau = 0, \quad a'_1 = a'_{1,0}, \quad c' = c'_0, \quad \psi = 1, \quad \theta' = \theta'_0. \quad (11)$$

В задаче (7)–(11) введены безразмерные переменные

$$\tau = \frac{t}{t_c}, \quad \psi = \frac{b}{b_0}, \quad \theta' = \frac{E_3(T' - T_s)}{RT_s^2}$$

и следующие параметры: $\chi = \rho/\rho_0$; $\mu_i = \mu_{A_i}/\mu_c$, $i = 1, 2$; μ_c — молекулярная масса паров продукта реакции;

$$L_i = \frac{\rho_0 c_p}{\mu_c \rho_f c_f} \frac{n_e}{n} \frac{E_3}{RT_s^2} \frac{Q_i}{c_p}, \quad i = 2, 3, \quad (12)$$

где Q_i — тепловой эффект i -й реакции; $L_4 = \rho_0/\rho_f n V$ — параметр, характеризующий стефановский поток на частицу (ρ_0 — начальная плотность газа); $L_1 = t_c/t_h$ — отношение характерного времени химической конденсации (t_c) к характерному времени теплоотвода от частицы (t_h), где

$$t_c = [4\pi b_0^2 n V K_3(T_s)]^{-1}, \quad (13)$$

$$t_h = \frac{2}{3} \frac{b_0^2}{Nu \alpha} \frac{\rho_f c_f}{\rho_0 c_p}, \quad (14)$$

$$t_d = (4\pi b_0^2 n V \beta_i)^{-1}, \quad i = a, c. \quad (15)$$

Здесь Nu — число Нуссельта; t_d — характерное время диффузии i -го компонента; α — температуропроводность газа.

Уравнение (10) показывает изменение со временем температуры частицы, которая может отличаться от температуры окружающего ее газа. Первый член в правой части (10) соответствует тепловыделению за счет собственно конденсационных процессов, второй — за счет гетерогенной реакции ассоциации, третий член связан с конвективным (стефановским) тепловым потоком на частицу, а четвертый — с теплообменом между частицей и газом. Интересно, что в покоящейся в целом газодисперсной смеси могут возникать стефановские течения, обусловленные изменением размера частиц, а следовательно, определяемые

только процессами фазового перехода 1-го рода. Расчеты выполнялись при следующих значениях параметров: $E_2 = 1,92 \cdot 10^4$ Дж/моль, $E_{-2} = 1,5 \cdot 10^4$ Дж/моль, $E_3 = 5 \cdot 10^4$ Дж/моль, $Q_2 = 4,2 \cdot 10^3$ Дж/моль, $Q_3 = 4 \cdot 10^5$ Дж/моль, $V = 10^{-12}$ м³; $n = 10^{12}$ м⁻³; $Nu = 1$; $c_p = 19,7$ Дж/(моль · К); $c_f = 5,68 \cdot 10^2$ Дж/(кг · К); $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-5}$ м²/с; $\rho_f = 2,21 \cdot 10^3$ кг/м³; $\mu_c = 2,4 \cdot 10^{-2}$ кг/моль; $\mu_1 = \mu_2 = 0,5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Численные расчеты проводили в два этапа. На первом изучали кинетику физико-химических превращений (1), (2) в изотермических условиях (для термонейтральных реакций или областей сильного испарения исходных частиц $\psi \ll 1$) и рассматривали влияние неоднородности реагентов. Выявлено, что в зависимости от соотношения характерных времен гетерогенной реакции t_r (связано с W_2), собственно конденсации t_c и переноса компонентов t_d возможны следующие сценарии развития процесса:

$$1) \quad \text{при} \quad t_r \gg t_d \gtrsim t \gg t_c \quad (16)$$

быстрое установление фазового равновесия на поверхности частиц с последующим медленным квазиравновесным изменением концентрации газообразных реагентов у поверхности, вызванным потоками вещества из объема газа (рис. 1);

$$2) \quad \text{при} \quad t_d \gg t_r \gtrsim t \gg t_c \quad (17)$$

быстрое установление фазового равновесия на поверхности частиц с последующим медленным гетерогенным превращением газообразных компонентов на ней;

$$3) \quad \text{при} \quad t_d \gg t_c \gtrsim t \gg t_r \quad (18)$$

быстрое установление гетерогенного равновесия на поверхности частиц с последующей более медленной релаксацией метастабильного состояния газа на ней (рис. 2);

$$4) \quad \text{при} \quad t_r \gg t_c \gtrsim t \gg t_d \quad (19)$$

быстрая релаксация к однородному по объему распределению компонентов в газе с неравномерным по отношению к частице составом.

В соответствии с общепринятой классификацией режимов гетерогенных реакций [2] можно определить, что соотношения (16), (17) отвечают кинетическому и диффузионному режимам гетерогенного реагирования в условиях

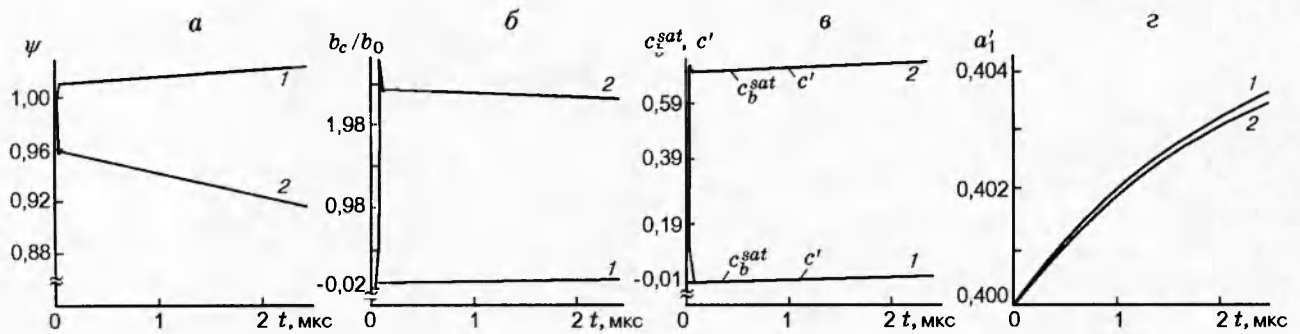


Рис. 1. Кинетический режим гетерогенного превращения на поверхности конденсированных частиц в условиях быстрого установления фазового равновесия (термонеutralные реакции):

a — динамика изменения радиуса частиц, *б* — критического размера зародышей, *в*, *г* — поверхностной концентрации компонентов газа; $T_s = 1300$ K, $b_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ м, $a_1'(0) = 0,4$, $a_1 = 0,405$, $c'(0) = 0,13$, $c = 0,12$; 1 — $K_2/K_3 = 5 \cdot 10^{-12}$, $K_{-2}/K_3 = 5 \cdot 10^{-11}$, 2 — $K_2/K_3 = 5 \cdot 10^{-12}$, $K_{-2}/K_3 = 10^{-12}$

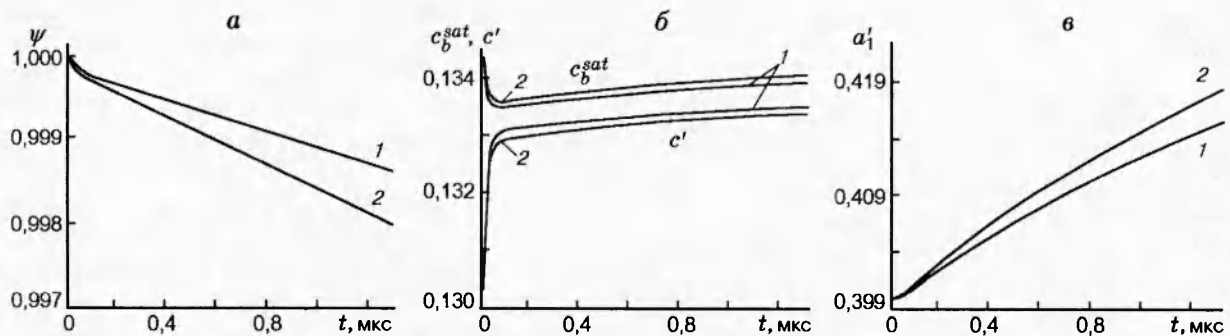


Рис. 2. Диффузионный режим собственно конденсации в условиях быстрого установления гетерогенного химического равновесия (термонеutralные реакции):

a — динамика изменения радиуса частиц, *б*, *в* — поверхностной концентрации компонентов газа; $T_s = 1300$ K, $b_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ м, $a_1'(0) = 0,4$, $c'(0) = 0,13$, $K_2/K_3 = 10^{-6}$, $K_{-2}/K_3 = 10^{-6}$; 1 — $a_1 = 0,395$, $c = 0,14$, 2 — $a_1 = 0,405$, $c = 0,12$

фазового равновесия, условие (18) — диффузионному режиму собственно конденсации в условиях гетерогенного равновесия. Режим 4 можно было бы назвать кинетическим режимом конденсации, имея в виду, однако, что процесс собственно конденсации контролируется кинетикой гетерогенных процессов.

По мнению авторов, один из наиболее интересных эффектов на этом этапе обнаружен в режиме 1. Оказалось, что в этом случае, несмотря на малое влияние гетерогенных химических превращений на состав газовой смеси, константа равновесия гетерогенной реакции ассоциации сильно влияет на концентрацию насыщенных паров конденсирующегося компонента (см. рис. 1), определяя тем самым условия роста и испарения зародышей конденса-

рованной фазы и связанное с ними изменение состава газа. Покажем на примере гетерогенной реакции (2) возможность такого влияния. В соответствии с рассуждениями [1] введем константу равновесия K_e рассматриваемой обратной гетерогенной реакции [6]:

$$K_e = \frac{a_1'(1 - a_1' - c')}{c'}, \quad K_e = \frac{K_{-2}(T)}{K_2(T)}$$

и выразим через нее изменение термодинамического потенциала Гиббса G в ходе химической конденсации (2) с учетом фазового перехода $C' \rightarrow C_K$:

$$\Delta G = -\frac{RT}{N_A} \ln K_e + \frac{RT}{N_A} \ln \frac{a_1'(1 - a_1' - c')}{c'} - \frac{RT}{N_A} \ln \frac{c'}{c_\infty^{sat}}, \quad (20)$$

где N_A — число Авогадро; c_∞^{sat} — безразмерная концентрация насыщенных паров конденсирующегося компонента над плоской поверхностью зародыша. Считая зависимость $K_e(T)$ известной (например, из специально организованных экспериментов или табличных данных), из выражения (20) находим величину c_∞^{sat} , обращающую в нуль изменение термодинамического потенциала в процессе химической конденсации (2):

$$c_\infty^{sat} = \frac{a'_1(1 - a'_1)}{K_e(T) + 1}, \quad c' = c_\infty^{sat} \text{ при } \Delta G = 0. \quad (21)$$

Таким образом, давление насыщенных паров конденсирующегося компонента оказывается обратно пропорциональным константе равновесия гетерогенной реакции ассоциативно-диссоциативного типа (см. (21)). Соответственно различные значения K_e приводят к разным значениям c_∞^{sat} и разным условиям роста и испарения конденсированных частиц (см. рис. 1, кривые 1, 2).

По устоявшейся терминологии под c_∞^{sat} следует подразумевать концентрацию насыщенных паров компонента С над плоской поверхностью конденсированного продукта C_k . Однако необходимо иметь в виду, что для нескольких одновременно протекающих химических реакций эта величина обладает некоторой спецификой. Она не может быть реализована на практике одновременно для всех возможных реакций и в этом смысле имеет виртуальный характер. Ее нужно рассматривать как виртуальную величину, по отношению к которой определяется направление фазового превращения в данной точке реагирующей среды для данного реакционного канала [1]. Соответственно для каждого реакционного канала будет получаться свое значение концентрации насыщенных паров при заданных макроскопических параметрах T, a_i, c в рассматриваемой точке реагирующего объема. Те реакции, у которых в данных условиях значения c_∞^{sat} достаточно велики, будут испарять зародыши конденсированной фазы ($c' < c_\infty^{sat}$), а реакции с малыми значениями c_∞^{sat} ($c' > c_\infty^{sat}$) в зависимости от отношения между текущим радиусом зародыша b и его критическим размером b_c — способствовать росту частиц конденсированной фазы или тоже их испарению. Аналогично тому, как это делается в термодинамической теории зародышеобразования [6], можно показать, что критический размер зародыша b_c однозначно связан с изменением термодина-

ческого потенциала ΔG в ходе реакции:

$$b_c = -4\sigma\mu_c/\rho_f N_A \Delta G, \quad (22)$$

где σ — поверхностная энергия единицы площади образующейся конденсированной фазы. При слабом отклонении от равновесия в ассоциативно-диссоциативной гетерогенной реакции (режим 3)

$$\Delta G \simeq -\frac{RT}{N_A} \ln \frac{c'}{c_\infty^{sat}}, \quad (23)$$

$$b_c \simeq \frac{4\sigma\mu_c}{\rho_f} / \left(RT \ln \frac{c'}{c_\infty^{sat}} \right), \quad \frac{c_b^{sat}}{c_\infty^{sat}} \simeq \left(\frac{c'}{c_\infty^{sat}} \right)^{b/b_c}.$$

Если в дополнение к этому мала степень пересыщения ($|c' - c_\infty^{sat}|/c_\infty^{sat} \ll 1$), то соотношения (23) с достаточно хорошей степенью точности могут быть линеаризованы:

$$\Delta G \simeq -\frac{RT}{N_A} \frac{c' - c_\infty^{sat}}{c_\infty^{sat}}, \quad b_c \simeq \frac{4\sigma\mu_c}{RT\rho_f} \frac{c_\infty^{sat}}{c' - c_\infty^{sat}}.$$

$$c_b^{sat} \simeq c_\infty^{sat} + (c' - c_\infty^{sat}) \frac{b}{b_c}.$$

При помощи соотношений (23) можно получить аналитический критерий условий роста и испарения конденсированных частиц. Для этого воспользуемся необходимыми и достаточными условиями роста:

$$c' > c_i^{sat}, \quad b > b_c, \quad (24)$$

и испарения зародышей конденсированной фазы:

$$c' < c_b^{sat} \text{ или } b < b_c \text{ при } c' > c_b^{sat}. \quad (25)$$

Исходя из соотношений (23) найдем выражение

$$\ln \frac{c'}{c_b^{sat}} = \left(1 - \frac{b_c}{b}\right) \ln x = \left(1 - \frac{b^*}{b \ln x}\right) \ln x$$

и преобразуем условия (24), (25) соответственно к следующим:

$$\ln x > \frac{b^*}{b} > 0, \quad (26)$$

$$\ln x < \frac{b^*}{b}, \quad (27)$$

где

$$x = \frac{c'}{c_\infty^{sat}}, \quad b_c = \frac{b^*}{\ln x}, \quad b^* = \frac{4\sigma\mu_c}{RT\rho_f}.$$

Для рассматриваемой кинетики физико-химических превращений согласно (26), (27) существует некоторая промежуточная область концентраций газообразного реагента

$$a'_{1-} > a'_1 > a'_{1+}, \quad (28)$$

где $a'_{1+,-} = [1 \pm \sqrt{1 - 4c'(1 + K_e) \exp(-b^*/b)}]$, в которой частица испаряется. Вне области (28), т. е. при

$$1 > a'_1 > a'_{1+}, \quad a'_{1-} > a'_1 > 0, \quad (29)$$

частицы растут.

Из соотношений (28), (29) следует, что для частиц разного размера концентрационные области роста и испарения различаются. В предельных случаях очень большого значения константы равновесия ассоциативно-диссоциативной гетерогенной реакции ($K_e \rightarrow \infty$) или концентрации продукта реакции ($c' \rightarrow 1$ при $b \gtrsim b^*$) область испарения исчезает, растут частицы любого размера.

Справедливость критериев роста и испарения конденсированных частиц (28), (29) проверена и подтверждена численными расчетами. Расчеты показали, что при достаточно больших константах скорости гетерогенной реакции влияние диффузионного переноса компонентов существенно только в областях с сильно нестехиометрическим составом, где реакция заторможена (см. рис. 2). Там, где состав смеси недостаточно сильно отличается от стехиометрии, характерное время гетерогенной реакции мало и процессы диффузии и установления фазового равновесия развиваются на фоне гетерогенного равновесия. Характерный минимум на кривых 1, 2 (см. рис. 2) зависимости $a'_1(t)$, обнаруженный в расчете, как раз соответствует моменту установления гетерогенного равновесия на поверхности частицы. Более поздние различия между этими и другими кривыми 1, 2 на рис. 2 вызваны разными направлениями диффузионных потоков компонента A_1 : от частицы к газу для кривых 1 и наоборот для кривых 2.

На втором этапе работы изучали кинетику физико-химических превращений в системе при возможном изменении температуры частицы, но уже в первоначально однородной по составу газовой смеси. Поэтому наряду с характерными временами t_d, t_c, t_r в этом случае большую роль играют характерное время тепловой инерции частицы

$$t_i = t_c/L_3 \quad (30)$$

и характерное время теплоотвода t_h . Здесь тоже можно выделить разные сценарии развития процесса химической конденсации:

1) при $\{t_r, t_h, t_d\} \gg t_i \gtrsim t_c$ быстрое установление фазового равновесия на поверхности частицы сменяется медленным квазиравновесным стремлением к химическому, тепловому и

диффузионному равновесию в ее окрестности (рис. 3);

2) при $t_c \gg \{t_r, t_i\} \gtrsim \{t_h, t_d\}$ происходит установление теплового, диффузионного и химического равновесия в окрестности частицы в отсутствие фазового равновесия на ее поверхности (рис. 4);

3) при $t_h \gtrsim \{t_c, t_r, t_d\} \gg t_i$ медленная релаксация метастабильного состояния газа у поверхности частицы с переходом к химическому и диффузионному равновесию в отсутствие теплового равновесия с газом (рис. 5);

4) при $t_c \gg \{t_r, t_d\} \gtrsim t_i \gtrsim t_h$ быстрое установление теплового равновесия между частицей и газом с последующим стремлением к химическому и диффузионному равновесию в ее окрестности при полном отсутствии фазового равновесия на поверхности частицы (см. рис. 4).

В соответствии с приведенной классификацией режимов физико-химической конденсации в газодисперсной смеси наличие (режим 1) или отсутствие (режимы 2–4) фазового равновесия на поверхности конденсированных частиц определяется главным образом одним параметром — отношением времени жизни метастабильного состояния газа к времени тепловой инерции частицы в процессе конденсации (L_3). В зависимости от соотношения удельных теплостойкостей газообразной и конденсированной фаз (см. (12)), от теоретически предельно возможной (зависит только от размера частиц) и фактической концентраций частиц, а также от величины теплового эффекта стадии конденсации параметр L_3 может принимать различные значения. Газодисперсные смеси с достаточно крупными частицами и не слишком малой температурой имеют значения L_3 порядка единицы. Для смесей же с малой концентрацией достаточно мелких частиц этот параметр оказывается существенно большим.

Для больших значений L_3 фазовое равновесие достигается не сразу или не устанавливается вообще, а состав газа (за исследуемые времена) меняется мало (см. рис. 4, 5). Все изменения определяются, главным образом, поведением функции $c_b^{sat}(T, b)$. Частицы могут расти или испаряться в зависимости от начальных условий. При этом в режиме роста наиболее сильно проявляется зависимость функции $c_b^{sat}(T, b)$ от температуры, а в режиме испарения (при сильном уменьшении) — от размера частицы. Для выбранных кинетических параметров увеличение температуры частицы со-

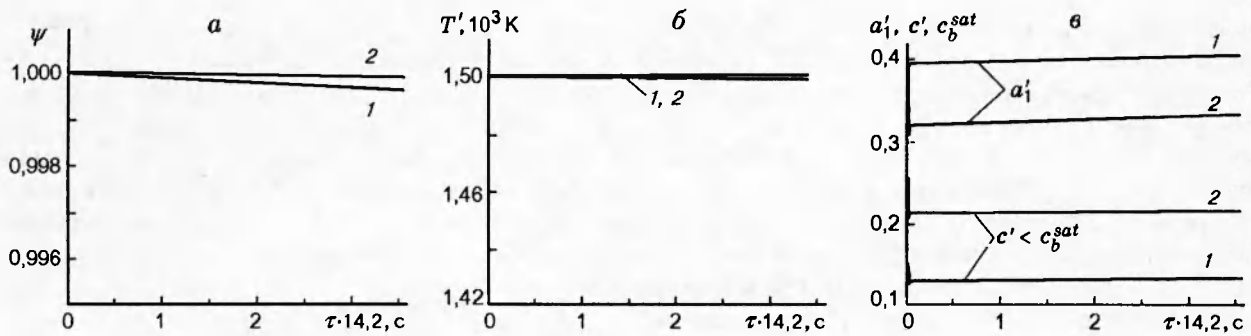


Рис. 3. Физико-химическая конденсация в газодисперсной смеси в условиях быстрого установления фазового равновесия на поверхности конденсированных частиц:

a — динамика изменения радиуса частицы, *б* — температуры, *в* — поверхностной концентрации компонентов газа; $T_s = 1500$ К, $b_0 = 10^{-5}$ м, $a'_1(0) = 0,38$, $a_1 = 0,38$, $c'(0) = 0,15$, $c = 0,15$; 1 — $K_2/K_3 = 1$, $K_{-2}/K_3 = 1$, 2 — $K_2/K_3 = 2$, $K_{-2}/K_3 = 1$

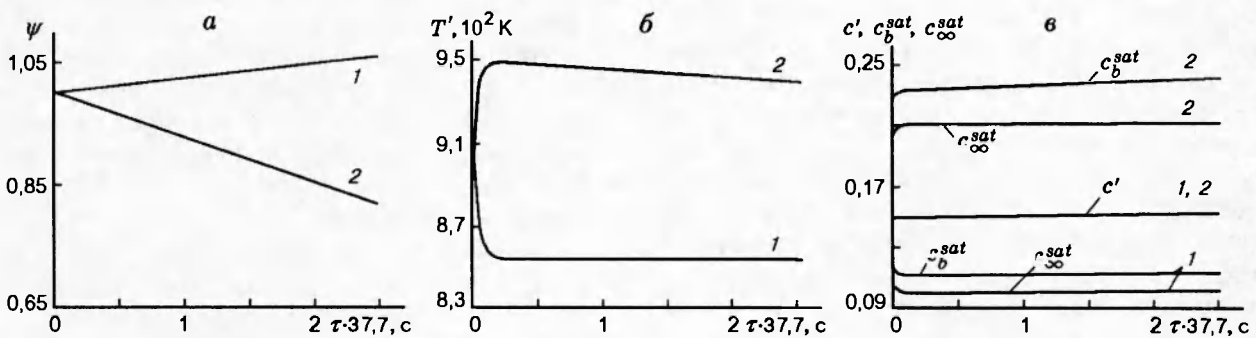


Рис. 4. Физико-химическая конденсация в газодисперсной смеси в отсутствие фазового равновесия на поверхности конденсированных частиц:

a — динамика изменения радиуса частицы, *б* — температуры, *в* — поверхностной концентрации компонентов газа; $T_s = 900$ К, $b_0 = 10^{-7}$ м, $a'_1(0) = 0,38$, $a_1 = 0,38$, $c'(0) = 0,15$, $c = 0,15$; 1 — $K_2/K_3 = 1$, $K_{-2}/K_3 = 1$, 2 — $K_2/K_3 = 2$, $K_{-2}/K_3 = 1$

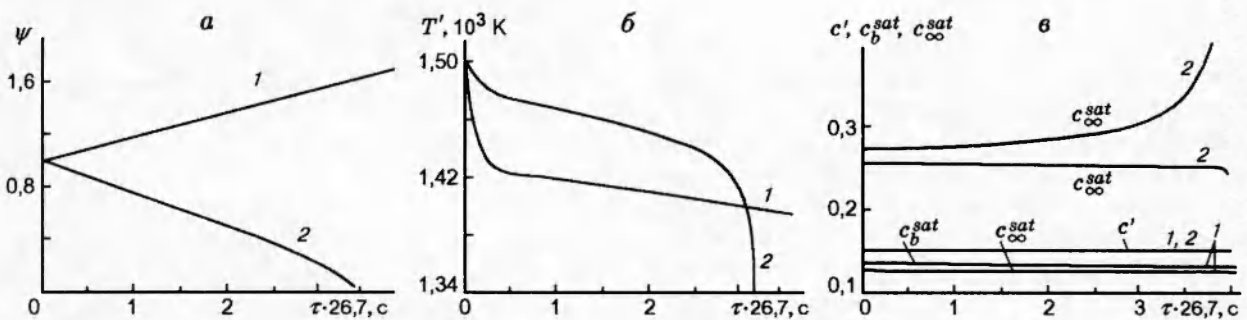


Рис. 5. Физико-химическая конденсация в газодисперсной смеси в отсутствие теплового и фазового равновесия на поверхности конденсированных частиц:

a — динамика изменения радиуса частицы, *б* — температуры, *в* — поверхностной концентрации компонентов газа; $T_s = 1500$ К, $b_0 = 10^{-7}$ м, $a'_1(0) = 0,38$, $a_1 = 0,38$, $c'(0) = 0,15$, $c = 0,15$; 1 — $K_2/K_3 = 1$, $K_{-2}/K_3 = 1$, 2 — $K_2/K_3 = 2$, $K_{-2}/K_3 = 1$

проводится некоторым, достаточно слабым, увеличением концентрации насыщенных паров конденсирующегося компонента $c_b^{sat}(T, b)$ и наоборот (см. рис. 4). Сильное же уменьшение размера частицы приводит к резкому росту функции $c_b^{sat}(T, b)$ (см. рис. 5, кривая 2). Поведение температуры частицы в первые моменты времени определяется влиянием трех тепловых потоков: конденсационного, конвективного (обусловленного стефановскими течениями) и химического (связанного с гетерогенной ассоциативно-диссоциативной реакцией). Причем конвективный тепловой поток всегда противоположен по направлению конденсационному. В зависимости от соотношения между величинами этих потоков температура частицы может как убывать, так и расти (см. рис. 4, 5). Знаки конденсационного и конвективного потоков определяются знаком разности $c' - c_b^{at}$, а направление химического теплового потока — знаком разности $c' - c'_e$, где c'_e — равновесное значение концентрации компонента конденсирующегося газа для стадии гетерогенного химического превращения. В итоге возможны две ситуации: по мере нагрева размер частицы уменьшается, так как тепловой поток на частицу из-за гетерогенной реакции превышает отвод тепла от частицы в газ вследствие ее испарения; по мере охлаждения частица растет (гетерогенный реакционный тепловой поток от частицы превышает конденсационный тепловой поток на нее). С течением времени по мере изменения температуры частицы начинают играть роль процессы кондуктивного теплообмена между частицей и окружающим ее газом. В результате на температурных кривых могут появляться характерные максимумы или плато (см. рис. 4, 5).

При малом значении L_3 ($L_3 \lesssim 1$) частицы быстро достигают состояния фазового равновесия, и в дальнейшем процесс осуществляется в квазиравновесном режиме (см. рис. 3). Пересыщение (недосыщение) в газе быстро снимается. Но, как и для случая больших значений L_3 , изменение температуры частиц в первые моменты времени определяется соотношением между конденсационным, конвективным и химическим тепловыми потоками. Впоследствии по мере изменения температуры частицы начинает играть роль кондуктивный теплообмен, стремящийся компенсировать суммарный тепловой поток от первых трех факторов. Кривые изменения концентраций компонентов газа у поверхности частицы имеют две ярко выра-

женные области: первая (очень узкая) связана с релаксацией к состоянию фазового равновесия, а вторая — со значительно более медленным приближением к химическому, диффузионному и тепловому равновесию (см. рис. 3). Как и в случае больших значений L_3 , соотношение между нагревом (охлаждением), ростом (испарением) и увеличением (уменьшением) концентрации на поверхности может быть самым разнообразным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что наличие или отсутствие фазового равновесия в окрестности конденсированных частиц определяется, главным образом, одним параметром — отношением времени жизни метастабильного состояния газа к времени тепловой инерции частицы в процессе конденсации. Выяснено, что константа равновесия гетерогенной реакции сильно влияет на величину концентрации насыщенных паров конденсирующегося компонента, определяет условия роста и испарения зародышей конденсированной фазы и связанное с ними изменение состава газа. Поведение температуры частицы определяется влиянием трех тепловых потоков: собственно конденсационного, конвективного и химического, связанного с гетерогенной реакцией на ее поверхности. Причем конвективный тепловой поток всегда противоположен по направлению конденсационному. В зависимости от соотношения между величинами этих потоков температура частицы может как убывать, так и расти, соотношение между нагревом (охлаждением), ростом (испарением) и увеличением (уменьшением) концентрации реагентов на поверхности частицы может быть самым разнообразным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32023а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев Ю. М., Филимонов И. А. К теории химической конденсации в потоке газа // Хим. физика. 1994. Т. 13, № 10. С. 147–155.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
3. Warnatz J. Resolution of gas phase and surface combustion chemistry into elementary reactions // 24th (Intern.) Symp. on Combustion. The Combustion Inst., 1992. P. 553–579.

4. **Dean A. M.** Predictions of pressure and temperature effects upon radical addition and recombination reactions // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 4600.
5. **Just Th.** Multichannel reactions in combustion // 25th (Intern.) Symp. on Combustion. The Combustion Inst., 1994. Invited Lecture.
6. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.

Поступила в редакцию 23/III 1997 г.
