

## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ТЕПЛО- И МАССООБМЕНЕ В УСЛОВИЯХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИЛИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

© 2011 Н. В. Чуркина

Тольяттинский государственный университет

На примере обжига частиц известняка показано, что можно получить непрерывные решения для всех этапов процесса. Предлагаемый метод применим для решения конкретных задач тепло- и массообмена в условиях химических реакций или структурных превращений, что может быть полезным для теоретического анализа кинетики технологических процессов.

*Сферические частицы, тепло- и массообмен, кинетика, химические реакции, фазовые превращения.*

Большинство процессов в природе и сфере производства связаны с явлениями тепло- и массообмена. В производстве – это процессы сушки, обжига различных материалов, процессы горения, процессы, происходящие в аппаратах химического производства. Часто теплообмен и диффузия связаны с фазовыми превращениями; например, структурные превращения в сплавах, процессы азотирования и наводороживания. На различных этапах процесса параметрами, определяющими скорость процесса, могут быть скорость химической реакции, безразмерные критерии теплообмена и массообмена [1, 2].

Решение уравнений тепло- и массопереноса при фазовых превращениях или в условиях химической реакции представляет сложную задачу, так как в общем случае нужно найти решение системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных. Из тех или иных соображений разбивают процесс тепло- и массообмена на этапы, на каждом из которых скорость процесса определяется наиболее медленным из протекающих кинетических явлений.

В интересных для практики случаях процесс фазового превращения или химической реакции начинается с поверхности частицы. В этом случае для частицы решается внутренняя задача о тепло- и массообмене в условиях фазового превращения или химической реакции. В дальнейшем для определенности будем говорить о химической реакции. Не теряя общности, частицу можно считать сферической. Примем, что один из конечных продуктов реакции выделяется в виде газовой фазы.

Фронт химической реакции является границей, на которой поглощается или вы-

деляется теплота реакции. Можно ввести характерные постоянные времени диффузии, термодиффузии и химической реакции:

$$t_D = D^{-1}l^2, \quad t_T = D_T^{-1}l^2, \quad t_R = K_R^{-1}l. \quad (1)$$

Здесь  $D, D_T$  – коэффициенты диффузии и термодиффузии,  $K_R$  – постоянная реакции,  $l$  – расстояние от поверхности частиц до фронта реакции. Соотношения между  $t_D, t_T, t_R$  изменяются при распространении фронта реакции. Например, при обжиге вначале при низкой температуре  $t_R \gg t_D \sim t_T$ , с повышением температуры соотношение изменяется на противоположное  $t_R \ll t_D \sim t_T$ , в дальнейшем за счет затруднения отвода продуктов реакции возможна ситуация  $t_D \gg t_T \gg t_R$ . Существуют области, в которых одинаково важную роль играют два или три процесса. Очевидно, в таких областях существуют точки бифуркации решений системы уравнений. В работе предлагается приближенный метод решения системы уравнений кинетики, который дает возможность численного анализа процесса химической реакции, а также фазовых превращений.

Рассмотрим реакцию обжига сферической частицы. В результате реакции частица (рис. 1) разделена на две области: I –  $0 \leq r \leq r_1$  – область непрореагировавшего материала, II –  $r_1 \leq r \leq R$  – область, где реакция завершилась.

Введем безразмерные радиус и температуру:

$$x = \frac{r}{R}, \quad x_1 = \frac{r_1}{R}, \quad \theta = \frac{T_f - T}{T_f - T_0}, \quad (2)$$

где  $T, T_f, T_0$  – температуры в точке  $x$ , среды и начальная температура частицы соответственно.

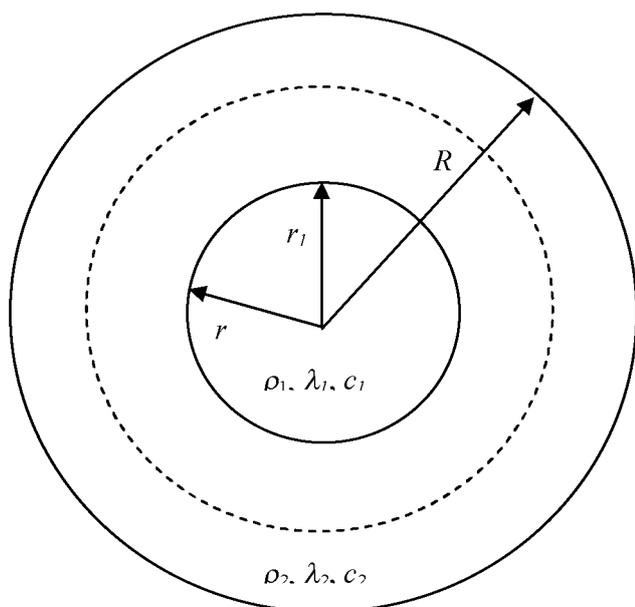


Рис. 1. Распределение фронта реакции в сферической частице:  $R$  – радиус частицы;  $r_1$  – радиус фронта реакции (поглощения тепла);  $\rho_1, \lambda_1, c_1$  и  $\rho_2, \lambda_2, c_2$  – плотность, теплопроводность и удельная теплоемкость материала до (область I) и после реакции (область II) соответственно

В квазиравновесном приближении уравнение теплопроводности сводится к уравнению Лапласа

$$\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) = 0. \quad (3)$$

На поверхности частицы примем граничные условия третьего рода, для фронта реакции температура равна температуре реакции  $\theta_p$ , тогда в безразмерном виде эти условия можем записать так:

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial x} \right|_{x=1} = B_i \theta \Big|_{x=1}, \theta \Big|_{x=1} = \theta_p, B_i = \frac{\alpha R}{\lambda_2}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплообмена, введен безразмерный коэффициент теплообмена Био.

Получим уравнения для определения  $c_1, c_2$ :

$$\frac{c_1}{x_1} + c_2 = \theta_p, c_1 = B_i (c_1 + c_2). \quad (5)$$

Найдем, что

$$c_1 = \frac{B_i \theta_p}{1 + x_1^{-1} B_i (1 - x_1)} c_1, c_2 = \theta_p - \frac{c_1}{x_1}. \quad (6)$$

Уравнение (3) при граничных условиях (4) имеет решение

$$\theta = \begin{cases} \theta_p \frac{x_1}{x} \frac{B_i + (1 - B_i)x}{B_i + (1 - B_i)x_1}, & 1 \geq x \geq x_1 \\ \theta_p, & x_1 \geq x \geq 0. \end{cases} \quad (7)$$

Чтобы найти зависимость температуры от времени, составим уравнение теплового баланса, в безразмерных величинах оно имеет вид

$$-B_i \theta_\omega dF_0 = \Pi_p x_1^2 dx_1 + \frac{1}{3} [x_1^3 d\theta_p + (1 - x_1^3) j_1 d\bar{\theta}_2].$$

Отсюда  $j_1 = \frac{C_2 \gamma_2}{C_1 \gamma_1}. \quad (8)$

Здесь  $\theta_\omega$  – безразмерная температура на поверхности частицы, которая выражается через температуру реакции:

$$\Theta_\omega = \Theta_p x_1 [B_i + (1 + B_i)x_1]^{-1}. \quad (9)$$

Безразмерная теплота реакции  $\Pi_p$  и критерий Фурье  $F_0$  определяются формулами

$$\Pi_p = \frac{q_p}{C_1 (T_f - T_0)}, F_0 = \frac{D_{T_2} t}{R^2}, \quad (10)$$

где  $D_{T_2} = \frac{\alpha}{\gamma_2 \lambda_2}$  – температуропроводность

прореагировавшего материала, а  $q_p$  – удельная теплота реакции.  $d\bar{\theta}_2$  – изменение средней температуры в области II, в области I средняя температура, очевидно, равна  $\theta_p$ .

После несложных, но громоздких вычислений из уравнения (8) получим зависимость безразмерного радиуса  $x_1$  и безразмерной температуры реакции  $\theta_p$  от безразмерного времени  $F_0$ .

Для уравнения диффузии воспользуемся уравнением

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dx} = -q_m$$

или

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dx} = -q_m, \quad (11)$$

где  $q_m$  – безразмерный массовый поток,  $P$  – давление газовой компоненты.

Уравнение (11) легко интегрируется:

$$P_1 = P_1 e^{q_m (x_1 - x)}, \quad x_1 \leq x \leq 1, \quad (12)$$

где  $P_1$  – давление в зоне реакции.

Можно показать, что

$$q_m = B_{iD} = \frac{\alpha_D R}{D}. \quad (13)$$

В безразмерном виде кинетическое уравнение химической реакции примет вид

$$\frac{dx_1}{dF_0} = -k_p,$$

$$k_p = k_1 \left( e^{-\varepsilon \theta_p} - \rho_1 \right),$$

$$k_p = \frac{RC}{\lambda} K_p. \quad (14)$$

Здесь  $\varepsilon = \frac{E}{T_f^2} (T_f - T_p)$ ,  $E$  – постоянная в

законе Аррениуса,  $\rho_1$  – безразмерное давление в зоне реакции. Уравнения (8), (12), (14) составляют систему нелинейных уравнений, которую после упрощений можно представить в виде

$$\frac{dx_1}{dF_0} = -K_1 \left( e^{-\varepsilon \theta_p} - \rho_1 \right), \quad (15.1)$$

$$-B_i \theta_\omega dF_0 = \Pi_p x_1^2 dx_1 + \frac{1}{3} [x_1^3 + (1-x_1^3)j_1] d\theta_p, \quad (15.2)$$

$$B \rho_1 e^{B_i \theta(x_1-1)} = \frac{1}{6(1-j_1)} (1-x_1^3) d\rho_1 + x_1^2 dx_1, \quad (15.3)$$

$$\theta_\omega = \theta_p x_1 [B_i + (1-B_i)x_1]^{-1}. \quad (15.4)$$

Рассмотрим обжиг частиц известняка. При сухом способе обжига сырье в виде частиц подается в декарбонизатор или другие аппараты. От размеров частиц и условий обжига зависит время завершения процесса, которое является одним из важнейших параметров для расчета технологии процесса. Теоретически время обжига можно вычислить, решив внутреннюю задачу о тепло- и массообмене в процессе обжига.

Основная реакция обжига идет с поглощением тепла:



На рис. 2 показаны зависимости безразмерных величин: температуры реакции  $\theta_p$ , давления на фронте реакции  $\rho_1$ , положения фронта реакции  $x_1$ , а также степени декарбонизации  $(1-x_1^3)$  и температуры на поверхности частицы  $\theta_\omega$  от безразмерного времени  $F_0$ , вычисленные для случая декарбонизации частиц известняка размером  $2 \cdot 10^{-4}$  м при  $T_f=950$  К,  $T_\theta=600$  К. Теплофизические величины для данной реакции взяты из источника [3]. Полученные зависимости соответствуют представлениям о физике реального процесса. Время декарбонизации  $F_0=0.2$ ,  $t=0.4$  с по порядку величины согласуется с результатами для циклонных декарбонизаторов [4].

В методе квазиравновесного приближения существенно упрощается математиче-

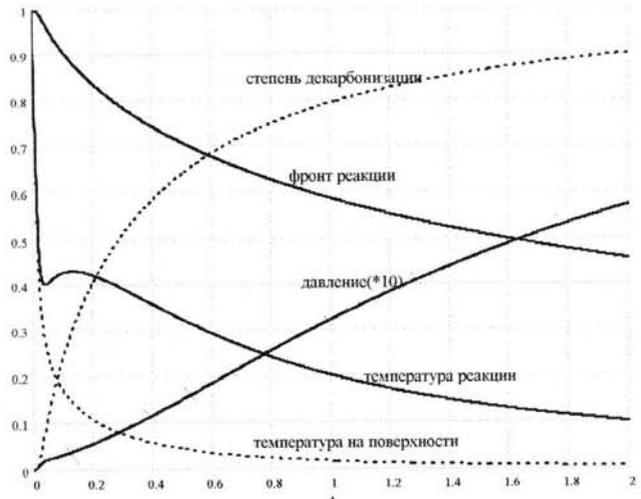


Рис. 2. Зависимость параметров, характеризующих кинетику обжига  $CaCO_3$ , от безразмерного времени

ский аппарат; сравнительно просто получить решение уравнений тепло- и массопереноса для стационарного состояния, зависимость процесса от времени определяется из уравнений баланса массы и энергии. В итоге получается система уравнений, достаточно простая для численных расчетов. В данном случае мы считали решение системы (15) единственным. Изменяя начальные условия и безразмерные параметры массо- и теплообмена, можно проследить изменение кинетики процесса и оптимизировать условия, исходя из поставленной конкретной технологической цели.

Для того чтобы удостовериться на практике в применимости метода квазиравновесного приближения, собрали установку (рис. 3), состоящую из жестяной цилиндрической банки с теплоизолированными основаниями, с нагревателем посередине и термопар, вмонтированных на разном расстоянии от оси банки. Внутреннюю полость банки заполнили стеклянными шариками для того, чтобы теплопроводность системы была достаточно малой.

В нашем случае параметры установки выбраны в области, где квазиравновесное приближение не совсем справедливо. Температуру измеряли с помощью хромель-копелевых термопар цифровым вольтметром Щ 4313.

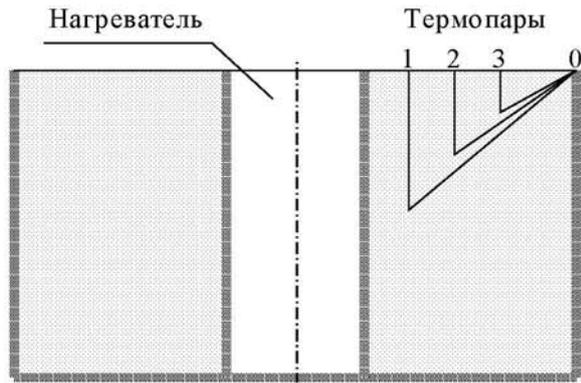


Рис. 3. Принципиальная схема установки для проверки метода квазиравновесного приближения

Эксперимент проводился при двух значениях мощности источника тепла:  $P_1=40$  Вт,  $P_2=10$  Вт. Результаты эксперимента представлены в форме графиков зависимости температуры от времени для различных значений безразмерного радиуса на рис. 3.

Проверим соотношение (14), чтобы судить о применимости квазиравновесного приближения в данном случае. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Так как точки  $x_1=0,3$ ;  $x_2=0,55$ ;  $x_3=0,8$  фиксированы, то должно выполняться условие

$$K = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_3 - \theta_4} = \frac{\ln 1,833}{\ln 1,454} = 1,6. \quad (16)$$

Таблица 1. Результаты расчетов

		Нагревание								
	$t$ , мин	5	10	15	20	25	30	40	5	
$K_1$	40 Вт	1,8	1,75	1,7	1,65	1,65	1,6	1,6	1,5	
$K_2$	10 Вт	1,72	1,7	1,7	1,63	1,65	1,62	1,6	1,5	

		Остывание								
	$t$ , мин	5	10	15	10	15	20	25	30	
$K_1$	40 Вт	1,8	1,75	1,7	1,5	1,4	1,4	1,3	1,3	
$K_2$	10 Вт	1,72	1,7	1,7	1,5	1,5	1,45	1,4	1,4	

На рис.4,а показаны зависимости температуры для точек 1, 2, 3 для нагревания  $x_0 - x_2$  и для остывания  $x_3 - x_5$  от времени для мощности нагревателя  $P=40$  Вт, на рис.4,б аналогичные зависимости для  $P=10$  Вт.

Сравнение экспериментальных результатов с вычисленным теоретическим значением удовлетворительное. При остывании, а также в начале нагревания значения  $K$  не являются постоянными, так как достаточно

грубая модель не может учесть все особенности переходного процесса.

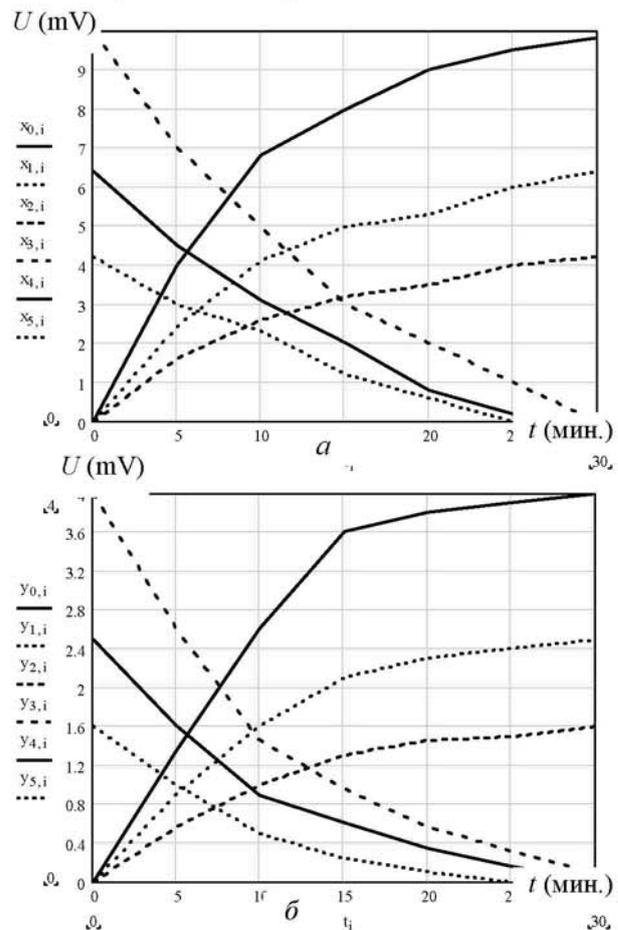


Рис. 4. Зависимости температуры для нагревания  $x_0 - x_2$  и для остывания  $x_3 - x_5$  от времени для мощности нагревателя  $P=40$  Вт (а) и  $P=10$  Вт (б)

Условие, определяющее справедливость модели для случая теплообмена, имеет вид

$$K = \frac{a\tau}{l^2} \gg 1. \quad (17)$$

Оценим условие (17), которое в нашем случае принимает вид (с учетом выражения для  $\tau$ )

$$n = \frac{\lambda \Delta T}{p} \gg 1. \quad (18)$$

Примем  $\Delta T=5^\circ\text{C}$ ,  $l$  порядка 0,2 м,  $\lambda = 10\text{Вт/мК}$ . В первом случае, когда тепловая мощность  $P=40$  Вт, получим (принимая мощность теплообмена на внешней поверхности 5 Вт)  $n \approx \frac{2}{7} < 1$ . Это означает, что сделанное приближение не вполне применимо. Поэтому экспериментальные результаты плохо согласуются с формулой (16). При  $P_2=10$  Вт получим  $n \approx 4$ . В этом случае экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с формулой (16).

Можно сделать вывод, что квазиравновесное приближение применимо при более слабом ограничении, чем (17), т.е.  $\frac{\alpha\tau}{l^2} > 1$ .

Заметим, что для установления равновесия необходимо время, в эксперименте составляющее примерно 5 мин.

Исследования экспериментальной модели показывают, что квазиравновесный метод решения задач о тепло- и массообмене применим в широком пределе.

Отметим положительные черты метода квазиравновесного приближения при решении системы кинетических уравнений. Существенно упрощается математический аппарат: сравнительно просто получить решение уравнений тепло- и массопереноса для стационарного состояния, зависимость процесса от времени определяется из уравнений баланса массы и энергии. В итоге получается система уравнений, достаточно простая для численных расчетов.

На примере обжига частиц известняка показано, что можно получить непрерывные решения для всех этапов процесса. Из результатов расчета, представленных на рис. 2, видно, что зависимость параметров процесса (в данном случае  $\theta_p$ ,  $\theta_w$ ,  $x_1$ ,  $\eta$ ) от безразмерного времени  $F_0$  имеет далеко не тривиальный характер. Так как обычно в кинетических процессах конкурируют несколько факторов, то не просто даже качественно

выделить существенные моменты без решения кинетических уравнений.

Очевидно, что, изменяя безразмерные параметры  $B_i$ ,  $B_{i0}$ ,  $K_p$  (в общем случае и другие величины), можно проследить изменение кинетики процесса и оптимизировать условия, исходя из поставленной конкретной технологической цели.

Предлагаемый метод легко обобщить и применить для решения конкретных задач тепло- и массообмена в условиях химических реакций или структурных превращений, что может быть полезным для теоретического анализа кинетики технологических процессов.

### Библиографический список

1. Гуров, К.П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах [Текст] / К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.В. Угасте. – М.: Наука, 1981.
2. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ [Текст] / П.П. Будников, А.М. Гинстминг. – М.: Стройиздат, 1971.
3. Физические величины [Текст]: справочник / под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
4. Скиданенко, В.И. Исследование кинетики диссоциации известняка [Текст] / В.И. Скиданенко, Н.Н. Шепелев // Тр. НИИ-ЦЕММАШа. – Тольятти, 1980. – Вып. XXIII.

## PROBLEMS OF HEAT AND MASS TRANSFER ON PHASE TRANSFORMATIONS OR HEMICAL REACTION

© 2011 N. V. Churkina

Togliatty State University

This article review problems of kinetics of processes in a spherical particle under heat and mass transfer in conditions of chemical reaction or structural phase transformations. We use the approach of quasi-equilibrium to resolve kinetic equations. It is shown, that the suggested method simplifies the decision of this problem. For heat exchange and mass transfer processes with heat absorption, we received the closed system of the kinetic equations which can be investigated by numerical methods. Numerical calculations for a case of roasting of limestone particles are obtained.

*Spherical particle, heat and mass transfer, kinetics, chemical reaction, phase transformations, quasi-equilibrium.*

### Информация об авторах

**Чуркина Наталья Валерьевна**, ассистент кафедры общей и теоретической физики Тольяттинского государственного университета. Тел.: (8482) 53-92-51. E-mail: [natchv@yandex.ru](mailto:natchv@yandex.ru). Область научных интересов: общая и теоретическая физика, тепло – и массообмен.

**Churkina Natalia Valerievna**, assistant of Togliatty State University. Phone: (8482) 53-92-51. E-mail: [natchv@yandex.ru](mailto:natchv@yandex.ru). Area of research: heat exchange and mass transfer processes.