Доклады Академии Наук СССР
1940. Том XXVII, № 7

ХИМИЯ

С. З. РОГИНСКИЙ, член-корреспондент Академии Наук СССР, и О. М. ТОДЕС

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЙ ПАРЦЕЛЛИРОВАННЫХ ТЕЛ

§ 1. Парцеллированные фазы

В большинстве гетерогенных процессов приходится иметь дело с фазой, разделенной на более или менее значительнсе число частиц. Эти частицы—парцеллы—могут находиться на некотором расстоянии друг от друга или непосредственно соприкасаться друг с другом. Такие фазы мы будем называть парцеллированными или раздробленными в противоположность сплошным. В случае коллоидных растворов и аэрозолей раздробление доведено до свободных независимых частиц, отделенных друг от друга большими промежутками сплошной фазы. В случае порошков степень независимости отдельных частично соприкасающихся друг с другом частиц ниже. Наименее независимыми являются парцеллы в случае поликристаллических агрегатов. Сами парцеллы в свою очередь могут быть сплошными (капельки, монокристаллики) или состоять из отдельных частей.

В настоящей работе проанализированы основные типичные случаи реакций подобных парцеллированных тел и сделана попытка установить характер влияния дробления и функции распределения по размерам на кинетику гетерогенных процессов.

Исходная парцеллированная фаза может находиться в жидком, твердом или газообразном (пузырьки, включения) состоянии. Получающаяся в результате реакции или превращения конечная фаза может быть также в любом агрегатном состоянии, парцеллированной или сплошной. В таблице приведены основные типы реакций парцеллированных тел.

§ 2. Кинетические закономерности

При установлении кинетических закономерностей мы ограничимся случаем, когда разбираемые процессы протекают изотермично и подвод материала в зону реакции и увод продуктов из этой зоны не играет лимитирующей роли. В дальнейшем мы будем параллельно разбирать два предельных случая: a) монодисперсные системы, когда все частицы имеют первоначально один и тот же радиус (R) (фиг. 1b); b) равнодисперсные системы, когда число частиц dn_R каждого размера (от R до $R+dR$) от нуля до максимального одинаково (фиг. 1a).

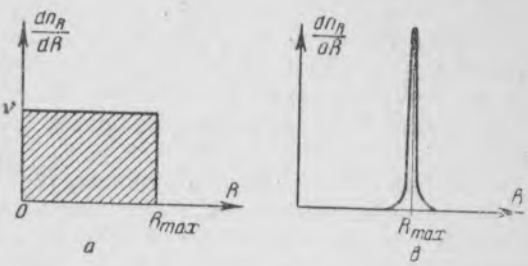
1. Ф р о н т а л ь н а я   г а з и ф и к а ц и я   с ф е р и ч е с к и х   ч а с т и ц. При испарении или растворении сферических частиц радиус r последних линейно падает со временем

$$r=R-\lambda t. \tag{1}$$

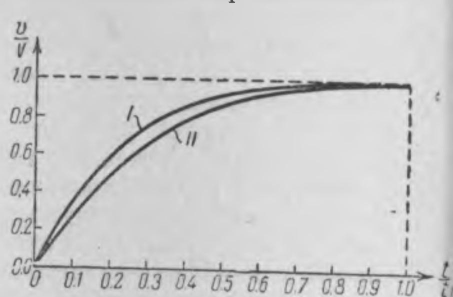
Типы реакций парцеллированных тел.

Конечная фаза	Исходная парцеллированная фаза		
	Жидкость	Твердое тело	Газ
Жидкость	Растворение эмульсий Фазовые переходы в жидкостях	Растворение. Химическая реакция, сопровождающаяся образованием чистой жидкости или раствора	Растворение из пузырьков Конденсация из пузырьков Химическая реакция, приводящая к жидкому продукту
Твердое тело	Закристаллизование Образование кристаллических тел при химической реакции	Фазовые превращения в кристаллах Топохимические реакции	Растворение из газовых включений Химическая реакция, приводящая к твердому продукту
Газ	Испарение Медленная химическая реакция с газификацией Быстрая химическая реакция с газификацией (горение капелек)	Сублимация. Медленная газификация Горение	Газовая реакция внутри пузырька или включения

В формуле (1) R — начальный радиус частицы, а $\lambda = -\frac{dr}{dt}$ — линейная скорость уменьшения частицы. Если обозначить полный первоначальный



Фиг. 1



Фиг. 2

объем всех частиц через V, а объем, претерпевший превращение к моменту t, через $v(t)$, то

$$\frac{v(t)}{V} = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_m}\right)^3 \qquad (2')$$

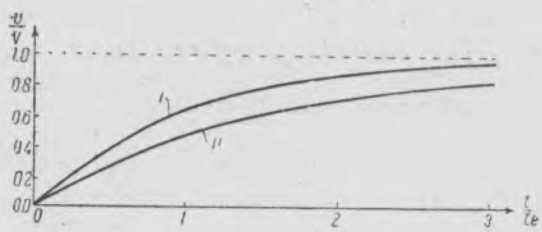
для монодисперсных систем и

$$\frac{v(t)}{V} = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_m}\right)^4 \qquad (2'')$$

для равнодисперсных систем (фиг. 2).

Здесь $t_m = \frac{R_{max}}{\lambda}$ есть полное время превращения частиц максимального размера.

2. Образование зародышей превращения на поверхности частиц. Для больших частиц время образования одного зародыша на поверхности $t_a \approx \frac{1}{a_n R^2}$* много меньше, чем время прорастания одного зародыша через всю парцеллу $t_\lambda \approx \frac{R}{\lambda}$. В этом случае уже в начале реакции на поверхности частицы возникнет много зародышей, которые, разрастаясь через время $t_k \approx \frac{1}{\sqrt[3]{a_n^2}}$ много меньшее, чем t_λ, образуют единый фронт, распространяющийся равномерно внутрь парцеллы. Кинетика всего процесса с этого момента будет описываться уравнениями (2′) или (2″). Для очень маленьких частиц, у которых $t_\lambda \ll t_a$ и, соответственно, $t_\lambda \ll t_k$, как правило, один заро-



Фиг. 3

дыш будет успевать прорасти сквозь частицу раньше, чем возникнет следующий. Поэтому в парцеллированном теле те частицы, в которых в данный момент возникли зародыши, будут превращаться практически мгновенно и целиком, и кинетика процесса будет описываться уравнениями

$$\frac{v(t)}{V} = 1 - e^{-\frac{t}{t_e}} \tag{3′}$$

для монодисперных систем и

$$\frac{v(t)}{V} = 1 - 2 \cdot \frac{1 - \left(1 + \frac{t}{t_e}\right) \cdot e^{-\frac{t}{t_e}}}{\left(\frac{t}{t_e}\right)^2} \tag{3″}$$

для равнодисперсных систем (фиг. 3). Здесь $t_e = \frac{1}{a_n - \sigma_{\max}}$, где $\sigma_{\max} = 3\gamma \cdot R_{\max}^2$ есть поверхность максимальной парцеллы.

3. Объемные зародыши превращения. При образовании объемных зародышей превращения с вероятностью α на единицу объема в единицу времени для больших исходных частиц кинетика не зависит от дисперсности и определяется уравнением Колмогорова (Изв. Акад. Наук, сер. мат., 1936):

$$\frac{v(t)}{V} = 1 - e^{-\frac{\gamma}{4}\alpha\lambda^3 t^4}. \tag{4}$$

Для малых частиц, у которых $t_\lambda \approx \frac{R}{\lambda}$ много меньше, чем $t_\alpha \approx \frac{1}{\alpha R^3}$, процесс протекает так же, как и в случае, аналогичном для поверхностных зародышей, и определяется уравнениями (3′) или (3″), при-

* a_n есть вероятность образования одного зародыша в единицу времени на единице поверхности парцеллы.

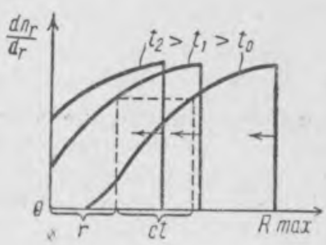
чем теперь $t_e = \frac{1}{a\omega_{\max}}$, где $\omega_{\max} = \gamma \cdot R^3_{\max}$ — объем максимальной парцеллы.

§ 3. Судьба первоначального распределения

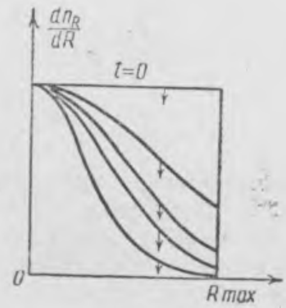
В тех случаях, когда превращение распространяется с поверхности вглубь частицы с постоянной линейной скоростью λ, размеры всех частиц равномерно спадают со временем, и к моменту t данный размер r имеют те частицы, которые в начальный момент времени имели радиус $R = r + \lambda t$:

$$dn_r(t) = dn_{r+\lambda t}(0). \tag{5}$$

Таким образом вся кривая $\frac{dn_r}{dr}$ с течением времени равномерно перемещается влево, как это изображено на фиг. 4, пока при $t = t_m = \frac{R_{\max}}{\lambda}$ она не исчезнет вовсе (все «сгорит»).



Фиг. 4



Фиг. 5

В случае малых частиц мы имеем совсем другой характер изменения распределения. В этом случае число частиц каждого данного размера R убывает экспоненциально со временем по закону

$$dn_R(t) = dn_R(0)\ e^{-a\gamma R^3 \cdot t} \tag{6'}$$

при объемном зародышевании,

$$dn_R(t) = dn_R(0) \cdot e^{-3a_n \gamma R^2 \cdot t} \tag{6''}$$

при поверхностном зародышевании и

$$dn_R(t) = dn_R(0) \cdot e^{-a_p \cdot \varkappa R \cdot t} \tag{6'''}$$

при зародышевании на ребрах кристаллов (фиг. 5). Здесь γ и $\varkappa$—соответственные коэффициенты формы. При образовании зародышей лишь в углах кристаллов

$$dn_R(t) = dn_R(0) \cdot e^{-a_y \cdot \chi t}, \tag{7}$$

и все распределение экспоненциально спадает со временем, оставаясь подобным первоначальному[1].

Индустриальный институт
Ленинград

Поступило
23 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, сер. матем. (1936).