

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. РОЗЕН и Я. ШЕВЕЛЕВ

НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 11 X 1952)

В последнее время было обнаружено, что скорость некоторых гетерогенных реакций лимитируется диффузией в твердом теле, например, при окислении СО на двуокиси марганца (1), при кислородном обмене некоторых окислов с водяными парами (2).

В связи с этим целесообразно рассмотреть особенности кинетики, лимитируемой диффузией в твердом теле. Представляют практический интерес следующие случаи: I — диффузия в глубь твердого тела; II — обратная диффузия из твердого тела, частично насыщенного в результате процесса I; III — влияние «отдыха», т. е. выдерживания контакта при температуре опыта, на скорость диффузии (увеличение диффузионного потока при десорбции после отдыха служит доказательством лимитирующей роли диффузии). Задача настоящей статьи — найти простые решения для случая I (известные решения для тел конечных размеров излишне сложны и неудобны для пользования), рассмотреть задачи II и III (решение которых, по видимому, отсутствует) и некоторые начальные процессы. Обсуждается также вопрос об интерпретации данных по кислородному обмену.

Процессы I — III описываются известным уравнением $\partial c/\partial t = D\Delta c$, где $c(x, y, z, t)$ — концентрация диффундирующего вещества. Если пренебречь начальными процессами на поверхности, то граничные условия для процессов I — III будут $c_{\text{гп}}^{\text{I}} = \text{const}$, $c_{\text{гп}}^{\text{II}} = 0$, $\partial c_{\text{гп}}^{\text{III}}/\partial x = 0$, а начальные $c_0^{\text{I}} = 0$, $c_0^{\text{II}} = c^{\text{I}}$, $c_0^{\text{III}} = c^{\text{II}}$ (верхние индексы указывают номер процесса). Применение преобразования Лапласа к уравнению диффузии дает для плоской задачи $c^*s - c_0 = Dd^2c^*/dx^2$, для шара $(c^*r)s - c_0r = Dd^2(rc^*)/dr^2$ (звездочкой отмечены лапласовские трансформации функции).

Решая полученные обыкновенные дифференциальные уравнения, получим общее решение задачи в операторной форме. Для неограниченной среды (полупространства) будем иметь

$$c^* = c_{\text{гп}}^* e^{-V\sqrt{s/D}x} + \frac{1}{V\sqrt{Ds}} \left[\int_0^{\infty} c_0(\xi) e^{-V\sqrt{s/D}\xi} d\xi \cdot \text{sh} \sqrt{\frac{s}{D}} x - \int_0^x c_0(\xi) \text{sh} \left[\sqrt{\frac{s}{D}} (x - \xi) \right] d\xi \right]; \quad (1)$$

$$M^* = \int_0^{\infty} c^* dx = \sqrt{\frac{D}{s}} c_{\text{гр}}^* + \sqrt{\frac{D}{s}} \int_0^{\infty} \frac{c_0(\xi)}{s} (1 - e^{-\sqrt{s/D}\xi}) d\sqrt{\frac{s}{D}} \xi \quad (2)$$

(M — общее количество продиффундировавшего вещества).

Для сферы радиуса R получим $(M(R, t) = \int_0^R 4\pi r^2 c dr, x = r\sqrt{s/D}, q = R\sqrt{s/D})$:

$$M^* / \frac{4}{3} \pi R^3 c_{\text{гр}}^* = \frac{3}{q^2} \left[\left(\frac{q}{\text{th } q} - 1 \right) + \int_0^1 \frac{c_0(Rx)}{s c_{\text{гр}}^*} q^2 \left(x - \frac{\text{sh } qx}{\text{sh } q} \right) x dx \right]. \quad (3)$$

Диффузия в глубь твердого тела. Рассмотрим процесс I. Для полупространства, полагая в уравнениях (1) и (2) $c_0^i = 0, c_{\text{гр}}^i = \text{const}$

и проведя обратное преобразование Лапласа, получим решение $M(t) = c_{\text{гр}} 2\sqrt{Dt}/\pi$ и $c = c_{\text{гр}} \text{erfc}(x/2\sqrt{Dt})$.

Для тел ограниченного размера известное решение, представляющее собой сумму экспонент, удобно только для конца процесса, когда оно практически сводится к экспоненте с наименьшим показателем. Для начала же процесса физические соображения позволяют ожидать, что будет иметь место тот же закон, что и для бесконечной среды. И действительно, разлагая в (3) $\text{th } q$ в ряд по степеням $\exp(-q)$, получим решение, первый член которого, преобладающий вначале, совпадает с формулой для полупространства («корневой закон»).

Рис. 1. Кинетика диффузии в телах конечных размеров. 1 — точное решение для пластинки; 2 — для сферы; 3 — отношение M сферы : M пластинки; 4 — «корневой закон» для сферы, 5 — для пластинки; 6 — экспоненциальный закон (с одной экспонентой) для сферы, 7 — для пластинки

ства («корневой закон»). На рис. 1 сопоставлены кривые насыщения для набора одинаковых сфер и эквивалентной им пластинки с теми же объемом и поверхностью.

Как видно из рис. 1, сочетание корневого закона и одной экспоненты превосходно аппроксимирует точное решение. Можно написать, обозначив $x = \sqrt{Dt}/R = \sqrt[3]{3} \sqrt{Dt}/H$, $A = M/M_{\infty}$ — степень насыщения ($A(R, t) = M^{4/3} \pi R^3 c_{\text{гр}}$ для сферы, $A(H, t)$ — для пластинки):

$$A(R, t) = 6x/\sqrt{\pi} - 3x^2 |_{x < 0,3}; \quad A = 1 - (6/\pi^2) \exp(-\pi^2 x^2) |_{x > 0,3} \quad (4)$$

$$A(H, t) = 6x/\sqrt{\pi} |_{x < 0,15}; \quad A = 1 - (8/\pi^2) \exp(-9\pi^2 x^2/4) |_{x > 0,15}. \quad (5)$$

Заметим, что с ошибкой, не превосходящей 5%, можно аппроксимировать решение для сферы соотношением $A = 2\sqrt{\pi x} - \pi x^2$, что дает $A = 1$ при $x = 4/\sqrt{\pi}, t = R^2/\pi D$.

Обратная диффузия (десорбция) из твердого тела, частично насыщенного за время t_1 . Пусть $N(t_2, t_1)$ — количество десорбируемого газа (за время t_2). Для полупространства, подставляя

вычисленное выше значение $c^I(t_1)$ в (2) в качестве c_0^{II} и полагая $c_{гр}^{II} = 0$, найдем степень десорбции

$$\eta_{\infty}(t_2, t_1) = N(t_2, t_1)/M(t_1) = 1 + \sqrt{D_2 t_2 / D_1 t_1} - \sqrt{1 + D_2 t_2 / D_1 t_1}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что при обратной диффузии из тел больших размеров десорбируется примерно половина количества газа, абсорбированного за то же время (при $D_2 t_2 = D_1 t_1$ $\eta_{\infty} = 2 - \sqrt{2} = 0,59$).

В случае тел конечных размеров общее решение, получаемое тем же методом, весьма громоздко, и мы свели его к некоторым приближенным формулам. При малом времени прямой и обратной диффузии, когда $x_1 = \sqrt{D_1 t_1} / R \leq 1/\sqrt{2}$, $x_2 = \sqrt{D_2 t_2} / R \leq 2\sqrt{2}$, $A_1 \leq 0,8$, пренебрегая членами порядка $\exp(-1/x^2) = \exp(-8)$, получим

$$\eta(t_2, t_1) = \eta_{\infty} / (1 - x_1 \sqrt{\pi/2}) \approx \eta_{\infty} / [1 - A(t_1)/4], \quad (7)$$

т. е. десорбция протекает более эффективно, чем из неограниченной среды (и тем полнее, чем больше исходное насыщение A_1). При большом времени прямой и обратной диффузии ($x_1, x_2 > 1/2\sqrt{2}$, $A_1 > 0,8$)

$$N(t_2, t_1) \cong M(t_2) - [M(\infty) - M(t_1)], \quad (8)$$

т. е. имеет место тот же закон, что и при десорбции из полностью насыщенного тела.

На рис. 2 показана зависимость степени десорбции $\eta(t_2, t_1)$ от исходного насыщенного A_1 .

Влияние «отдыха» контакта. При десорбции $c_{гр}^{II} = 0$. Отдых, т. е. выдержка при температуре опыта после десорбции, приводит к повышению граничной концентрации. Соответственно увеличивается и диффузионный поток при последующей десорбции (вначале $N^{IV} \sim c_{гр}^{III} 2 \sqrt{Dt_4/\pi}$). Ограничившись, ради простоты, случаем бесконечной среды, рассмотрим идущие последовательно абсорбцию, десорбцию и отдых.

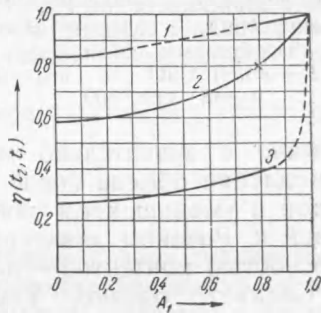


Рис. 2. Зависимость степени десорбции $\eta(t_2, t_1)$ от исходной степени насыщения A_1 . Пунктир — интерполяция (область громоздких решений). 1 — $D_2 t_2 = 10 D_1 t_1$; 2 — $D_2 t_2 = D_1 t_1$; 3 — $D_2 t_2 = 0,1 D_1 t_1$

$$\begin{aligned} \text{Получим } c_{гр}^{III*} &= c_{гр}^I / (\sqrt{s_1} + \sqrt{s_2}) (\sqrt{s_2} + \\ &+ \sqrt{s_3}) (\sqrt{s_1} + \sqrt{s_2}) s_1 \sqrt{s_3}, \text{ откуда} \\ c_{гр}^{III} &= c_{гр}^I (2/\pi) [\text{arc tg } \sqrt{t_3/t_2} - \\ &- \text{arctg } \sqrt{t_3/(t_1 + t_2)}], \end{aligned} \quad (9)$$

где t_1 , t_2 и t_3 — соответственно, время абсорбции, десорбции и отдыха. Из (9) следует, что граничная концентрация $c_{гр}^{III}$ имеет плоский максимум при времени отдыха $t_3 = \sqrt{t_2(t_1 + t_2)}$. Если положить $t_1 = t_2 = t$ и $t_3 = t\sqrt{2}$, то $(c_{гр}^{III})_{\max} = 0,11 c_{гр}^I$, $N_{\max}^{IV} = 0,1 M^I$; при $t_3 = t/10$ или $t_3 = 10t$ будем иметь $c_{гр}^{III} = 0,055 c_{гр}^I$.

Влияние начальных поверхностных процессов. Пусть $c_p = \text{const}$ и $c_{гр}(t)$ — соответственно, равновесная и текущая граничная концентрация газа ($c_{гр}(0) = 0$, $c_{гр}(\infty) = c_p$), k — коэффициент массопередачи. Тогда поток вещества на поверхность — $D \partial c_{гр} / \partial x = k(c_p - c_{гр})$. Отсюда $c_{гр}^* = c_p / s(1 + l \sqrt{s/D})$ и $c_{гр} = c_p [1 - \exp(-Dt/l^2) \text{erfc } \sqrt{Dt}/l]$, где $l = D/k$. При $Dt \gg l^2$ найдем $M + c_{гр} l = c_p 2 \sqrt{Dt/\pi}$. Таким образом, для тела с экстраполированной (удаленной на l) границей при

больших t справедлив обычный кинетический закон. При малых же временах ($Dt \ll l^2$) получим линейную зависимость $M = c_p Dt/l$. Поэтому, если обрабатывать экспериментальные данные в координатах M, \sqrt{t} , то прямые, вообще говоря, не должны проходить через начало координат; должен иметься начальный параболический участок. Подобный ход кривых можно видеть в работе Брунса⁽¹⁾ и на рис. 3 для CuO .

Об интерпретации данных по кислородному обмену. Обмен некоторых окислов с H_2O происходит быстрее, чем с O_2 ⁽²⁾. Это означает, что либо различна скорость поверхностных (или обменных) реакций, либо различна скорость диффузионных процессов, сопровождающих эти реакции. Если наиболее медленными являются диффузионные процессы, то ускоряющее действие водяных паров

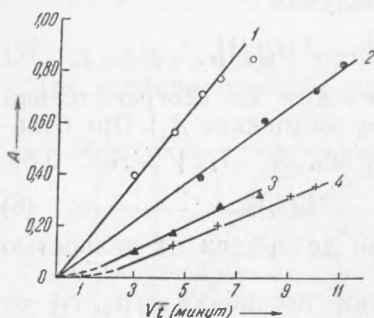


Рис. 3. Глубина кислородного обмена в зависимости от \sqrt{t} . 1 — обмен MnO_2 с водяным паром; 2 — газообразным кислородом; 3 и 4 — обмен CuO с водяным паром при 800°

означает увеличение коэффициента диффузии кислорода в контакте. Это можно объяснить, предположив, что обмен идет, например, по гидратному механизму и кислород может диффундировать не только в окисле, но и в гидрате и воде*. С точки зрения диффузии могут быть объяснены и многие другие наблюдавшиеся факты. Так, начальный участок кривых обмена спрямляется в координатах A, \sqrt{t} (рис. 3). Степень десорбции η при $D_2 t_2 = D_1 t_1$ для окиси меди и хромоалюминиевого контакта составляет $\sim 50\%$, что близко к полученному выше соотношению для неограниченной среды ($\eta = 0,59$) и предполагает значительную величину зерен; для Al_2O_3 $\eta \approx 0,8$, что может быть

связано с значительно меньшим размером кристалликов ($\sim 10^{-6}$ см). Замедление обмена после прокаливании объясняется ростом кристалликов и уменьшением поверхности. Наконец, наблюдавшиеся Карпачевой и Розеном «квазиравновесия» могут быть объяснены полидисперсностью контактов — наличием кристалликов различных размеров.

Следует, однако, отметить, что определяемые по начальному участку кривых обмена коэффициенты диффузии крайне низки. Оценивая радиус зерен по поверхности $R = 3/S$, где S — удельная поверхность в $\text{см}^2/\text{см}^3$, и принимая для Al_2O_3 , MnO_2 $S \sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$, для CuO $S \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$, найдем при помощи рис. 3 и формулы (4): для CuO (при 800°) $D \approx 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$; для MnO_2 (при 700°) $D \sim 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$; для Al_2O_3 (200°) $D \sim 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$. Если же обработать данные Брунса⁽¹⁾ для MnO_2 , полагая полное количество свободного диффундирующего кислорода 15 см^3 , то при 0° будем иметь $A = 0,017 \sqrt{t}$, откуда, полагая $R \sim 10^{-6}$ см, найдем $D \sim 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$; по соотношению наклонов изотерм $D(0^\circ)/D(-50^\circ) = 36$ энергия активации $E = 8500 \text{ кал/моль}$. Экстраполяция к 700° дает $D \sim 10^{-12}$ (вместо полученных выше 10^{-15}). Это позволяет предположить, что начальный участок кривых обмена определяется не объемными, а поверхностными процессами.

Поступило
2 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Шурмовская, В. Брунс, З. Мельникова, ЖФХ, 25, 1306 (1951).
² С. Карпачева, А. Розен, ДАН, 75, № 1 (1950); 75, № 2 (1950).

* Т. е. D меняется за счет фазовых изменений в контакте.