

Отдельно стоит вопрос о само- и взаимопомощи пострадавшим при травмах. Эта тема требует гораздо большего внимания и времени, нежели в нынешних программах. Стоит напомнить о т.н. правиле «золотого получаса», столь важного при оказании первой помощи. По статистике от травм выживает 90 % пострадавших, если помощь была оказана в первые полчаса, при оказании помощи в последующий час – 60 %, через 2 часа – 40 %. Это становится еще более актуальным в нынешних условиях, когда практически во всех крупных городах и пригородах (особенно на время выходных) образуются огромные пробки, и машины скорой помощи просто не могут добраться до места происшествия, и транспортировка пострадавшего в больницу своими силами также может быть сильно затруднена.

Еще один немаловажный вопрос – информационная защита. В настоящее время, когда человек находится в огромном информационном потоке, необходимо защитить человека от негативной информации, дать понятие о возможных последствиях принятия любой информации без разбора и научить разбираться человека в информационных потоках.

**Список литературы:** 1. Медведева И., Шишова Т., 2005. Издательство Саратовской епархии, 2005.

*Поступила в редакцию 25.11.2008*

УДК 541.128

**СЕРДЮКОВ О.Э., ПИТАК И.В.**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
**ШАПОРЕВ В.П.**, докт. техн. наук

### **МАССООБМЕН В ТВЕРДОЙ ЧАСТИЦЕ $MgCO_3$ ПРИ ОБЖИГЕ В АТМОСФЕРЕ С МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСЬЮ**

Макрокінетична модель перетворення твердої частки, що реагує з багатоконпонентною газовою сумішшю, побудована при довільних співвідношеннях між швидкостями масообмінних стадій процесу перетворення (сорбції, розчинення й дифузії вихідних і кінцевих продуктів).

The model for the conversion of a solid spherical particle in competing reactions with a multi-component gas mixture is built at arbitrary relations between the rates of mass transfer processes of the initial reagents and reaction products: sorption, solution, diffusion. Analysis is made of the experimental data on the recovery of iron ore pellets in the atmosphere of the mixture of hydrogen and carbon oxide.

Процессы обработки твердых диспергированных материалов многокомпонентными газовыми смесями широко распространены в современной технологии. Примером является термическое разложение гидратированных карбонатов магния и влияние на этот процесс состава газовой атмосферы. Актуальность исследования влияния газовой среды на процесс диктуется тем, что многие конструкции печей для проведения процесса обжига предусматривают непосредственный контакт теплоносителя (топочных газов или просто определенного газа) и реагента. При этом газовая атмосфера может оказывать не только влияние на скорость превращения реагента, но и на такие процессы как условия перехода твердого продукта реакции из атмосферного состояния в кристаллическое, процессы рекристаллизации и спекания продуктов реакции.

В общем случае влияние газовой атмосферы на процесс термического разложения гидрокарбонатов магния может проявляться двояко:

- за счет отдувки газообразных продуктов реакции из зоны обжига, что приводит к повышению степени пересыщения системы, а также интенсификации условий теплопередачи в слое обжигаемого материала за счет конвекции и теплопроводности;
- за счет «каталитического» влияния газовой фазы. Макрокинетическая модель превращения твердой частицы (гранулы), реагирующей в атмосфере газовой смеси, должна учитывать все элементарные массообменные стадии реакции: сорбцию-десорбцию реагентов и продуктов реакции из обеих фаз, их диффузию в твердой частице и др.

Известные теоретические исследования [1, 2] предполагают обычно существование одной лимитирующей стадии массообмена, чего недостаточно для описания реакций, представляющих практический интерес. Так, например, в работах [3, 4] по исследованию термического разложения  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  в токе газов:  $H_2$ ;  $H_2O$ ;  $NH_3$ ;  $CO$ ;  $CO_2$  в изотермических условиях при температурах 500 и 600 °С при длительности выдержки 2400 с (40 мин) показано, что теплопроводность указанных газов не влияет на интенсивность процесса, а влияют свойства газов. Так, газы которые являются донорами электронов ( $H_2$ ;  $H_2O$ ;  $NH_3$ ), облегчают условия образования зародышей новой фазы с возникновением реакционной поверхности раздела не только на поверхности частицы, но и внутри ее.

Газы акцепторы электронов, согласно [3, 4], (кислород, азот и др.) способствуют лечению дефектов в решетке  $MgCO_3$  и тем самым подавляют зародышеобразование новой фазы ( $MgO$ ). Наряду с этими эффектами во всех случаях обжига (кроме обжига в атмосфере  $CO_2$ ) происходит отдувка из обжигаемого слоя газообразных продуктов реакции и улучшаются условия теплопередачи от источника тепла к слою материала.

Анализ результатов, приведенных в [3, 4] по методике разработанной Б. Дельмоном [5] показал, что экспериментальные результаты по кинетике процесса могут быть описаны кинетическими уравнениями на основе представлений о цепном механизме образования зародышей, обусловленного или активацией потенциальных центров, или происходящего с одинаковой вероятностью одновременно на всех активных центрах. Значение кажущейся энергии полученные в результате обработки данных [3, 4] составляли: в токе  $H_2$  – 41,5; в токе  $H_2O$  – 58,66; в токе воздуха – 87,99; в атмосфере печи в тонком слое без продувки воздухом (скорость нагрева 10°/мин) – 147,2 кДж/моль. Таким образом, анализ результатов экспериментальных данных работ [3, 4] свидетельствует о вышеотмеченном двояком влиянии газовой атмосферы на процесс, а также о недостатках модели для описания процесса представленной в работах [1, 2].

В работах [6, 7] построена модель твердофазного превращения, допускающая сравнимость скоростей нескольких стадий эта модель требует обобщения на случай взаимодействия твердых сферических частиц (гранул) с газовыми смесями. Моделирование таких процессов позволяют провести расчеты различных режимов и их оптимизацию, интенсифицировать процессы взаимодействия твердых частиц с газовой фазой повышением парциальных давлений газов – реагентов или изменением состава газовой смеси.

Поэтому в данной работе, на основе [3 - 7] представлена математическая модель процесса, которая позволяет проанализировать поведение процесса на основе модели и экспериментальных данных сделать предположение об оптимальных технологических условиях.

При построении модели полагали, что имеется  $N$  газов – реагентов и образуются соответственно  $N$  – газообразных продуктов реакции. При этом химическая реакция взаимодействия твердого реагента с каждым газом – реагентом осуществляется значительно быстрее, чем процессы массопереноса, и фронт реакции разделяет области исходного реагента и твердого продукта реакции.

Далее составляем уравнения кинетики всех стадий процесса.

Определяя  $S_i$  и  $S_i^*$ , как доли площади поверхностного слоя, заполненные  $i$ -м реагентом и соответствующим продуктом реакции, будем считать что есть «свободная» поверхность  $\Delta S$ , не заполненная молекулами реагентов и продуктов реакции. В предположении о независимой (ленгмюровской) адсорбции газов твердым реагентом уравнения кинетики заполнения поверхностного слоя имеют вид:

$$\frac{dS_i}{d\tau} = \alpha_i \Delta A - \beta_i S_i + \frac{\delta S_i}{\delta \tau}$$

$$\frac{dS_i^*}{d\tau} = -\beta_i^* S_i^* + \frac{\delta S_i^*}{\delta \tau}, i = 1, \dots, N \quad (1)$$

$$\Delta S = 1 - \sum_{i=1}^N (S_i + S_i^*) \quad (2)$$

где  $\alpha_i$  – константа скорости адсорбции из газовой фазы,

$\beta_i$  – константа скорости адсорбции в газовую фазу,

$\tau$  – время,

$\delta$  – приращение соответствующих величин.

Поверхностные концентрации  $nC_i$  и  $nC_i^*$  реагентов и продуктов реакции равны  $\frac{S_i}{l_i^2}$

и  $\frac{S_i^*}{l_i^2}$  соответственно. Здесь  $l$  – характерный линейный размер молекулы в поверхностном слое.

Уравнения кинетики обмена поверхностного слоя с твердой фазой:

$$\frac{\delta m_i}{\delta \tau} = -k_{1i} m_i + k_{2i} \cdot l_i \cdot C_{oi} \cdot \Delta S_i = -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R_0}$$

$$\frac{\delta m_i^*}{\delta \tau} = -k_{1i}^* m_i^* + k_{2i}^* \cdot l_i^* \cdot C_{oi}^* \cdot \Delta S_i = -D_i^* \cdot \frac{\partial C_i^*}{\partial r} \Big|_{r=R_0} \quad (3)$$

$$C_{oi} = C_i \Big|_{r=R_0}; C_{oi}^* = C_i^* \Big|_{r=R_0}, i = 1, \dots, N$$

Граничные условия на фронте реакции

$$C_i = 0, -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} = v_i \cdot D_i^* \cdot \frac{\partial C_i^*}{\partial r}, r = R(\tau), i = 1, \dots, N \quad (4)$$

где  $C_i$  – концентрация,

$v_i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты,

$R, R_0$  – радиус фронта реакции и частицы соответственно,

$D$  – коэффициент диффузии,

$k_1, k_2$  – константы скорости адсорбции и десорбции в твердую фазу.

Из условий материального баланса на фронте реакции имеем

$$\varphi \cdot \frac{dR(\tau)}{d\tau} = - \sum_{i=1}^N D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R(\tau)} \quad (5)$$

где  $\varphi$  – концентрация реагента, присутствующего в твердой фазе, умноженная на сумму стехиометрических коэффициентов отдельных химических реакций. Учитывая, что  $\varphi \gg C_{oi}$ , получаем, что времена релаксации концентрационных полей реагентов и продуктов реакции значительно меньше времени продвижения фронта реакции. Считая процесс квазистационарным, получим:

$$C_i = C_{oi} \cdot F(r, R); C_i^* = C_{oi}^* + \left( \frac{D_i}{D_i^*} \right) \cdot C_{oi} \cdot F(r, R) \quad (6)$$

$$F(r, R) = \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right) \cdot \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right), i = 1, \dots, N$$

Введя безразмерные переменные с выделением газообразного реагента, давление которого в газовой смеси отлично от нуля (например,  $i=1$ ) в виде:

$$\xi = \frac{R}{R_0}, \lambda_i = \frac{\alpha_i}{\alpha_1}, t = \alpha_1 \cdot \tau, \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{matrix} b_i \\ b_i^0 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{\alpha_1} \cdot \left\{ \begin{matrix} \beta_i \\ \beta_i^0 \end{matrix} \right\}, Z_i = \frac{l_i^2}{v_i \cdot l^2},$$

$$K_i = \frac{k_{li}}{\alpha_1}, L_i = \frac{k_{2i} \cdot l_i \cdot R_0}{D_i},$$

$$M_i = \frac{1}{R_0 \cdot \varphi \cdot l_i^2}, i = 1, \dots, N$$

И преобразуя систему уравнений (1-6) с учетом (7) получим:

$$\frac{dS_i}{dt} = \lambda_i \cdot \Delta S - b_i \cdot S_i - \frac{K_i}{L_i \cdot (\xi^{-1} - 1) \cdot \Delta S + 1} \cdot S_i$$

$$\frac{dS_i^*}{dt} = -b_i^* \cdot S_i^* + \frac{Z_i \cdot K_i}{L_i \cdot (\xi^{-1} - 1) \cdot \Delta S + 1} \cdot S_i \quad (8)$$

$$i = 1, \dots, N, \Delta S = 1 - \sum_{i=1}^N (S_i + S_i^0),$$

$$\frac{d\xi}{dt} = - \left( \sum_{i=1}^N \frac{M_i \cdot K_i}{L_i \cdot (\xi^{-1} - 1) \cdot \Delta S + 1} \cdot S_i \right) \cdot \frac{1}{\xi^2}$$

Начальные условия:

$$S_i = S_i^* = 0, i = 1, \dots, N, \xi = 1, t = t_0 \geq 0 \quad (9)$$

Проанализируем влияние состава газовой фазы на кинетику процесса. В начальный момент при малых  $t$  получим:

$$S_i \approx \lambda_i \cdot t, S_i^* \approx \left( \frac{\lambda_i \cdot Z_i \cdot K_i}{2} \right) \cdot t^2 \quad (10)$$

$$\xi = \left[ 1 - \frac{3}{2} \left( \sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot M_i \cdot K_i \right) \cdot t^2 \right]^{1/3}$$

Здесь и далее рассматриваем степень превращения  $A = 1 - \xi^3$ , что вытекает из анализа [3, 4] по [5]. В результате получаем:

$$A \approx \frac{3}{2} \left( \sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot M_i \cdot K_i \right) \cdot t^2 = \frac{3}{2} \left( \sum_{i=1}^N \frac{k_{li} \cdot \lambda_i}{R_0 \cdot \varphi \cdot l_i^2} \right) \cdot \tau^2 \quad (11)$$

$$\frac{dA}{d\tau} \approx 3 \cdot \left( \sum_{i=1}^N \frac{k_{li}}{R_0 \cdot \varphi \cdot l_i^2} \right) \cdot \tau$$

Таким образом, на начальном этапе наблюдаем зависимость скорости процесса от особенности стадий адсорбции твердым реагентом газового реагента (от величины коэффициента скорости адсорбции и размера площади, занимаемой адсорбированными газовыми молекулами). Как известно, коэффициенты скорости адсорбции зависят от состояния поверхности твердого реагента и свойств адсорбционных молекул [8]. Как вытекает из анализа [3, 4] и [8] свойства газовых молекул определяются электронной структурой и способностью присоединять или отдавать электроны. Размер площади, занимаемой адсорбированной молекулой зависит от ее молекулярной массы и ее структуры, что согласуется с мультиплетной теорией катализа (Баландина) [9]. В простейшем случае (рассматриваемом в работе), когда адсорбция проходит без диссоциации адсорбированных газовых молекул,  $\alpha_i$  – пропорционально парциальному давлению  $i$  го реагента, следовательно, добавление газового реагента, являющегося более активным в процессе сорбции, при сохранении постоянным общего давления газовой фазы, позволяет существенно увеличить скорость термического разложения  $MgCO_3$  в начальный момент времени, что и наблюдается в [3, 4].

На завершающих этапах процесса термического разложения твердого реагента при

$$\xi^{-1} \ll 1$$

$$S_i^* = 0; \lambda_i \cdot \Delta S - b_i \cdot S_i = 0 \quad (12)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = - \left( \sum_{i=1}^N \frac{\lambda_i \cdot M_i \cdot K_i}{b_i \cdot L_i} \right) \cdot \frac{1}{\xi}$$

Поскольку время завершения процесса определяется в основном продолжительность завершающегося этапа, то для интенсификации требуется добавление газового реагента с оптимальной комбинацией из коэффициентов скоростей сорбции – десорбции и диффузии (см. формулу 12). Для определения зависимости координаты фронта реакции от времени под влиянием газообразной атмосферы, рассмотрим газовую смесь состоящую из двух газов. Введем:

$$X_i = 1 + \frac{b_i}{k_i} - \frac{b_i}{k_i} \cdot L_i \cdot \Delta S$$

$$Y_i = \frac{b_i}{k_i} \cdot L_i, Z_i = \lambda_i \cdot M_i, i = 1, 2 \quad (13)$$

где  $\Delta S$  определена по формуле  $\left[ 1 + \sum_{i=1}^N \left( 1 + \frac{Z_i \cdot k_i}{b_i^*} \right) \cdot \frac{\lambda_i}{b_i + k_i} \right]^{-1}$  и, интегрируя последнее уравнение из (8) получаем уравнение движения фронта реакции:

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{X_1 X_2}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \cdot (\xi^3 - 1) + \frac{1}{2} \cdot \frac{X_1^2 Y_2 Z_2 + X_2^2 Y_1 Z_2}{(X_1 Z_2 + X_2 Z_1)^2} \cdot (\xi^2 - 1) -$$

$$- \frac{Z_1 Z_2 (X_1 Y_2 - X_2 Y_1)^2}{X_1 Z_1 + X_2 Z_1)^3} \cdot (\xi - 1) + \frac{Z_1 Z_2 (X_1 Y_2 - X_2 Y_1)^2 (Z_1 Y_2 + Z_2 Y_1)}{(X_1 Z_2 + X_2 Z_1)^4} \cdot$$

$$\cdot \ln \left[ \left( \xi + \frac{Z_1 Y_2 + Z_2 Y_1}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \right) \cdot \left( 1 + \frac{Z_1 Y_2 + Z_2 Y_1}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \right)^{-1} \right] = \Delta S (t_0 - t) \quad (14)$$

Из формулы (14) при наличии в атмосфере одного газового реагента ( $\alpha_2 = \lambda_2 = Z_2 = 0$ ), либо считая совпадающими кинетические характеристики газовых реагентов ( $x_1 = x_2, y_2 = y_1$ ) можно получить обобщение в виде формулы Гинстлинга-Броунштейна [10].

Таким образом, формула (14) является более общим обобщением для случая взаимодействия твердой частицы с газовой фазой. Это свидетельствует об адекватности представленной в данной работе математической модели.

Оптимальный состав газовой смеси можно определить, решая задачу минимизации времени окончания процесса  $t^*$ , полученного из (14) с учетом (7) и (13) при соответствующих ограничениях (например, при сохранении неизменным давление газовой смеси). Численное исследование системы (8) при оптимальном составе газовой смеси позволяет проанализировать влияние различных кинетических коэффициентов и внешних условий на процесс в частности размеров частиц твердого реагента и парциальных давлений реагирующих газов.

Построенная модель не противоречит экспериментальным данным по процессу разложения  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  [3, 4], объясняет поведение кинетических кривых процесса взаимодействия твердых веществ со смесями газов – реагентов и позволяет провести оптимизацию состава газовой смеси.

**Список литературы:** 1. Баре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир – 1976 г., 399 с. 2. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука – 1980 г., 323 с. 3. Булат А.Е., Шапорев В.П., Воробьева Р.Д. К вопросу о влиянии состава газовой атмосферы на кинетику термической диссоциации карбоната магния //Журн. прикл. химии – 1978 г, № 10, с. 2393-2394. 4. В.П. Шапорев. Разработка процесса получения активной окиси магния // Дис. на соискание уч. ст. к.т.н. по спец. 05340, Пермь – 1975, 155 с. 5. Б. Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир – 1972, 554 с. 6. Бувич Ю.А. Массообмен при химическом и фазовом превращении в твердом теле // Инж. физ. журнал – 1984 г.–т. 46.-№2 - с 233-240. 7. Бувич Ю.А., Каменных А.В. Массообмен в реагирующей сферической частице // Инж. физ. журнал – 1985 г.–т. 48.-№5-с 796-803. 8. Грегг С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Пер. с англ. М.: Мир – 1970, 380 с. 9. Д.В. Сокольский, В.А. Друзь. Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: ВШ – 1981 г. – 215 с. 10. П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М.: изд. лит. по строительству – 1971 г. – 487 с.

*Поступила в редколлегию 25.11.2008*