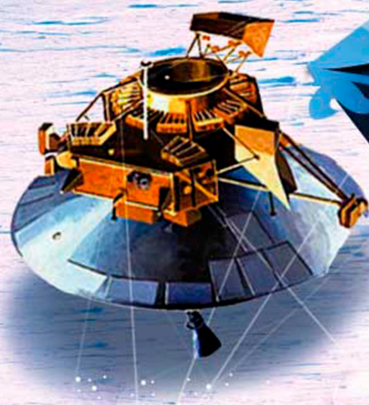


ТРУДЫ РОМАНОВСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ



ВЫПУСК 5 | **КАТАФОРЕЗ
НА ЮПИТЕРЕ**



ТРУДЫ РОМАНОВСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ

Главный редактор А. А. Москвин

Выпуск 5

КАТАФОРЕЗ НА ЮПИТЕРЕ

Санкт-Петербург — Великая Пустыня
2022

УДК 66.018:629.7
ББК 39.6+34.7
Т78

Труды Романовской обсерватории / гл. ред. А. А. Москвин. —
Т78 Вып. 5: Катафорез на Юпитере. — СПб., 2022. — 64 с. : ил. — (Серия
«Космонавтика»).

ISBN 978-5-00125-716-5

DOI: 10.25990/renomespb.54zv-2x84

В пятом выпуске Трудов Романовской обсерватории рассматривается каталитический диффузиофорез (катафорез), открытый в 1979 году и исследованный применительно к химической технологии неорганических веществ. Результаты исследования катафореза применимы и к космонавтике. В данном выпуске проведён анализ, как катафорез будет отражаться на тепловых потоках к поверхности космического аппарата при входе в атмосферу Юпитера.

УДК 66.018:629.7
ББК 39.6+34.7

Предисловие к пятому выпуску

Двигаться к новым целям, раскрывающим неизведанные перспективы, и достигать их по плечу молодым. Если чувствуешь новизну, если искатель — это молодость. Только новые прорывные научные идеи, устремлённые к всемогуществу Разума, разносятся светом и звуком с Романовской башни — обратить внимание и заронить в мысли исследователей проклюнувшееся зерно, которое, возможно, прорастёт не сразу, но прорастёт непременно и принесёт плоды. Труды Романовской обсерватории именно для таких искателей. И вот уже проглянули первые всходы — и не у зелёных студентов, а у маститых учёных с полувековым научным багажом, школой и публикациями в смежных отраслях познания.

После выпусков из серии «Астрофизика» появились темы по связи механизма замирания времени с генокодом человека. Серии «Химия» и «Экология» однонаправлены с поступившим в Романовскую обсерваторию после публикаций сообщением от известного учёного РАН о теме из XXII века, открывающей принципиально новые подходы к освоению техники света: «Главный вопрос в науке — “Почему?”». Кто его не задаёт — это научный сотрудник, но не учёный».

Выпуск Трудов серии «История» вызвал несколько неожиданных откликов. Среди вновь проявившихся рецензентов наиболее интересны отзывы: профессора, члена Союза писателей России Александра Николаевича Маюрова, юриста Алексея Викторовича Моричева, редактора ТКК канала Евгения Новикова, технолога-программиста Владимира Петровича Москвина, психопрофилактика Евгения Сенопальникова. Наибольшая полемика возникла вокруг статьи «Экстраполяция в середину века» и по поводу младореформаторов из Ленинградского обкома комсомола.

Круг воздействия Трудов Романовской обсерватории ширится и дальше. Искренняя признательность с надеждой на дальнейшее благотворное сотрудничество новым участникам: коллективу библиотеки города Кесова Гора, Наталии Александровне Смирновой (Казанский государственный университет), Александре Николаевне Банкеевой (Удмуртский государственный университет), Ирине Александровне Абляевой (Новосибирский государственный технический университет), Алексею Александровичу Сафонову (глава Сарова, города учёных).

Великая Пустыня, есть такое место в России, — исконная русская земля, где никогда не бывало войны, не была пушка, не топтал просёлков солдатский строй, однако вымерли все деревни. Привольные

места, где когда-то и совсем недавно появлялись на свет и жили наши бабушки, дедушки и даже отцы, превратились в пустоши. Теперь здесь нарушены все поля-кормилицы, выпестованные только им известно какой ценой. Сегодня это заросшие неудобья, исполосованные колеями лесовозов. Стройные бескрайние леса проедены проплешинами заброшенных делянок. После набегов кочевников-сучкогноев только искорёженные трухлявые свалки с ольхой и бурьяном остаются нашим детям и даже внукам на месте родных просторов. Теперь эта земля осиротела и никому не родина — одни бродяги: лесозаготовители, шкуродёры охотники да пустоброды туристы. Опустошение земли продолжается, что в конечном счёте определяет судьбу русских — нашу судьбу.

Великая Пустыня, великая разруха звучит ветрами и птицами, наступает кустами и травами — храм природы, и посередь него высится башней Романовская обсерватория, издающая научные труды. Всё, что не служит науке, подлежит уничтожению, за исключением того, что науке прислуживает — научный абсолютизм. У живого Разума потребность в познании, устремление к всемогущей свершением вдохновлённой красоте. Познавая, создаёшь движение к всевышнему. Научные открытия вечны — оставленные ими следы вне времени, не исчезают и возрождаются.

Пятый выпуск Трудов Романовской обсерватории «Катафорез на Юпитере» (серия «Космонавтика») предлагает к рассмотрению каталитический диффузиофорез (катафорез), открытый в 1979 году и исследованный применительно к химической технологии неорганических веществ. Результаты исследования катафореза применимы и к космонавтике. Известно, что при входе тел в атмосферы Земли, Марса и Венеры образуется гиперзвуковой вязкий ударный слой в неравновесном диссоциированном газе. При этом на поверхности космических аппаратов имеет место каталитическая рекомбинация. По результатам исследований каталитического диффузиофореза в данном выпуске рассматривается вопрос, как он будет отражаться на тепловых потоках к поверхности космического аппарата при входе в атмосферу Юпитера. Эта планета стала объектом повышенного внимания, начиная с пролётов космических зондов «Pioneer 10» и «Pioneer 11». Космонавтика ещё нужна какое-то время для исследования и доставки грузов на небесные тела, до тех пор пока не вызреет нечто более сочетающееся с живым существом для перемещения в пространстве, как в своё время радио заменило пакетботы, как в своё время ИНДУЖИЗ растворит общество.

*Главный хранитель Романовской обсерватории
Александр Аркадьевич Москвин*

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ ПРИ ВХОДЕ В АТМОСФЕРУ

Известно, что при входе тел в атмосферы Земли, Марса и Венеры образуется гиперзвуковой вязкий ударный слой в неравновесном диссоциированном газе [1]. При этом на поверхности космических аппаратов (КА) имеет место каталитическая рекомбинация, в процессе которой формируются молекулы кислорода, азота, окиси азота, окиси углерода и других атомов, ионов и молекул, составляющих атмосферу посещаемой планеты [2]. Неравновесные процессы в газовой фазе и на поверхности оказывают большое влияние на тепловые потоки к телу и на его температуру. Это стало известно ещё в 50-е годы прошлого века [3]. При входе тела в атмосферу Земли и других планет на гиперзвуковых скоростях существенно влияние процессов ионизации на переносные свойства, трение, теплообмен [4]. Эффект диффузионного разделения элементов для случая идеально каталитической поверхности изучен [5, 6]. Каталитическая активность поверхности КА оказывает наибольшее влияние на тепловой поток. При критических давлениях тепловой поток для идеальной каталитической поверхности значительно превышает тепловой поток для некаталитической поверхности [2]. Каталитические свойства являются важнейшим критерием при выборе материалов для теплозащитных покрытий космических аппаратов при входе в атмосферу.

Атмосфера Марса состоит главным образом из углекислого газа (~96%), азота (~3%) и аргона (~1%). Здесь для уменьшения тепловых потоков к КА лучшими для теплозащиты являются поверхности, которые способствуют быстрой адсорбции атомов углерода и молекул монооксида углерода [7].

При входе в атмосферу Земли перед телами также формируется сильная ударная волна, за которой происходит существенная диссоциация воздуха. Часть атомов кислорода и азота рекомбинирует непосредственно за ударной волной по мере падения температуры, а другая часть атомов достигает поверхности и рекомбинирует на ней, что приводит к увеличению аэродинамического нагрева. Здесь для

использования в системах теплозащиты КА представляют интерес материалы, которые имеют малые величины коэффициентов рекомбинации. Такими материалами, например, являются стекло, кремний, карбид кремния. Высоко каталитическими материалами обычно считаются металлы и окислы металлов. Применение низко каталитических материалов является эффективным способом теплозащиты многоразовых аппаратов. Однако, даже слабая каталитичность таких материалов может приводить к заметному возрастанию теплового потока к некаталитической поверхности [8, 9].

Литература

1. Чанг. Гиперзвуковой вязкий ударный слой в неравновесном диссоциированном газе // Вопросы ракетной техники. 1962. № 10. С. 3–24.
2. Ладнова Л. А. Неравновесный ударный слой на теле с произвольной каталитической активностью поверхности // Вестник ЛГУ. Сер.: Мат. мех. астр. 1969. № 13, вып. 3. С. 106–112.
3. Gouland R. On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transfer // Jet Propuls. 1958. Vol. 28, № 11. P. 737–745.
4. Ковалев В. Л., Суслов О. Н. Многокомпонентный неравновесный вязкий ударный слой на каталитической поверхности // Гиперзвуковые течения при обтекании тел и в следах. Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1983. С. 44–63.
5. Воронкин В. Г., Залогин Г. А. О механизме рекомбинации атомарного азота вблизи каталитической поверхности, обтекаемой диссоциированным воздухом // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1980. № 3. С. 156–158.
6. Ковалев В. Л., Суслов О. Н. Эффект диффузионного разделения химических элементов на каталитической поверхности // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1988. № 4. С. 115–121.
7. Ковалев В. Л. Гетерогенные каталитические процессы при входе в атмосферу. Москва : Изд. ЦПИ при мех.-мат. фак. МГУ, 1999.
8. Беркут В. Д. и др. Неравновесные физико-химические процессы в газовой динамике. Москва : Энергоатомиздат, 1994.
9. Ковалев В. Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэродинамике. Москва : Физматлит, 2002.

Атмосферы планет, как известно, — это не одни газы. Неотъемлемой составляющей любой атмосферы в той или иной степени являются также аэрозоли. И если на Марсе газовая оболочка почти прозрачна, на Земле аэрозоли ещё кучкуются в облака, то Венера, Юпитер, Сатурн, Нептун полностью окутаны непроницаемым для взгляда аэрозольным пледом. Влияет ли возникающая при входе на гиперзвуковых скоростях каталитичность на взаимодействие поверхности входящего тела с аэрозолями атмосфер планет? Существует ли специфичное только для катализа движение аэрозольных частиц? Если существует, то каков механизм переноса частиц аэрозолей у каталитической поверхности? Как это отражается на тепловых потоках к телу и на его температуре? Ответы на эти вопросы необходимы при разработке систем теплозащиты КА и особенно для создания аппаратов, спускаемых на планеты-гиганты: Нептун, Сатурн, Юпитер.

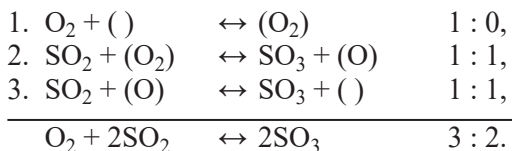
Факторы, влияющие на катализ в аэрозольной среде, представляют интерес не только для космонавтики. Исследования осаждения аэрозолей в зоне гетерогенной каталитической реакции уже давно проводились для решения проблем химической технологии [10–16]. Существуют каталитические способы очистки отходящих газов от вредных примесей и аэрозолей. Взаимодействие аэрозолей с катализаторами отмечено во многих работах [17–21]. Данные по взаимодействию аэрозолей с катализаторами, наработанные в технологии неорганических веществ, применимы и к космонавтике. В настоящей работе предлагается к рассмотрению каталитический диффузиофорез (катафорез) частиц аэрозолей у каталитической поверхности, впервые открытый и исследованный на примере гетерогенной каталитической реакции окисления диоксида серы [22]. По результатам исследований катафореза здесь рассматривается вопрос, как будет это явление отражаться на тепловых потоках к поверхности космического аппарата при входе в атмосферу Юпитера.

Литература

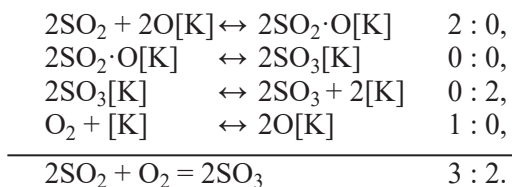
10. *Боресков Г. К.* Катализ в производстве серной кислоты. Москва : Госхимиздат, 1954. С. 174–175.
11. *Лесохин И. Г., Трабер Д. Г., Мухлёнов И. П.* // Журнал прикл. химии. 1960. Т. 23. С. 345–349.
12. *Мухлёнов И. П.* // Журнал прикл. химии. 1962. Т. 25. С. 793–796.
13. *Siecke W.* // Metall und Erz. 1937. Vol. 20. P. 532–534.
14. Пат. № 846678 (ФРГ).
15. *Bartholome E., Saccsse H.* // L'Electrochimie. 1949. Vol. 53. P. 331–336.
16. *Амелин А. Г.* Технология серной кислоты. Москва : Химия, 1972. С. 282.
17. *Москвин А. А. и др.* Каталитический диффузиофорез аэрозоля в зоне окисления диоксида серы // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1981. Т. XXIV, вып. 1. С. 62–64.
18. Пат. № 2201917 (Франция). Способ удаления металлосодержащих примесей из углеводородов.
19. *Москвин А. А., Тарат Э. Я., Туболкин А. Ф., Алешина Н. П.* Исследование очистки газопылевых выбросов от фторсодержащих примесей совместно с аэрозолем фосфорного ангидрида: Отчёт по научно-исследовательской работе № 71030148, ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград, 1974.
20. *Торопкина Т. Н.* Аппараты для каталитического дожигания и разработка систем газоочистки с их использованием. Москва : Госуд. НИИ промышленной и санитарной очистки газа НИИОГАЗ, 1979.
21. *Амелин А. Г., Кабанов А. Н.* Осаждение аэрозолей в слое катализатора // Коллоидный журнал. 1976. № 5. С. 965–968.
22. *Москвин А. А.* Исследование осаждения аэрозолей при гетерогенной каталитической реакции : дисс. ... канд. техн. наук. Ленинград : ЛТИ им. Ленсовета, 1980.

1. МЕХАНИЗМ ДВИЖЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ В ЗОНЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Анализ литературных источников и результатов собственных поисковых исследований дали основание предположить некоторую специфичность взаимодействия аэрозольной частицы с поверхностью катализатора в зоне гетерогенной каталитической реакции. Рассмотрим возможность такого взаимодействия на примере хорошо изученного процесса окисления двуокиси серы на катализаторе БАВ [23].



Правый столбик чисел показывает количество молекул,двигающихся к поверхности и от поверхности катализатора. Возможны и другие механизмы окисления двуокиси серы на катализаторе, например [23]:



Во всех случаях при окислении двуокиси серы к поверхности катализатора устремляется молекул больше, чем от поверхности. Частица аэрозоля вблизи катализатора получает при прочих равных условиях импульсы молекул SO_2 , SO_3 , O_2 . Причём, во время реакции импульсы молекул SO_3 направлены от поверхности, а импульсы молекул SO_2 и O_2 — к поверхности катализатора (рис. 1). Если эти импульсы не компенсируются, то на частицу аэрозоля должна действовать

форетическая сила, направленная по нормали к поверхности катализатора, которую можно приближённо оценить [24, 25].

$$\sum f_k = \sum_{i=1}^n \frac{d}{dt} (2\bar{p}_{\text{SO}_2} + \bar{p}_{\text{O}_2} + 2\bar{p}_{\text{SO}_3}), \quad (1.1)$$

где \bar{p}_{SO_2} , \bar{p}_{O_2} , \bar{p}_{SO_3} — усреднённые импульсы молекул (н/с);

n — эквивалентное число кратных импульсов, полученных частицей за время τ (с).

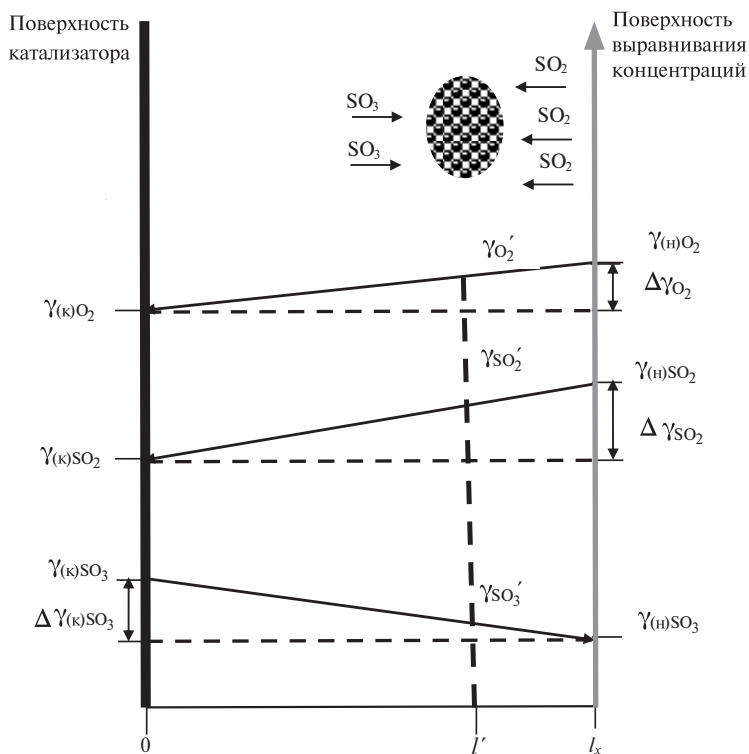


Рис. 1. Перенос аэрозольной частицы к поверхности катализатора, вызванный градиентом концентраций O_2 , SO_2 и SO_3 при реакции окисления:

$\gamma_{(\text{k})\text{O}_2}$, $\gamma_{(\text{k})\text{SO}_2}$, $\gamma_{(\text{k})\text{SO}_3}$ — мольные доли соответственно O_2 , SO_2 , SO_3 на катализаторе;

$\gamma_{(\text{H})\text{O}_2}$, $\gamma_{(\text{H})\text{SO}_2}$, $\gamma_{(\text{H})\text{SO}_3}$ — мольные доли соответственно O_2 , SO_2 , SO_3 в ядре потока;

γ_{O_2}' , γ_{SO_2}' , γ_{SO_3}' — мольные доли соответственно O_2 , SO_2 , SO_3 на расстоянии l' от катализатора.

Усреднённая энергия молекул, распределённая по нормали к поверхности катализатора [26]:

$$E_{\text{SO}_2} = \frac{1}{2} kT; E_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} kT. \quad (1.2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана (Дж/град);
 T — абсолютная температура газа (К).

$$E_{\text{SO}_3} = \frac{1}{2} \xi (E_{\text{O}_2} + 2E_{\text{SO}_2} + \Delta Q) = \frac{1}{2} \xi (\frac{3}{2} kT + \Delta Q), \quad (1.3)$$

где ΔQ — тепловой эффект образования двух молекул SO_3 (Дж);
 ξ — коэффициент распределения энергии между молекулой и поверхностью катализатора: $0 < \xi \leq 1$.

Усреднённый импульс от каждой из молекул

$$\bar{p}_{\text{SO}_2} = \frac{E_{\text{SO}_2}}{w_t} = \frac{E_{\text{SO}_2}}{\sqrt{\frac{E_{\text{SO}_2}}{m_{\text{SO}_2}}}} = \sqrt{\frac{1}{2} kT} \sqrt{m_{\text{SO}_2}}, \quad (1.4)$$

$$\bar{p}_{\text{O}_2} = \frac{E_{\text{O}_2}}{w_t} = \sqrt{\frac{1}{2} kT} \sqrt{m_{\text{O}_2}}, \quad (1.5)$$

$$\bar{p}_{\text{SO}_3} = \frac{E_{\text{SO}_3}}{w_t} = \sqrt{\frac{1}{2} \xi \left(\frac{3}{2} kT + \Delta Q \right)} \sqrt{m_{\text{SO}_3}}, \quad (1.6)$$

где w_t — усреднённая температурная скорость молекул (м/с);

$m_{\text{O}_2}, m_{\text{SO}_2}, m_{\text{SO}_3}$ — массы молекул [26].

Подставляя в (1.1) уравнения (1.4–1.6) получим

$$\sum f_{\kappa} = \sum_{i=1}^n \frac{d}{dt} \left[\sqrt{\frac{1}{2} kT} \cdot (2\sqrt{m_{\text{SO}_2}} + \sqrt{m_{\text{O}_2}}) - \sqrt{\frac{1}{2} \xi \left(\frac{3}{2} kT + \Delta Q \right)} \cdot 2\sqrt{m_{\text{SO}_3}} \right]. \quad (1.7)$$

Поскольку $\frac{3}{2} kT \gg \Delta Q$, при $\xi_{\max} = 1$, $\sum f_{\kappa} = 0$.

В реальных пористых катализаторах молекулы SO_3 в соответствии со вторым принципом термодинамики, двигаясь из пор к наружной поверхности, приводят в соответствие свою энергию теплового движения с температурой стенок катализатора.

$$\xi \rightarrow 1/2; \sum f_k > 0.$$

Нетрудно убедиться, что подобная форетическая сила может возникать при любой гетерогенной реакции, идущей с изменением количества молекул газа у поверхности катализатора, причём, если количество молекул газа уменьшается, то частицы аэрозоля будут получать больше импульсов из ядра потока к поверхности и будут притягиваться к катализатору. Если реакция идёт с увеличением количества молекул газа у поверхности катализатора, то частицы аэрозоля будут получать больше импульсов от поверхности и будут отталкиваться от катализатора.

В том случае, когда реакция не вызывает изменения количества молекул газа у поверхности катализатора, она не вызывает и переноса аэрозольных частиц.

В общем виде
$$\sum f_k = \sum_{i=1}^n \frac{d}{dt} (\bar{p}_{in} + \bar{p}_{ik}), \quad (1.8)$$

где \bar{p}_{in} — импульс от молекул, направляющихся к поверхности катализатора (н/с);

\bar{p}_{ik} — импульс от молекул, направляющихся от поверхности катализатора (н/с).

Таким образом, на аэрозольную частицу, находящуюся в зоне воздействия катализатора, при гетерогенной реакции, идущей с изменением количества молекул у поверхности катализатора, должна действовать форетическая сила, которая не зависит от химической природы аэрозоля, а обуславливается диффузией из ядра потока к поверхности катализатора и обратно газовых компонентов, участвующих в реакции.

2. ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОФОРЕЗА И ДВИЖЕНИЕ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ЗОНЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Диффузия газовых компонентов в зоне катализатора достаточно изучена и хорошо описана в литературе [27, 28]. Известно, что, если реакция идёт с изменением объёма на поверхности катализатора, то возникает стефановский поток, оказывающий влияние на кинетику

всего процесса [29]. Установлен также факт переноса активного компонента внутри слоя катализатора, вследствие диффузионных потоков, возникающих при гетерогенной реакции [30]. Влияние же диффузии газовых компонентов в зоне катализатора на движение присутствующих аэрозольных частиц при этом не отмечалось. В то же время существует много работ, посвящённых переносу аэрозольных частиц в диффузионных полях, вызванных физическими процессами (испарение, конденсация, адсорбция и пр.). В этих работах рассматривается диффузиофорез и термофорез аэрозолей. Диффузиофорез — это перенос частиц аэрозоля от горячей поверхности к холодной, возникающий из-за градиента концентраций пара, который вызван испарением пара с горячей поверхности и его конденсацией на холодной поверхности. Термофорез — это перенос аэрозольных частиц от нагретого тела, вызванный градиентом температур. Напрашивается мысль об использовании этих работ для сравнения с движением аэрозольных частиц у катализатора.

Однако нельзя безоговорочно переносить результаты работ по термофорезу и диффузиофорезу аэрозолей на движение аэрозолей в зоне взаимодействия с катализатором, поскольку термофорез вызывается переносом энергии [31], а диффузиофорез ещё и переносом массы [32, 36]. При движении же аэрозолей в зоне взаимодействия с катализатором суммарный массоперенос к катализатору равен нулю, т. к. масса реагирующих компонентов, подошедших к катализатору, равна массе компонентов, уходящих в поток. Суммарный перенос энергии тут так же близок к нулю (при незначительном тепловом эффекте). Движение аэрозольных частиц вызывается здесь изменением энтропии при гетерогенной каталитической реакции. Коэффициент ξ в выражении (1.7) отражает энтропийный характер f_k .

Таким образом, движение аэрозольных частиц в зоне гетерогенной реакции, идущей с изменением количества молекул у поверхности катализатора, представляет собой несколько обособленное явление, близкое к термофорезу и диффузиофорезу аэрозолей. Далее в работе это явление будет называться каталитическим диффузиофорезом (катафорезом).

К а т а л и т и ч е с к и й д и ф ф у з и о ф о р е з (к а т а ф о р е з) — это перенос частиц аэрозоля по нормали поверхности катализатора, возникающий при одновременно протекающей гетерогенной реакции, идущей с изменением общего количества молекул газовой фазы у поверхности катализатора, и обусловленный изменением энтропии при

диффузии из ядра аэрозольного потока и обратно газовых компонентов аэрозольной системы.

3. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ДИФфуЗИОФОРЕЗ И ТЕОРИЯ ДИФфуЗИОФОРЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Теория термофореза и диффузиофореза достаточно разработана и, очевидно, многие её положения могут быть применены к каталитическому диффузиофорезу. Впервые выражение для скорости термофореза аэрозольных частиц получил А. Эпштейн в 1929 г. С. П. Баканов и Б. В. Дерягин, пользуясь формулой Чепмена-Энскога [33, 34], учитывая кинетическое уравнение Больцмана, получили выражение для скорости движения частиц с размерами, много меньшими длины свободного пробега молекул ($d_{\text{эКВ}} \ll \lambda$) [35]. Эти же авторы предложили выражение для скорости движения малых частиц в поле диффузии бинарной газовой смеси [36], причём, позднее подобное выражение было получено Мейсеном и Чепменом:

$$U_{\text{д}} = \frac{\sqrt{m_i}}{\gamma_1 \sqrt{m_i} + \gamma_2 \sqrt{m_2}} \cdot \frac{D d\gamma_i}{\gamma_2 dl_x}, \quad (1.9)$$

где D — коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$);

γ — мольная доля компонента;

m_i — масса молекул компонента;

l_x — расстояние до поверхности.

В данном случае, когда $\frac{\lambda}{d_{\text{эКВ}}} \gg 1$, распределение скоростей молекул, ударяющихся о поверхность частиц, не нарушается вследствие присутствия самой частицы [36]. Аэрозоли, с частицами таких размеров классифицируются как высокодисперсные.

Выражение (1.9) учитывает, что в поле диффузии помимо броуновского движения аэрозольная частица обладает упорядоченной скоростью $U_{\text{д}}$, при которой средний импульс, передаваемый частице при соударениях, равен нулю. Выражение (1.9) получено при условии $m_2 > m_1$; $\text{grad}(n_1 + n_2) = \text{grad } p / kT = 0$, где n_1, n_2 — концентрация молекул i -го компонента ($\text{шт}/\text{см}^3$), p — общее давление газа ($\text{н}/\text{м}^2$), т. е. здесь

при отсутствии стефановского потока частица будет двигаться только за счёт градиента концентрации пара.

Попробуем применить выражение (1.9) для катафореза. Для этого рассмотрим один из реакционных компонентов как диффундирующий пар, а все остальные — как газ [22]. Сам каталитический диффузиофорез предстаёт тогда, как сумма действия нескольких диффузиофоретических сил, разумеется, с оговоркой, что диффузионные поля складываются аддитивно. В качестве прообраза возьмём каталитический диффузиофорез высокодисперсного аэрозоля при реакции окисления двуокиси серы кислородом. (Присутствующий азот будет тормозить каталитический диффузиофорез.) Примем за границы процесса внешнюю поверхность катализатора и мнимую поверхность выравнивания, за которой концентрация компонентов такая же, что и в начальной газовой фазе (см. рис. 1). Тогда скорость движения частиц к катализатору

$$U_{\text{кд}} = U_{(\text{H})\text{O}_2}^{\rightarrow} + U_{(\text{H})\text{SO}_2}^{\rightarrow} + U_{(\text{H})\text{SO}_3}^{\rightarrow} - U_{(\text{H})\text{O}_2}^{\leftarrow} - U_{(\text{H})\text{SO}_2}^{\leftarrow} - U_{(\text{H})\text{SO}_3}^{\leftarrow}, \quad (1.10)$$

где $U_{(\text{H})\text{O}_2}^{\rightarrow}$, $U_{(\text{H})\text{SO}_2}^{\rightarrow}$, $U_{(\text{H})\text{SO}_3}^{\rightarrow}$ — скорости диффузиофореза к катализатору, вызванные диффузией начальных компонентов к поверхности катализатора;

$U_{(\text{H})\text{O}_2}^{\leftarrow}$, $U_{(\text{H})\text{SO}_2}^{\leftarrow}$, $U_{(\text{H})\text{SO}_3}^{\leftarrow}$ — скорости диффузиофореза от катализатора, вызванные диффузией компонентов от катализатора.

Линеаризованное распределение концентраций газовых компонентов на расстоянии от поверхности катализатора при реакции представлено на рисунке 1. Оно отвечает условию

$$l_{x\text{O}_2} = l_{x\text{SO}_2} = l_{x\text{SO}_3} = l_x,$$

$$2 \frac{d\gamma_{\text{O}_2}}{dl_x} = \frac{d\gamma_{\text{SO}_2}}{dl_x} = \frac{d\gamma_{\text{SO}_3}}{dl_x} = \frac{\Delta\gamma}{l_x}. \quad (1.11)$$

Тогда в любом сечении от 0 до l_x текущие значения

$$\gamma'_{\text{O}_2} = \gamma'_{(\text{H})\text{O}_2} \left(\frac{1}{2}x + 1 - \frac{1}{2}x \frac{l'}{l_x} \right) \frac{1}{1 - 0,5x}, \quad (1.12)$$

$$\gamma'_{\text{SO}_2} = \gamma_{(\text{H})\text{SO}_2} \left(x + 1 - x \frac{l'}{l_x} \right) \frac{1}{1 - 0,5x}, \quad (1.13)$$

$$\gamma'_{\text{SO}_3} = \gamma_{(\text{H})\text{SO}_3} + \left(x \cdot \gamma_{(\text{H})\text{SO}_2} - \gamma_{(\text{H})\text{SO}_2} x \frac{l'}{l_x} \right) \frac{1}{1 - 0,5x}, \quad (1.14)$$

где l' — расстояние до катализатора (м);

x — степень превращения двуокиси серы.

Скорости диффузиофореза под действием каждого компонента:

$$U_{(\text{H})\text{O}_2}^{\rightarrow} = U_{(\text{H})\text{O}_2}^{\rightarrow} - U_{(\text{H})\text{O}_2}^{\leftarrow} = \frac{\sqrt{m_{\text{O}_2}}}{\gamma'_{\text{O}_2} \sqrt{v_{\text{O}_2}} + (\gamma'_{\text{SO}_2} + \gamma'_{\text{SO}_3}) \sqrt{\frac{\gamma'_{\text{SO}_2} m_{\text{SO}_2} + \gamma'_{\text{SO}_3} m_{\text{SO}_3}}{\gamma'_{\text{SO}_2} + \gamma'_{\text{SO}_3}}}} \cdot \frac{D'_{\text{O}_2/\text{SO}_2\text{O}_2}}{(\gamma'_{\text{SO}_2} + \gamma'_{\text{SO}_3})} \cdot \frac{\Delta\gamma_{\text{O}_2}}{l_x}, \quad (1.15)$$

$$U_{(\text{H})\text{SO}_2}^{\rightarrow} = U_{(\text{H})\text{SO}_2}^{\rightarrow} - U_{(\text{H})\text{SO}_2}^{\leftarrow} = \frac{\sqrt{m_{\text{SO}_2}}}{\gamma'_{\text{SO}_2} \sqrt{v_{\text{SO}_2}} + (\gamma'_{\text{O}_2} + \gamma'_{\text{SO}_3}) \sqrt{\frac{\gamma'_{\text{SO}_3} m_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{O}_2} m_{\text{O}_2}}{\gamma'_{\text{O}_2} + \gamma'_{\text{SO}_3}}}} \cdot \frac{D'_{\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{O}_2}}{(\gamma'_{\text{O}_2} + \gamma'_{\text{SO}_3})} \cdot \frac{\Delta\gamma_{\text{SO}_2}}{l_x}, \quad (1.16)$$

$$U_{(\text{H})\text{SO}_3}^{\rightarrow} = U_{(\text{H})\text{SO}_3}^{\rightarrow} - U_{(\text{H})\text{SO}_3}^{\leftarrow} = \frac{\sqrt{m_{\text{SO}_3}}}{\gamma'_{\text{SO}_3} \sqrt{v_{\text{SO}_3}} + (\gamma'_{\text{O}_2} + \gamma'_{\text{SO}_2}) \sqrt{\frac{\gamma'_{\text{SO}_2} m_{\text{SO}_2} + \gamma'_{\text{O}_2} m_{\text{O}_2}}{\gamma'_{\text{O}_2} + \gamma'_{\text{SO}_2}}}} \cdot \frac{D'_{\text{SO}_3/\text{SO}_2\text{O}_2}}{(\gamma'_{\text{O}_2} + \gamma'_{\text{SO}_2})} \cdot \frac{\Delta\gamma_{\text{SO}_3}}{l_x}, \quad (1.17)$$

где коэффициенты диффузии:

$$D_{\text{O}_2/\text{SO}_2\text{O}_2} = \frac{0,0043 \cdot 10^{-4} \gamma^{1,5}}{\sqrt[3]{v_{\text{O}_2}} + \sqrt[3]{\frac{\gamma'_{\text{SO}_3} v_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{SO}_2} v_{\text{SO}_2}}{\gamma'_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{SO}_2}}}} \sqrt{\frac{1}{m_{\text{O}_2}} + \frac{\gamma'_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{O}_2}}{\gamma'_{\text{SO}_3} m_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{O}_2} m_{\text{O}_2}}}, \quad (1.18)$$

$$D_{\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{O}_2} = \frac{0,0043 \cdot 10^{-4} \gamma^{1,5}}{\sqrt[3]{v_{\text{SO}_2}} + \sqrt[3]{\frac{\gamma'_{\text{SO}_3} v_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{SO}_2} v_{\text{SO}_2}}{\gamma'_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{SO}_2}}}} \sqrt{\frac{1}{m_{\text{SO}_2}} + \frac{\gamma'_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{O}_2}}{\gamma'_{\text{SO}_3} m_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{O}_2} m_{\text{O}_2}}}, \quad (1.19)$$

$$D_{\text{SO}_3/\text{SO}_2\text{O}_2} = \frac{0,0043 \cdot 10^{-4} \gamma^{1,5}}{\sqrt[3]{v_{\text{SO}_3}} + \sqrt[3]{\frac{\gamma'_{\text{SO}_3} v_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{SO}_2} v_{\text{SO}_2}}{\gamma'_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{SO}_2}}}} \sqrt{\frac{1}{m_{\text{SO}_3}} + \frac{\gamma'_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{O}_2}}{\gamma'_{\text{SO}_3} m_{\text{SO}_3} + \gamma'_{\text{O}_2} m_{\text{O}_2}}}. \quad (1.20)$$

Здесь температура смеси $T = 773$ К; объём молекул ($\text{см}^3/\text{г-моль}$): $\nu_{\text{O}_2} = 25,6$; $\nu_{\text{SO}_2} = 44,8$; $\nu_{\text{SO}_3} = 47,6$.

Пример: если начальный состав газа в ядре потока $\gamma_{(\text{H})\text{SO}_2} = 0,1$, $\gamma_{(\text{H})\text{O}_2} = 0,9$, $x = 0,8$, $T = 750$ К, $p = 1$ атм, то используя данный метод, подсчитано, что скорость каталитического диффузиофореза аэрозоля:

$$U_{\text{кл}} = 2,02 \cdot 10^{-6} \frac{\Delta\gamma_{\text{SO}_2}}{l_x} \text{ см/с.}$$

Скорость диффузиофореза, вызванная сорбцией равного количества SO_2 из газа данного состава при равных условиях:

$$U_{\text{д}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \frac{\Delta\gamma_{\text{SO}_2}}{l_x} \text{ см/с.}$$

Из расчётов видно, что скорость каталитического диффузиофореза высокодисперсных аэрозолей соизмерима с диффузиофорезом [25].

Каталитический диффузиофорез и теория диффузиофореза крупнодисперсных аэрозолей в данном выпуске трудов не представлена, поскольку в верхних слоях атмосфер планет крупнодисперсных аэрозолей, очевидно, нет.

4. ВЫВОДЫ

1. Взаимодействие аэрозольных частиц с катализаторами при гетерогенной каталитической реакции обуславливается явлением каталитического диффузиофореза. Каталитический диффузиофорез заключается в переносе частиц при одновременно протекающей реакции, идущей с изменением общего количества молекул газовой фазы у поверхности катализатора, и обусловливается изменением энтропии при диффузии из ядра аэрозольного потока к поверхности катализатора (и обратно) газовых компонентов аэрозольной системы.

2. Теория термо- и диффузиофореза не противоречит существованию явления каталитического диффузиофореза. Экспериментальных исследований термо- и диффузиофореза мало, их результаты противоречивы.

3. Явление каталитического диффузиофореза следует подтвердить экспериментально.

Литература

23. *Померанцев В. М.* Кинетика и механизм синтеза метанола и окисления двуокиси серы на окисных катализаторах : дисс... д-ра хим. наук. Ленинград, 1973.
24. *Москвин А. А., Тарат Э. Я., Туболкин А. Ф.* Осаждение аэрозоля при гетерогенной каталитической реакции : стендовый доклад // Всесоюзная конференция «Химия и химическая технология» (Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, декабрь 1978 г.).
25. *Москвин А. А., Тарат Э. Я., Туболкин А. Ф.* О движении частицы аэрозоля в зоне гетерогенной каталитической реакции // Экологическая технология и очистка промышленных выбросов : межвузовский сбор. науч. трудов. Ленинград : Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1979. С. 76–80.
26. *Фукс Н. А.* Механика аэрозолей. Москва : Изд-во АН СССР, 1955.
27. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва : Наука, 1967.
28. *Киперман С. А.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. Москва : Наука, 1964.
29. *Ackerman G.* Wärmeübergang und molekulare Stoffbertragung im gleichem Feld bei grossen Temperaturen und Partiadruckdifferenzen // VDJ-Forschungsheft. 1937. № 382. P. 3–13.
30. *Тимошко М. М., Масленников Б. М.* О причине возникновения разности потенциалов в слое катализатора окисления двуокиси серы // Реферативный сборник НИИУИФ. Промышленность минеральных удобрений: НИИТЭХИМ. 1979. Вып. 2. С. 14–16.
31. *Баканов С. П., Дерягин Б. В.* О тепловом скольжении аэрозольных частиц // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, вып. 2. С. 364–386.
32. *Грин Х., Лейн В.* Аэрозоли — пыли, дымы, туманы. Ленинград : Химия, 1972.
33. *Chapman S., Covling J. G.* The mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge, 1939.
34. *Чапман С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. Москва : Иностр. лит., 1960.
35. *Баканов С. П., Дерягин Б. В.* О теории термопреципитации высокодисперсных аэрозольных систем // Коллоидный журнал. 1959. Т. 21, № 4. С. 377–384.
36. *Баканов С. П., Дерягин Б. В.* Теории движения малых аэрозольных частиц в поле диффузии // Докл. АН СССР. 1957. Т. 117, № 6. С. 959–962.
37. Диффузиофорез аэрозольной частицы в бинарной газовой смеси / В. Г. Черняк, С. А. Стариков, С. А. Берестнев // Прикладная механика и техническая физика (Уральский государственный университет, Екатеринбург). 2001. Т. 42. С.72–83.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЦЕЛИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аргументы, приведённые выше, обуславливают постановку задачи для исследований — экспериментальное подтверждение существования явления каталитического диффузиофереза, подтверждение предложенного механизма взаимодействия аэрозоля с катализатором при гетерогенной реакции, определение степени повышения эффективности осаждения аэрозолей за счёт каталитического диффузиофереза, определение скорости каталитического диффузиофереза и факторов, влияющих на этот процесс, изыскание способов для практического применения каталитического диффузиофереза.

Для решения поставленной задачи исследования взаимодействия аэрозолей с катализаторами проводились на примере с гетерогенной реакцией окисления диоксида серы. Данная реакция отвечает условиям возникновения каталитического диффузиофереза. Кинетический механизм этой реакции достаточно полно изучен. Кроме того, имеются литературные данные о влиянии этой реакции на улавливание аэрозолей. Эти исследования могут показать воздействие каталитического диффузиофереза (если таковое есть) на аэрозоли.

2. ОСАЖДЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ДИОКСИДА СЕРЫ

Мелкодисперсные аэрозоли выбраны здесь, потому что они наиболее устойчивы и трудно уловимы [32] — их размеры уже малы для инерционного осаждения, но всё же слишком велики для интенсивного осаждения из-за броуновского смещения. Эксперименты проводились с мелкодисперсными аэрозолями KCl, LiCl, NaCl. Эти соли химически нейтральны в исследуемой среде, поэтому их природа не должна серьёзно повлиять на факторы, связанные с воздействием катафоре́за.

Исследования осаждения мелкодисперсных аэрозолей проводились с целью определения влияния на него непосредственно каталитической реакции окисления диоксида серы. Опыты ставились так, чтобы максимально вычленить, оценить, учесть либо исключить процессы, накладывающиеся на катафорез.

2.1. Описание установки и методы исследования

Установка (рис. 2) состояла из линии подготовки воздуха, генератора аэрозолей, реактора и аналитической части.

Мелкодисперсный аэрозоль получали диспергированием растворённых в воде солей KCl, NaCl, LiCl с последующим их обезвоживанием [38, 39]. Уменьшая концентрацию раствора, можно было получить аэрозоли этих солей с размером частиц менее 0,1 мкм. В работе использовали частицы аэрозолей размерами 0,3–1 мкм, поскольку они труднее всего поддаются осаждению [32]. Для получения аэрозоля воздух из компрессора (1) прокачивали через инжектор (2), который распылял захватываемый им раствор соли. Наиболее крупные брызги ударялись о стенку сосуда (3), седиментировали и не успевали подниматься к выходу из генератора. Для более устойчивой работы и независимости от перепадов давления инжектор помещали в один сосуд с раствором и соединяли с маностатом (4). Капельный поток смешивали в смесителе (10) с диоксидом серы, поступающим из баллона (6). Избыток аэрозоля сбрасывался через фильтр (11), кран (12), реометр (13). Оставшийся аэрозоль через каплеуловитель (14) поступал в колонку с осушителем (17), где обезвоживался ангидридом и становился мелкодисперсным. Необходимую концентрацию диоксида серы поддерживали кранами (8, 5), маностатами (7, 4) и реометрами (9, 13). Расход аэрозоля, идущего в реактор, составлял 90–95% от количества сбрасываемого аэрозоля и поэтому не оказывал значительного влияния на регулирование концентрации диоксида серы. Расход исследуемого аэрозоля измеряли только одним реометром (23) и регулировали кранами (12, 16) и маностатом (15). Исследуемый аэрозоль поступал либо в реактор, либо сразу на анализ и выхлоп. Реактор (19) представлял собой кварцевую трубку диаметром 30 мм, длиной 600 мм. Катализатор засыпали на кварцевую сетку через верхнюю крышку. Необходимую температуру поддерживали электрообмотками с автоматической терморегулировкой. Для контроля за температурой катализатора в него через специальный впаянный карман вставлялась термопара (20). Измерения гидродинамического сопротивления производились дифманометром (21).

Для уменьшения времени перехода от одной концентрации к другой при сохранении равномерного обогрева катализатора объём реактора под сеткой сделан небольшим. Газоходы, ведущие от реактора к аналитическим приборам ВДК-4 (26) и ПАЖ-1 (27), теплоизолированы для исключения конденсации в них триоксида серы.

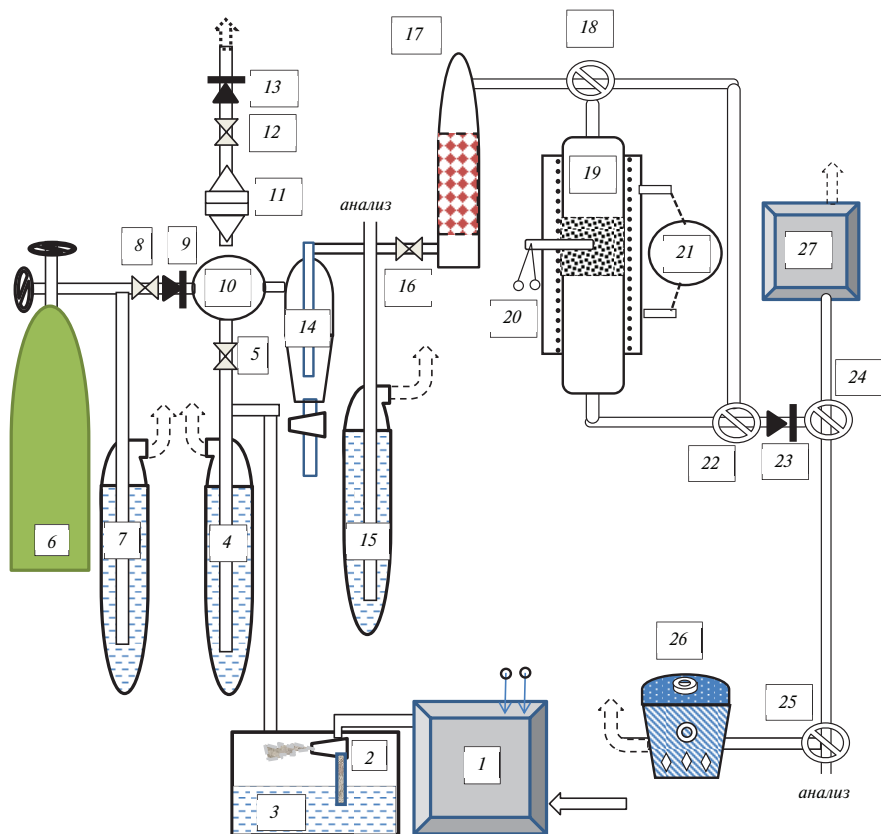


Рис. 2. Схема установки для исследования улавливания мелкодисперсных аэрозолей катализаторами: 1 — компрессор; 2 — инжектор; 3 — сосуд с раствором; 4, 7, 15 — маностат; 5, 8, 12, 16 — кран; 6 — баллон SO₂; 9, 13, 23 — реометр; 10 — смеситель; 11 — фильтр; 14 — каплеуловитель; 17 — осушительная колонка; 18, 22, 24, 25 — трёхходовой кран; 19 — реактор; 20 — термометр; 21 — дифманометр; 26 — ультрамикроскоп ВДК-4; 27 — спектрофотометр ПАЖ-1

Большое значение для точности эксперимента имела здесь устойчивость генерации аэрозоля. Поэтому перед опытами с помощью ультрамикроскопа ВДК-4 определяли счётные концентрации аэрозоля, эквивалентный диаметр частиц и, одновременно, устойчивость работы генератора. Сначала снимали счётные концентрации аэрозоля без подачи диоксида серы, а затем с подачей диоксида серы. Получив серии замеров счётных концентраций, снимали счётные характеристики аэрозоля [40, 41], т. е. уменьшение счётной концентрации по мере введения фотометрического клина. Счётные характеристики позволяли определить дисперсность аэрозолей.

Подобрав характеристики, близкие по времени замера и значений концентраций, и отсеяв несомненные ошибки, определяли [42] коэффициент вариации.

$$v = \frac{100}{\bar{y}_n} \sqrt{\frac{(y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_N^2) - \frac{1}{N}(y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_N^2)}{N - 1}} = 1,7\%, \quad (3.1)$$

где \bar{y}_n — среднее арифметическое из 20-ти операций от y_1 до y_N ;
 $y_1 \dots y_N$ — значения отдельных параллельных измерений.

Исходя из критерия Q при степени надёжности $a = 0,95$ используя расчётный коэффициент вариации, счётные характеристики были математически просеяны. Избавившись от ненадёжных результатов, находили [42] среднее арифметическое \bar{y}_n годных значений y_i ; параллельных определений для каждого положения клина

$$\bar{y}_n = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}. \quad (3.2)$$

Для удобства сравнения абсолютные значения счётных концентраций были переведены в относительные к значениям концентраций при выведенном клине. Результаты математической обработки счётных характеристик сводили в таблицу.

Пример:

Таблица 1

Результаты математической обработки счётных характеристик аэрозоля KCl, полученного из 0,1% раствора

Аэрозоль без SO ₂			Аэрозоль с 10% об. SO ₂		
Положение клина	Среднее значение концентрации n (част/см ³)	n/n_{\max}	Положение клина	Среднее значение концентрации n (част/см ³)	n/n_{\max}
0	2272	1,00	0	2318	1,00
1	1091	0,43	1	995	0,45
2	370	0,16	2	295	0,13
3	162	0,07	3	177	0,03
4	136	0,06	4	132	0,07

По значениям n/n_{\max} строили интегральные кривые уменьшения счётной концентрации регистрируемых частиц с введением клина (рис. 3). По интегральным кривым строили дифференциальные кривые распределения частиц аэрозоля относительно положения клина (рис. 4), строили калибровочный график клина ультрамикроскопа (рис. 5), полученного измерением среднеквадратичного броуновского смещения [43] и скорости седиментации [19], выстраивали кривые распределения частиц аэрозоля по размерам.

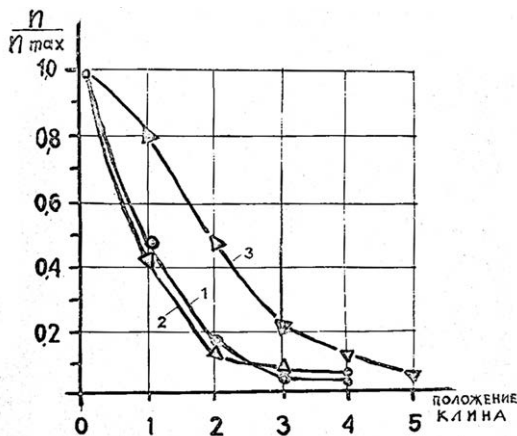


Рис. 3. Интегральные кривые уменьшения счётной концентрации регистрируемых частиц с введением клина: 1 — аэрозоль из 0,1%-ного раствора KCl с SO₂; 2 — аэрозоль из 0,1%-ного раствора KCl без SO₂; 3 — аэрозоль из 2%-ного раствора KCl

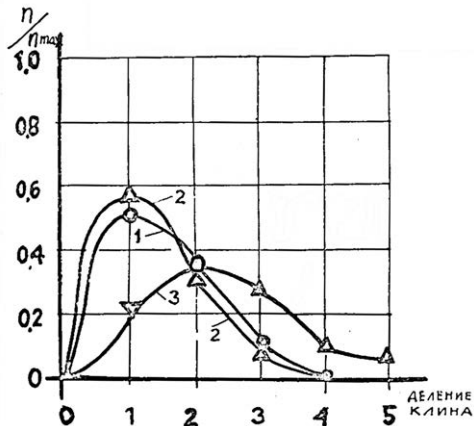


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц аэрозоля относительно положения клина: 1 — аэрозоль из 0,1%-ного раствора KCl с SO₂; 2 — аэрозоль из 0,1%-ного раствора KCl без SO₂; 3 — аэрозоль из 2%-ного раствора KCl

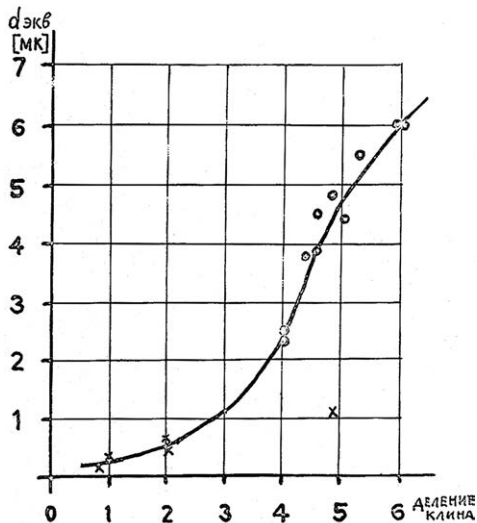


Рис. 5. Калибровочный график клина ультрамикроскопа

Определяли размер частиц аэрозоля, полученного распылением 0,1%-ного раствора KCl в воздухе и в газовой смеси, содержащей 10% SO₂, а также размер частиц аэрозоля, полученного распылением 2%-ного раствора KCl (рис. 6).

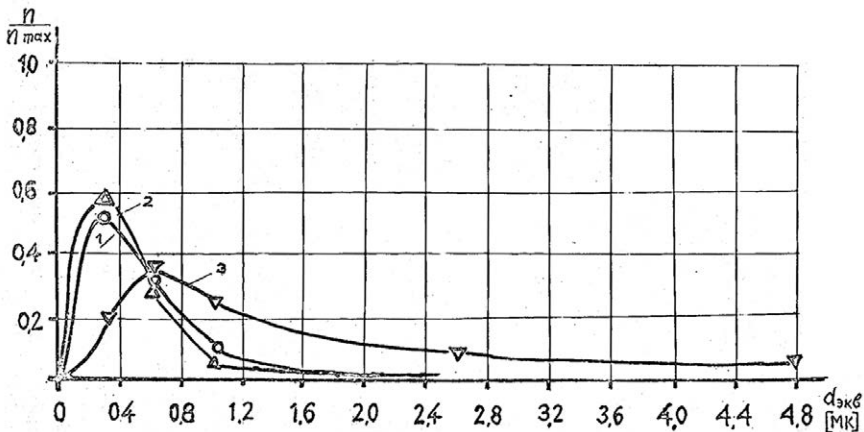


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам: 1 — аэрозоль из 0,1%-ного раствора KCl с SO₂; 2 — аэрозоль из 0,1%-ного раствора KCl без SO₂; 3 — аэрозоль из 2%-ного раствора KCl

Из указанных графиков видно, что наличие в газе диоксида серы не оказывает значительного влияния на средний размер частиц, который для 0,1%-ного раствора составляет 0,3 мкм, а для 2%-ного раствора — 1 мкм.

Приблизённо средний размер частиц определяли также при одновременном измерении счётной (n) и массовой ($C_{(H)}$) концентрации аэрозоля.

Приняв частицу за шар её вес

$$g_{\text{ч}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{ч}} = \frac{C_{(H)}}{n}, \quad r = \sqrt[3]{\frac{3C_{(H)}}{4\pi\rho_{\text{ч}}n}}, \quad (3.3)$$

где $\rho_{\text{ч}}$ — плотность соли (кг/м³);

r — эквивалентный радиус частиц (мкм).

Использование нормального распределения могло бы сделать этот способ измерения более точным, однако, дисперсный состав полученных аэрозолей не подчинялся нормальному распределению. Растворы NaCl и LiCl близки по свойствам к раствору KCl, поэтому при работе с аэрозолями NaCl и LiCl были использованы кривые распределения по размерам частиц KCl, полученных из растворов одинаковой концентрации.

Весовой анализ осуществляли с помощью видоизменённого спектрофотометра ПАЖ-1 [44], в который поступал весь исследуемый аэрозольный поток.

Спектрофотометр ПАЖ-1 позволяет измерять концентрации ионов K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} в растворах. Исследуемый раствор распылялся форсункой и подавался в пламя. Интенсивность определённой характеристической линии спектра использовалась для оценки концентрации ионов. ПАЖ-1 был переоборудован для определения концентрации ионов K^+ , Na^+ , Li^+ непосредственно в газовой среде, для этого аэрозоль подавался в пламя горелки (рис. 7). Применение свечи (3) значительно ускоряло реакцию прибора на изменение концентрации аэрозолей. Благодаря переоборудованию ПАЖ-1 весовой анализ аэрозоля проводили непрерывно. Время перестройки установки на работу с другими концентрациями SO_2 не превышало пяти минут.

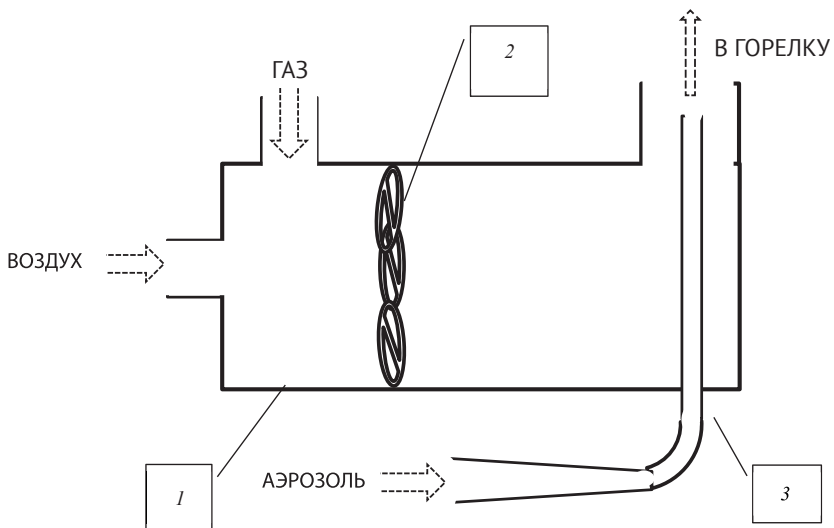


Рис. 7. Изменённая камера смешения ПАЖ-1:
1 — корпус камеры; 2 — завихритель; 3 — свеча

Для определения абсолютных значений массовой концентрации генерируемых аэрозолей и их взаимосвязи с показателями шкалы ПАЖ-1 за незажжённой горелкой устанавливали взвешенный фильтр АФА-ХП-18. В смесительной камере распыляли раствор в пределах используемых концентраций (0,1% и 2% KCl). Расход воздуха и газа измеряли и поддерживали постоянным. По истечении определённого

времени фильтр снимали и определяли его привес. Затем, не меняя расходов воздуха и газа, зажигали горелку и измеряли показания амперметра. После этого для контроля вместо раствора брали дистиллированную воду, зажигали горелку, а через свечу начинали подавать аэрозоль из установки. Меняя измерения и объём подаваемого на свечу аэрозоля, добивались, чтобы отклонение стрелки амперметра ПАЖ совпало с отклонением, вызванным распылением стандартного раствора. Результаты сопоставлялись. Таким образом выстраивался калибровочный график соотношения весовой концентрации аэрозоля и показаниями ПАЖ.

Так определили, что концентрация аэрозоля, полученного в установке из 0,1%-ного раствора KCl, составляет 0,02–0,06 мг/нм³ и определяется в 7–9 поддиапазоне чувствительности. Концентрация аэрозоля из 2%-ного раствора KCl составляет 0,4–0,7 мг/м³ и определяется в 5–6 поддиапазоне чувствительности. При проведении эксперимента определяли лишь оптическую плотность. Для сравнения количества уловленного аэрозоля пользовались относительными величинами. Выбирали поддиапазон, чувствительность устанавливали так, чтобы при максимальной концентрации стрелка миллиамперметра приближалась к 100. Соотношения массы частиц, прошедших ПАЖ, определяли по соотношению оптической плотности, которую показывал миллиамперметр.

Степень осаждения аэрозолей

$$\eta = 1 - \frac{J_{(к)}}{J_{(н)}}, \quad (3.4)$$

где $J_{(н)}$ — показания миллиамперметра при пропуске аэрозоля до реактора;

$J_{(к)}$ — показания миллиамперметра при пропуске аэрозоля после реактора.

Сравнение степени осаждения аэрозоля без каталитической реакции со степенью осаждения аэрозоля при реакции

$$\Delta\eta = \eta_a - \eta_n = \frac{1 - J_{(к)а} - 1 + J_{(к)н}}{J_{(н)}} = \frac{J_{(к)н} - J_{(к)а}}{J_{(н)}}, \quad (3.5)$$

где $J_{(к)а}$ — показания миллиамперметра при пропуске аэрозоля, прошедшего реакционную зону.

При измерениях пренебрегали некоторой нелинейностью показаний шкалы амперметра.

2.2. Влияние реакции окисления диоксида серы на осаждение зернистым слоем катализатора мелкодисперсных аэрозолей

В работе сравнивали степень улавливания аэрозолей KCl, LiCl, NaCl одним и тем же слоем катализатора при пропускании через него реакционного газа и чистого воздуха. При этом температуру катализатора и скорость газа в каждой серии опытов поддерживали неизменными. Определения степени улавливания аэрозоля во время каталитической реакции диоксида серы и без неё занимали 10–15 минут. За это время концентрация аэрозоля изменялась незначительно. Продолжительность опыта сокращалась до 10 минут, когда измеряли только концентрацию аэрозоля, а степень превращения диоксида серы брали по предыдущим измерениям. Результаты опытов показали, что степень осаждения мелкодисперсных аэрозолей KCl, NaCl, LiCl насыпным слоем катализатора БАВ, СВД, ИК-4 усиливается при реакции окисления диоксида серы на 3–8%. Это усиление заметно при скоростях газа 0,01–0,1 м/с, начальной концентрации SO₂ — 3–10% об. Разница становится заметной со скорости газа 0,1 м/с, а также если начальная концентрация диоксида серы меньше 3% об. Высота слоя катализатора не оказывает прямого влияния на усиление осаждения аэрозоля при реакции.

2.3. Оценка влияний сопутствующих и накладывающихся на каталитический диффузиофорез

Усиление осаждения мелкодисперсных аэрозолей при реакции в слое катализатора может возникать и по ряду других причин: вследствие химического взаимодействия или конденсации на частицах аэрозоля газовых компонентов [22]; вследствие уменьшения улавливания аэрозоля катализаторами в отсутствие диоксида серы за счёт десорбции из катализатора поглощённых газовых компонентов, участвующих в реакции [19]; вследствие усиления улавливания в результате изменения адгезионных свойств поверхности зёрен катализаторов при реакции [45]; вследствие изменения гидродинамики фильтрации из-за изменения объёмного состава, вязкости и других параметров газовой фазы реакции.

Вышеизложенное мешает в данных условиях количественной оценке непосредственного влияния каталитической реакции на улавливание аэрозоля. Для оценки этих побочных влияний были проведены специальные опыты.

2.3.1. Влияние аэрозолей KCl, NaCl, LiCl на активность катализаторов БАВ, СВД, ИК-4

Через слой катализатора БАВ, а также СВД, ИК-4 высотой 30 мм с размером зёрен 2-3 мм пропускали аэрозоли KCl, NaCl, LiCl концентрацией 0,02–0,7 мг/м³ со скоростью 0,07 м/с в течение 30 минут. В начале и в конце опытов измеряли активность катализаторов. Результаты показали, что исследование аэрозоля за данный отрезок времени не влияет существенно на активность катализаторов.

2.3.2. Зависимость вторичного уноса частиц аэрозолей с катализатора от состава промывочного газа

Запылённые при каталитической реакции катализаторы БАВ, СВД, ИК-4 делили на три части, хранили в эксикаторе с диоксидом серы, одну часть промывали 30 минут воздухом, другую — свежей реакционной смесью и третью — послереакционной смесью. Линейная скорость газа составляла 0,2 м/с. Вторичный унос определяли спектрофотометрически. Результаты опытов показали, что вторичный унос KCl, NaCl и LiCl в этих условиях отсутствует.

2.3.3. Влияние появления в ходе реакции триоксида серы на осаждение мелкодисперсных аэрозолей

Это влияние определяли при сравнении улавливания аэрозолей хлористого калия слоем силикагеля высотой 30 мм, размером зерна 2–3 мм при скорости потока 0,036 м/с, когда газовой фазой был реакционный газ ($C_{(H)}SO_2 = 10\%$) и послереакционный газ ($C_{(K)}SO_2 = 2,3\%$, $C_{(K)}SO_3 = 9\%$). Опыты проводились по методике опытов, описанных в параграфе 2.1. Существенного влияния триоксида серы на улавливание аэрозоля KCl не обнаружено. Однако триоксид серы может значительно усиливать осаждение аэрозолей при охлаждении газа после реактора ниже 100–110° С за счёт конденсации его на частицах.

3. ОЦЕНКА НАЧАЛА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИФФУЗИОФОРЕЗА В ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ ПО ТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗАВИСИМОСТЯМ КОНЕЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЭРОЗОЛЯ

Метод оценки начала каталитического диффузиофореза основан на том, что с ростом температуры слоя шихты, катализатора, сорбента осаждение частиц аэрозоля в этом слое за счёт изменения

гидродинамических условий и термофореза усиливается плавно, без перегибов (см. рис. 8, кривая 1). Если каталитическая реакция влияет на осаждение аэрозоля, то это должно сказаться на зависимости параметров осаждения аэрозоля от температуры. Каталитическое окисление диоксида серы начинается при температуре зажигания, характерной для данного катализатора. Имеется оптимальная температура, при которой степень окисления максимальна и при дальнейшем повышении температуры степень окисления уменьшается. В соответствии с предлагаемым механизмом осаждения аэрозоля, вследствие каталитического диффузиофореза, кривая зависимости концентрации аэрозоля после слоя катализатора (см. рис. 8, кривая 2) должна расходиться с кривой 1 и должна находиться в определённом соответствии с кривой зависимости активности катализатора от температуры. При температуре зажигания в точке А кривая 2 должна расходиться с кривой 1, поскольку начавшаяся каталитическая реакция усиливает осаждение аэрозоля. При оптимальной температуре в точке В это расхождение максимально, так как здесь и степень превращения SO_2 максимальна. При температуре выше оптимальной кривая 2 должна сходиться с кривой 1, поскольку влияние одновременно протекающей реакции, а стало быть, каталитического диффузиофореза, ослабевает.

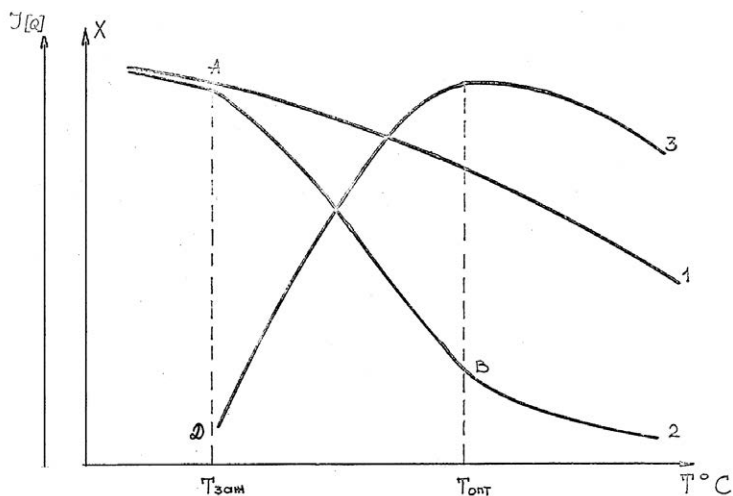


Рис. 8. Методика оценки начала каталитического диффузиофореза:

- 1 — улавливание аэрозоля без SO_2 $C_{(H)} = f(T)$;
 2 — улавливание аэрозоля с SO_2
 $C_{(K)} = f(T)$; 3 — степень превращения SO_2 в SO_3

Исследования проводились на той же установке. В ходе эксперимента через слой катализатора БАВ (высотой 30 мм, размер зёрен 2–3 мм) пропускали реакционный газ, содержащий кроме SO_2 аэрозоль KCl . Измеряли его конечную концентрацию при разных температурах слоя. Затем через этот же слой катализатора пропускали газ с аэрозолем, но без SO_2 , и также определяли зависимость конечной концентрации от температуры. Кроме того определяли зависимость степени превращения в данном слое катализатора от температуры. В данной методике не сказывалось влияние изменения состава газовой фазы (с SO_2 или без SO_2), поскольку сравнивались не абсолютные значения параметров осаждения, а характер кривых.

В этих опытах было можно установить критические точки и их соответствие с температурой зажигания и оптимальной температурой работы катализатора. Такая методика позволяла непосредственно качественно определить чистое влияние каталитической реакции на осаждение аэрозоля.

В соответствии с описанной методикой были проведены эксперименты по осаждению аэрозоля хлористого калия без каталитической реакции (без SO_2). По результатам были построены температурные зависимости аэрозоля (рис. 9). Эти зависимости определяли как при нагревании, так и при охлаждении слоя катализатора. Видно, что кривые на рис. 9 сходны с теоретической кривой 1 на рис. 8. Улавливание аэрозоля с повышением температуры слоя увеличивается плавно, без критических точек.

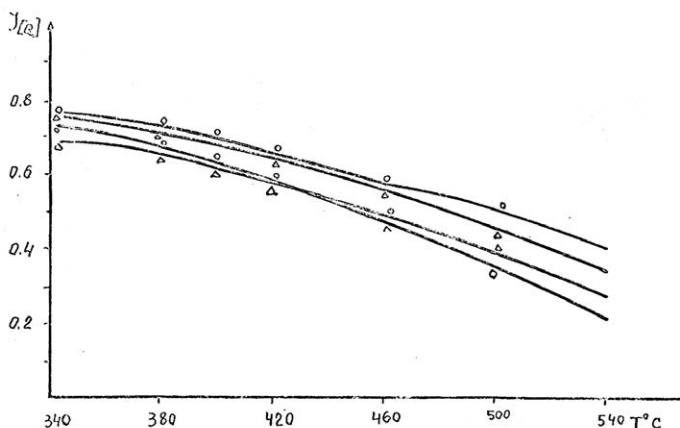


Рис. 9. Зависимость концентрации мелкодисперсного аэрозоля KCl , пропущенного через слой катализатора СВД без реакции окисления

На рис. 10 представлены температурные зависимости осаждения, полученные для того же аэрозоля с диоксидом серы.

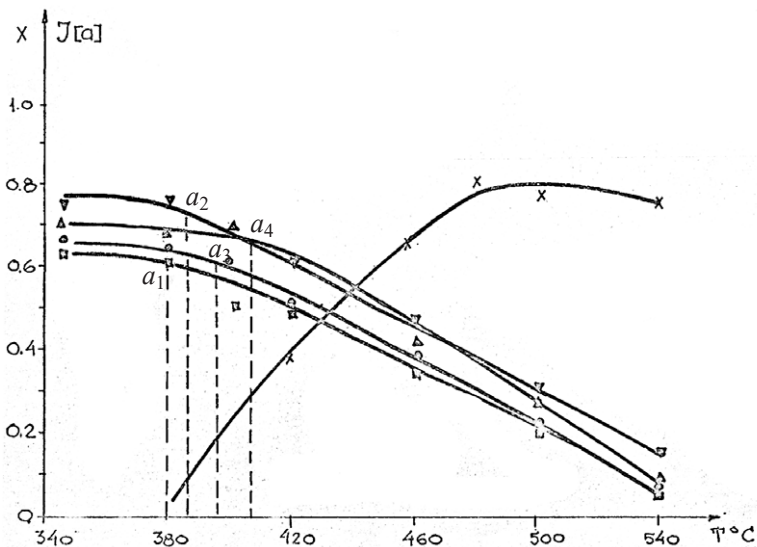


Рис. 10. Зависимость конечной концентрации мелкодисперсного аэрозоля KCl, прошедшего через слой катализатора с реакцией окисления

Все кривые этого графика имеют критические точки. Точки a_1 , a_2 и точки a_3 , a_4 приходятся на диапазон температур 380–400° С. Температура зажигания катализатора 380° С соответствует точкам загиба a_1 , a_2 (рис. 10). Точки a_1 , a_2 , a_3 , a_4 тоже близки к температуре зажигания. При сравнении кривых рис. 10 с теоретической кривой 2 на рис. 8, можно видеть, что точки a_3 , a_4 соответствуют теоретической точке А, при которой начинается усиление осаждения аэрозоля за счёт каталитической реакции.

Рис. 11 получен при наложении семейства кривых (рис. 9) на семейства кривых (рис. 10). Здесь получается картина, сходная с теоретическим графиком (рис. 8), где точке D соответствует точка А при температуре зажигания катализатора.

На теоретической кривой отмечена также точка В, соответствующая температуре максимальной активности катализатора. На экспериментальных кривых четкое фиксирование этой точки получено не было.

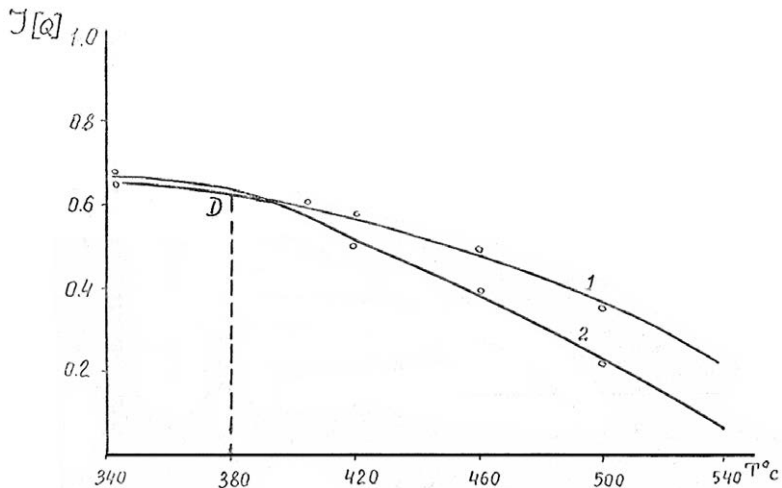


Рис. 11. Изменение характера зависимости конечной концентрации мелкодисперсного аэрозоля KCl, прошедшего через слой катализатора, в связи с протеканием реакции окисления:

- 1 — пропуск аэрозоля через катализатор без SO_2 ;
 2 — пропуск аэрозоля через катализатор с SO_2

Из кривых на рис. 10, 11 видно, как с началом каталитической реакции заметно усиливается осаждение аэрозоля, что проявляется в возникновении критических точек a_1, a_2, a_3, a_4 . Количественное же изменение степени превращения SO_2 меньше влияет на осаждение аэрозоля. Это видно из того, что на экспериментальных кривых не замечено критических точек, соответствующих максимальному окислению SO_2 при оптимальной температуре катализатора. Очевидно, это отсутствие перегиба в точке В вызвано тем, что при повышении температуры выше оптимальной разница степени окисления диоксида серы на катализаторе БАВ изменяется не так резко, как при температурах меньших оптимальной.

4. ВЫВОДЫ

1. Основной причиной усиления осаждения мелкодисперсных аэрозолей в фильтрующем слое катализатора при реакции окисления диоксида серы является каталитический диффузиофорез.

2. В фильтрующем слое катализатора степень превращения диоксида серы при каталитической реакции и скорость каталитического

диффузиофореза влияют на осаждение аэрозоля незначительно, поскольку мало время обтекания аэрозольным потоком поверхности зерна.

3. Каталитический диффузиофорез действует сильнее термофореза, вызванного выделением тепла при окислении диоксида серы на катализаторе.

4. Частицы мелкодисперсного аэрозоля прочно сцепляются с катализатором. Вторичный унос отсутствует.

Литература

38. *Orr C. Jr., Dalla Valle J. M.* Fine particle measurement: Size, surface, and pore volume. [2d print.] New York : MacMillan Co., 1960.

39. *Mateson M. J., Ströber W.* The Generation of Aerosols from Various Electrolyte Solutions // *J. Colloid and Interface Sci.* 1967. Т. 1. Р. 203–214.

40. *Дерягин Б. В., Власенко Г. Я.* Метод поточной ультрамикроскопии в исследовании аэрозолей // *Коллоидный журнал.* 1951. Т. 13. С. 249–258.

41. Поточный ультрамикроскоп ВДК-4 : описание и руководство к использованию. 1964.

42. *Алексеев Р. Н., Коровин Ю. И.* Руководство к вычислению и обработке результатов количественного анализа. Москва : Наука, 1972.

43. *Тарат Э. Я., Туболкин А. Ф., Плетуханов Н. Н., Москвин А. А.* Исследование очистки газо-пылевых выбросов от аэрозоля фосфорного ангидрида: Отчет НИР № 710301148. Ленинград : Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1973.

44. Плазменный анализатор жидкостной ПАЖ-1 : описание и руководство к использованию. 1974.

45. *Добкина Е. И.* Разработка и исследование катализаторов для окисления сернистого ангидрида во взвешенном слое : автореф. ... дисс. канд. техн. наук. Ленинград : Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1965.

В предыдущих разделах было показано влияние каталитической реакции на осаждение аэрозолей. Однако усиление улавливания аэрозолей может возникать не только вследствие каталитического диффузиофореза и не может служить надёжным критерием оценки факторов, влияющих на каталитический диффузиофорез. Данный раздел посвящён непосредственному экспериментальному определению действия каталитического диффузиофореза и его зависимости от различных параметров.

1. ОЦЕНКА СКОРОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИФФУЗИОФОРЕЗА В ЦИЛИНДРОВОМ РЕАКТОРЕ

1.1. Методика оценки

Для оценки скорости каталитического диффузиофореза аэрозольных частиц был построен цилиндрический реактор, имеющий два цилиндра (рис. 12). Цилиндры в реакторе были изготовлены из одного катализатора и находились в одинаковых условиях, но катализатор одного цилиндра был отравлен и окисления диоксида серы на нём не протекало. Аэрозоль направляли попеременно то в один, то в другой цилиндр. Степени осаждения аэрозоля в цилиндрах сравнивали. Степень осаждения аэрозоля, не содержащего диоксид серы и прошедшего через активный цилиндр, не отличалась от осаждения его в неактивном цилиндре.

Если аэрозоль содержал диоксид серы, то проходя через активный цилиндр, он увлекался к поверхности катализатора диффузионным переносом, вызванным каталитической реакцией окисления диоксида серы. При этом степень осаждения аэрозоля в активном цилиндре возрастала. Сравнивая её с осаждением того же аэрозоля в неактивном

цилиндре, определяли разницу в степенях осаждения, по которой можно было оценить скорость каталитического диффузиофореза. Другие влияния здесь исключались: термофорез взаимно компенсировался одинаково нагретыми стенками, диффузиофорез отсутствовал, различий в гидродинамике цилиндрических каналов не было. Если в цилиндрах течение аэрозоля ламинарное, а частицы, соприкасаясь с поверхностью цилиндра, обратно в поток не возвращаются, то степень осаждения в активном цилиндре возрастает за счёт движения частиц аэрозоля к поверхности цилиндра, вызванного только каталитическим диффузиофорезом.

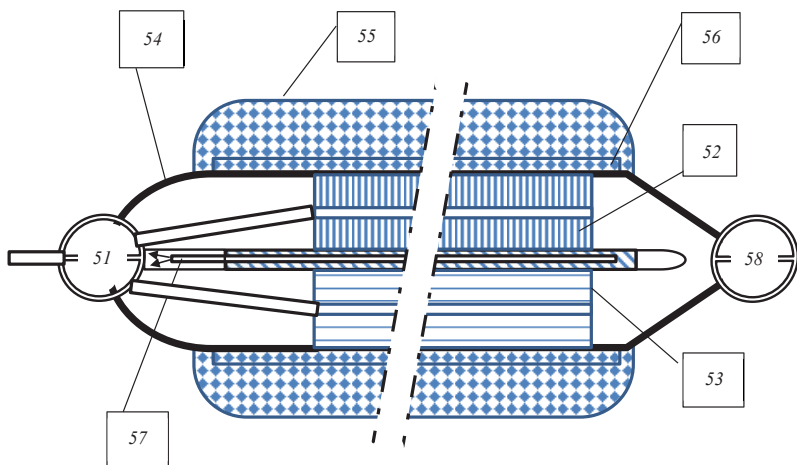


Рис. 12. Цилиндрический реактор: 51 — трёхходовой кран; 52 — активный цилиндр; 53 — неактивный цилиндр; 54 — кварцевая трубка; 55 — электропечь; 56 — железный порошок; 57 — термопара; 58 — кран

В монодисперсном аэрозоле скорость движения всех частиц одинакова. К поверхности цилиндра в ламинарном потоке успеют подойти частицы, находящиеся при входе на расстоянии меньшем, чем

$$r_{\text{ц}} - r_{\text{кд}}, \quad (4.1)$$

где $r_{\text{ц}}$ — радиус цилиндра (мм);

$r_{\text{кд}}$ — начальный радиус потока, частицы которого ещё не успели подойти к поверхности цилиндра (мм).

То есть в реакторе при этих условиях осаждаются все частицы, находящиеся в пространстве, образованном поверхностью цилиндра и усечённым конусом, основание которого у выхода совпадает с радиусом цилиндра $r_{\text{ц}}$, а у входа — с радиусом $r_{\text{кд}}$.

Средняя скорость каталитического диффузиофореза в таком цилиндре (м/с):

$$U_{\text{кд}} = \frac{r_{\text{ц}} - r_{\text{кд}}}{\tau} = \frac{(r_{\text{ц}} - r_{\text{кд}})w_{\text{г}}\varepsilon}{L}, \quad (4.2)$$

где τ — время движения самой отдалённой осаждённой частицы к поверхности цилиндра (с);

L — длина цилиндра (м);

$w_{\text{г}}$ — средняя скорость газа в цилиндре (м/с);

ε — коэффициент, учитывающий профиль скоростей в поперечном сечении цилиндра (безразмерный).

Для оценки скорости каталитического диффузиофореза определяли её взаимосвязь с разницей в степени улавливания активного и неактивного катализатора. Эта взаимосвязь осложняется тем, что одновременно с каталитическим диффузиофорезом, происходит пристенный захват аэрозоля.

На рис. 13 представлено теоретическое распределение концентраций аэрозоля по сечению и длине неактивного цилиндра при ламинарном режиме течения. Распределение имеет вид степенных гипербол, поскольку оно зависит от пристенного захвата аэрозолей [46, 47]. Кривая 1 соответствует распределению концентраций при входе в цилиндр. Кривые 2, 3, 4 соответствуют распределению концентраций в торце отрезков цилиндра $L_2 < L_3 < L_4$. Увеличение наклона кривых по вертикали вызвано отсутствием поперечного перемешивания и тем, что скорость диффузии аэрозольных частиц из ядра потока к поверхности цилиндра меньше, чем убыль частиц в результате их захвата у поверхности [46].

Для удобства расчёта распределение концентраций в неактивном цилиндре линеаризировали (рис. 14). Линия $r_{\text{ц}}-l-l-r_{\text{ц}}$ соответствует распределению концентраций по радиусу цилиндра на входе. Линия $r_{\text{ц}}-4-4-r_{\text{ц}}$ соответствует распределению концентраций аэрозоля на выходе из цилиндра.

Масса аэрозоля на входе в цилиндр:

$$dG_{\text{вх}} = \int_0^{\Delta V} C_{(\text{н})} dV = dL \int_0^{r_{\text{ц}}} C_i \pi [(r + dr)^2 - r^2], \quad (4.3)$$

где $C_{(\text{н})}$ — начальная концентрация аэрозоля (мг/м³);

V — объём цилиндра с высотой dL (мм³);

C_i — текущая концентрация аэрозоля (мг/м³);

r — радиус (мм);

L — длина цилиндра (м).

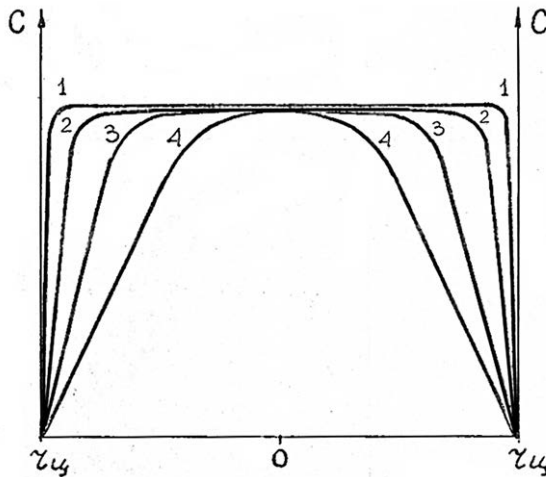


Рис. 13. Теоретическое распределение концентраций аэрозоля по сечению неактивного цилиндра в случае, когда скорость поперечной диффузии аэрозоля при ламинарном режиме течения газа меньше, чем убыль частиц в результате пристенного захвата («медленная» поперечная диффузия): 1 — распределение концентрации на входе в цилиндр L_1 ; 2 — $L_1 < L_2 < L_3$; 3 — $L_2 < L_3 < L_4$; 4 — распределение концентрации на выходе из цилиндра L_4

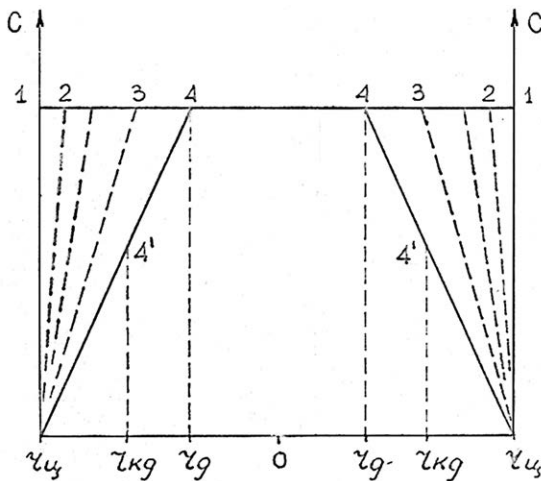


Рис. 14. Линеаризованное распределение концентраций в неактивном цилиндре. К методике расчёта скорости каталитического диффузиофореза при «медленной» поперечной диффузии: r_d — наибольший радиус потока, в котором ещё нет пристенного захвата аэрозольных частиц (мм)

$$dG_{\text{вх}} = dL \int_0^{r_{\text{и}}} C_i \pi \left[r^2 + 2rdr + (dr)^2 - r^2 \right] = dL \int_0^{r_{\text{и}}} 2C_i \pi r dr + dL \int_0^{r_{\text{и}}} C_i \pi dr dr, \quad (4.4)$$

$$\frac{dG_{\text{вх}}}{dL} = C_{(\text{н})} \pi r^2 \Big|_0^{r_{\text{и}}} + C_{(\text{н})} \pi r dr \Big|_0^{r_{\text{и}}}.$$

Учитывая, что $C_{(\text{н})} \pi r^2 \gg C_{(\text{н})} \pi r dr$,

$$\frac{dG_{\text{вх}}}{dL} = C_{(\text{н})} \pi r_{\text{и}}^2. \quad (4.5)$$

Масса аэрозоля на выходе из неактивного цилиндра:

$$dG_{(\text{кн})} = dL \int_0^{r_{\text{и}}} C_i \pi \left[(r + dr)^2 - r^2 \right] + dL \int_{r_{\text{д}}}^{r_{\text{и}}} C'_i \pi \left[(r + dr)^2 - r^2 \right]. \quad (4.6)$$

Здесь C'_i отвечает уравнению линии $r_{\text{и}}-4$ (рис. 14);

$r_{\text{и}}$ — радиус, на расстоянии которого начинает сказываться пристенный захват (мм).

$$C'_i = C_{(\text{н})} - \frac{C_{(\text{н})}}{r_{\text{и}} - r_{\text{д}}} (r - r_{\text{д}}), \quad (4.7)$$

$$\frac{dG_{(\text{кн})}}{dL} = C_{(\text{н})} \pi r_{\text{д}} + \int_{r_{\text{д}}}^{r_{\text{и}}} \left[C_{(\text{н})} - \frac{C_{(\text{н})}}{r_{\text{и}} - r_{\text{д}}} (r - r_{\text{д}}) \right] 2\pi r dr, \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{dG_{(\text{кн})}}{dL} &= C_{(\text{н})} \pi r_{\text{д}}^2 + C_{(\text{н})} \pi r_{\text{и}}^2 - C_{(\text{н})} \pi r_{\text{д}}^2 + \frac{C_{(\text{н})} r_{\text{д}}}{r_{\text{и}} - r_{\text{д}}} \pi r^2 \Big|_{r_{\text{д}}}^{r_{\text{и}}} - \frac{C_{(\text{н})}}{r_{\text{и}} - r_{\text{д}}} \frac{2}{3} \pi r^3 \Big|_{r_{\text{д}}}^{r_{\text{и}}} = \\ &= C_{(\text{н})} \pi r_{\text{и}}^2 + C_{(\text{н})} \pi \frac{r_{\text{и}}^2 - r_{\text{д}}^2}{r_{\text{и}} - r_{\text{д}}} r_{\text{д}} - C_{(\text{н})} \pi \frac{2}{3} \frac{r_{\text{и}}^3 - r_{\text{д}}^3}{r_{\text{и}} - r_{\text{д}}}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\frac{dG_{(\text{кн})}}{dL} = \frac{1}{3} \pi C_{(\text{н})} \left(r_{\text{и}}^2 + r_{\text{д}} r_{\text{и}} + r_{\text{д}}^2 - \frac{2}{3} \frac{r_{\text{и}}^3 - r_{\text{д}}^3}{r_{\text{и}} - r_{\text{д}}} \right) = \frac{1}{3} \pi C_{(\text{н})} \frac{r_{\text{и}}^3 - r_{\text{д}}^3}{r_{\text{и}} - r_{\text{д}}}. \quad (4.10)$$

Соотношение концентраций аэрозоля на выходе из неактивного цилиндра (см. (4.5), (4.10)):

$$\frac{C_{(к)н}}{C_{(н)}} = \frac{1}{3} \frac{r_{ц}^3 - r_{д}^3}{(r_{ц} - r_{д})r_{ц}^2}. \quad (4.11)$$

В активном цилиндре при ламинарном потоке все частицы, что находятся на расстоянии, меньшем $r_{кд}$, осаждаются вследствие каталитического диффузиофореза. Графически определение этого расстояния показано на рис. 14. Из кольцеобразного пространства, образованного поверхностью капилляра и радиусом $r_{кд}$ осаждаются все частицы, не успевшие осесть за счёт эффекта поверхностного захвата. Уменьшение массы частиц на выходе за счёт каталитического диффузиофореза:

$$dG_{(к)а} = dL \int_{r_{кд}}^{r_{ц}} C'_i \pi [(r + dr)^2 - r^2] = dL \int_{r_{кд}}^{r_{ц}} \left[C_{(н)} - \frac{C_{(н)}}{r_{ц} - r_{д}} (r - r_{д}) \right] 2\pi r dr. \quad (4.12)$$

$$\frac{dG_{(к)а}}{dL} = \frac{\frac{1}{3}r_{ц}^3 + \frac{2}{3}r_{кд}^3 - r_{ц}r_{кд}^2}{r_{ц} - r_{д}} \pi. \quad (4.13)$$

Концентрация аэрозоля на выходе из активного цилиндра (см. (4.5), (4.13)):

$$\frac{C_{(к)а}}{C_{(н)}} = \frac{C_{(к)н}}{C_{(н)}} - \frac{\frac{1}{3}r_{ц}^3 + \frac{2}{3}r_{кд}^3 - r_{ц}r_{кд}^2}{(r_{ц} - r_{д})r_{ц}^2}, \quad (4.14)$$

$$\frac{C_{(к)н} - C_{(к)а}}{C_{(н)}} = \frac{\frac{1}{3}r_{ц}^3 + \frac{2}{3}r_{кд}^3 - r_{ц}r_{кд}^2}{(r_{ц} - r_{д})r_{ц}^2}, \quad (4.15)$$

где $C_{(к)а}$ — массовая концентрация аэрозоля, прошедшего через катализатор при реакции ($\text{мг}/\text{м}^3$).

Для определения скорости каталитического диффузиофореза частиц аэрозоля в цилиндре надо измерить начальную концентрацию аэрозоля $C_{(н)}$, концентрацию аэрозоля после неактивного цилиндра $C_{(к)н}$ и концентрацию после активного цилиндра $C_{(к)а}$. Затем остаётся решить уравнение (4.11) относительно $r_{д}$, подставить его значения

в уравнение (4.15) и решить уравнение (4.15) относительно $r_{\text{кд}}$. Подставляя значения $r_{\text{кд}}$ в уравнение (4.2), находим скорость каталитического диффузиофореза в цилиндре, где скорость поперечной диффузии аэрозоля меньше убыли частиц из-за пристенного захвата в ламинарном потоке аэрозоля. Если $r_{\text{кд}} < r_{\text{д}}$ или если $r_{\text{д}} < 0$ (т. е. скорость каталитического диффузиофореза больше скорости диффузии частиц к стенке), то расчёт ведётся так же, как и в случае, если захват частиц у поверхности происходит медленнее, чем их диффузия из ядра потока. Распределение концентрации аэрозоля в неактивном цилиндре здесь приобретает вид, представленный на рис. 15.

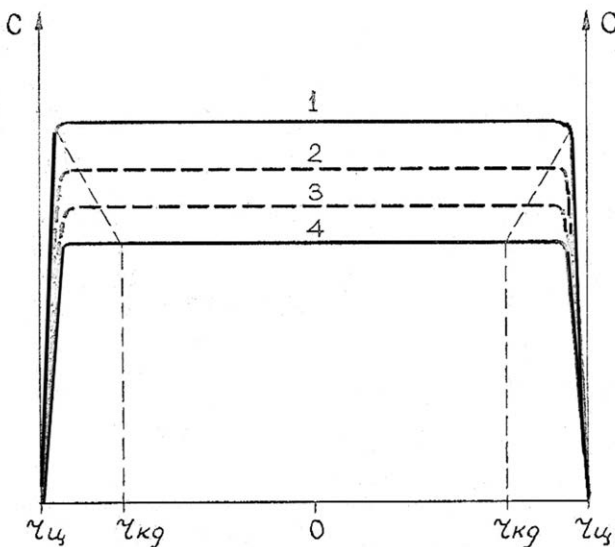


Рис. 15. Распределение концентрации аэрозоля по сечению неактивного цилиндра и методика расчёта скорости каталитического диффузиофореза в случае, когда скорость поперечной диффузии аэрозоля в ламинарном потоке газа превосходит убыль частиц в результате пристенного захвата («быстрая» поперечная диффузия): 1 — распределение концентрации на входе в цилиндр L_1 ; 2 — $L_1 < L_2 < L_3$; 3 — $L_2 < L_3 < L_4$; 4 — распределение концентрации на выходе из цилиндра L_4

Степенная гипербола 4 соответствует распределению концентрации аэрозоля при выходе из некаталитического цилиндра. Уменьшение концентрации происходит из-за пристенного захвата частиц.

Расчёт внутреннего радиуса кольцеобразного пространства $r_{\text{кд}}$, из которого все частицы, движимые каталитическим диффузиофорезом,

успевают достигнуть поверхности активного цилиндра, ведётся, опираясь на рис. 15 и концентрации $C_{(н)}$, $C_{(к)н}$, $C_{(к)а}$.

Масса всего захваченного каталитическим диффузиофорезом аэрозоля за время его прохождения в цилиндре:

$$G_{(к)а} = \int_{C_{(к)}}^{C_{(к)н}} \int_0^{v_d} f(c)f(v)dc dv. \quad (4.16)$$

Захват частицы происходит медленно, поэтому распределение концентрации аэрозоля по длине в неактивном капилляре с достаточной точностью линеаризуется ($L = \text{const}$):

$$f(c)dC = f_c(L)dL = C_{(н)} - \frac{C_{(н)} - C_{(к)н}}{L}dL. \quad (4.17)$$

Объём, из которого каталитическим диффузиофорезом захватываются частицы аэрозоля, имеет форму, образованную внутренней поверхностью цилиндра и усечённым конусом, одно основание которого у входа в цилиндр имеет радиус $r_{кд}$, а другое совпадает с сечением цилиндра на выходе и имеет радиус $r_{ц}$. Этот объём можно выразить через длину цилиндра:

$$f(v)dV = f_v(L)dL = \pi r_{ц}^2 - \frac{1}{3}\pi(r_{ц}^2 + r_{кд}^2 + r_{ц}r_{кд})dL = \pi\left(\frac{2}{3}r_{ц}^2 - \frac{1}{3}r_{кд}^2 - \frac{1}{3}r_{ц}r_{кд}\right)dL. \quad (4.18)$$

Тогда (см. 4.17):

$$G_{(к)а} = \int_{C_{(к)}}^{C_{(к)н}} \int_0^{v_d} f(c)f(v)dc dv = \int_{L=0}^L \int_0^L f_c(L)f_v(L)dLdL = \int_L^0 f_c(L)dL \int_0^L f_v(L)dL, \quad (4.19)$$

$$G_{(к)а} = \int_L^0 \left(C_{(н)} - \frac{C_{(н)} - C_{(к)н}}{L} \right) dL \int_0^L \pi \left(\frac{2}{3}r_{ц}^2 - \frac{1}{3}r_{кд}^2 - \frac{1}{3}r_{ц}r_{кд} \right) dL, \quad (4.20)$$

$$G_{(к)а} = \left(-\frac{C_{(н)}}{L}L \Big|_L^0 + \frac{C_{(к)н}}{L}L \Big|_L^0 \right) \left(\frac{2}{3}r_{ц}^2 - \frac{1}{3}r_{кд}^2 - \frac{1}{3}r_{ц}r_{кд} \right) \pi L \Big|_L^0, \quad (4.21)$$

$$G_{(к)а} = (C_{(н)} - C_{(к)н}) \left(\frac{2}{3}r_{ц}^2 - \frac{1}{3}r_{кд}^2 - \frac{1}{3}r_{ц}r_{кд} \right) \pi L. \quad (4.22)$$

Масса аэрозоля, проскочившего через неактивный цилиндр за время прохождения потока от входа до выхода цилиндра:

$$G_{(к)н} = C_{(к)н} \pi r_{ц}^2 L. \quad (4.23)$$

Концентрация аэрозоля, проскочившего через активный цилиндр:

$$G_{(к)а} = \frac{G_{(к)н} - G_{(к)а}}{V} = C_{(к)н} - \frac{(C_{(н)} - C_{(к)н}) \left(\frac{2}{3} r_{ц}^2 - \frac{1}{3} r_{кд}^2 - \frac{1}{3} r_{ц} r_{кд} \right)}{r_{ц}^2}, \quad (4.24)$$

$$\frac{C_{(к)н} - C_{(к)а}}{C_{(н)} - C_{(к)н}} = \frac{\frac{2}{3} r_{ц}^2 - \frac{1}{3} r_{кд}^2 - \frac{1}{3} r_{ц} r_{кд}}{r_{ц}^2}. \quad (4.25)$$

Решив уравнение (4.25) относительно $r_{кд}$ и подставляя $r_{кд}$ в выражение (4.2), находим скорость каталитического диффузиофореза частицы с «быстрой» диффузией в ламинарном потоке аэрозоля.

Если $\frac{C_{(к)н} - C_{(к)а}}{C_{(н)} - C_{(к)н}} > \frac{2}{3}$, то скорость каталитического диффузио-

фореза следует рассчитывать первым методом (методом сечений).

Упрощённый расчёт скорости каталитического диффузиофореза представлен в [17].

Измерения скорости каталитического диффузиофореза по предложенным методикам осуществляли в реакторе, представленном на рис. 12. Аэрозоль трёхходовым краном (51) мог направляться в активный (52) или неактивный (53) цилиндрический реактор. Активный цилиндрический реактор набирали из кольцеобразного катализатора ИК-4. Внутренний диаметр колец — 3 мм, наружный — 6 мм. Кольца подгоняли одно к одному с торцов и после подгонки вставляли в тонкостенную кварцевую трубу (54). Для того чтобы реакция происходила по всей длине цилиндра, активность катализатора ИК значительно снижали с помощью промывки его в слабом растворе азотной кислоты с последующей сушкой и прокалкой. Длина активного цилиндра составляла 700 мм. Неактивный цилиндр набирали из колец того же катализатора ИК-4, но предварительно он был полностью инактивирован промыванием в слабом растворе азотной кислоты.

Таким образом, добивались близости не только формы, но и состояния поверхности и физико-химических свойств сравниваемых цилиндров. Необходимую температуру поддерживали электропечью с автоматической терморегулировкой (55). Для одинакового равномерного обогрева и быстрого теплообмена внутренняя поверхность печи заполнялась железным порошком (56). Трубопроводы на выходе из реактора теплоизолировались во избежание конденсации SO_3 .

Для работы использовали установку (рис. 2). Цилиндровый реактор монтировали на место реактора (19). Перед измерениями отсоединяли краном (51) (рис. 12) вход в неактивный цилиндр и пускали реакционный газ сначала через активный цилиндр, а следом через неактивный. Это позволяло избавиться от возможной погрешности, вызванной тем, что активный цилиндр в предыдущих опытах насыщался SO_3 , а неактивный — не насыщался. Концентрация аэрозоля после активного и неактивного цилиндров сравнивали, переключая кран (51). Попытки старались проводить как можно быстрее, при этом условии изменения в аэрозольном потоке не успевали происходить, что повышало точность измерений. Сравнение концентрации после цилиндра занимало 1,5–2 минуты. Погрешность опыта соответствовала погрешности ПАЖ-1.

1.2. Влияние доли окисленного диоксида серы на скорость каталитического диффузиофореза мелкодисперсных аэрозолей

Аэрозоль хлористого калия концентрацией $C_{(к)} = 0,4\text{--}0,7$ мг/м³ пропускали через цилиндрический реактор со скоростью 0,1 м/с. Содержание диоксида серы в реакторе меняли от 0 до 10% об. Температуру поддерживали постоянной $T = 500^\circ \text{C}$. Результаты опытов (рис. 16) показали, что с увеличением степени превращения диоксида серы возрастает разница в улавливании аэрозоля. Скорость каталитического диффузиофореза, рассчитанная по обоим предложенным методам («медленной» и «быстрой» диффузии), возрастает с увеличением количества окисленного диоксида серы.

Значения скорости каталитического диффузиофореза, рассчитанные методом «медленной» диффузии, достигает 0,032 мм/с. Скорость каталитического диффузиофореза, рассчитанная методом «быстрой» диффузии, близка к величине, рассчитанной первым методом лишь при концентрации двуокиси серы меньше 5%, при больших концентрациях скорость, рассчитанная для «быстрой» диффузии, в два-три раза выше, чем скорость, рассчитанная для «медленной» диффузии. Более достоверными следует считать результаты, полученные методом

«медленной» диффузии, так как очевидно, что при больших количествах окисляющейся двуокиси серы поперечная диффузия аэрозолей отстаёт от каталитического диффузиофореза и распределения концентрации по сечению цилиндра становятся похожими на распределения при «медленной» диффузии (см. рис. 14).

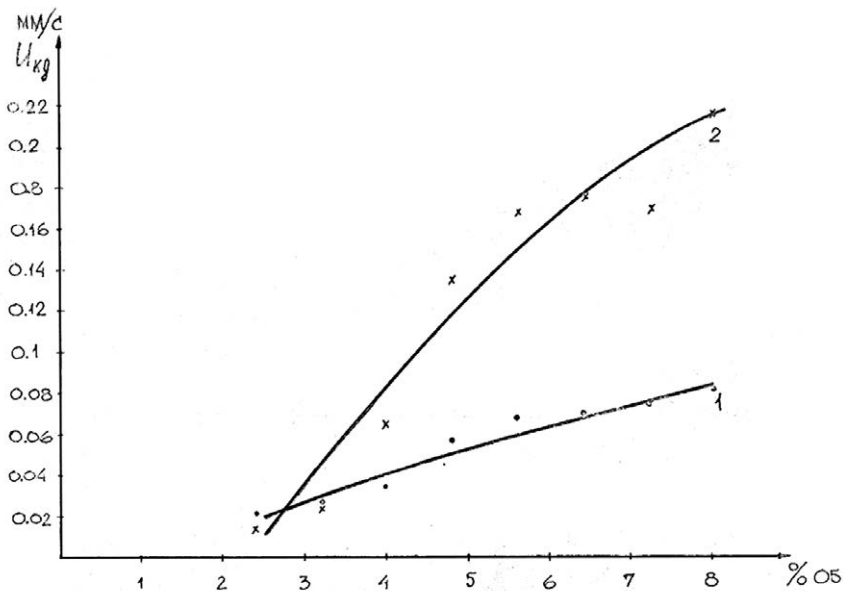


Рис. 16. Зависимость скорости каталитического диффузиофореза от доли окисленного диоксида серы: 1 — скорость, рассчитанная методом «медленной» диффузии; 2 — скорость, рассчитанная методом «быстрой» диффузии

Когда начальная концентрация диоксида серы меньше 3% об., наблюдаемая разница в улавливании становится соизмеримой с погрешностями прибора ПАЖ (3–5%), поэтому значения скорости каталитического диффузиофореза при этих концентрациях не приведены.

1.3. Влияние температуры на скорость каталитического диффузиофореза

Аэрозоль, полученный из 2%-ного раствора хлористого калия, пропускали через цилиндрический реактор со скоростью 0,05 м/с. Начальное содержание двуокиси серы поддерживали постоянным, изменяли

только температуру. Полученные результаты (рис. 17) показали, что разница между осаждением аэрозоля в активном и неактивном цилиндрах возникает лишь тогда, когда диоксид серы окисляется в достаточном количестве. Здесь также, как и в предыдущем опыте, скорость каталитического диффузиофореза, рассчитанная по методу «медленной» диффузии, была близка к рассчитанной по методу «быстрой» диффузии лишь при небольших количествах окисленного диоксида серы.

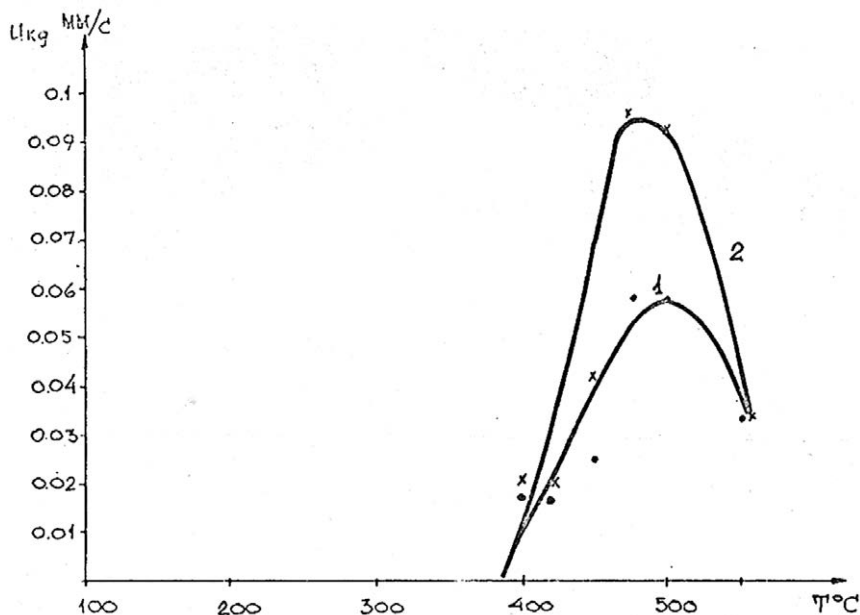


Рис. 17. Влияние температуры на скорость каталитического диффузиофореза

1 — «медленная» диффузия; 2 — «быстрая» диффузия

1.4. Влияние счётной концентрации и размера аэрозольных частиц на скорость каталитического диффузиофореза

Через капиллярный реактор пропускали аэрозоль хлористого калия с размером частиц 0,2 мк и 1 мк. Счётную концентрацию аэрозолей до реактора определяли на ультрамикроскопе ВДК-4, причём в опытах её варьировали от 10^2 до 10^4 ч/см³ и заметного влияния этой величины на степень улавливания и скорость каталитического диффузиофореза

не обнаружили. Укрупнение размеров частиц от 0,3 до 1 мк не оказывало влияния на улавливание. Очевидно, изменения размера частиц аэрозолей были не столь значительными, чтобы вызвать разницу в скорости диффузионного скольжения [48].

Что касается счётной концентрации частиц, то очевидно, она вообще не влияет на скорость каталитического диффузиофореза до тех пор, пока не начинает сказываться возмущение от соседних аэрозольных частиц.

1.5. Влияние скорости обтекания поверхности цилиндрического реактора на степень улавливания аэрозоля

Через капиллярный реактор при постоянной температуре 500° С пропускали аэрозоль хлористого калия при разных скоростях газа (рис. 18). При скорости газового потока, меньшей 0,1 м/с, общая степень осаждения и разница в осаждении, вызванная каталитическим диффузиофорезом, уменьшается по мере увеличения скорости обтекания поверхности катализатора. Однако при скоростях аэрозоля, больших 0,1 м/с, усиление осаждения за счёт каталитического диффузиофореза возрастает до некоторого максимума, а затем вновь убывает.

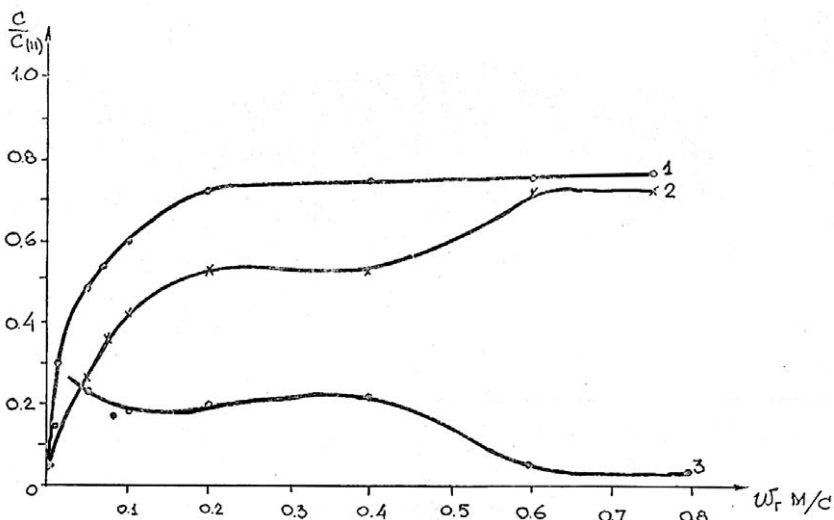


Рис. 18. Влияние скорости обтекания поверхности цилиндра на осаждение аэрозоля: 1 — осаждение аэрозоля в неактивном цилиндре; 2 — осаждение аэрозоля в активном цилиндре; 3 — разница в осаждении из-за каталитического диффузиофореза

При скорости аэрозоля, меньшей 0,1 м/с, соблюдается ламинарный режим движения потока и частицу движут к поверхности цилиндра только поперечная диффузия, вызванная захватом частиц поверхностью, и каталитический диффузиофорез. Чем больше скорость потока, тем меньший путь успевают пройти частицы к поверхности, а следовательно, тем меньшее количество их осаждается. При скорости потока, большей 0,1 м/с, начинается его турбулизация в цилиндре. Пристенный захват и каталитический диффузиофорез движут частицы в тонкой ламинарной плёнке у поверхности цилиндра [49]. Из ядра потока к поверхности этой плёнки частицы доставляются турбулентными вихрями со скоростью большей, чем из плёнки к поверхности цилиндра. Время движения частиц через эту пристенную плёнку тоже уменьшается, поскольку ламинарная плёнка утончается с ростом скорости газа. Таким образом, влияние каталитического диффузиофореза на осаждение аэрозольных частиц усиливается с началом турбулизации потока.

Увеличение скорости потока не только сокращает время переноса частиц к цилиндру, но и уменьшает время пребывания аэрозоля в цилиндре. Последнее приводит к появлению максимума, а затем и к уменьшению влияния каталитического диффузиофореза с ростом скорости потока (см. рис. 18, кривая 2). Результаты показали, что скорость каталитического диффузиофореза, рассчитанная методом «медленной» диффузии, не зависит от скорости аэрозольного потока, что указывает на достаточную точность данного метода. Скорость каталитического диффузиофореза, рассчитанная методом «быстрой» диффузии, возрастает с увеличением скорости аэрозольного потока. В методике расчёта «быстрой» диффузии скорость каталитического диффузиофореза определяется по массе всего уловленного в цилиндре аэрозоля. При расчёте этой массы распределение концентрации аэрозоля линейаризировалось по всей длине цилиндра. Наибольшее окисление диоксида серы, а следовательно, и максимальный каталитический диффузиофорез в основном происходит в начальном участке цилиндрического реактора.

С уменьшением скорости аэрозольного потока уменьшается равномерность окисления диоксида серы по длине цилиндра, потому что сокращается длина начального участка цилиндрического реактора, в котором окисляется основное количество диоксида серы. Это-то и вызывает погрешность метода «быстрой» диффузии, выражающуюся в возрастании скорости каталитического диффузиофореза с ростом скорости аэрозольного потока.

На точности метода расчёта «быстрой» диффузии сказывается также входной эффект [50], неравномерность захвата частиц поверхностью и любые другие изменения, происходящие в объёме цилиндра.

В методе расчёта «медленной» диффузии эти погрешности меньше влияют на конечный результат, поскольку расчёт ведётся по конечному элементарному сечению цилиндра. Однако, несмотря на недостатки, метод «быстрой» диффузии незаменим в тех случаях, когда расчёт скорости каталитического диффузиофореза методом «медленной» диффузии не применим.

Таким образом, скорость каталитического диффузиофореза может достигать при условиях опыта 0,09 мм/с. Измеренные экспериментально скорости диффузиофореза [49] примерно на порядок выше. Однако следует учесть, что в данном случае скорость каталитического диффузиофореза значительно заторможена присутствием азота. По-видимому, в специальных условиях можно достичь более высокой скорости каталитического диффузиофореза.

2. ВЫВОДЫ ПО ПРОВЕДЁННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАМ

1. Разработана методика определения скорости каталитического диффузиофореза, основанная на сравнении концентрации аэрозоля, прошедшего через активный и неактивный цилиндр цилиндрического реактора.

2. Начало каталитической реакции совпадает с началом каталитического диффузиофореза.

3. Скорость каталитического диффузиофореза возрастает при увеличении доли окисленного диоксида серы в общем объёме газовой фазы аэрозоля.

4. Счётная и весовая концентрация аэрозоля не влияют на скорость каталитического диффузиофореза.

5. Скорость каталитического диффузиофореза не зависит от скорости обтекания поверхности катализатора аэрозольным потоком.

6. При ламинарном обтекании поверхности катализатора с ростом скорости аэрозольного потока осаждение аэрозоля за счёт каталитического диффузиофореза уменьшается. С началом турбулизации потока осаждение аэрозоля за счёт каталитического диффузиофореза увеличивается до определённого значения линейной скорости газа, а затем начинает уменьшаться.

7. Скорость каталитического диффузиофореза аэрозольных частиц хлористого калия размером 0,3–1 мкм при окислении 8% об. двуокиси серы достигает 0,08 мм/с, что примерно на порядок меньше экспериментально измеренных скоростей диффузиофореза.

Литература

46. *Вальдберг А. Ю.* Исследование процессов гидродинамики и пылеулавливания в пенных аппаратах с «провальными решетками»: дисс. ... канд. техн. наук. Ленинград, 1967.

47. *Яламов Ю. И., Шукин Е. Р.* О коэффициенте захвата умеренно крупных летучих частиц в щелевых каналах // Инженерно-физический журнал. 1973. Т. 24, № 2. С. 245–249.

48. *Дерягин Б. В. и др.* Исследование безинерционного осаждения аэрозоля: Отчет по науч.-исслед. работе № 76005077. Москва: ИФХ АН СССР, 1977.

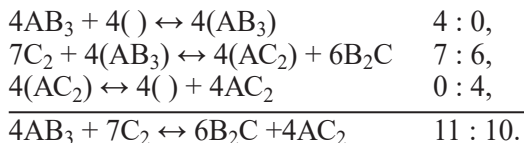
49. *Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Ленинград: Химия, 1969.

50. *Старожилова А. И.* Скорость диффузиофореза мелкодисперсного аэрозоля в плоскопараллельном канале // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155, № 2. С. 426–429.

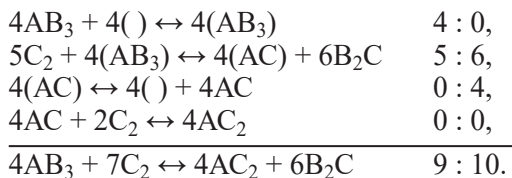
Уже в первых публикациях об открытии каталитического диффузиофереза были показаны возможности практического применения этого неизвестного ранее явления для химической технологии:

- очистка газов от аэрозолей, в особенности от высокодисперсных;
- активация катализаторов аэрозолями активаторов;
- определение механизма реакции на исследуемом катализаторе.

Для космонавтики открытие каталитического диффузиофереза может составлять интерес в том, что существует специфичное только для катализа движение аэрозольных частиц. Возникающая при входе на гиперзвуковых скоростях каталитичность влияет на взаимодействие поверхности входящего тела не только с газами, но также и с аэрозолями атмосфер планет. Как это влияет на тепловые потоки к телу и на его температуру, можно оценивать по механизму переноса частиц аэрозолей у каталитической поверхности, который, в свою очередь, диктуется кинетическим механизмом реакции, протекающей на катализаторе. Катафорез вызывается изменением энтропии между поверхностью катализатора и объёмной газовой фазой. Решающее значение для движения аэрозольных частиц здесь будет иметь кинетический механизм, а не конечный результат реакции. Например, согласно вышеуказанному, катафорез к катализатору должен наблюдаться, если некоторая реакция протекает так:



И, наоборот, каталитический диффузиоферез будет направлен от катализатора, если эта же самая реакция протекает так:

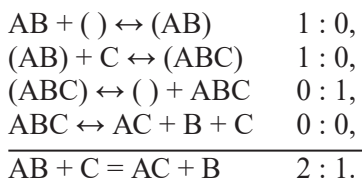


Таким образом, направление катафореза может быть индикатором определения направления тепловых потоков: к поверхности или от неё.

Если реакция, идущая с изменением объёма, не вызывает каталитический диффузиофорез или вызывает перенос частиц аэрозоля в направлении противоположном ожидаемому, — значит кинетический механизм этой реакции радикальный или гомогенно-гетерогенный.

Каталитический диффузиофорез может возникать и при реакциях, идущих без изменения объёма, но протекающих по кинетическому механизму, изменяющему количество молекул у поверхности катализатора, а затем в объёме происходит реакция, сводящая суммарное изменение количества молекул к нулю.

Например:



Гиперзвуковой вязкий ударный слой с ламинарной плёнкой может быть использован для динамического изменения каталитических свойств поверхности КА в сторону обращения, отталкивания тепловых потоков от неё впрыскиванием ингибирующих и фретических компонентов, включающих и усиливающих диффузиофоретическое отталкивание тепловых потоков. Такими антиаэрозольными могут быть, например, неполярные Ne, Ar, Kr, Xe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИФФУЗИОФЕРЕЗА

1. Гетерогенная каталитическая реакция влияет на улавливание аэрозолей. Это влияние обуславливается явлением каталитического диффузиофереза. Каталитический диффузиоферез заключается в переносе частиц аэрозоля по нормали поверхности катализатора, возникающем при одновременно протекающей гетерогенной реакции, идущей с изменением общего количества молекул газовой фазы у поверхности катализатора и обусловленном изменением энтропии при диффузии из ядра потока и обратно газовых компонентов аэрозольной системы.

2. Получено экспериментальное подтверждение существования каталитического диффузиофереза на примере реакции каталитического окисления диоксида серы, заключающееся в том, что определена скорость каталитического диффузиофереза и влияние на неё различных параметров. Это подтверждается также тем, что начало каталитической реакции совпадает с началом каталитического диффузиофереза.

3. В фильтрующем слое катализаторов возникающий при реакции окисления диоксида серы каталитический диффузиоферез усиливает улавливание аэрозолей незначительно.

4. Каталитический диффузиоферез может быть использован для активации катализаторов и при изучении вопросов химической кинетики.

Юпитер: средняя плотность $1,33 \text{ г/см}^3$, ускорение силы тяжести только в 2,5 раза больше земного (на экваторе 2312 см/с^2 , на полюсе 2681 см/с^2), но скорость покидания (вторая космическая скорость) здесь $60,9 \text{ км/с}$. Преимущественно водородный состав Юпитера (Ю.) твёрдо обоснован. Предположительно Ю. содержит гелий в солнечной пропорции $\sim 25\%$ по массе. Ю. излучает $\sim 1,4 \cdot 10^4 \text{ эрг/(см}^2 \cdot \text{с)}$ в инфракрасной области спектра. Около половины этого потока генерируется внутри планеты [51].

1. Модель атмосферы Юпитера можно представить грубо схематически следующим образом [51]:

а) внешняя атмосфера — слой газа, лежащий над поверхностью облаков, сплошным покровом окружающих планету, содержит, очевидно, ионизированный слой или несколько слоёв, образующих ионосферу;

б) зона конденсации, или облачный слой, — смесь газа и аэрозольей, представляющих собой в верхней части слоя твёрдые частицы (кристаллы веществ с относительно высокой температурой плавления), в нижней части — капли тех же веществ;

в) нижняя атмосфера — область высокого давления, где газ сильно уплотнён. Нижняя атмосфера может описываться адиабатой на уровне 1 бар, равной $T_s = (175 \pm 20) \text{ К}$;

г) переходная зона — сравнительно тонкий слой вещества в полужидком состоянии, под которым лежит верхняя мантия Ю. Сильно уплотнённый в изотермических условиях водород скорее напоминает несжимающуюся жидкость. Эту область атмосферы Ю. можно назвать водородным «океаном».

1.1. Внешняя атмосфера состоит в основном из H_2 (67 км-амага), He (34 км-амага), CH_4 (45 км-амага). Гелий был обнаружен с помощью ультрафиолетового фотометра, установленного на борту космического аппарата (КА) «Pioneer 10» [52]. Вопрос о слоистом или однородном строении водород-гелиевой оболочки имеет два аспекта: один связан

с переходом водорода из молекулярного в металлическое состояние, а другой — с неполной смешиваемостью гелия с металлическим и молекулярным водородом. Металлический водород ($\rho \gg 1 \text{ г/см}^3$) исключает существование молекул водорода (принцип Паули), кулоновская плазма в электронном облаке.

На высотах ионосферы исключительно низкие концентрации NH_3 [53].

1.2. Тропосфера (зона конденсации) быстро перемешивается вертикальными движениями свободной конвекции и вертикальных компонент крупномасштабной циркуляции. Из того, что облака собираются в огромные полосы, а также из большого времени жизни различных деталей облачной структуры следует, что здесь мы имеем режим, совершенно не похожий на тот, который характерен для средних широт Земли. Различные области атмосферы Ю. вращаются с несколько разными скоростями. По-прежнему огромное внимание привлекает Большое Красное Пятно. Существует несколько фактов, свидетельствующих о присутствии в малых количествах веществ, которые должны находиться в равновесных условиях только на глубине и при температурах, слишком больших для наблюдаемых высот. Принн и Оуэн объясняют это высокими скоростями вертикального переноса.

Изображения, полученные КА «Pioneer 10», почти заставляют нас поверить, что облака Ю. полны интересных и значительных движений. Но все эти данные представляют лишь серию моментальных снимков, а не видео.

Из спектроскопических оценок получают значения обилия аммиака и метана. Но содержание аммиака быстро уменьшается при подъеме выше верхней границы облаков из-за фотолиза. Метан тоже быстро разрушается. Высота распространения метана составляет лишь 0,17 от полной высоты атмосферы [54].

Таблица 2

Содержание газов в атмосфере Юпитера, полученное по измерениям в ближней инфракрасной области спектра [55]

Молекулы	Полоса	Длина волны	Содержание, м-амага	Соотношение H_2 /молекулы
H_2	3–0, 4–0 квадрупольная	8200 Å, 6400 Å	$70 \pm 15 \cdot 10^3$	1
CH_4	$3\nu_3$ не обозначенная	11057 Å 4860 Å, 5430 Å	50 ± 10 150 ± 30	1400 470
NH_3	$5\nu_1$	6450 Å	13 ± 3	5360

Газообразное состояние вещества на Ю. сохраняется до очень больших глубин — до многих тысяч километров от видимой поверхности облачных покровов. Традиционно представление, что видимые облака на Ю. состоят из частиц твёрдого аммиака и должны располагаться на уровнях, где давление меньше 1 бар. При $T < 160$ К NH_3 должен конденсироваться и замерзать. Предсказывается также присутствие частиц NH_4SH на уровне 3 бар и частиц твёрдой H_2O на уровне 5–7 бар [56]. Кроме верхних облаков NH_3 и нижних из H_2O можно ожидать облака из NH_4SH при наличии H_2S . В области Большого Красного Пятна может быть красный фосфор P_4 и фосфин.

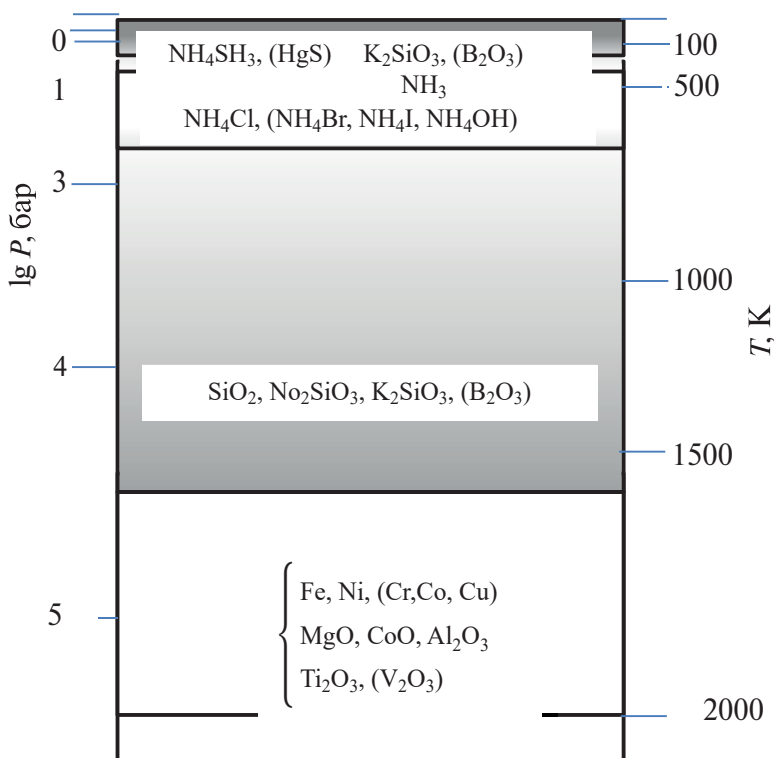
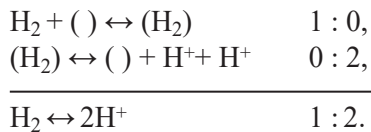


Рис. 19. Предсказанные слои облаков Ю. по модели термохимического равновесия с содержанием компонентов, соответствующих содержанию на Солнце [57]. Второстепенные компоненты в скобках. Компоненты выше нижней части рисунка выпадают в виде осадков ниже уровня 2000 К, уровень 1000 К соответствует высоте на ~ 500 км ниже облаков NH_3 , а уровень 2000 К — примерно на 3800 км глубже

2. Аэрозоли во внешней атмосфере. Аэрозольная компонента распространяется в атмосфере Ю. до очень больших высот и выше облачного покрова. Данные получены по результатам наблюдений затмений спутников. Детекторы «Pioneer 10» определили концентрацию таких частиц в 170 раз большую, чем в районе Земли [53]. Это значит, что каталитический диффузиофорез (катафорез) может иметь место уже при входе КА в верхние слои атмосферы Ю.

Как будет работать катафорез на Юпитере? Будут ли юпитерские аэрозоли притягиваться к космическому аппарату, обволакивать его комом, или наоборот будут отталкиваться? Будет ли с углублением КА в атмосферу Ю. катафорез усиливаться, а ком нарастать? Каково при этом воздействие диффузиофореза и термофореза? Как катафорез будет отражаться на тепловых потоках к телу и на его температуре? Ответы на поставленные вопросы необходимы для исходных данных по теплозащите аппаратов, спускаемых на эту планету.

3. Каталитический диффузиофорез во внешней атмосфере, очевидно, может возникнуть при каталитической диссоциации молекулярного водорода в вязком ударном слое неравновесного газа головной части КА.



Столбец чисел показывает, что количество ионов,двигающихся от поверхности катализатора, вдвое больше, чем молекул к поверхности. Катафорез здесь направлен от поверхности и будет отталкивать тепловые потоки. Часть протонов рекомбинирует непосредственно за ударной волной по мере падения температуры, а другая часть, достигая поверхности, рекомбинирует на ней, что ведёт к увеличению аэродинамического нагрева. Гелий будет частично ингибировать этот процесс. Частицы металлического водорода при контакте с разогретой поверхностью КА будут сублимироваться и диффузиофоретически также отводить тепло от головной части тела.

Значительный, если не подавляющий тепловой поток к поверхности КА может возникать из-за столкновений с частицами аэрозолей, поскольку, как указано выше, концентрация таких частиц здесь на Ю. в 170 раз больше, чем в районе Земли [53], а скорость покидания Ю.

в 9 раз выше земной [51]. Таким образом, энергия от столкновений с частицами аэрозолей при вхождении в верхнюю атмосферу Ю.:

$$E_{\text{aЮ}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{170m \cdot 60,9^2}{2} = 315248,85 m.$$

Подобная же энергия в земной атмосфере

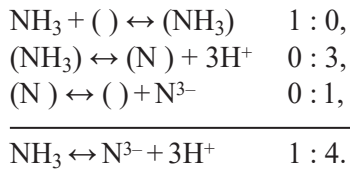
$$E_{\text{aЗ}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{m \left(\frac{60,9}{9} \right)^2}{2} = 22,89 m.$$

$$E_{\text{aЮ}} / E_{\text{aЗ}} \approx 13\,772,34, E_{\text{aЮ}} \gg E_{\text{aЗ}}.$$

Очевидно, чтобы предотвратить разогрев от столкновений с частицами аэрозолей при вхождении КА во внешнюю атмосферу Ю., необходимо начинать спуск не торможением на низких орбитах, а довести угловую скорость КА до нулевой относительно вращения полосы посадки на Ю. на высокой орбите и таким образом привести КА в режим вертикального свободного падения в слое атмосферы полосы посадки. Скорость свободного падения парашютиста в земных условиях $\sim 50-60$ м/с. Учитывая, что ускорение силы тяжести Ю. только в 2,5 раза больше земного, скорость свободного падения КА в слое атмосферы Ю. при давлении 1 бар не превысит $60 \cdot 2,5^2 \leq 375$ м/с. Такая скорость успешно и давно освоена в авиации.

4. Каталитический диффузиофрез в зоне конденсации Юпитера или в облачном слое, очевидно, может возникнуть при разложении аммиака и метана в вязком ударном слое неравновесного газа на катализируемой поверхности головной части КА.

В земных условиях синтез аммиака проводится в колоннах синтеза при давлении 300–1000 бар, температуре 650–780 К. В процессе лимитирующей стадией является сорбция молекулярного азота на поверхности железоокисного катализатора [58]. На Юпитере при давлении 1 бар при недостатке азота в соответствии с принципом Ла Шателье взаимодействие с каталитической поверхностью КА, очевидно, приведёт к реакции разложения аммиака, обратной синтезу:



Катафорез здесь будет направлен от поверхности катализатора, и катализ будет благоприятствовать теплоотведению от КА. Часть протонов и ионизированного азота рекомбинирует непосредственно за ударной волной в газовой среде, а другая часть, достигнув поверхности, рекомбинирует на ней, что усилит аэродинамический нагрев. Затормозить этот процесс может аргон. В земных условиях Ag ингибирует синтез NH_3 и поэтому удаляется с продувочными газами для последующего разделения [58]. Аргон целесообразно впрыскивать ламинарной плёнкой на поверхность КА. Если ракета выгорает изнутри более чем на 99%, почему бы немного не погазоточить и снаружи.

Метан, взаимодействуя с каталитической поверхностью, в соответствии с тем же принципом Ла Шателье, очевидно, тоже будет разлагаться и вызывать катафорез, направленный от поверхности КА. Кроме того, при контакте с разогретой поверхностью КА частицы аэрозоля аммиака и метана будут сублимироваться и диффузиофоретически также отводить тепло от головной части тела.

5. Выводы

1. Каталитический диффузиофорез (катафорез) может иметь место уже при входе космического аппарата в верхние слои атмосферы Юпитера при каталитической диссоциации молекулярного водорода. Катафорез здесь будет направлен от поверхности и будет отгалкивать тепловые потоки.

2. Каталитический диффузиофорез в зоне конденсации атмосферы Юпитера может возникнуть при каталитическом разложении аммиака и метана в вязком ударном слое неравновесного газа на поверхности головной части КА. Катафорез здесь будет направлен от поверхности, и будет способствовать теплоотведению от КА.

Литература

51. *Тейфель В. Г.* Юпитер и Сатурн — гиганты солнечной системы. Москва : «Знание», 1974.
52. Юпитер : в 2 т. / под ред. Т. Герелс. Т. 1 : Происхождение и внутреннее строение, спутники. Москва : «Мир», 1978.
53. *Атрея С., Донахью И. Т.* Модель ионосферы Юпитера // Юпитер : в 2 т. / под ред. Т. Герелс. Т. 2 : Атмосфера ионосфера. Москва : «Мир», 1978. С. 139.
54. *Strobel D. F.* The Photochemistry of NH_3 in the Jovian atmosphere // *J. Atmos. Sci.* 1973. Vol. 30. P. 1205–1209.
55. *Принн Р. Г., Оуэн И. Т.* Химия и спектроскопия // Юпитер : в 2 т. / под ред. Т. Герелс. Т. 2 : Атмосфера ионосфера. Москва : «Мир», 1978. С. 191.
56. *Weidenschilling S. J.* Atmospheric and cloud structures of the Jovian planets // *Icarus.* 1973. Vol. 20. P. 465–476.
57. *Lewis J. S.* Jdservadility of spektroskopically active compounds in the atmosphere of Jupiter // *Icarus.* 1969. Vol. 10. P. 393–409.
58. А. с. № 831152 СССР. Способ переработки продувочных газов синтеза аммиака / Л. И. Мусиенко, А. В. Иванов, А. А. Москвин, Э. Я. Тарат, А. Ф. Туболкин.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Письмо в редакцию

Уважаемая редакция!

В клубе дилетантов в статье «Мираж реликтового излучения» (Труды Романовской обсерватории. Вып. 2.2: Воздействие Земли на замирание времени) выдвинуто предположение, что микроволновое фоновое излучение (м. ф. и.) на волне 7,35 см может вызываться резонансной СВЧ люминесценцией золя облака, если в нём расположена Солнечная система. Частицами золя такого облака, вызывающего резонансно-люминесцентное рассеяние, могут быть кристаллы водорода ($T_{\text{плавл}} = 14,01 \text{ К}$), покрытые эвтектикой с жидким гелием ($\text{He}^4 - T_{\text{кип}} = 4,215 \text{ К}$; $\text{He}^3 - T_{\text{кип}} = 3,19 \text{ К}$).

В вопросе о происхождении и существовании водород-гелиевого облака в Солнечной системе предлагаю обратить внимание на Юпитер. Известно, что верхняя атмосфера Юпитера — это водород-гелиевая оболочка с неполной смешиваемостью гелия с металлическим и молекулярным водородом. Во время пролётов космических зондов «Пионер-10, 11» несколько раз представлялась возможность наблюдать спутники Юпитера I–V. По данным наблюдений было установлено наличие разряжённой водородной атмосферы у Ио и добавочной коротковолновой эмиссии ($\lambda < 800 \text{ \AA}$), связанной с протяжённым облаком с центром в Ио. Наблюдались также следы эмиссий, связанных со спутником Амальтеей (V) и Европой (II). По наиболее достоверным результатам, вокруг Ио имеется облако атомарного водорода. На атомах водорода происходит резонансное рассеяние солнечного излучения (линии La с $\lambda = 1216 \text{ \AA}$).

С уважением,

Ваш постоянный читатель

Алексей Александрович Берестнёв

Содержание

Предисловие к пятому выпуску	3
<i>А. А. Москвин</i>	
Каталитические свойства теплозащитных покрытий космических аппаратов при входе в атмосферу	5
Литература	6
<i>А. А. Москвин</i>	
Аэрозоли атмосфер планет и взаимодействие аэрозольных частиц с катализаторами	7
Литература	8
<i>А. А. Москвин</i>	
Каталитический диффузиофорез как явление. Аналитический обзор	9
1. Механизм движения аэрозолей в зоне гетерогенной каталитической реакции	9
2. Теория диффузиофореза и движение аэрозольных частиц в зоне гетерогенной каталитической реакции	12
3. Каталитический диффузиофорез и теория диффузиофореза высокодисперсных аэрозолей	14
4. Выводы	17
Литература	18
<i>А. А. Москвин</i>	
Экспериментальное подтверждение существования каталитического диффузиофореза (катафореза)	19
1. Постановка задачи и цели исследования	19
2. Осаждение мелкодисперсных аэрозолей при каталитическом окислении диоксида серы	19
2.1. Описание установки и методы исследования	20
2.2. Влияние реакции окисления диоксида серы на осаждение зернистым слоем катализатора мелкодисперсных аэрозолей	28
2.3. Оценка влияний сопутствующих и накладывающихся на каталитический диффузиофорез	28
2.3.1. Влияние аэрозолей KCl, NaCl, LiCl на активность катализаторов БАВ, СВД, ИК-4	29
2.3.2. Зависимость вторичного уноса частиц аэрозолей с катализатора от состава промывочного газа	29
2.3.3. Влияние появления в ходе реакции триоксида серы на осаждение мелкодисперсных аэрозолей	29

3. Оценка начала каталитического диффузиофореза в зернистом слое по температурным зависимостям конечной концентрации аэрозоля	29
4. Выводы	33
Литература	34

А. А. Москвин

**Исследование факторов, влияющих
на каталитический диффузиофорез** 35

1. Оценка скорости каталитического диффузиофореза в цилиндрическом реакторе	35
1.1. Методика оценки	35
1.2. Влияние доли окисленного диоксида серы на скорость каталитического диффузиофореза мелкодисперсных аэрозолей	44
1.3. Влияние температуры на скорость каталитического диффузиофореза	45
1.4. Влияние счётной концентрации и размера аэрозольных частиц на скорость каталитического диффузиофореза	46
1.5. Влияние скорости обтекания поверхности цилиндрического реактора на степень улавливания аэрозоля	47
2. Выводы по проведённым экспериментам	49
Литература	50

А. А. Москвин

О возможности применения каталитического диффузиофореза 51

А. А. Москвин

**Заключение по результатам исследований
каталитического диффузиофореза** 53

А. А. Москвин

Катафорез на Юпитере 54

Литература

Приложение. Письмо в редакцию 61

Ваши отзывы ждём по электронному адресу
aam.creative@gmail.com

Научное издание

ТРУДЫ РОМАНОВСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ

Главный редактор

кандидат технических наук Александр Аркадьевич Москвин

Выпуск 5

КАТАФОРЕЗ НА ЮПИТЕРЕ

Книга издана в авторской редакции

Технический редактор *А. Б. Левкина*

Дизайн обложки *Т. Б. Тиунова*

Корректор *Л. А. Семёнова*

Подписано в печать 29.11.2022. Формат 60×90¹/₁₆. Усл. печ. л. 4,5.

Печать цифровая. Тираж 100 экз. Заказ № 305РС.

Отпечатано в типографии издательско-полиграфической фирмы «Реноме»,
192007, Санкт-Петербург, наб. Обводного канала, 40.

Тел. (812) 766-05-66, 766-06-83. E-mail: book@renomespb.ru

www.renomespb.ru