

А. В. НЕЙМАРК, Л. И. ХЕЙФЕЦ

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕОРИИ ВЕТВЯЩИХСЯ СЛУЧАЙНЫХ
ПРОЦЕССОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ
С ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ
СЛУЧАЙНОЙ СТРУКТУРЫ**

(Представлено академиком А. Н. Фрунжиным 8 IV 1975)

Для исследования процессов в пористых средах применяют гомогенные уравнения с введением эффективных коэффициентов переноса и доли работающей поверхности ⁽¹⁾. В случае рассматриваемой гетерогенной жидкофазной реакции с газовыделением (примерами такого рода процессов могут служить электрохимическая реакция в пористом электроде жидкостно-газового топливного элемента, электролиз солей, разложение перекисей) эффективные коэффициенты электропроводности, фильтрации и доли работающей поверхности зависят от газосодержания пористой среды — доли заполненных газом пор. Выделение газа в ходе некоторых электрохимических реакций препятствует проникновению процесса в глубь пористого тела, тем самым существенно уменьшая работающую поверхность. Газосодержание определяется скоростью химической реакции (плотностью тока) и структурой порового пространства. Наблюдается явление гистерезиса газосодержания пористого электрода при повышении и последующем снижении плотности тока ⁽²⁾. Зависимость газосодержания от пористости имеет экстремальный характер ⁽²⁾. Пористость можно регулировать долей и размером зерен вводимого при изготовлении электрода порообразователя. С увеличением скорости химической реакции газосодержание возрастает, что приводит к уменьшению электропроводности и доли работающей поверхности. Следовательно, можно сделать вывод, что существуют оптимальные режимы работы и наиболее благоприятная пористая структура, обеспечивающие максимальную производительность электрода. Целью настоящей работы является построение статистической модели, позволяющей учесть влияние структуры пористой среды на характеристики процесса. Для описания процесса применяются методы теории ветвящихся случайных процессов, причем пространство рассматривается как случайная структура.

Выделяющийся газ отводится к поверхности, вытесняя из части пор жидкость и образуя газовую зону. Предположим, что если поток газа q через сечение поры не превышает некоторого критического для данной поры потока q_0 , то газ не прерывает связности жидкой фазы в этом сечении и движется в эмульсионном или пузырьковом режиме ⁽³⁾. В противном случае ($q > q_0$) сечение поры забивается газом, который вытесняет из поры жидкость. Фильтрация газа в газовой зоне вызывает избыточное, по сравнению с атмосферным, давление в газовой фазе, что приводит к задаче о капиллярном равновесии.

Рассмотрим элементарный физический объем пористого пространства. Этот объем берется, с одной стороны, настолько «малым», что скорость химической реакции и давление в газовой фазе внутри него можно считать постоянными, а с другой стороны, настолько «большим», что в нем содержится макроскопическое число элементарных пор, такое, что к описанию случайной пористой структуры можно применять статистические

модели. Рассматриваемый объем существует, когда характерный размер пор много меньше характерных расстояний z_e , на которых меняются макропеременные (например, для электрохимического процесса $r \ll z_e = (\kappa_0 RT / 2i_0 S_0 \beta F)^{1/2}$, где i_0 — ток обмена, S_0 — удельная поверхность электрода, κ_0 — эффективный коэффициент электропроводности при нулевом газосодержании, β — коэффициент Таффеля, F — число Фарадея, R — газовая постоянная, T — температура).

Определим газосодержание λ в этом объеме в ходе стационарной реакции при заданных давлении в газовой фазе P и скорости газоразделения в поре единичной длины α . Обозначим все поровое пространство E , а множество пор, заполненных газом, L . Множество L состоит из множества L_0

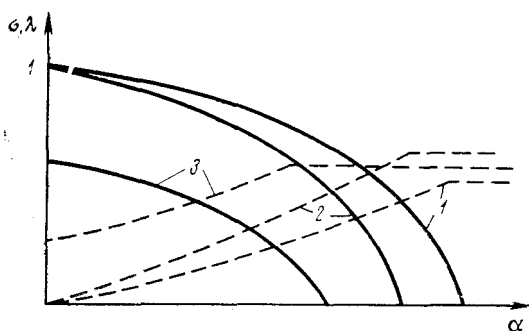


Рис. 1. Зависимость доли работающей поверхности δ (сплошная линия) и газосодержания λ (пунктирная линия) от скорости химической реакции α при разных значениях давления в газовой фазе P ($P_1 < P_2 < P_3$)

пор с газовым потоком, превышающим критический, и множества L_n надкритических (в смысле капиллярного равновесия, т. е. радиус которых больше критического радиуса $r_{кр}$, соответствующего данному давлению, $r_{кр} = 2\sigma \cos \theta / P$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения, θ — угол смачивания) пор, имеющих связь с газовой фазой. Объемные доли L_0 и L_n в E обозначим λ_0 и λ_n ; $L = L_0 \cup L_n$, $\lambda = \lambda_0 + \lambda_n$.

Для описания случайной структуры пористой среды примем модель случайным образом пересекающихся ка-

пилляров, характеризующуюся функцией распределения пор по радиусам $\psi(r)$ и отнесенными к единице длины поры вероятностями ветвления поры на две v и перемены радиуса γ . Будем считать, что структура газовых потоков в пористой системе такова, что в каждом узле происходит слияние двух потоков, т. е. в узел входят два газовых потока, а выходит один (суммарный), также для простоты предполагается независимость α и q_0 от r .

Для вычисления λ_0 и λ_n поставим самосогласованную задачу. λ_n определяется из условия капиллярного равновесия в пористой среде, в которой λ_0 пор априорно заполнены газом. Рассмотрим множество $E \setminus L_0$, заменив в нем пересечения с L_0 «выходами» в газовую зону. Для использования метода теории ветвящихся случайных процессов в задаче о капиллярном равновесии ⁽⁴⁾ введем в $E \setminus L_0$ отнесенные к единице поры вероятности ветвления надкритической поры на две надкритические v_n , выхода надкритической поры в газовую зону μ_n и запираения надкритической поры на подкритические γ_n , которые зависят от доли надкритических

пор π ($\pi = \int_{r_{кр}}^{\infty} \psi(r) dr$), λ_0 и статистических характеристик пористой структуры v и γ .

Рассматривая все возможные события на элементарном участке h надкритической поры — ветвление, выход в газовую зону и запираение на надкритические поры, — составим для вероятности невыхода надкритической поры в газовую зону по надкритическим порам y_n уравнение полной вероятности

$$y_n = [1 - (v_n + \mu_n + \gamma_n)h] y_n + v_n h y_n^2 + \gamma_n h. \quad (1)$$

Решение (1) дает λ_n , как функцию λ_0 и π ,

$$\lambda_n = \lambda_n(\lambda_0, \pi) = \pi(1 - \lambda_0)(1 - y_n^2). \quad (2)$$

Для определения λ_0 рассмотрим множество $E \setminus L_n$, заменив пересечение с L_n «выходами» в газовую зону, и введем в нем функцию распределения пор по величине газового потока q , проходящего через их сечения,

$\varphi(q)$ ($\int_0^\infty \varphi(q) dq = 1$). Рассматривая случайный процесс накопления газового потока на элементарном участке длины поры h , составим для функции $\varphi(q)$ уравнение Чепмена — Колмогорова

$$\varphi(q) = (1 - (v_0 + \mu_0)h) \varphi(q - \alpha h) + v_0 h \int_0^q \varphi(q') \varphi(q - q') dq', \quad (3)$$

где введены вероятности ветвления v_0 и нулевого потока μ_0 , которые также зависят от λ , π , v и γ . В пределе при $h \rightarrow 0$ уравнение (3) переходит в интегро-дифференциальное уравнение, решением которого является

$$\varphi(q) = \sqrt{\frac{\mu_0}{v}} I_1 \left(\frac{\sqrt{\mu_0 v_0}}{\alpha} q \right) \exp \left(-\frac{\mu_0 + v_0}{\alpha} q \right) / q. \quad (4)$$

Доля пор λ_0 , в которых поток превышает критический, выражается посредством $\varphi(q)$ через λ_n , π , α :

$$\lambda_0 = \int_0^\infty \varphi(q) dq = \lambda_0(\lambda_n, \pi, \alpha). \quad (5)$$

Решая совместно уравнения (2) и (5), получим удельное газосодержание λ , как функцию давления P (так как π определяется P) и скорости химической реакции α в рассматриваемом элементарном объеме пористой среды (см. рис. 1):

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_n = \lambda(P, \alpha). \quad (6)$$

Для определения доли работающей поверхности и эффективной электропроводности следует рассчитать долю жидких пор δ , принадлежащих к бесконечной связной жидкой системе. Введя вероятности ветвления жидкой поры v_f на две жидкие и запирающие жидкой поры на газовую γ_f и выразив их через λ_n и λ_0 , составим для нахождения δ уравнение полной вероятности, аналогичное (1), решение которого даст δ , как функцию P и α (см. рис. 1):

$$\delta = \delta(P, \alpha).$$

При этом получим, что в пространстве параметров α , P существует целая кривая критических режимов работы $f(\alpha, P)$ (а именно, $f(\alpha, P) = \gamma_f(\alpha, P) - v_f(\alpha, P)$), на которой доля работающей поверхности обращается в нуль, что соответствует разрыву жидких связей в пористой среде. Функция $f(\alpha, P)$ определяет предельные характеристики процесса. В области $f(\alpha, P) > 0$ поровое пространство «захлебывается» газом и реакция может идти только лишь на ее поверхности. Представляют особый интерес критическая скорость реакции $\alpha_{кр}$ и критическое давление $P_{кр}$, определяемые из условий

$$f(\alpha_{кр}, P_{атм}) = 0 \text{ и } f(0, P_{кр}) = 0.$$

При электрохимическом процессе α определяется поляризацией электрода η , $\alpha = 2\pi r i_0 F^{-1} \text{sh}(\beta F \eta / RT)$, и, следовательно, $\alpha_{кр}$ соответствует определенное критическое значение поляризации $\eta_{кр}$. Если фронтальная поляриза-

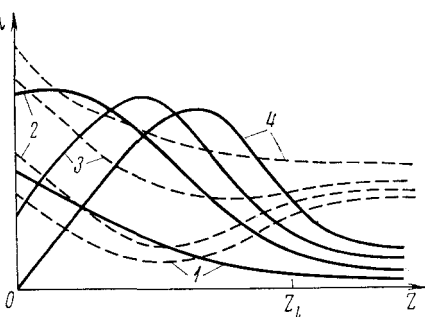


Рис. 2. Изменение плотности тока i (сплошная линия) и удельного газосодержания λ (пунктирная линия) по толщине электрода для разных значений фронтальной поляризации η_0 ($\eta_0^1 < \eta_0^2 = \eta_m < \eta_0^3 < \eta_0^4 = \eta_{кр}$)

ция электрода превышает критическую, то реакция вследствие бурного газовыделения не может проникнуть в глубь пористого электрода. Критическое давление $P_{кр}$ соответствует пробойному давлению в задаче о капиллярном равновесии, при котором заполнение пористой среды газом таково, что не существует связной жидкой системы.

Анализ уравнений переноса газа и электрического тока с эффективными удельными коэффициентами работающей поверхности S , электропроводности κ и фильтрации в газовой фазе k , зависящими от давления и поляризации:

$$S=S_0\delta(\eta, P); \quad k=k_0(1-\lambda(\eta, P)); \quad \kappa=\kappa_0\delta(\eta, P)$$

показывает, что существуют различные режимы работы электрода в зависимости от его структуры и фронтальной поляризации η_0 (см. рис. 2). Если $\eta_0 < \eta_{кр}$ и по всей толщине электрода выполняется условие $f(\alpha(\eta), P) < 0$, то реакция локализована в слое электрода толщиной $\sim 3z_c$, и плотность тока (производительность единицы объема электрода) является немонотонной при фронтальной поляризации, большей некоторой η_m ($\eta_m < \eta_0 < \eta_{кр}$), и монотонно убывающей при $\eta_0 < \eta_m$ функцией расстояния до фронтальной поверхности электрода. Удельное газосодержание с удалением от поверхности сначала убывает, так как уменьшается поляризация, а вместе с ней и скорость газовыделения, а потом с увеличением давления и, соответственно, доли надкритических пор начинает возрастать (см. рис. 2).

Поступило
8 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Чизмаджеев, В. С. Маркин и др., Макрокинетика процессов в пористых средах, М., «Наука», 1971. ² Н. В. Коровин, А. Ф. Феоктистов, Электрохимия, т. 6, № 2, 335 (1970). ³ Н. В. Коровин, Р. У. Панич, Докл. на научно-технич. конфер. Московск. энергетич. ин-та. Подсекция: Прямое преобразование энергии химической в электрическую, Изд-во МЭИ, 1967, стр. 77. ⁴ Л. М. Письмен, Электрохимия, т. 9, № 3, 403 (1973).