

Гетерогенный химический процесс

система "газ – твердое"

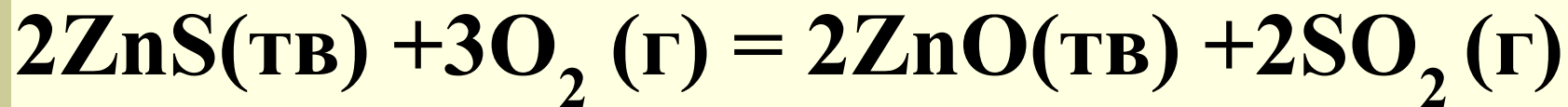
Условия процесса – состояние каждой из фаз и параметры их взаимодействия.

Скорость превращения в гетерогенном химическом процессе, выраженная через условия процесса, есть **наблюдаемая скорость превращения**.

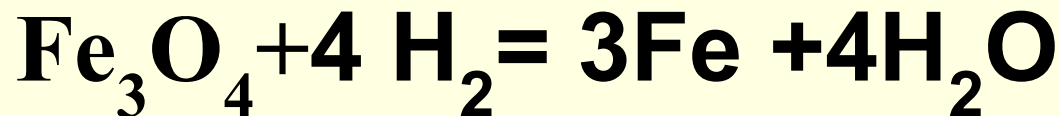
Лимитирующая стадия – этап многостадийного процесса, характеризующийся максимальной движущей силой или минимальной интенсивностью. Лимитирующая стадия определяет режим, или область протекания процесса.

Процессы «газ (жидкость) – твердое»:

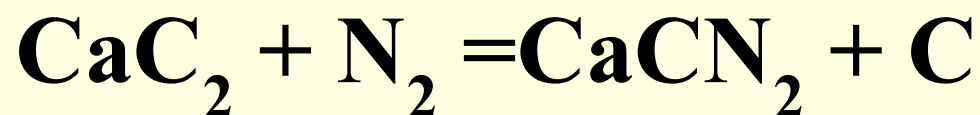
1. Производство металлов обжигом сульфидных руд:



2. Производство металлов из окислов в восстановительной среде:

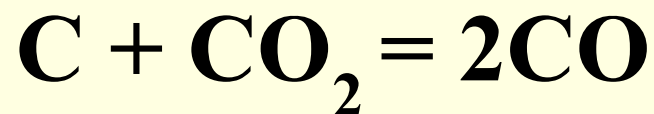
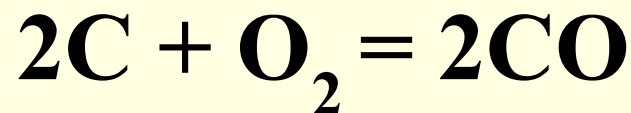
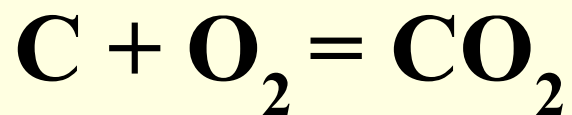


3. Получение цианамида

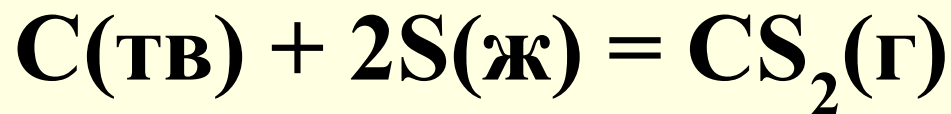


4. Покрытие твердых металлических поверхностей защитными слоями.

5. Горение угля:



6. Производство сероуглерода при 750-1000°C:

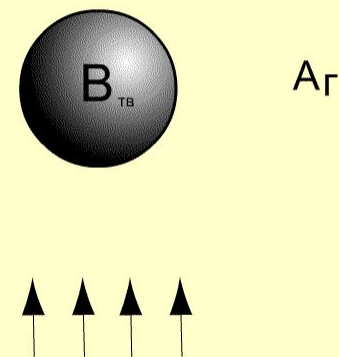


7. Производство тиосульфата натрия из серы:



Процесс с изменением размера твердой частицы (“сжимающаяся сфера”)

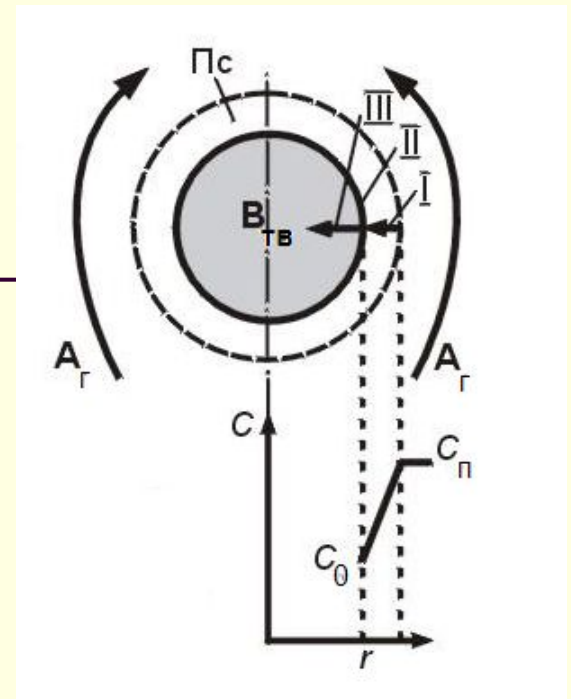
- $A_{\Gamma} + V_{\Gamma} = R_{\Gamma}$
- происходит уменьшение размера твердого материала по мере протекания процесса вплоть до его исчезновения.



Структура процесса

В газовой фазе:

- I Перенос реагента A из потока к поверхности
- II Реакция A с твердым B на наружной поверхности частицы
- Перенос продукта реакции R от поверхности в поток



В твердой фазе:

- II Реакция B с газообразным компонентом A поверхности
- III Изменение (уменьшение) размера частицы r

Математическая модель

$$W_I = W_{II}$$

$$W_I = -\beta S_r (C_0 - C_{II})$$

$$W_{II} = -k(C_{II}) S_r,$$

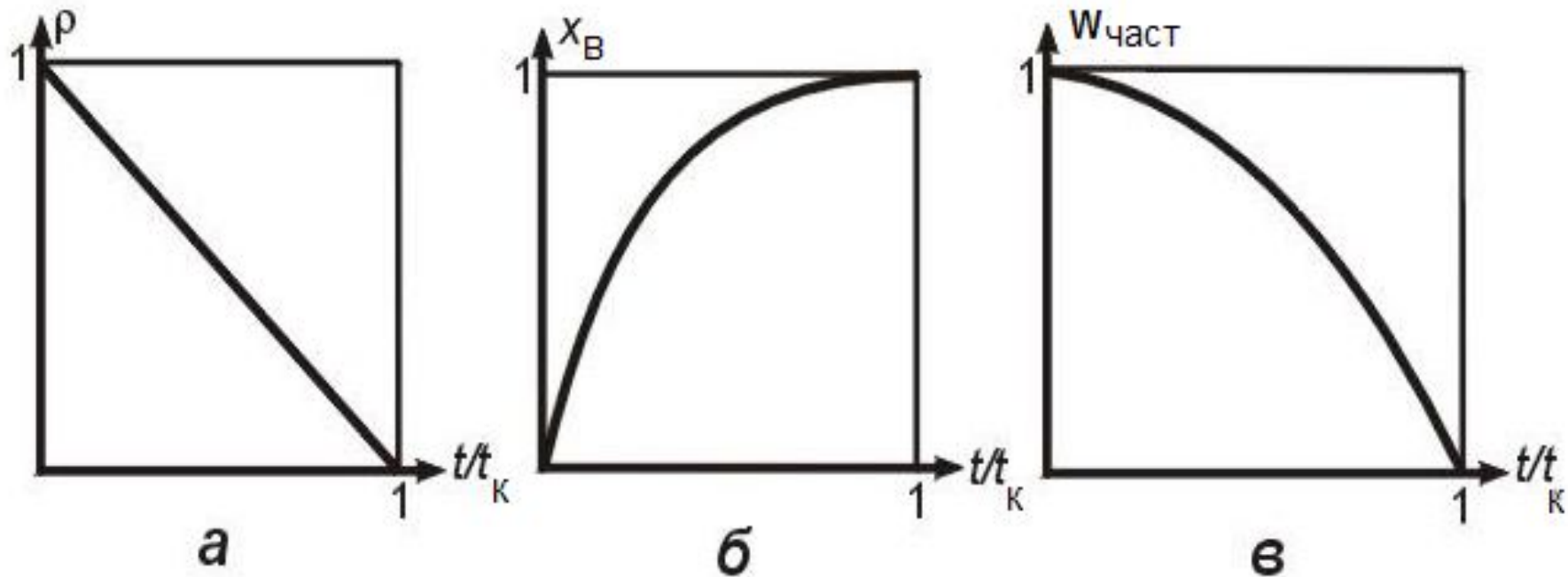
где

β - коэффициент массообмена, k - коэфф. скорости реакции,
 S_r - поверхность частицы, t_k - время полного превращения,
 C_0 - концентрация А в потоке, R_0 - первонач. радиус частицы,
 C_{II} - концентрация А на поверхности, r - радиус частицы.

Наблюдаемая скорость: $W_H = -kC_{II} = -kC_0 / (1 + k/\beta) = K_H * C_0$

Наблюдаемая скорость превращения, отнесенная к одной частице:

$$W_{H(\text{част})} = W_H S_r = W_H * 4\pi r^2 = -4\pi R_0^2 K_H C_0 (1 - t/t_k)^2$$



Изменение во времени t безразмерного радиуса частицы ρ (а), степени превращения твердого реагента x_B (б) и скорости превращения частицы $W_{\text{н(част)}}$ (в) для гетерогенного процесса "сжимающаяся сфера". t_K - время полного превращения.

$$\rho = 1 - t/t_K$$

$$x_B = 1 - (1 - t/t_K)^{1/3} \quad W_{\text{н(част)}} = -4\pi R_0^2 K_H C_0 (1 - t/t_K)^2$$

Лимитирующие стадии и режимы процесса

- **Если $k \ll \beta$** , т.е. реакция малоинтенсивна;

$$C_{\text{П}} \sim C_0, W_{\text{H}} = -kC_0$$

кинетический режим;

реакция – лимитирующая стадия

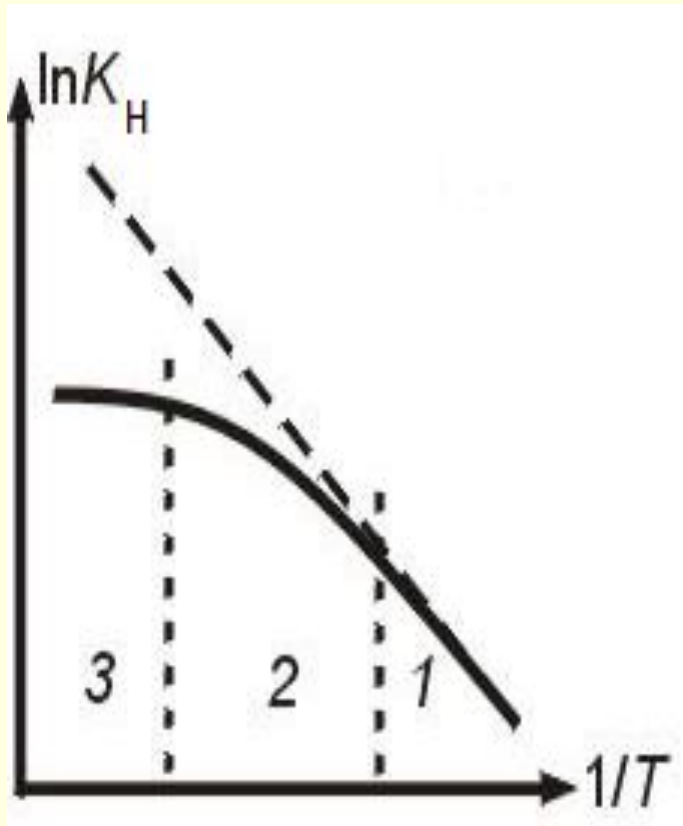
- **Если $k \gg \beta$** , интенсивность массообмена мала;

$$C_{\text{П}} \ll C_0, W_{\text{H}} = -\beta C_0$$

диффузионный режим;

массоперенос – лимитирующая стадия

Влияние условий процесса на скорость превращения



■ Влияние температуры

Зависимость наблюдаемой константы K_H скорости превращения в гетерогенном процессе "сжимающаяся сфера" от температуры T .

Пунктир – $k(T)$.

Режимы процесса:

1 – кинетический

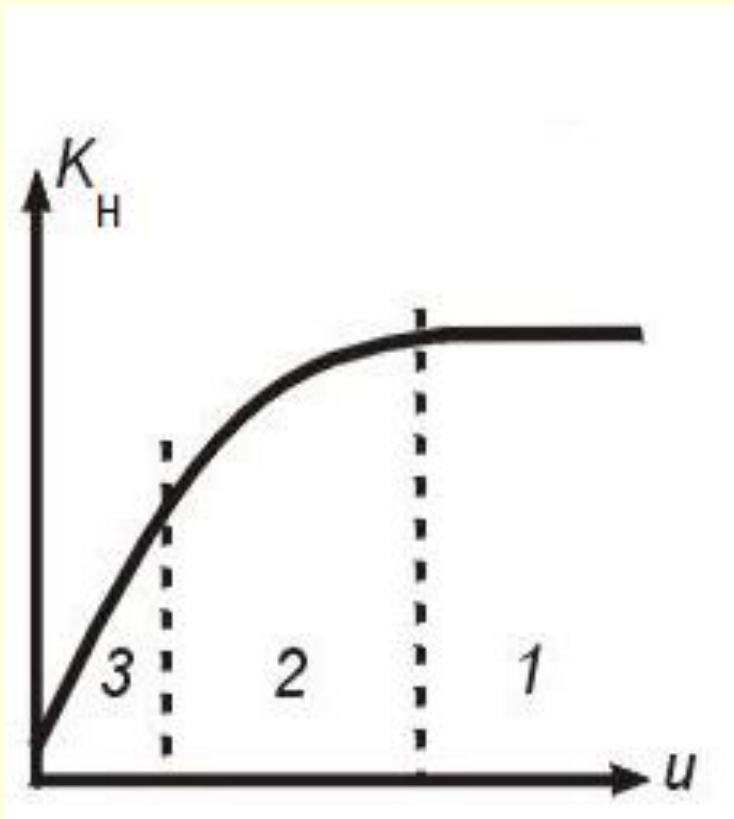
$$(k \ll \beta, K_H = k);$$

2 - переходный;

3 – диффузионный

$$(k \gg \beta, K_H = \beta).$$

Влияние скорости потока



Зависимость наблюдаемой константы скорости от скорости обтекания частицы u .

Режимы процесса:

1 – кинетический (при больших скоростях потока с возрастанием β режим не зависит от u);

2 - переходный;

3 – диффузионный ($\beta \ll k$,

$$K_n = \beta$$

и увеличивается с увеличением скорости потока).

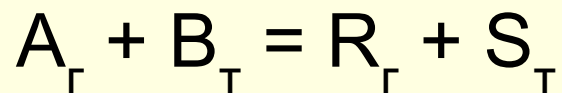
Интенсификация процесса

$$t_k = \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \right) \frac{R_0 n_0}{C_0}$$

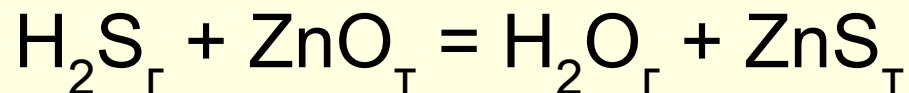
Пути уменьшения t_k и, следовательно, интенсификации процесса:

- увеличение концентрации компонента в газе C_0 ;
- дробление частиц - уменьшение R_0 ;
- увеличение температуры и, следовательно, константы скорости k ;
- увеличение скорости потока и, следовательно, коэффициента массообмена β .
- Влияние T и U ограничено соответствующим режимом процесса – кинетическим и диффузионным.

Система «газ(жидкость)–твердое» «сжимающееся ядро»



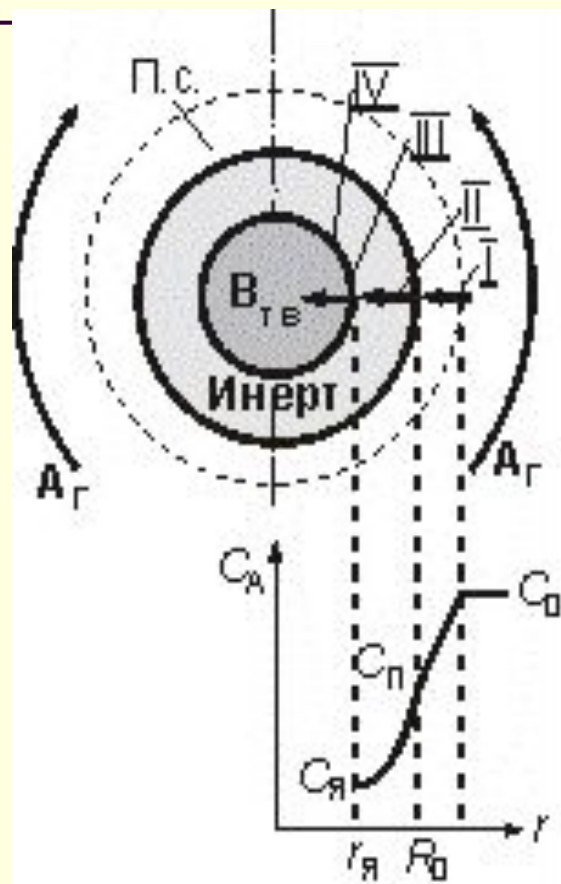
S_{Γ} – твердый продукт реакции, например:



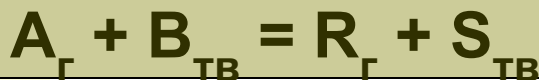
или нереагирующий компонент твердого вещества, например, горение зольного угля.

- **В ходе процесса размер твердой частицы не меняется.**
- **Реакция протекает на поверхности твердого реагента.**

СХЕМА ПРОЦЕССА «СЖИМАЮЩЕЕСЯ ЯДРО»



- Твердая частица В радиусом R_0 обтекается потоком газа А с концентрацией реагента в нем c_0 .
- Частицу окружает пограничный слой газа.
- Реакция начинается на поверхности и фронтально продвигается вглубь частицы.
- В какой-то момент времени частица будет состоять из ядра радиуса $r_{я}$, содержащего непрореагировавшее вещество В, и наружного слоя продукта или не реагирующего компонента (инерта).
- Реакция протекает на поверхности ядра. В результате ядро уменьшается, но размер частицы (R_0) сохраняется.



Структура процесса

В газовой фазе:

- I Перенос компонента A из потока к поверхности частицы через пограничный слой;
- II Перенос реагента через слой инерта к поверхности ядра диффузией по порам;
- III Реакция A_T с B_T на поверхности ядра.
- Газообразные продукты отводятся в обратном порядке.

В твердой фазе:

- III Реакция твердого B_T с A_T на поверхности ядра;
- IV Изменение (уменьшение) размера ядра.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Газообразный компонент.

$c_{\text{п}}$, $c_{\text{я}}$ – концентрации А у наружной поверхности частицы и у поверхности ядра;

D – коэффициент диффузии А в слое инерта;

W_{I} , W_{II} , W_{III} – потоки компонента А или скорость превращения А на соответствующих стадиях процесса.

В стационарном режиме $W_{\text{I}} = W_{\text{II}} = W_{\text{III}}$.

Поток компонента А к поверхности частицы радиуса R_0

$$W_{\text{I}} = -4\pi R_0^2 \beta (c_0 - c_{\text{п}}).$$

– диффузионный перенос компонента А через слой инерта.

Поток вещества А через сферическую поверхность радиуса r внутри слоя инерта ($r_{\text{я}} < r < R_0$) описывается уравнением Фика:

$$W_{\text{II}} = -4\pi r^2 D \, dc/dr$$

Поскольку А переносится через слой инерта без изменений, то $W_{||} = const$ при любом r , так что

$$d(-D \cdot 4\pi r^2 dc/dr)/dr = 0$$

Граничные условия определены концентрациями на внешней и внутренней поверхностях слоя инерта:

при $r = R_0$: $c = c_{\Pi}$;

при $r = r_{\text{я}}$: $c = c_{\text{я}}$.

Введем безразмерный радиус $\rho = r/R_0$. После интегрирования и подстановок:

$$W_{II} = -4\pi R_0 D \rho_{\text{я}} / (1 - \rho_{\text{я}}) \cdot (c_{\text{п}} - c_{\text{я}})$$

Принимаем первый порядок реакции по А:

$$W_{\text{А}} = -k c_{\text{я}}$$

Скорость превращения W_{III} пропорциональна поверхности ядра:

$$W_{III} = 4\pi \rho_{\text{я}}^2 W_{\text{А}} = -4\pi R_0^2 k c_{\text{я}} \rho_{\text{я}}^2$$

Наблюдаемую скорость превращения $W_{\text{Н}}$ отнесем к единице объема твердой частицы, равной

$$V_{\text{част}} = (4/3)\pi R_0^3,$$

т.е.
$$W_{\text{Н}} = W_{\text{част}} / V_{\text{част}}$$

$$W_{\text{H}} = \frac{3}{R_0} \beta (c_0 - c_{\text{II}}) = \frac{3}{R_0^2} D \frac{\rho_{\text{Я}}}{1 - \rho_{\text{Я}}} (c_{\text{II}} - c_{\text{Я}}) = \frac{3}{R_0} k \rho_{\text{Я}}^2 c_{\text{Я}}$$

равенство есть система двух уравнений, из которой можно найти «не наблюдаемые» концентрации c_{II} и $c_{\text{Я}}$ и затем W_{H} :

$$W_{\text{H}} = \frac{(3 / R_0) k \rho_{\text{Я}}^2 c_0}{1 + (k / D) R_0 \rho_{\text{Я}} (1 - \rho_{\text{Я}}) + (k / \beta) \rho_{\text{Я}}^2}$$

Твердый компонент

Изменение размера ядра

$$dN_B/dt = W_B 4\pi r_j^2.$$

Количество твердого dN_B , превращаемого за время dt у поверхности ядра

$$dN_B = 4\pi r_j^2 dr_j n_0.$$

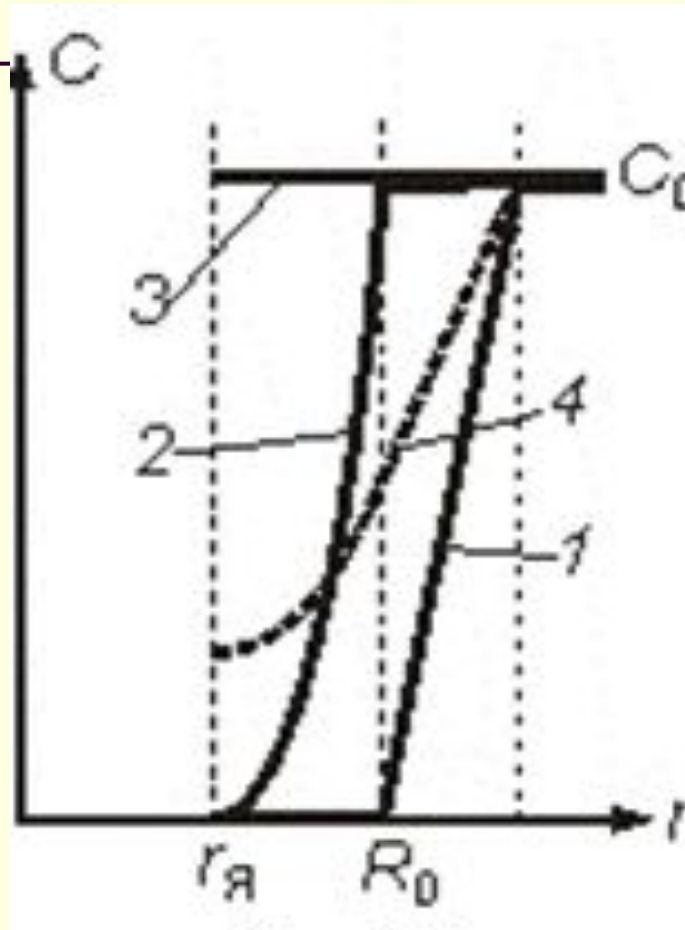
Скорость превращения компонента В твердого ядра равна скорости превращения А в частице:

$$W_B 4\pi r_j^2 = W_{\text{част}}.$$

Используя эти соотношения и безразмерный радиус ядра, получаем:

$$d\rho_j/dt = W_{\text{част}}/(4\pi R_0^3 n_0 \rho_j^2).$$

Режимы процесса и лимитирующие стадии



а) Внешнедиффузионный режим

Лимитирующая стадия – перенос компонента через внешний пограничный слой газа, у которого максимальная движущая сила:

$$c_{II} \ll c_0, \text{ или } c_0 - c_{II} \approx c_0.$$

Распределение концентраций – кривая 1. Время полного превращения t_k (когда $\rho_{я} = 0$):

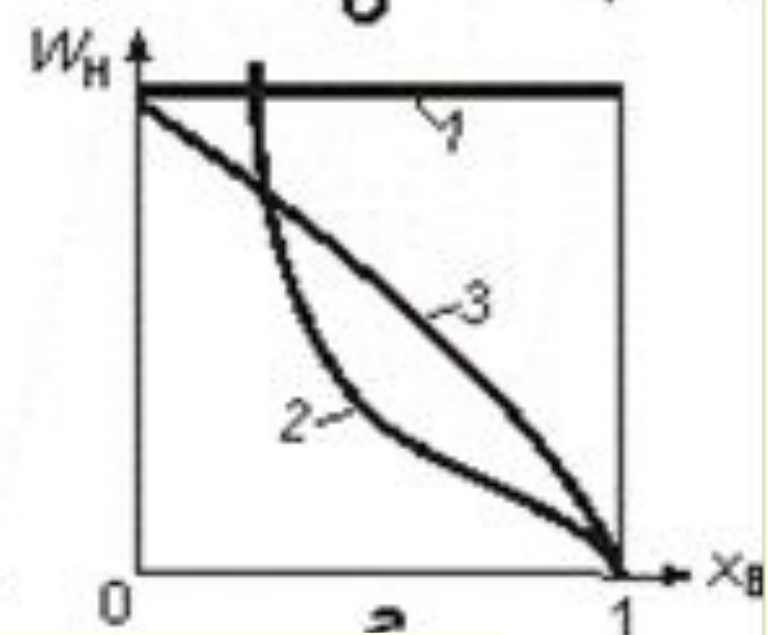
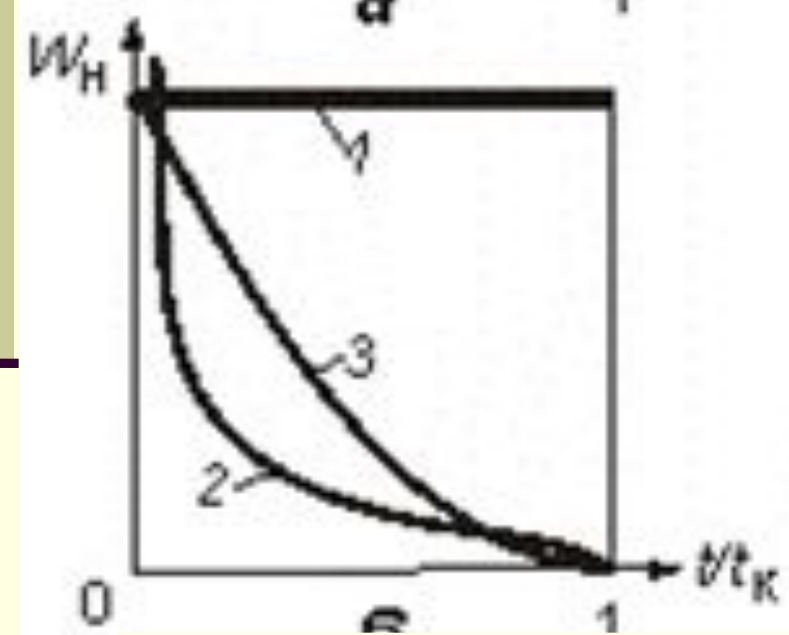
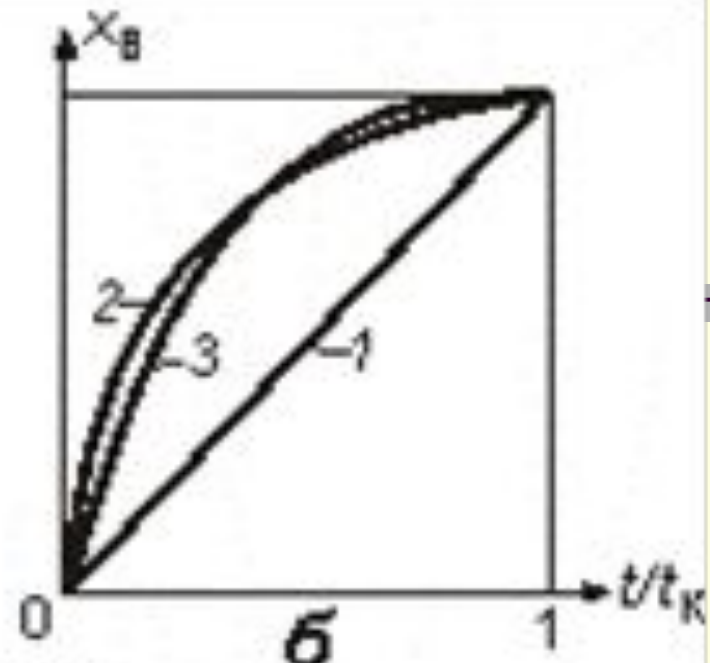
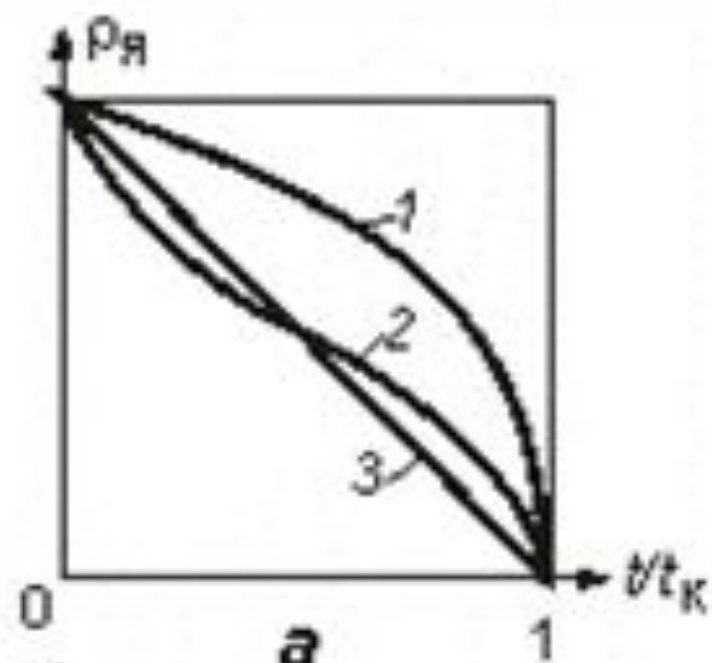
$$t_k = R_0 n_0 / (3\beta c_0)$$

Степень превращения твердого: $x_B = 1 - \rho_{я}^3$.

Выражения для $\rho_{я}$, x_B и W_H :

$$\rho_{я} = \left(1 - \frac{t}{t_k}\right)^{1/3} \quad x_B = \frac{t}{t_k}; \quad W_H = \frac{3}{R_0} \beta c_0$$

Соответствующие зависимости представлены линиями **1**



б) Внутридиффузионный режим

Графически все зависимости представлены кривыми 2

Лимитирующая стадия – диффузионный перенос внутри частицы через слой инерта, у которой максимальная движущая сила:

$$c_{\text{Я}} \ll c_{\text{П}}, c_{\text{П}} \approx c_0,$$

и можно принять: $c_{\text{П}} - c_{\text{Я}} \approx c_0$.

Время полного превращения (по достижению $\rho_{\text{Я}} = 0$):

$$t_{\text{к}} = R_0^2 n_0 / (6Dc_0)$$

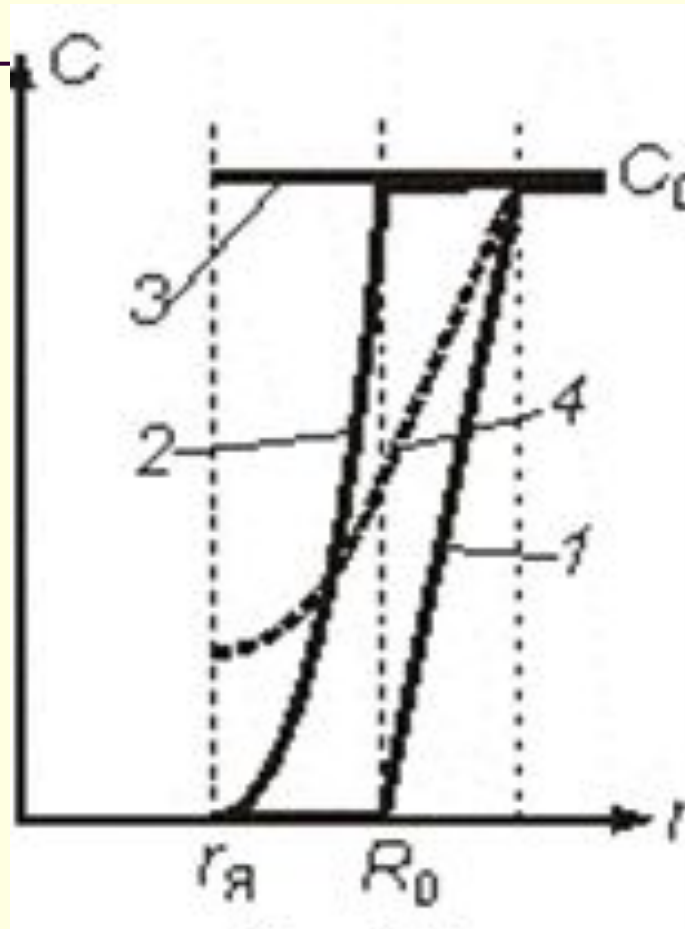
$$t/t_{\text{к}} = 1 - 3\rho_{\text{Я}}^2 + \rho_{\text{Я}}^3,$$

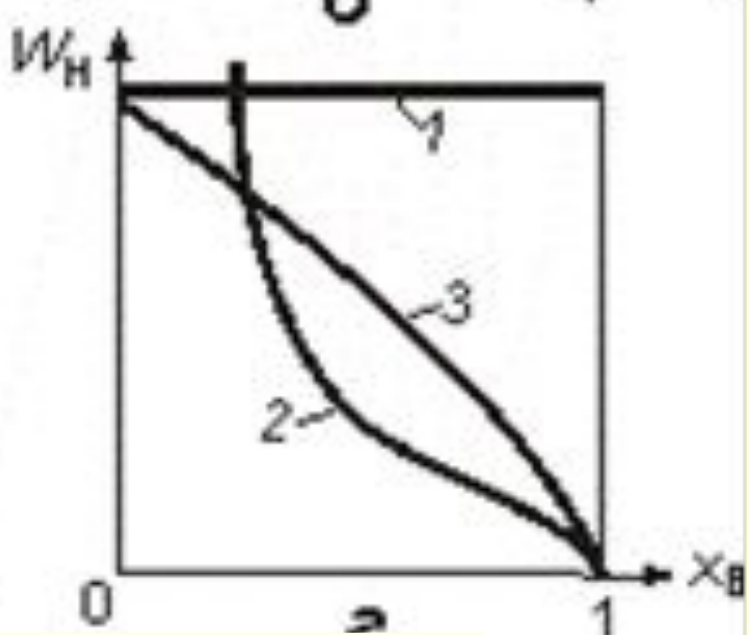
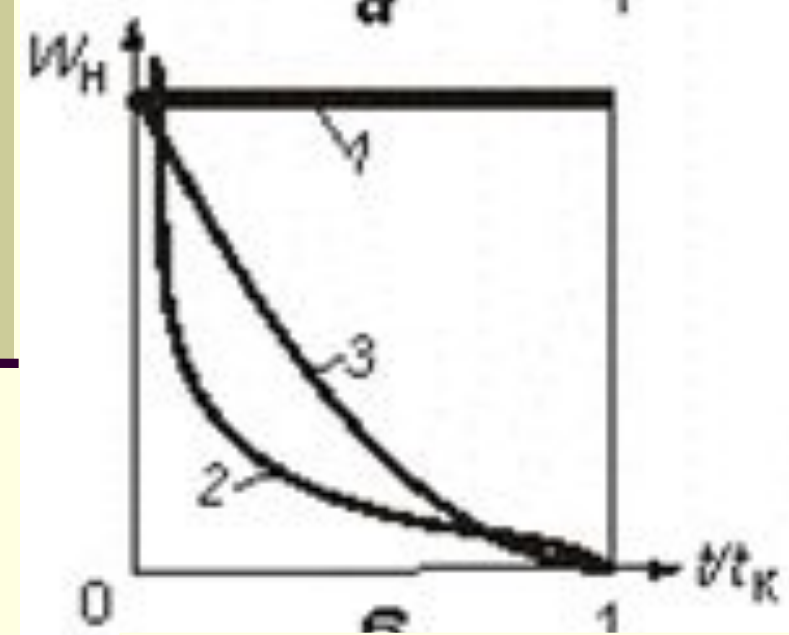
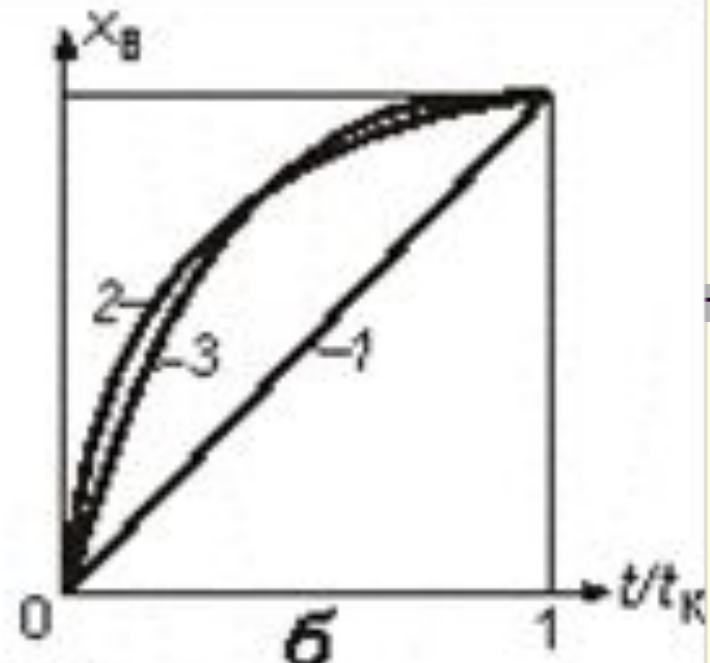
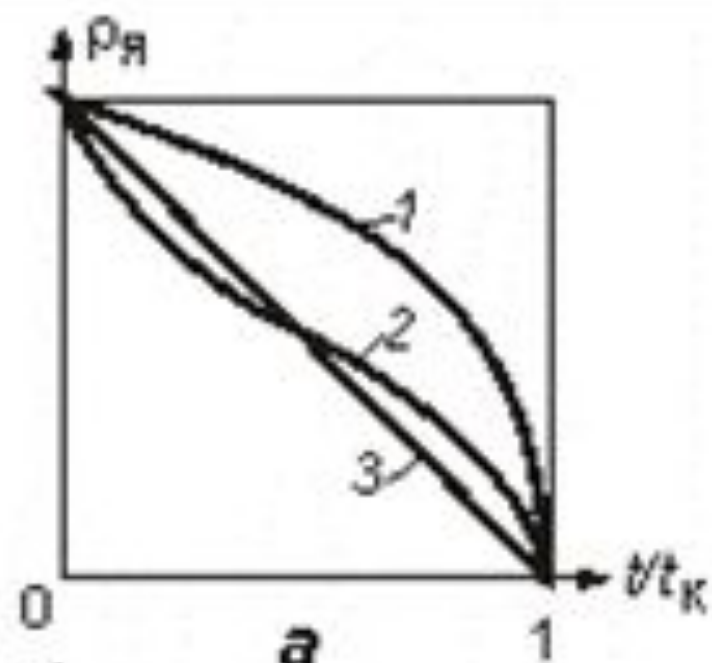
$$t/t_{\text{к}} = 1 - 3(1 - x_{\text{В}})^{2/3} + 2(1 - x_{\text{В}}).$$

Наблюдаемая скорость превращения $W_{\text{Н}}$:

$$\dot{W}_{\text{Н}} = \frac{3D}{R_0^2} \frac{\rho_{\text{Я}}}{1 - \rho_{\text{Я}}} c_0 \quad \text{и} \quad W_{\text{Н}} = \frac{3D}{R_0^2} \frac{(1 - x_{\text{В}})^{1/3}}{1 - (1 - x_{\text{В}})^{1/3}} c_0$$

Режимы процесса и лимитирующие стадии





в) *Кинетический режим*

Графически соответствующие зависимости представлены линиями 3

Лимитирующая стадия – химическая реакция, у которой максимальная движущая сила:

$$C_{\text{я}} \approx C_{\text{п}} \approx C_0.$$

Время полного превращения (при $\rho_{\text{я}} = 0$)

$$t_{\text{к}} = R_0 n_0 / (k c_0).$$

Из определения

$$x_{\text{в}} = 1 - \rho_{\text{я}}^3$$

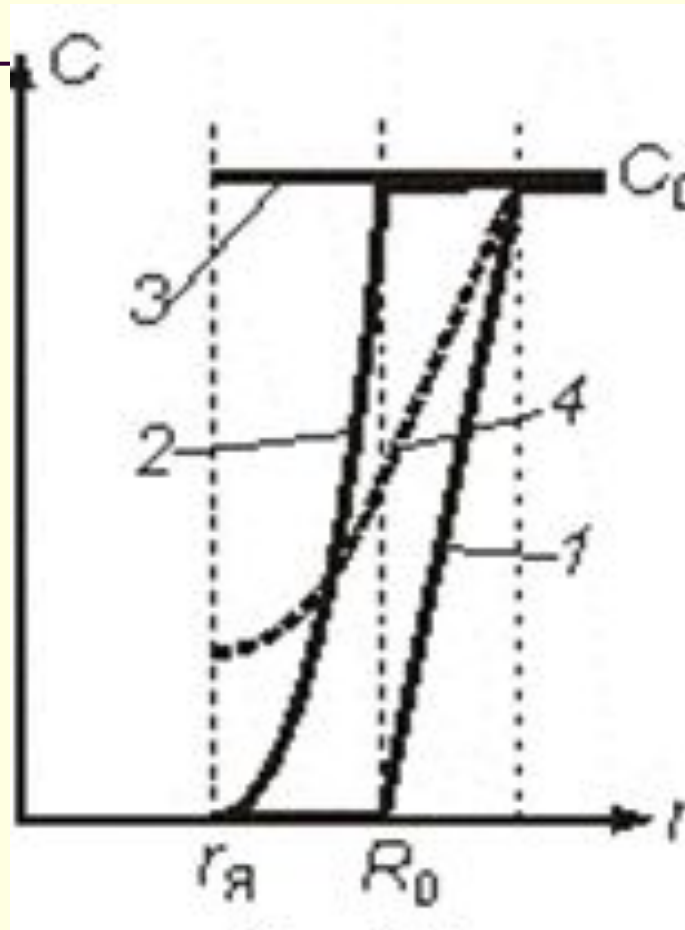
получим окончательные выражения для $\rho_{\text{я}}$, $x_{\text{в}}$ и $W_{\text{н}}$

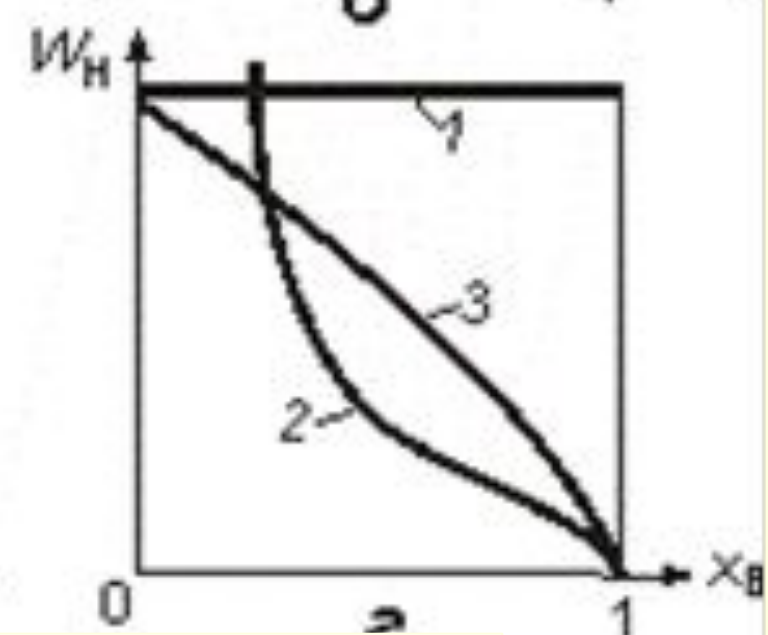
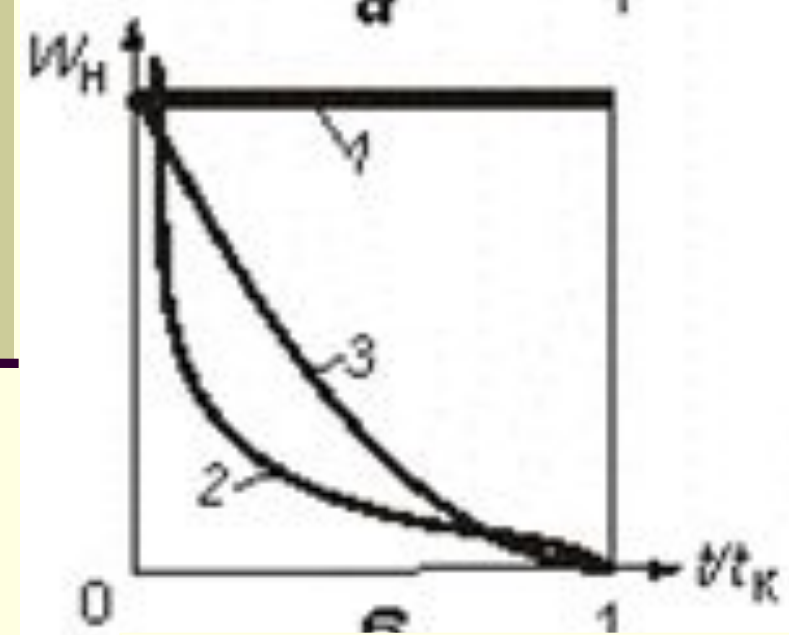
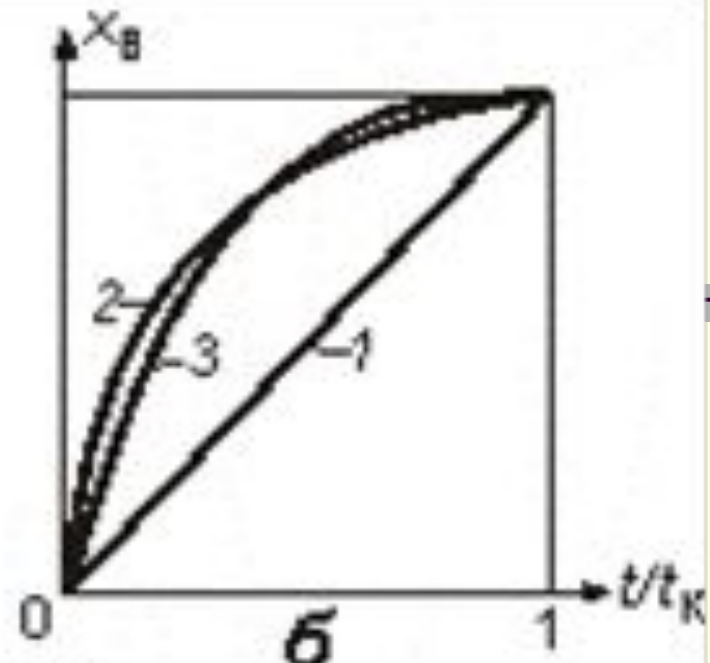
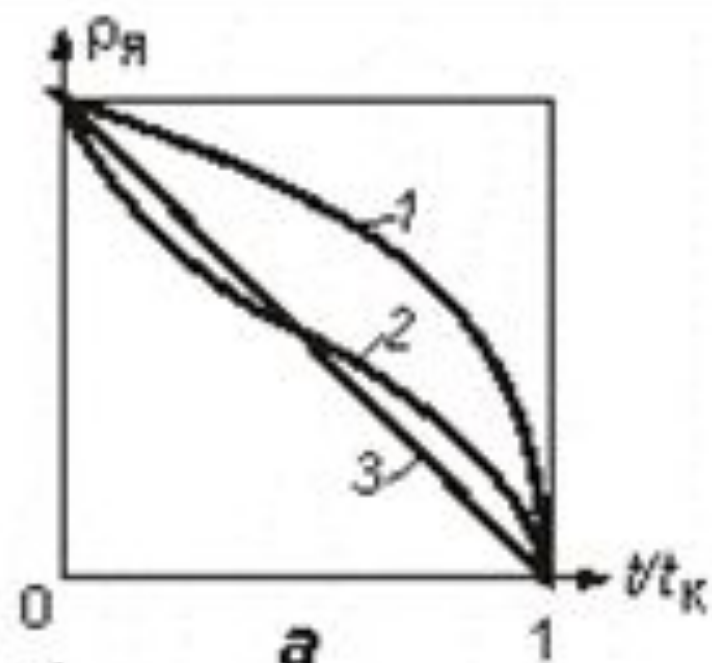
$$\rho_{\text{я}} = 1 - t/t_{\text{к}}, \quad x_{\text{в}} = 1 - (1 - t/t_{\text{к}})^3,$$

$$W_{\text{н}} = -3k/R_0 (1 - t/t_{\text{к}})^2 c_0,$$

$$W_{\text{н}} = -(3k/R_0) (1 - x_{\text{в}})^{2/3} c_0$$

Режимы процесса и лимитирующие стадии





Влияние условий процесса на его интенсивность

- *Концентрация компонента A в газовой фазе всегда благоприятно влияет на уменьшение t_k , т.е. увеличение интенсивности процесса.*
- *Температура T наиболее сильно влияет на величину константы скорости k , и именно в кинетическом режиме температура будет сильнее всего влиять на интенсивность процесса.*
- *Скорость u обтекающей частицу потока влияет на коэффициент массообмена β , т.е. на процесс во внешнедиффузионном режиме.*
- *Дробление частиц (уменьшение R_0) всегда благоприятно влияет на интенсивность процесса, но особенно сильно во внутридиффузионной области. В этом режиме практически нет других способов влиять на процесс.*