



Диффузионный массоперенос в смесях твердых компонентов

Лектор ■ **Вакалова Татьяна Викторовна**, проф.
каф. ТСН

Дисциплина «Процессы массопереноса с участием
твердой фазы»

Тема
лекции № 2
«Кинетика процессов твердофазного
взаимодействия»



Основные вопросы

- 1. Методы изучения кинетики твердофазных реакций**
- 2. Кинетические модели и уравнения изотермической кинетики**
- 3. Энергия активации твердофазных реакций**

Современные области применения твердофазового синтеза

В настоящее время **твердофазным синтезом** получают:

Люминофоры (способные светиться под влиянием внешних факторов)

Твердые электролиты

ферриты (магнитные материалы с низкой электропроводностью)

Сегнетоэлектрики (диэлектрики, обладающие в определенном интервале температур самопроизвольной поляризацией)

Конденсаторные материалы (способные накапливать эл. заряды)

Лазерные материалы (для создания активных сред в лазерах)

Катализаторы и др.

Особенности химического взаимодействия в смеси кристаллических реагентов

- **Гетерогенное** взаимодействие - протекает на поверхности раздела сосуществующих фаз
 - **Топохимическое** взаимодействие- превращения локализованы на поверхности раздела твердых реагентов и продуктов реакции
 - **Фазовые превращения 2-го рода** (превращение связано с возникновением фаз нового химического состава)
- Состоит из ряда **элементарных** процессов

Основные термодинамические и кинетические закономерности гетерогенных химических реакций в смесях твердых веществ


Направление реакции определяется **изменением термодинамического потенциала** системы (**ΔG -энергия Гиббса**) – реакция идет в сторону его уменьшения;

Реакция подчиняется **закону действующих масс**;



Скорость каждой стадии определяется значением соотношения между ее **движущей силой и сопротивлением**

Скорость взаимодействия (реакции) определяется **скоростью самой медленной стадии**;

Особенность топохимических реакций



1. Топохимические реакции начинаются не во всем объеме, а с отдельных, наиболее реакционно-способных мест твердого тела (**потенциальных центрах зародышеобразования**), и, возникнув в каком-то месте, реакция продолжается в соседних областях кристалла (**автолокализация процесса**). Локализация процесса обычно связана с наличием дефектов в кристаллах и малой подвижностью частиц, образующих кристаллическую решетку.

- **2. Влияние дефектов** в кристаллической решетке проявляется в изменении числа потенциальных центров зародышеобразования и условий для массопереноса в твердом теле.
 - **3. Скорость топохимической** реакции будет определяться **числом** зародышей продукта реакции и **скоростью** их роста.
- 
- 

Особенности твердофазных реакций

Твердофазный способ получения конструкционных и других материалов **безотходен и более экологичен**, чем растворный способ.

Твердофазные реакции протекают, как правило, при **высоких температурах (от 500 до 1700°C)**. Это связано с тем, что для их осуществления необходима диффузия исходных веществ в реакционную зону, а диффузия в твердых веществах происходит медленно.

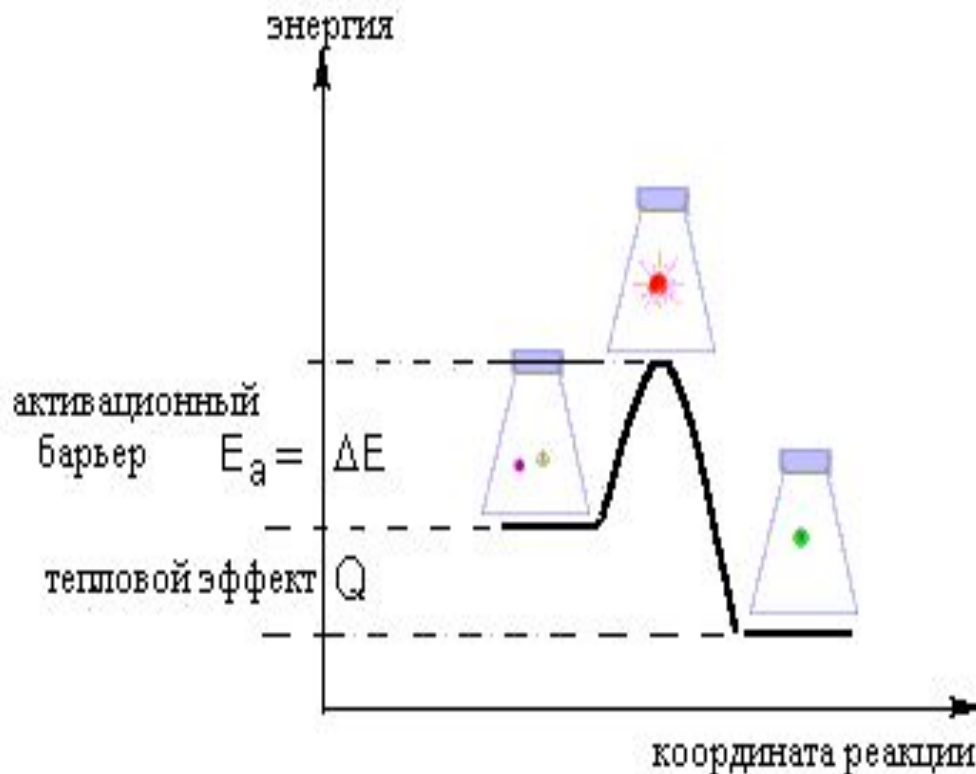
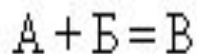
Твердофазное взаимодействие является **активационным процессом**, то есть для осуществления реакции необходимо сообщить реагирующим веществам некоторую энергию $E_{акт}$, и эта энергия может быть сообщена путем нагревания.

Скорость твердофазного взаимодействия, как и любого активационного процесса, увеличивается **с ростом температуры**.

Диффузия, являющаяся обязательной стадией твердофазных реакций – также **активационный процесс**: перескок атома или иона из одного узла кристаллической решетки в другой требует значительной энергии.

Таким образом, и скорость диффузии, и скорость непосредственно твердофазной реакции **увеличиваются с ростом температуры**.

Энергия активации химической реакции



Энергия активации E_a - это та дополнительная энергия (к средней энергии E сталкивающихся частиц), которая необходима, чтобы столкновение привело к химической реакции.

Энергетический профиль экзотермической реакции $A + B = V$. Разница между средней энергией молекул **A** и **B** и средней энергией **переходных состояний** (которые тоже рассматриваются как молекулы), называется энергетическим барьером или **энергией активации E_a** этой реакции.

Скорость химической реакции зависит от следующих факторов:

концентрации реагирующих веществ;

температуры реакции;

природы реагирующих веществ;

использования **катализаторов**;

степени измельчения (твёрдые вещества);

среды (для реакций, идущих в растворе);

интенсивности облучения и т.д.

Самыми **главными и общими** для большинства химических реакций являются **первые четыре** фактора. Другие же факторы действуют на определённые типы реакций.

Способ повышения реакционной способности твердых тел – активирование твердого тела

(искусственного нарушения структуры кристаллов):

1. Изменение **условий получения (т.н. предыстория)** твердых реагентов, в частности, условий термообработки (их подбирают таким образом, чтобы достигнуть возможно большей **концентрации дефектов**);

- **2.** Введение **микродобавок (легирование)** с целью увеличения концентрации точечных дефектов изменения состава поверхностного слоя и др.
- **3.** **Механическое активирование** реагентов (повышение дефектности твердого тела за счет увеличения **поверхности** (поверхность – дефект кристалла) и **концентрации** дислокаций. Для повышения эффективности измельчения используют поверхностно-активные вещества (**ПАВ**). В их действии проявляется **эффект Ребиндера** – резкое понижение прочности твердого тела при адсорбции ПАВ за счет снижения поверхностной энергии растущей трещины.

Факторы, влияющие на интенсивность твердофазных реакций

1. Идеальная **структура и энергия** кристаллических решеток компонентов смеси;
2. **Дефектность кристаллической структуры** реагентов, поляризация ионов решетки, наличие внутренних напряжений в них;
3. **Дефектность формы и поверхности зерен** реагентов, их поверхностная энергия;
4. Участие **жидкой и газовой фаз** в реакции, их кол-во, состав и физ-хим. свойства);
5. Относительное **количество компонентов** смеси;
6. Площадь **полной и контактной поверхности** зерен смеси, степень их измельчения, гомогенность смешения, наличие перемешивания в процессе реакции;
7. **Давление** прессования
8. **Температура и длительность** процесса
9. Присутствие в смеси **примесей и минерализаторов** , их кол-во, состав и физ-хим. свойства

Особенности кинетического исследования твердофазного взаимодействия:

1. Состоит из 2-х этапов:



А) Экспериментальное определение степени или скорости перерождения твердого реагента и математическое описание найденной зависимости.



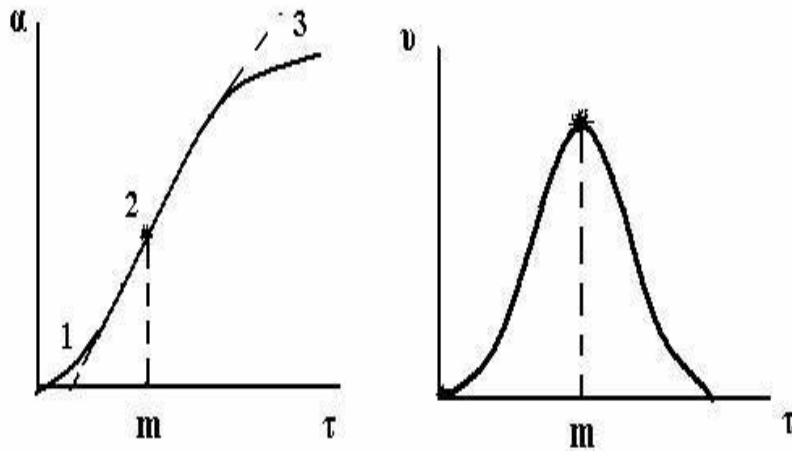
Б) Оценка кинетических параметров реакции и их интерпретация

2. Для исследования кинетики процесса используют 2 способа постановки кинетических экспериментов:

- А) в *изотермических* условиях;
- Б) в *политермических* условиях

Для **количественной характеристики** гетерофазных процессов (имеющих границу раздела) вводится понятие **степени превращения**: $\alpha = N_i / N_i \text{ исх}$, где N_i и $N_i \text{ исх}$ - число молей i -того реагента в исходной системе и к моменту времени τ

Кинетические кривые



Зависимость степени превращения (а) и скорости реакции (б) от времени при твердофазном взаимодействии

$$\alpha = \frac{V_0 - V_{\Gamma}}{V_0}$$

где V_0 - начальное
текущее количество
исходного вещества.

1) Индукционный период реакции – совокупность стартовых изменений системы – покрытие, возгонка, переориентация частиц.

2) Период роста скорости реакции связан с образованием и ростом ядер продукта в реакционной зоне (Рост зародышей происходит до их слияния и образования сплошной реакционной зоны. Этот момент соответствует максимальной скорости процесса (точка **m** на рис.).

3) Период уменьшения скорости реакции (После образования сплошного слоя продукта контакт исходных веществ нарушается и дальнейшее взаимодействие протекает за счет диффузии реагентов через слой продукта. При этом скорость реакции непрерывно уменьшается).

- **Скоростью** химической реакции (da/dt) называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

Кинетические модели и уравнения изотермической кинетики

- 1. Результат экспериментов** в изотермических условиях – получение кинетической кривой «Степень превращения – время» $\alpha = f(t)$.
- 2. Математическую обработку** экспериментальных данных можно выполнить **2** способами:
 - чисто формально с целью найти уравнение, наилучшим образом описывающее эксперимент (параметры уравнения не имеют конкретного физического смысла);
 - с использованием кинетических уравнений, основанных на определенных моделях взаимодействия твердых тел (параметры уравнения связаны с природой происходящих процессов)

«Элементарные» стадии процесса физико-химических превращений при нагревании твердой смеси

1. Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток
2. Перестройка кристаллических решеток вследствие полиморфных превращений
3. Образование и распад твердых растворов
4. Диффузия (внешняя, внутренняя, поверхностная)
5. Спекание, рекристаллизация
6. Плавление, растворение компонентов системы в расплаве
7. Кристаллизация из жидкой фазы
8. Возгонка (испарение)
9. Диссоциация
10. Собственно химическое взаимодействие

Элементарный акт (элементарная стадия) химической реакции – превращение одной или нескольких находящихся в контакте частиц (молекул, радикалов, ионов) в др. частицы за время порядка 10^{-13} с

ЛИМИТИРУЮЩИЕ

стадии твердофазного процесса:

- 1. Объемная диффузия реагентов через слой продукта реакции (взаимную или одностороннюю);**
- 2. Собственно химическое взаимодействие исходных компонентов в реакционной зоне на границе раздела фаз;**
- 3. Образование и рост зародышей новой фазы, являющейся продуктом реакции**

Остальные стадии могут либо отсутствовать, либо протекать как параллельные процессы наряду с остальными.

Механизм химической реакции - это детальное **описание отдельных элементарных стадий** реакции, а также совокупность всех элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ в конечные продукты.

Диффузионные модели

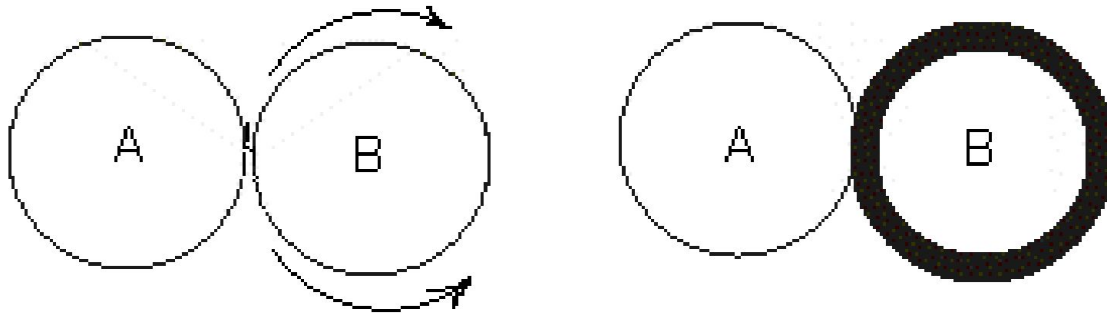


Схема покрывания реагента **B** реагентом **A**

Предпосылки в модели Яндера

Продукт реакции **AB** образует **плотный сплошной** слой на покрываемом агенте **B**, что обеспечивает объёмную диффузию в нем компонентов покрывающего реагента **A**.

Продукт **AB** не образует твердых растворов с **A** и **B**.

Объём продукта **AB** приблизительно равен объёму прореагировавшего **B**:
 $Z = V_{AB}/V_B \sim 1$, где **V** - соответствующие молярные объёмы.

Диффузия происходит в **стационарном режиме**, т.е. активности компонентов на границах раздела фаз постоянны и коэффициент диффузии **D** не зависит от времени.

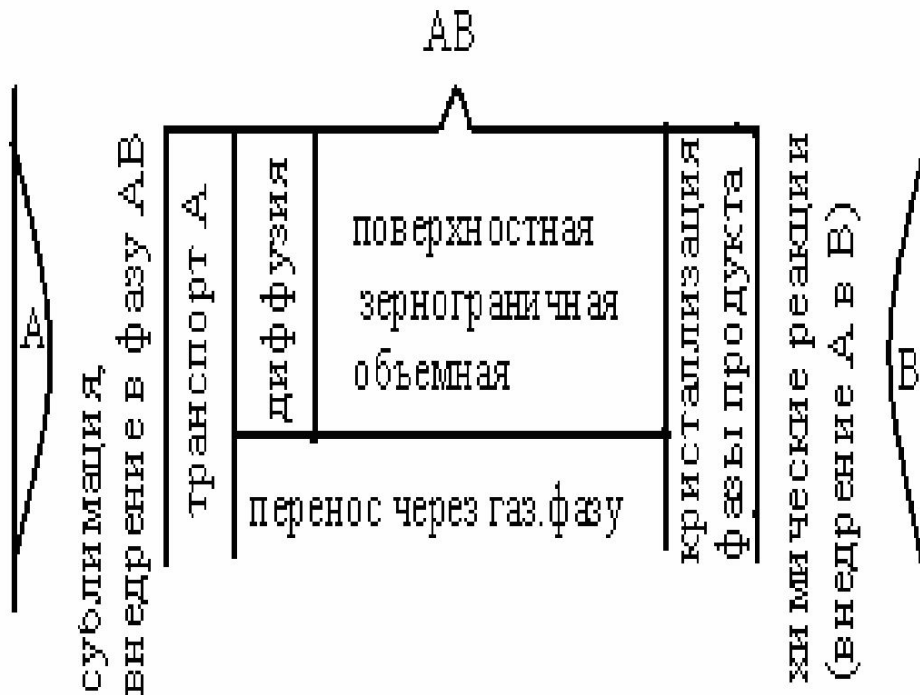
Толщина слоя продукта изменяется во времени по **параболическому закону**: **$d^2 = Kt$** . Закон изменения толщины слоя **$d = \sqrt{Kt}$** характеризует кинетический режим протекания реакции.

Радиус кривизны поверхности частиц покрываемого агента велик настолько, что условно можно считать **границу раздела плоской**.

Механизмы реакционного массопереноса: объемный, зернограничный и поверхностный.

Кроме того, если один из реагентов летуч, его доставка в зону реакции может идти через газовую фазу, особенно в том случае, если продукт реакции пористый.

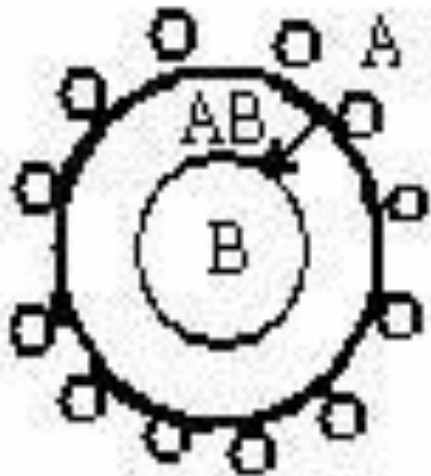
Схема развития твердофазного взаимодействия



Процессы, происходящие на границе $A | AB$ представляют собой физико-химическое превращение вещества А в некоторую подвижную транспортную форму, которая затем внедряется в продукт и диффундирует в направлении границы $AB | B$.

Диффузионная модель Яндера (1927 г):

$$r_A \gg r_B,$$
$$D_A \gg D_B$$



$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = \frac{2D}{r_{B_0}^2} \tau = K_{Я} \tau$$

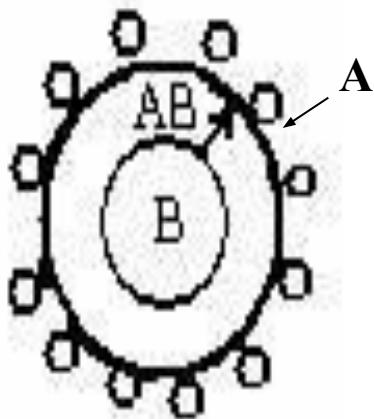
Крупные зерна В окружены очень большим количеством **мелких зерен А**, то есть соблюдается соотношение $n(B/A) \gg n(A/B)$.

Если **А –покрывающий реагент**, то зерна В окажутся покрытыми веществом А, которое, в процессе взаимодействия с В, превращается в слой продукта.

Так как взаимодействие в данном случае происходит на **одной** реакционной **границе АВ/В**, то оно называется **однозональным**

Обычно в качестве **покрывающих агентов** по правилу Байкова выступают вещества, с более низкой температурой плавления, разложения, более высокой летучестью и пр.

Диффузионная модель Анти-Яндера (предложена Коматсу в **1970**)



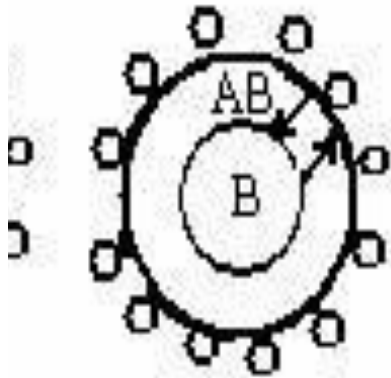
$$r_B \gg r_A,$$
$$D_B \gg D_A.$$

Как и в модели Яндера, **крупные зерна В** окружены большим количеством **мелких зерен А**, $n(B/A) \gg n(A/B)$.

Реакция протекает за счет **диффузии вещества В** к поверхности раздела фаз **AB/A**, поэтому внутри зерна В образуются поры (*эффект Киркендала*).

Взаимодействие локализовано на границе **AB/A**, то есть является **однозональным**.

Диффузионная модель Вагнера



$$r_B \gg r_A,$$
$$D_B \approx D_A$$

Как и в двух предыдущих моделях, число **контактов зерен В** с зернами А намного **больше**, чем число контактов зерен А с зернами В: $n(B/A) \gg n(A/B)$.

Поскольку **компоненты А и В** диффундируют с **соизмеримой скоростью**, то взаимодействие осуществляется одновременно на двух реакционных границах АВ/В и АВ/А (**двухзональное взаимодействие**).

Уравнения диффузионной кинетики

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = \frac{2D}{r_{B_0}^2} \tau = K_{Я} \tau$$

Уравнение Яндера

$$F_{Г-Б}(\tau) = \left[1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right] = \frac{2D}{r_{B_0}^2} \tau$$

Уравнение Гинстлинга-
Броунштейна

$$F_{Б-К}(\tau) = \frac{z}{z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = \frac{2D}{r_{B_0}^2} \tau$$

Уравнение Картера -
Валенси

Модели реакций, лимитируемых процессами зародышеобразования

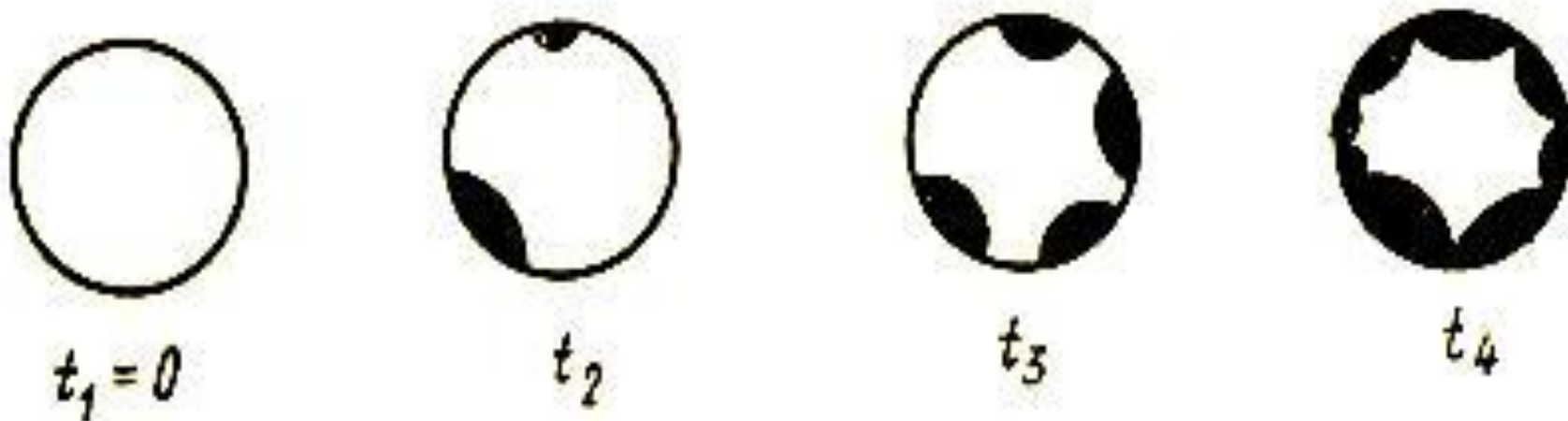


Схема развития реакционной зоны на зернах порошка

Лимитирование процесса образованием и ростом зародышей

- Образование **ядер фазы твердого продукта** может происходить не в любой точке, где имеется контакт исходных веществ, а лишь в некоторых **потенциальных центрах с избытком поверхностной энергии**. Именно на этих активных центрах происходит образование зародышей продукта реакции.
- **Зародышеобразование** – это процесс превращения кластера в стабильную частицу продукта реакции, сопровождающийся появлением границы раздела фаз и продукта реакции.

$$\alpha = 1 - \exp\{-K \tau\}^n \leftarrow \text{уравнение Ерофеева-Авраами}$$

$n = 2$, если образуются зародыши в виде пластинок,

$n = 3$, если зародыши имеют дискообразную форму

Модель твердофазной реакции, лимитируемой процессами кинетической природы

Поскольку **размер зерна В** в ходе реакции постоянно **уменьшается** за счет образования на нем слоя продукта АВ, то рассматриваемое ниже кинетическое уравнение известно как уравнение **сжимающейся сферы**.

Исходные предпосылки при выводе уравнения:

- 1)** Реализуется геометрическая модель Яндера
- 2)** Скорость реакции контролируется кинетической стадией и пропорциональна площади границы раздела А/АВ.
- 3)** Концентрация реагентов не меняется во времени
- 4)** Поверхность зерен В покрыта сплошным слоем АВ.

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right] = \frac{K_{\text{хим}}}{r_{B_0}} \tau$$

уравнение **сжимающейся сферы**.

Зависимость скорости реакции от температуры –

Уравнение Вант-Гоффа: При повышении температуры на **10** оС скорость реакции увеличивается в **2-4** раза.

$$T \rightarrow V_T$$

$$T + 10 \rightarrow V_{T+10}$$

$$\frac{V_{T+10}}{V_T} = \gamma$$

$\gamma = 2 \div 4$ - температурный коэффициент скорости реакции

$$\frac{V_{T+\Delta T}}{V_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A – предэкспоненциальный множитель, фактор частоты.

$[A]$ - время⁻¹ (с^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1})

K – константа скорости реакции, $[K]$ - (с^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1})

Физ. смысл понятия – Это число активных соударений; количественная мера реакционной способности молекул

R – универсальная газовая постоянная,

$R = 8,31$ Дж/моль град

E_a – энергия активации, Дж/моль,

Пример линеаризации экспериментальных результатов

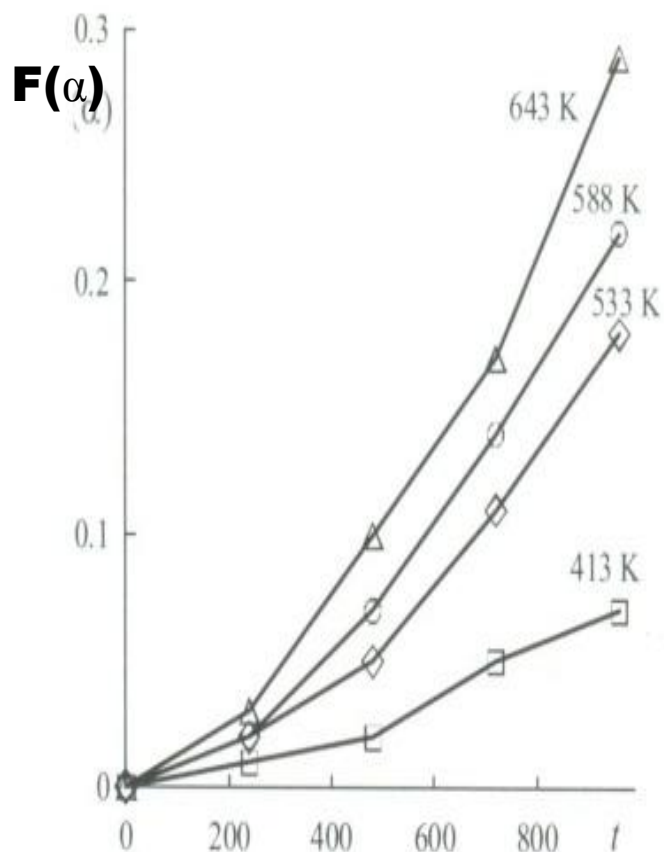


Рис. 8.6. Линеаризация по уравнению Гистлинга-Броунштейна

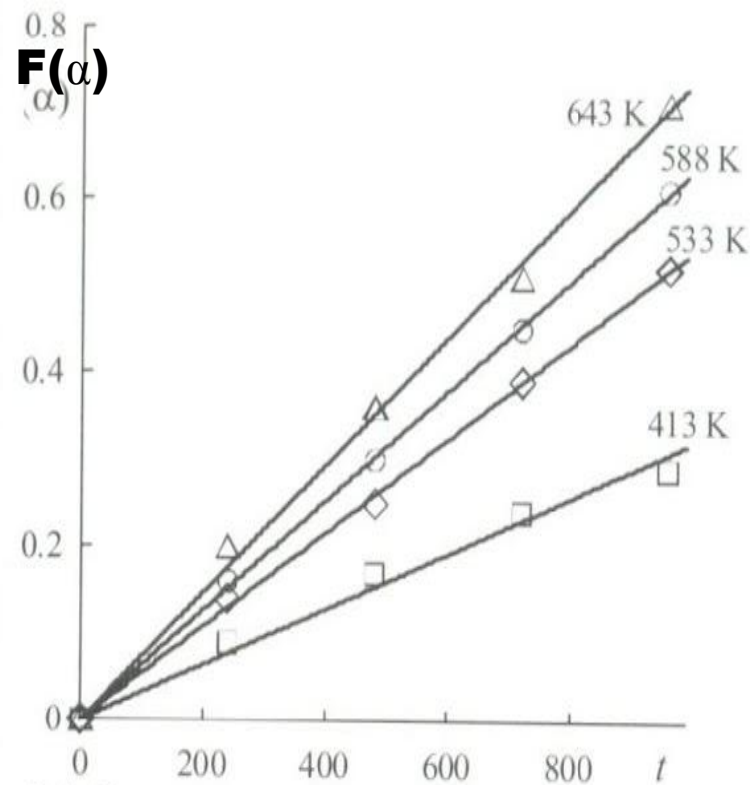
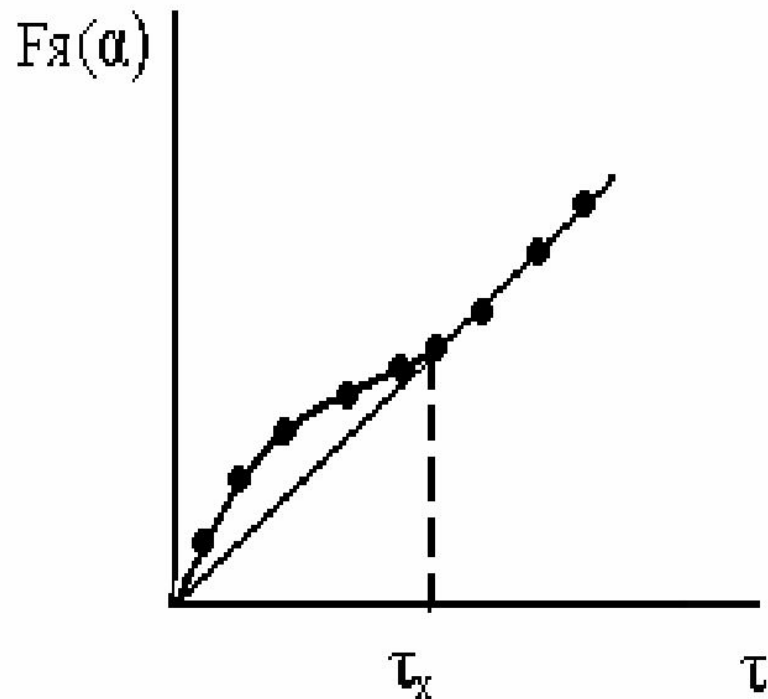
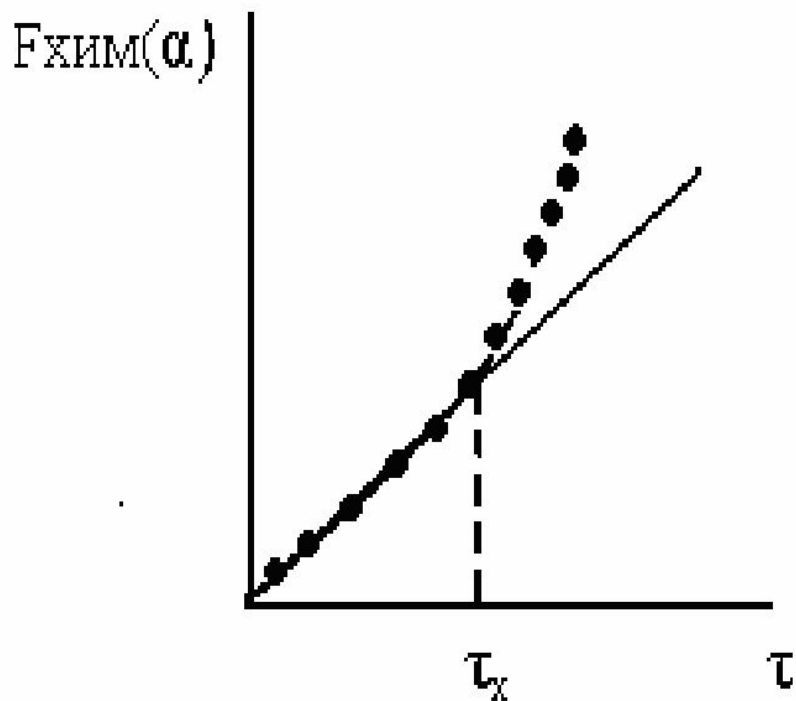


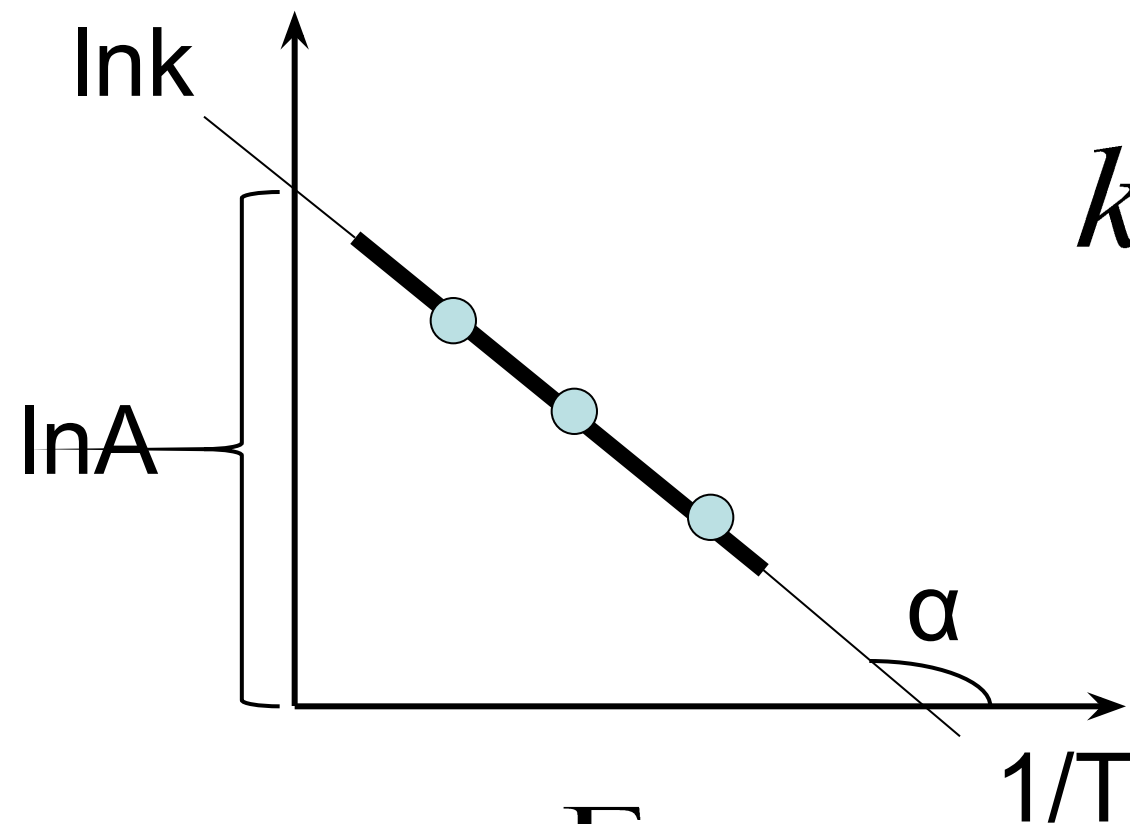
Рис. 8.4. Линеаризация по уравнению «сокращающейся сферы» Грея-Веддингтона

Линеаризация экспериментальных результатов



а – обработка в помощь уравнения сжимающейся сферы, б – обработка с помощью уравнения Яндера.

Графический метод определения энергии активации



$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{E_a}{R}$$

$$E_a = - \operatorname{tg} \alpha \cdot R$$

Характеристика областей гетерогенного реагирования

| Область реагирования | Кинетическая | Переходная | Внешне-диффузионная | Внутри-диффузионная |
|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| Энергия активации, КДж/моль | >40 | 40 - 20 | 20 - 10 | <10 |
| Способ ускорения процесса | Повышение температуры | Определяется экспериментально | Перемешивание среды | Измельчение частиц |

Выводы по лекции:

Условием *установления кинетики* процесса твердофазового синтеза является определение:

- - лимитирующей стадии твердофазового взаимодействия;
- - механизма реакции;
- - *количества образующейся фазы;*
- - *степени превращения реагента,* покрываемого слоем продукта в процессе реакции;
- - *константы скорости реакции;*
- - *энергии активации* процесса

ЛЕКЦИЯ ОКОНЧЕНА!