

В.А. МАРТИРОСЯН, А.Р. МАЧКАЛЯН, М.Э. САСУНЦЯН

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДОМ

Մասնադիրը ցածրով վերականգնման գործընթացի նուստը դրան են բնթված տեսակարար արագութեան որոշման բանաձևեր: Բնաթորթնրով նոր մեթոդաձևեր և եղևրով փոկվալիստանի տվյալները, որոշվել են սեռուկարող սրագոտրան արթերնեղը երթուրի նադրիլի քրածնով վերականգնման գործընթացի նուստը α -Fe-ի նոր ձևով առաջացրելը նկարագրելու և ստեղծանարան խանկթարով կախված ժամանակը "նոր" և բնթված կլմեթիկանի նախադրանք: Երև արտահայտում և սեղանարող ստեղծանման երթուրը ցածրի կոնցենտրացիոնի:

Выведена формула для определения удельной скорости реакции сферических ядер. На основе новых подходов исследования, исходя из экспериментальных данных, определены значения удельных скоростей процессов восстановления трихлорида железа водородом. Установлено, что процесс образования новой фазы α -Fe описывается степенной функцией от времени. Выведено кинетическое уравнение удельной скорости реакции и зависимости от концентрации водорода.

Ил. 2. Табл. 1. Библиогр. 4 назв.

A formula for specific reaction rate determination of spherical nuclei is deduced. Proceeding from experimental data, the specific rate values for trichloride restoration processes by hydrogen based on new research approaches are determined. It is established that a new α -Fe phase formation process is described by the power time function. The specific reaction rate kinetic equation depending on hydrogen concentration is obtained.

Ил. 2. Table 1. Ref. 4.

Процессы восстановления хлоридов металлов осуществляются по механизму топохимических реакций, протекающих на границах раздела твердых фаз.

В последние годы развиваются новые подходы к исследованию кинетики таких топохимических реакций [1-3]. На их основе поставлена задача проведения кинетического анализа экспериментальных данных с учетом величин удельных скоростей реакций. Так как топохимические реакции протекают на поверхности раздела твердых фаз и максимальная скорость этих реакций развивается на поверхности или прилегающих к поверхности частях, поэтому скорость топохимической реакции ($\dot{v} = -dn/dt$, где n - количество вещества, реагирующего в единицу времени) непосредственно зависит от реакционной способности поверхности реагента, определяемой удельной скоростью реакции \dot{v}_0 .

Рассмотрим кинетические закономерности топохимических реакций. Примем, что в момент времени t в интервале $0 \leq t \leq t_0$ образуется

$$\Delta N = \frac{dN}{dt} \Delta t \quad (1)$$

центров кристаллизации (твёрдого продукта). Обозначив скорость реакции для отдельного центра через v , для всех образовавшихся кристаллов в моменту времени t запишем

$$\Delta n = v(t, \tau) \frac{dN(\tau)}{d\tau} \Delta \tau, \quad (2)$$

$$n = \int_0^t v(t, \tau) \frac{dN(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (3)$$

Выражение (3) является основным уравнением кинетики гетерохимических реакций. Оно пригодно при малых степенях превращения (т.е. когда отсутствует перекрытие зародышей или оно незначительно). Подынтегральное выражение (3) представляет собой произведение двух функций: скорости реакции отдельного зародыша v и скорости образования кристаллической фазы продукта $dN(\tau)/d\tau$ определяемой экспоненциальным или степенным законами.

Скорость реакции на поверхности S зародыша радиусом r равна

$$v = \frac{dn}{dt} = v_0 S = 2\pi r^2 v_0, \quad (4)$$

количество молей продукта реакции

$$n = \frac{V\gamma}{M} = \frac{2\pi r^3 \gamma}{3M}, \quad (5)$$

где V - объём, γ - плотность; M - молярная масса реагента.

Выразив $v(t, \tau) = \frac{dN(\tau)}{d\tau}$ в виде экспоненциальной или

степенной функции, интегрирование уравнения (3) даёт следующие решения [3,4].

для экспоненциальной функции -

$$\frac{n}{t^2} = \frac{2}{3} \pi \frac{M^2}{\gamma^2} v_0^2 - \frac{1}{V} \left(\frac{v}{t} \right); \quad (6)$$

для степенной функции -

$$\frac{n}{t} = \frac{1}{q} (v). \quad (7)$$

где v - удельная скорость образования зародышей (кристаллов), $q = b + 3$; b - константа, определяемая экспериментальным путём.

Как видно, если скорость образования зародышей (кристаллов) выражается экспоненциальной функцией времени, то кинетические зависимости суммарных реакций должны линейризоваться в координатах $n/(t^2 - 1)/t$ из (6), если же выражается степенной функцией, то $n/(t - 1)$ из (7).

Из (6) и (7) с учетом условия максимума скорости реакций ($S = \frac{4}{\pi} S_0$, где S - площадь исходной поверхности реагента; S_0 - суммарная площадь оснований кристаллов в момент максимума скорости реакции) можно определить ϑ_{II} :

в случае экспоненциального закона -

$$\vartheta_{II} = \frac{2V(\epsilon l_{max}^3 - n_{max})}{\pi g S_0}, \quad \epsilon = \frac{2}{3} \pi \frac{M^3}{\gamma^3} \vartheta_{II}^3 \quad (8)$$

в случае степенного закона -

$$\vartheta_{II} = \frac{2qn_{max}}{\pi g S_0 l_{max}} \quad (9)$$

где g и S_0 - навеска и удельная поверхность реагента (g представляет собой тангенс угла наклона прямой в координатах $[\lg n - \lg t]$).

Для этого необходимо знать кинетику реакции в начальный период (до максимума скорости) и параметры максимума n_{max} , l_{max} . Для зародышей сферической формы ϑ_0 можно определить (в случае степенного роста) также по формуле [3,4]

$$\vartheta_0 = \frac{2\eta_{max}}{\pi g S_0} \quad (10)$$

без дополнительных исследований кинетики реакции.

При расчетах удельной скорости реакций образования зародышей можно использовать уравнение

$$\vartheta = \chi(t_0 + t)^3 \quad (11)$$

где χ - параметр зародышеобразования, определяемый экспериментальным путем; t_0 - время, потребное для образования зародышей (при постоянной скорости их роста).

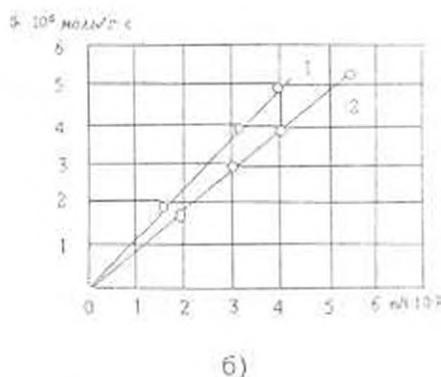
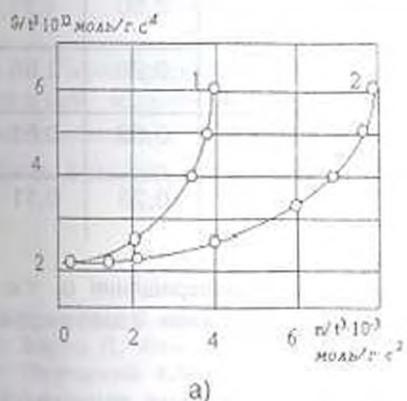


Рис. 1. Зависимости $\vartheta/t^3 = n/t^4$ (6) (а) и $\vartheta = (n/t)$ (7) (б) для реакции восстановления хлорного железа водородом при 1-773К, 2 - 673 К

По (11) графически можно определить χ в координатах " $\chi \cdot \vartheta - 1$ ". Из (10) и (11) получаем

$$\vartheta_0 = 2\chi a^2 / \pi g S_g \quad (12)$$

где a — параметр погрешности, связанный с перекрыванием зародышей (кристаллов), при малых степенях превращения $\alpha \rightarrow 1$.

Таблица

Удельные скорости реакции восстановления хлорного железа водородом, определенные по данным экспериментов

Т, К	Π_{\max} , %	$\vartheta \cdot 10^{-7}$, моль/г с	$\vartheta'_0 = \frac{2\eta \Pi_{\max}}{\pi g S_g^2}$	$\vartheta'' = \frac{2\eta}{\pi g S_g}$		$\vartheta_0 = \frac{2\chi a^2}{\pi g S_g}$	
				$\vartheta' \cdot 10^{-7}$	$\vartheta'' \cdot 10^{-7}$	$\chi \cdot 10^{-5}$	$\vartheta''' \cdot 10^{-7}$
573	5	1,10	2,09	0,8	2,3	0,99	2,91
	10	1,91	3,60		3,90	1,81	3,81
	15	2,02	3,60		4,00	1,90	4,01
	20	2,41	4,56		4,80	2,19	4,61
673	5	2,50	4,75	1,0	5,00	2,33	4,90
	10	3,02	5,71		6,00	2,91	6,11
	15	3,11	5,89		6,20	2,76	5,80
	20	3,20	6,08		6,40	3,09	6,12
773	5	3,51	6,65	1,1	7,00	4,09	6,51
	10	4,32	8,17		8,60	4,53	8,62
	15	4,90	9,31		9,80	4,71	9,50
	20	5,01	9,50		10,00	0,48	9,91
$P_{II}^{773} = 100\%$	1,0	6,82	1,29	1,1	1,28	0,50	1,31
$P_{II}^{773} = 75\%$	0,8	5,81	1,11		1,15	0,28	1,05
$P_{II}^{773} = 50\%$	0,5	3,01	0,57		0,52	0,52	0,61
$P_{II}^{773} = 25\%$	0,4	0,50	0,09		0,16	0,28	0,11

Примечание. $0,8 \leq \eta \leq 1,1$ что отвечает малым степеням превращения α , т.е. при отсутствии взаимного перекрывания зародышей (кристаллов).

С целью установления закономерности образования зародышей (кристаллов α -Fe) воспользуемся уравнениями (6) и (7). Проверку их на пригодность проводят графическим построением соответствующих функциональных зависимостей в линеаризующих координатах (рис. 1а и б). По характеру кривых видно, что экспериментальные

данные линеаризуются в координатах уравнения (7) (рис.1б). Следовательно, зародышеобразование (кристаллизация) продукта α -Fe осуществляется по степенному закону.

По уравнениям (9), (10) и (12) применительно к степенному закону определены удельные скорости реакции восстановления хлорного железа водородом (табл.).

Как показывают данные таблицы, значения удельной скорости реакции, определяемые различными методами, удовлетворительно совпадают. Так, при $T = 773 \text{ K}$, $\vartheta' = (6,65...9,5) \cdot 10^{-7}$, $\vartheta'' = (7,0...10,0) \cdot 10^{-7}$, $\vartheta''' = (6,51...9,91) \cdot 10^{-7}$ моль/г с различие составляет 3..5%. Это прежде всего говорит о достоверности данных экспериментов и надежности расчетных формул (9), (10) и (12), при этом процесс образования новой фазы α -Fe описывается степенной функцией от времени.

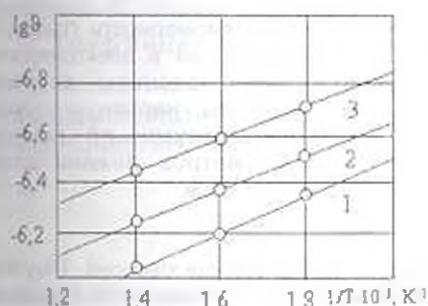


Рис. 2. Температурная зависимость удельной скорости реакции восстановления хлорного железа при давлениях водорода: 1 - 50; 2 - 75; 3 - 100%

Как видно из кинетических зависимостей процессов восстановления хлорного железа (рис.2), для всех концентраций водорода получены прямолинейные зависимости, которые удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса. Энергия активации составляет 10,2 кДж/моль. Поскольку соблюдается параллельность прямых, то она зависит от концентрации водорода. Порядок реакции по водороду определен равным 0,8.

Удельную скорость восстановления можно представить в виде:

$$\vartheta_0 = K_0 \exp\left(-\frac{957,39}{RT}\right) P_{\text{H}_2}^{0,8}$$

Таким образом, по полученным значениям удельных скоростей реакций можно определить кинетические параметры процесса восстановления, в том числе наблюдаемую энергию активации E_0 , а также выяснить механизм реакции.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. - М.: Мир, 1972. - 554 с.
- 2 Барре П. Кинетика гетерогенных процессов - М.: Мир, 1976. - 399 с.
- 3 Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. - М.: Химия, 1974. - 224 с.
- 4 Джейкобс П., Томпкинс Ф. Химия твердого тела. - М., ИЛ, 1961. - 482 с.