

Формальное определение степени превращения твердофазного вещества в зависимости от состава исходной газообразной фазы

Получение экспресс-информации о реакционной способности системы газ—твердое тело

В. С. Зенков

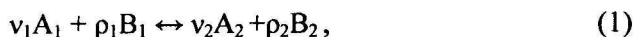
Рассмотрена возможность анализа выхода продуктов реакций или степени превращения в системе газ—твердое тело. Приведены графические данные зависимости степени превращения твердой фазы от состава газа для различных типов реакций, позволяющие оценить реакционную способность системы. Полученные данные могут быть полезными при планировании и проведении технологических процессов.

Ключевые слова: анализ, газ, реагент, степень превращения, химическая реакция.

При проведении технологических процессов или синтеза каких-либо соединений необходимо получение количественной информации о теоретической возможности их протекания. Очень часто химические превращения происходят в системах, компоненты которой находятся в разных фазах. Одной из таких систем является система газ—твердое тело, характерная для многих отраслей металлургической и химической промышленности. Эта система реализуется в стадиях образования порошков металлов, формирования поверхности компактных изделий, катализаторов и др. При этом часто возникает необходимость провести оценку влияния концентрации окислительных и восстановительных составляющих применяемых газов на степень преобразования исходных веществ. На основе такой оценки обычно проводится оптимизация исследуемых процессов, в частности дозированное окисление или восстановление вещества.

Как известно [1, 2], сдвиг реакции в ту или иную сторону зависит от концентрации исходных веществ или искусственного изменения концентрации выбранных компонентов. При этом изменяется и выход продуктов реакции [3, 4]. В связи с этим, в частности, целесообразно получить удобную для использования формальную зависимость степени превращения α твердофазного вещества от состава исходной газовой фазы, в которой изменяются концентрации составляющих, то есть происходит изменение соотношения парциальных давлений конечного и исходного веществ (P_2/P_1).

Связь между концентрациями или парциальными давлениями веществ, участвующих в химических реакциях, определяется законом действия масс. Предположим, что компоненты твердого вещества A_i , с определенными концентрациями и компоненты газовой смеси B_i с парциальными давлениями P_i участвуют в реакции



где v_i, ρ_i — стехиометрические коэффициенты твердой и газовой фаз соответственно.

Если массы компонентов химической реакции выражены в молях, то их изменения связаны со стехиометрическими коэффициентами соответствующих реакций.

В рассматриваемой формальной химической реакции концентрации реагентов выразятся как:

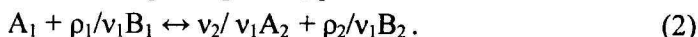
$v_1 n_0$ — исходное количество молей вещества твердой фазы;

$\alpha = 1 - v_1(n_0 - n_i)/v_1 n_0 = 1 - dn_0/n_0 = dn_i/n_0$ — степень превращения исходного вещества;

$v_1 n_0 - v_1 \alpha n_0 = v_1 n_0(1 - \alpha)$ — количество молей непрореагировавшего вещества;

$\alpha v_2 n_0$ — количество молей полученного вещества твердой фазы.

Для упрощения преобразований приведем уравнение (1) к виду, когда количество молей исходной твердой фазы n_0 равно 1



Тогда константа равновесия K_p выражается уравнением

$$K_p = [A_2]^{v_2/v_1} \cdot [B_2]^{\rho_2/v_1} / [A_1] [B_1]^{\rho_1/v_1} = \\ = [(v_2/v_1 \alpha)^{v_2/v_1} / (1 - \alpha)] \cdot P_2^{\rho_2/v_1} / P_1^{\rho_1/v_1}. \quad (3)$$

Количество непрореагировавшего вещества, зависящее от константы равновесия, составляет

$$(1 - \alpha) = [(v_2 v_1^{-1} \alpha)^{v_2/v_1} / K_p] \cdot P_2^{\rho_2/v_1} / P_1^{\rho_1/v_1}. \quad (4)$$

Однако изменение значений непрореагировавшего компонента A_1 , то есть $(1 - \alpha)$, зависит также от составляющих исходной газовой фазы, которые могут содержать не реагирующие примеси B_2 .

Суммарное давление B_2 в равновесной системе равно

$$\sum P_2^{\rho_2/v_1} = P_2^{\rho_2/v_1}(p.) + P_2^{\rho_2/v_1}(пр.), \quad (5)$$

где $\sum P_2$ — суммарное парциальное давление компонента B_2 ; $P_2(p.)$ — парциальное давление газообразного компонента B_2 , полученного в результате реакции; $P_2(пр.)$ — парциальное давление примеси, то есть часть парциального давления компонента B_2 , не участвующего в реакции

$$\Delta P_2^{\rho_2/v_1} = P_2^{\rho_2/v_1}(примеси) = \sum P_2^{\rho_2/v_1} - P_2^{\rho_2/v_1}(p.). \quad (6)$$

Предполагаем, что степень превращения является степенью достижения константы равновесия $\alpha = P_2/P_1/K_p$. При этом степень превращения, приходящаяся на примесь, которая не участвует в реакции, составит $\alpha_{ост.} = \Delta P_2/P_1/K_p$.

Преобразовав уравнение (4) относительно степени превращения твердой фазы, получаем выражение, определяющее количество непрореагировавшей части исходного продукта в связи с присутствием примесной составляющей:

$$(1 - \alpha) = [(v_2 v_1^{-1} \alpha_{ост.})^{v_2/v_1} / K_p] \cdot P_2^{\rho_2/v_1} / P_1^{\rho_1/v_1} = \\ = [v_2 v_1^{-1} (\sum P_2^{\rho_2/v_1} - P_2^{\rho_2/v_1} / P_1^{\rho_1/v_1})^{v_2/v_1} / K_p] \cdot K_p^{-1} \cdot P_2^{\rho_2/v_1} / P_1^{\rho_1/v_1}; \\ (1 - \alpha) = (v_2 v_1^{-1} \Delta P_2^{\rho_2/v_1} / P_1^{\rho_1/v_1})^{v_2/v_1} / K_p. \quad (7)$$

Зависимость степени достижения константы равновесия (обозначим её $\alpha_{кр}$) от примесной составляющей примет вид

$$\alpha_{кр} = 1 - (v_2 v_1^{-1} \Delta P_2^{\rho_2/v_1} / P_1^{\rho_1/v_1})^{v_2/v_1} / K_p. \quad (8)$$

При высоких значениях константы равновесия K_p степень превращения α равна степени достижения константы равновесия. При низких значениях K_p необходимо определить максимально возможную степень превращения — α_{\max} . Тогда зависимость текущей степени превращения α_i от α_{Kp} выразится как

$$\alpha_i = \alpha_{Kp} \alpha_{\max}. \quad (9)$$

Для вычисления степени превращения необходимы расчетные данные констант равновесия реакций в зависимости от температуры. Применяя уравнения (8), (9), можно прогнозировать результаты превращения в гетерогенной системе газ—твердое тело в зависимости от константы равновесия, стехиометрических коэффициентов реакции и изменяющихся парциальных давлений исходных газовых составляющих.

Графики зависимости $\alpha = f(\Delta P_2)$ для различных типов реакций (рис. 1, $a-d$) и значений K_p позволяют определить состав реакционного газа, необходимый для соответствующей степени преобразования исходного вещества. Рассмотрим некоторые типы реакций с различными стехиометрическими коэффициентами и соответствующие им расчетные формулы.

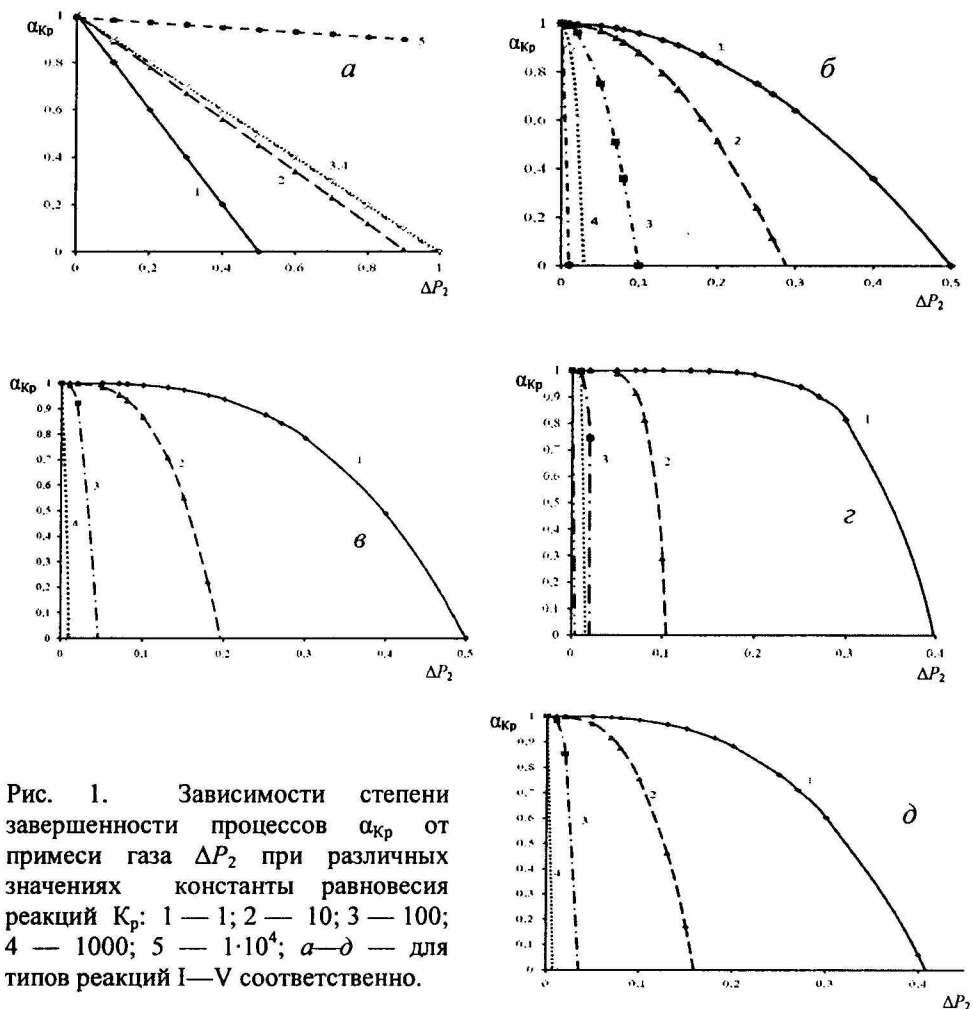


Рис. 1. Зависимости степени завершения процессов α_{Kp} от примеси газа ΔP_2 при различных значениях константы равновесия реакций K_p : 1 — 1; 2 — 10; 3 — 100; 4 — 1000; 5 — $1 \cdot 10^4$; $a-d$ — для типов реакций I—V соответственно.

- Тип реакции I: $A_1 + B_1 \leftrightarrow A_2 + B_2$,
 расчетная формула $\alpha = 1 + (P_{2np}/P_1)/K_p$.
- Тип реакции II: $A_1 + 2B_1 \leftrightarrow A_2 + 2B_2$;
 расчетная формула $\alpha = 1 - (P_{2np}^2/P_1^2)/K_p$.
- Тип реакции III: $A_1 + 3B_1 \leftrightarrow A_2 + 3B_2$,
 расчетная формула $\alpha = 1 - (P_{2np}^3/P_1^3)/K_p$.
- Тип реакции IV: $A_1 + 3B_1 \leftrightarrow 2A_2 + 3B_2$,
 расчетная формула $\alpha = 1 - (2P_{2np}^3/P_1^3)^2/K_p$.
- Тип реакции V: $2A_1 + 4B_1 \leftrightarrow 3A_2 + 4B_2$,
 расчетная формула $\alpha = 1 - (1,5P_{2np}^2/P_1^2)^{1,5} / K_p$.

На рис. 2 представлен пример расчета зависимости влияния примесной составляющей паров воды в водороде на степень завершенности восстановления триоксида вольфрама и степени его превращения α_i при использовании приведенной методики.

Расчетные формулы реакции $WO_3 + 3H_2 \leftrightarrow W + 3H_2O$

$$\alpha_{кр} = 1 - (P_{H_2O}^3 / P_{H_2}^3)^2 / K_p; \quad \alpha_i = [1 - (P_{H_2O}^3 / P_{H_2}^3)^2 / K_p] \cdot \alpha_{max}.$$

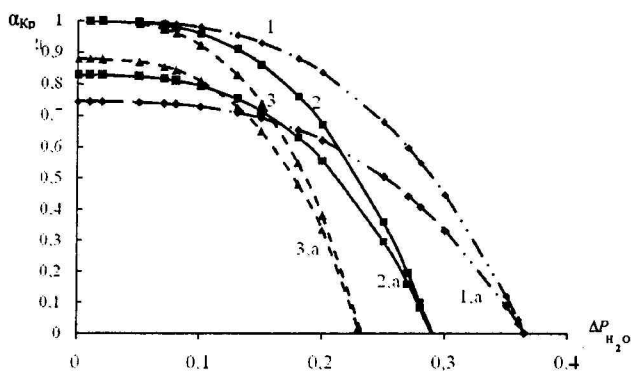


Рис. 2. Зависимости степени завершенности процесса восстановления $\alpha_{кр}$ (1—3) и текущей степени превращения α_i (1а—3а) WO_3 от примеси паров воды ΔP_{H_2O} в среде водорода: 1, 1а — 1200 К ($K_p = 2,91$); 2, 2а — 1300 К ($K_p = 4,82$); 3, 3а — 1400 К ($K_p = 7,24$).

Таким образом, на основании полученных данных можно провести предварительный анализ реакционной способности соответствующих систем в зависимости от количества примесных составляющих в реакционном газе и величин константы равновесия. Степень превращения исходного вещества при изменяющемся составе газа зависит от типа реакции и значений стехиометрических коэффициентов в уравнении реакций. Полученные в настоящей работе данные могут быть полезными при планировании и проведении технологических процессов.

1. *Курс физической химии* / Под ред. Я. И. Герасимова. — М.: Химия, 1969. — Т. 1. — 592 с.
2. *Жуховицкий Л. Л., Шварцман Л. А.* Физическая химия. — М.: Металлургия, 1968. — 518 с.
3. *Ростовцев С. Т.* Теория металлургических процессов. — М.: Металлургиздат, 1956. — 516 с.
4. *Ростовцев С. Т., Нижегородова Т. С., Симонов В. В.* Физико-химические закономерности восстановления железнорудных материалов водородом и окисью углерода при разных давлениях // Интенсификация восстановительных процессов. — М.: Наука, 1980. — С. 52—67.

Формальне визначення ступеня перетворення твердофазної речовини в залежності від складу вихідної газообразної фази

В. С. Зенков

Розглянуто можливість аналізу виходу продуктів реакцій або ступеня перетворення в системі газ—тверде тіло. Наведено графічні дані залежності ступеня перетворення твердої фази від складу газу для різних типів реакцій, що дозволяють оперативно визначити реакційну здатність системи. Отримані дані можуть бути корисними у плануванні і проведенні технологічних процесів.

***Ключові слова:** аналіз, газ, реагент, ступінь перетворення, хімічна реакція.*

The formal definition of the degree of conversion of solid material, depending on the composition of the initial gas phase

V. S. Zenkov

The possibility of analyze the yield of reaction products or a degree of conversion in the gas—solid system is considered. The graphical data concerning the dependence the solid phase conversion degree on gas composition for various reaction types are presented. The latter enables to determine approximately the reactivity of system. The findings may be used in planning and implementing the corresponding processes.

***Keywords:** analysis, gas, reagent, degree of conversion, chemical reaction.*