

Józef STEINDOR
Julian PLEWA
Miroslaw BABCZYŃSKI

KINETYKA REAKCJI METALURGICZNYCH

CZĘŚĆ I. METODA OPRACOWANIA DANYCH DOŚWIADCZALNYCH

Streszczenie. Omówiono podstawowe koncepcje szybkości reakcji heterogenicznych. Odnoszą się one do następujących procesów elementarnych; reakcji na granicy faz, transportu ciepła i masy oraz procesów zarodkowania. Kontrola szybkości reakcji przez jeden lub rzadziej przez dwa z wymienionych procesów elementarnych jest zagadnieniem, które usiłuje się wyjaśnić dysponując materiałem doświadczalnym.

Zwrócono uwagę na warunki konieczne do tego, ażeby uzyskiwane wyniki pomiarów nadawały się do opracowania przy użyciu formalizmu matematycznego. Do wyboru odpowiedniego równania kinetycznego pomocne mogą być zarówno analiza kształtu krzywych kinetycznych, jak i informacje o fizykochemicznym aspekcie reakcji oraz wyniki badań uzupełniających. Zaproponowano metodę opracowania wyników pomiarów kinetycznych, a także załączono algorytm obliczeniowy.

Wstęp

Czasowy przebieg przemian fizykochemicznych (w tym i reakcji chemicznych) jest obszarem zainteresowań kinetyki chemicznej. Na potrzeby teorii procesów metalurgicznych, podobnie jak dla inżynierii chemicznej, wykorzystywane są fenomenologiczne koncepcje szybkości reakcji. Dotyczą one: reakcji na granicy faz, transportu ciepła i masy oraz procesów zarodkowania. Zagadnienia te omówiono szczegółowo w fundamentalnych monografiach: Levenspiela [1], Carbery'ego [2], Szekely'ego [3]. Wykorzystanie tych osiągnięć na potrzeby metalurgii ograniczające się do analizy reakcji heterogenicznych zostało przedstawione m.in. w monografii Szekely'ego i Themelisa [4] czy też w pracy pod redakcją Sohna i Wadswortha [5]. W ogólności reakcje heterogeniczne charakteryzują się występowaniem w układzie kilku faz. Czasowa zmiana udziału którejs z faz w układzie może być nazywana szybkością reakcji. Szybkość reakcji heterogenicznej można traktować jako wielkość fenomenologiczną charakteryzującą układ reagujący; tym bardziej że szybkość tego typu reakcji jest wypadkową wielu procesów chemicznych i fizycznych przebiegających w układzie.

Analiza wyników pomiarów szybkości reakcji obejmuje: fizykochemiczne aspekty przemian, wskazania etapu limitującego oraz zastosowanie opisu matematycznego. Zmierza się do tego, ażeby użyty opis matematyczny miał fizyczne uzasadnienie. Według [6] do dziś nie ma sposobu przewidzenia a priori formy funkcji podającej zależność szybkości reakcji od wielkości pomiarowej określającej przebieg reakcji. Wielkością taką może być np. stopień przereagowania.

Jedynie metodą prób i błędów dobiera się odpowiednie równanie do opisu danych doświadczalnych, przy czym równanie to ma najczęściej charakter półempiryczny, a nawet empiryczny. Przybliżając wyniki doświadczalne równaniem wyprowadzonym teoretycznie, poszukuje się jednocześnie jego uzasadnienia fizycznego. Jest to równoznaczne z postawieniem hipotezy co do mechanizmu reakcji. Według [7] postulowany mechanizm można uznać za słuszny dopiero wtedy, gdy pozwala wyjaśnić zaobserwowane fakty oraz przewidzieć wpływ szeregu zmiennych na szybkość reakcji.

Wyznaczanie parametrów modelu dopasowywanego do danych doświadczalnych określa się mianem "makrokinetyki". Te zagadnienia praktyczne obejmujące wyznaczenie wartości liczbowych szybkości reakcji w zależności od temperatury i stopnia przereagowania, korelacja tych danych przy wykorzystaniu założonego modelu i wyznaczenie parametrów modelu są szczególnie użyteczne z punktu widzenia teorii procesów metalurgicznych. W pracy przedstawiono ogólną metodykę postępowania stosowaną przy opracowaniu wyników badań szybkości reakcji heterogenicznych w odniesieniu do pomiarów termogravimetrycznych.

Warunki do przeprowadzenia pomiarów kinetycznych

W celu uzyskania przydatnych do prezentowanej analizy wyników pomiarów kinetycznych musi być spełnione wiele warunków. W głównej mierze wynikają one z zastosowanej aparatury pomiarowej oraz rodzaju badanej reakcji. Aby ograniczyć wpływ czynników geometrycznych (aparaturowych) na szybkość reakcji prowadzi się wstępne serie pomiarowe. W przypadku badań termogravimetrycznych dotyczą one wpływu: wielkości naważki, natężenia przepływu gazu, szybkości ogrzewania na kształt i przebieg krzywych kinetycznych. Zmierza się do wyznaczenia takiej wielkości naważki i takiego natężenia przepływu gazu, ażeby wyeliminować wpływ zewnętrznego transportu ciepła i masy na szybkość reakcji.

W zależności od rodzaju badanej reakcji poszukuje się zakresów temperatur i zakresu stężeń, w których proces ogólny może być limitowany przez odpowiednie składowe procesy elementarne. Należy dodać, że jest to dodatkowo uzależnione od tzw. "biografii" stałych reagentów.

Wstępnie odpowiednie zakresy temperatur można wyznaczyć korzystając z DTA. Natomiast dodatkowe informacje dają techniki uzupełniające, np.: analiza mikroskopowa, pomiar powierzchni właściwej, analizy rentgenowskie reagentów stałych. Pozwalają one na znalezienie obszarów występowania poszczególnych faz oraz oznaczenie przebiegu zjawisk spiekania stałych reagentów.

Przeprowadza się także analizę kształtu krzywych kinetycznych $\alpha - t$. Podobieństwo krzywych kinetycznych $\alpha - t$ dla różnych temperatur T może być wyznaczone w oparciu o przekształcenie afiniczne Barreta [7]. Według Barreta krzywe przekształcalne afinicznie mogą posiadać tego samego rodzaju kontrolę szybkości. Brak takiego podobieństwa może świadczyć o zmianie mechanizmu. Przy czym podstawowe znaczenie mają wspomniane testy doświadczalne (naważkowy, przepływowy, stężeniowy, temperaturowy, ziarnowy), które są także pomocne przy weryfikacji hipotezy co do mechanizmu reakcji.

Równania kinetyczne

W przypadku analizy pojedynczej reakcji, której szybkość jest kontrolowana przez jeden etap elementarny, stosuje się najczęściej równanie kinetyczne o zmiennych rozdzielonych:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

gdzie:

- k - stała szybkości reakcji zależna od temperatury zgodnie z równaniem Arrheniusa i wyrażająca odwrotność oporu dla przebiegu reakcji [8],
- $f(\alpha)$ - funkcja kinetyczna w postaci różniczkowej,
- t - czas.

Po przekształceniu równania (1) uzyskuje się związek:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k \cdot dt, \quad (2)$$

po scałkowaniu którego w granicach: $0, \alpha$ i $0, t$ w stałej temperaturze otrzymuje się równanie kinetyczne w postaci całkowej

$$g(\alpha) = k \cdot t \quad (3)$$

gdzie:

- $g(\alpha)$ - funkcja kinetyczna w postaci całkowej.

Dla pojedynczej reakcji o kontroli mieszanej lub dla dwóch reakcji następczych (np. - A+R=0 i - R+S=0) zakłada się, że czas całkowity równa się sumie czasów procesów następczych

$$t = \frac{g_1(\alpha)}{k_1} + \frac{g_2(\alpha)}{k_2} \quad (5)$$

Równanie (5) należy traktować jako postać całkową równania kinetycznego dla kontroli mieszanej. Z kolei postać różniczkowa dla kontroli mieszanej może być następująca:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_1 f_1(\alpha)} + \frac{1}{k_2 f_2(\alpha)}} \quad (6)$$

Można zauważyć, że warunkiem koniecznym dla spełnienia równania (5) jest spełnienie przez dane doświadczalne także równań typu (3). Jeżeli w badanym układzie przebiegają dwie reakcje równoległe (jednoczesne), np. -A+R=0 i -A+S=0, to szybkość całkowita równa jest sumie szybkości obu reakcji:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 f_1(\alpha) + k_2 f_2(\alpha) \quad (7)$$

Równanie (6) przedstawia postać różniczkową równania kinetycznego w przypadku przebiegu dwóch reakcji równoległych.

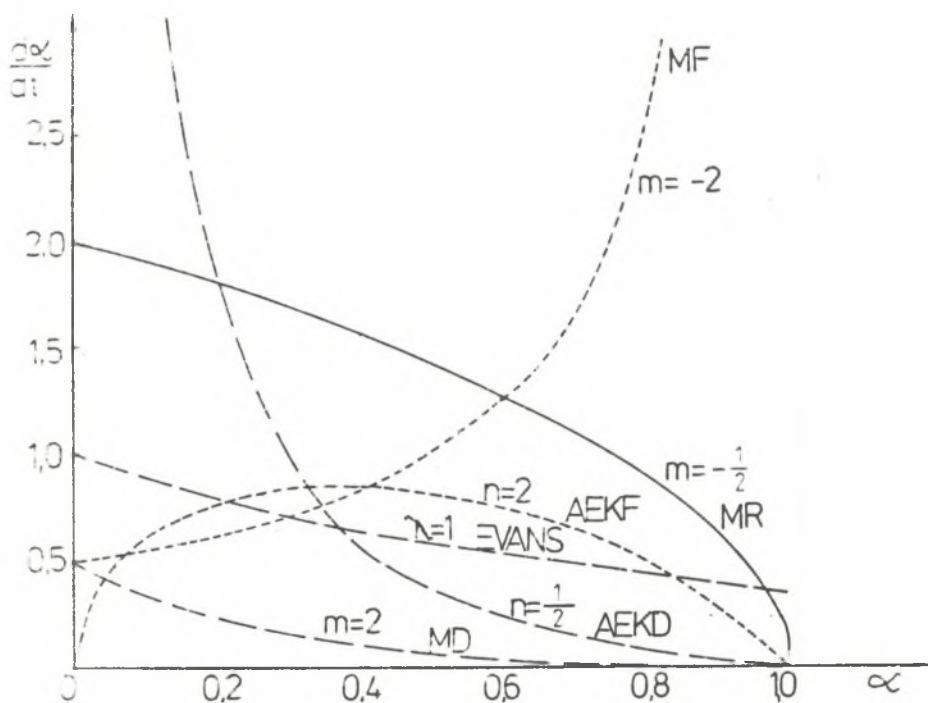
Warunkiem koniecznym, ażeby było spełnione równanie (7) jest ażeby były także spełnione równania (1). Natomiast postać całkowa w tym przypadku przyjmuje następujący kształt:

$$t = \frac{g_2(\alpha) \cdot f_2(\alpha)}{k_1 f_1(\alpha) + k_2 f_2(\alpha)} \quad (8)$$

Funkcje kinetyczne i ich rozróżnialność

W kinetyce chemicznej rozpowszechnione jest kilka rodzajów funkcji kinetycznych. Dwa z nich stosowane są najczęściej. Są to równania z rzędem reakcji n oraz modelowe funkcje kinetyczne. W pierwszym przypadku w oparciu o dane doświadczalne wyznacza się nieznaną wartość n oraz stałą szybkości reakcji k . W drugim przypadku nieznaną jest tylko wartość k . Poszczególne funkcje kinetyczne zestawiono w tablicach 1 i 2. W tablicy 1 zebrano funkcje z nieznanym wykładnikiem. Pierwsze trzy z nich oznaczone (M) przedstawiają funkcje z tzw. rzędem reakcji n ,

przy czym $n = m + 1$. Można zauważyć, że w zależności od wartości tego wykładnika uzyskuje się różne przebiegi krzywych kinetycznych - rys. 1. Dla "rzędu reakcji" n większego od jedności ($m > 0$) przebiegi kinetyczne w układzie współrzędnych $(d\alpha/dt) - \alpha$ są charakterystyczne dla procesów dyfuzyjnych (D). Dla ułamkowych "rzędów reakcji" ($-1 < m < 0$) przebiegi $(d\alpha/dt) - \alpha$ odpowiadają procesom o kontroli na granicy faz (R). Natomiast dla ujemnych "rzędów reakcji" ($m < -1$) uzyskuje się przebiegi $(d\alpha/dt) - \alpha$ zbliżone do tych jakie odpowiadają kontroli zarodkowej (F), lecz bez maksimum szybkości. Można jeszcze dodać, że dla $n=1$ ($m=0$) funkcja (M) przyjmuje postać F1 - (tablica 2).



Rys. 1. Zależności szybkości reakcji od stopnia przereagowania dla modeli zestawionych w tabelicy 1

Fig. 1. Dependence of the reaction rate upon the degree of overreacting for the models presented in Table 1

Tablica 1

Funkcje kinetyczne z wykładnikiem

Oznaczenie	Rodzaj kontroli	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Warunek
MD	D	$(1/m)(1 - \alpha)^{m+1}$	$(1 - \alpha)^{-m} - 1$	$0 < m$
MR	R	$-(1/m)(1 - \alpha)^{m+1}$	$1 - (1 - \alpha)^{-m}$	$-1 < m < 0$
MF	F	$-(1/m)(1 - \alpha)^{m+1}$	$1 - (1 - \alpha)^{-m}$	$-1 > m$
AEKD	D	$n(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$	$0 < n < 1$
AEKF	F	$n(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$	$1 < n$
EVANS	D	$\lambda \exp(-\alpha/\lambda)$	$\exp(\alpha/\lambda) - 1$	$0 < \lambda < 1$

gdzie:

- M - funkcje "potęgowe" z rzędem reakcji $n = m+1$
 AEK - funkcje Avrami - Erofeeva - Kolnogorova
 EVANS - funkcja Evansa

Modelowe funkcje kinetyczne

Oznaczenie	Rodzaj kontroli	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Nazwa
R1	R i D	α	1	Polanyi - Wigner
R2	R i D	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	kurozący się cylinder
R3	R	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	kuroząca się kula
R4	D	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2)(1 - \alpha)^{1/3}$	(Levenspiel)
D1	D	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$	Tamman
D2	D	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	Valensi
D3	D	$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$	$(2/3)/[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$	Crank-Ginstling-Brounstein
D4	D	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)/[(1 - \alpha)^{-2/3} - (1 - \alpha)^{-1/3}]$	Jander
F1	F, AD	$-\ln(1 - \alpha)$	$(1 - \alpha)$	równanie pierwszego rzędu
F2	F	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Avrami - Erofeev
F3	F	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	Avrami - Erofeev
F4	F, AK	$\ln [\alpha/(1 - \alpha)]$	$\alpha(1 - \alpha)$	Prout - Tompkins

Druga grupa funkcji jest autorstwa przypisywanego Avrami, Profeevowi i Kolmogorovowi [11]. Także w tym przypadku, w zależności od wartości wykładnika można wskazać wstępnie rodzaj kontroli szybkości. Dla ułamkowych ($0 < n < 1$) kształt krzywych $(d\alpha/dt) - \alpha$ odpowiada kontroli dyfuzyjnej, a dla wykładników większych od jedności ($1 < n$) przebiegi $(d\alpha/dt) - \alpha$ są charakterystyczne dla kontroli zarodkowej. Natomiast dla $n=1$ otrzymuje się także równanie pierwszego rzędu F1. W tabelicy 1 umieszczono także modelową funkcję kinetyczną Evansa [5] opisującą proces blokowania por, z uwagi na to, że stała równania Evansa występuje w wykładniku. Zgodnie z przyjętymi założeniami stała λ jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury.

W tabelicy 2 zestawiono modelowe równania kinetyczne, które zostały wyprowadzone przy założeniu rodzaju kontroli szybkości i geometrii próbki. Zagadnieniom tym poświęcono pracę przeglądową [11].

Równania R wyprowadzono przy założeniu, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do wielkości powierzchni granicznej substrat/produkt. Z tym że indeksy przy literze R odnoszą się do: 1 - płaskiej powierzchni o stałej wielkości, 2 - walcowej, zmniejszającej się powierzchni i 3 - kulistej, także zmniejszającej się powierzchni.

Równania R1, R2 i R4 nadają się również do opisu dyfuzji jednowymiarowej w granicznej warstwie płynu; pierwsze (R1) dla ziaren o nie zmieniających się wymiarach, a drugie (R2) dotyczy dużych kurczących się ziaren, a trzecie (R4) małych kurczących się ziaren [1]. Chociaż w tym przypadku przebiegi $(d\alpha/dt) - \alpha$ są typu R, to dotyczyć mogą dyfuzji w granicznej warstwie płynu. W tym przypadku energia aktywacji przyjmuje wartości poniżej 10 kJ/mol.

Przy wyprowadzeniu równań D zakłada się, że szybkość reakcji jest odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy powstającego produktu. Kolejne indeksy przy literze D oznaczają: 1 - dyfuzję jednowymiarową, 2 - dyfuzję dwuwymiarową, 3 i 4 - dyfuzję trójwymiarową.

Równania F odnoszą się do procesów kontrolowanych przez procesy powstawania i wzrostu zarodków, przy czym indeksy przy literze F wskazują, że 1 - wzrost zarodków jest jednowymiarowy (igły), wzrost zarodków jest dwuwymiarowy (płytki), 3 - wzrost zarodków jest trójwymiarowy (kule), 4 - wzrost zarodków następuje w rozgałęzionych łańcuchach. Należy dodać, że równanie F1 jest powszechnie nazywane równaniem pierwszego rzędu i może także odnosić się do innych procesów, np. adsorpcji (AD). Natomiast równanie F4 jest używane również do opisu autokatalitycznych (AK).

Z wyprowadzenia równań modelowych wynika jedynie dodatkowy użyteczny wniosek. Otóż dla reakcji posiadających kontrolę szybkości na granicy faz stała szybkości reakcji jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości cząstek ($k_R \sim r_0^{-1}$) próbki, podczas gdy dla kontroli dyfuzyjnej pomiędzy stałą szybkości i wielkością cząstek próbki występuje odwrotna proporcjonalność do kwadratu ich promienia ($k_D \sim r_0^{-2}$). Wnioski te wykorzystuje się w tzw.

teście ziarnowym, służącym do badania wpływu wielkości cząstek próbki na szybkość reakcji. Osobne miejsce zajmuje kontrola szybkości przez transport ciepła. W tym przypadku mogą być stosowane równania typu D, a wyznaczona stała szybkości reakcji jest odwrotnie proporcjonalna do entalpii reakcji. Ogólny zapis równania kinetycznego w postaci całkowitej opisujący przebieg reakcji, której szybkość jest kontrolowana przez transport ciepła, może w przybliżeniu być następujący [12, 5]:

$$g_D(\alpha) = k \cdot t + C \quad (8)$$

gdzie:

C - stała,

$g_D(\alpha)$ - funkcje modelowe typu D.

Analiza kształtu krzywych kinetycznych.

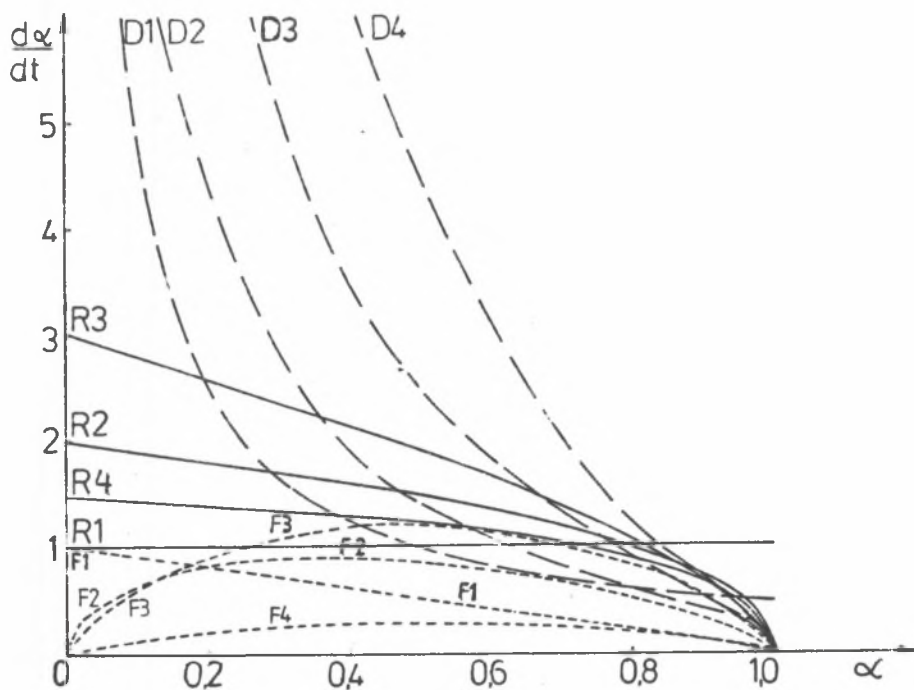
Analiza kształtu krzywych kinetycznych stanowi jeden z elementów badań kinetyki reakcji. W ogólności dla ustalonej temperatury wyróżnia się dwa typy krzywych: stopień przereagowania - czas. Są to krzywe: "sigmoidalne" i "paraboliczne". W przypadku krzywych sigmoidalnych szybkość reakcji rośnie, a po osiągnięciu maksimum maleje do zera. Natomiast krzywe paraboliczne odnoszą się do przypadku, gdy szybkość reakcji na początku jest największa, a następnie maleje do zera. Szczególnym przypadkiem są reakcje o stałej szybkości, które w układzie: $\alpha - t$ są odwzorowane przez linię prostą.

Nieco więcej informacji można uzyskać prowadząc taką analizę w układzie współrzędnych: szybkość reakcji - stopień przereagowania (dla stałej temperatury). W ogólności we współrzędnych: $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ można wyróżnić trzy typy krzywych kinetycznych. Krzywe typu R są malejące i wypukłe ku górze, a krzywe typu D są także malejące, a wypukłe ku dołowi - rys. 1 i 2. Wymienione własności są podstawą metody rozróżniania modeli kinetycznych w warunkach izotermicznych [9]. Otóż reakcja posiadająca kontrolę szybkości przez procesy zarodkowania lub przez autokatalizę są odwzorowane w układzie współrzędnych: $\alpha - t$ przez krzywe "sigmoidalne", natomiast we współrzędnych: $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ - przez krzywą z maksimum. Szybkość reakcji początkowo rośnie, a po osiągnięciu maksimum maleje.

W przypadku kontroli szybkości przez reakcję na granicy faz, jeżeli powierzchnia graniczna maleje (kontrakcja sferyczna lub walcowa); szybkość reakcji jest początkowo największa (największa powierzchnia graniczna), a następnie maleje do zera. We współrzędnych: $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ odbywa się to według krzywej malejącej wypukłej ku górze. W przypadku stałej powierzchni granicznej - szybkość reakcji jest stała, co we współrzędnych: $\alpha - t$ jest nachyloną linią prostą, a we współrzędnych $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ jest poziomą linią prostą. Jeżeli natomiast reakcja charakteryzuje się kontrolą dyfuzyjną, to szybkość jej początkowo bardzo silnie maleje. W układzie współrzędnych $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ obrazuje to krzywa malejąca wypukła ku dołowi.

Teoretycznie, w momencie gdy grubość warstwy dyfuzyjnej wynosi zero, szybkość osiąga wartość nieskończoną.

Krzywa: $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ dla $t = 0$ zmierza asymptotycznie do nieskończoności. W przypadku tzw. reakcji pierwszego rzędu szybkość reakcji maleje w układzie współrzędnych $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ zgodnie z zależnością prostoliniową, natomiast w układzie: $\alpha - t$ jest to krzywa paraboliczna. Jak z powyższego wynika, opierając się na tak przeprowadzonej analizie kształtu krzywych kinetycznych można wstępnie wskazać rodzaj kontroli szybkości reakcji, a także zaproponować kształt odpowiedniego równania kinetycznego.

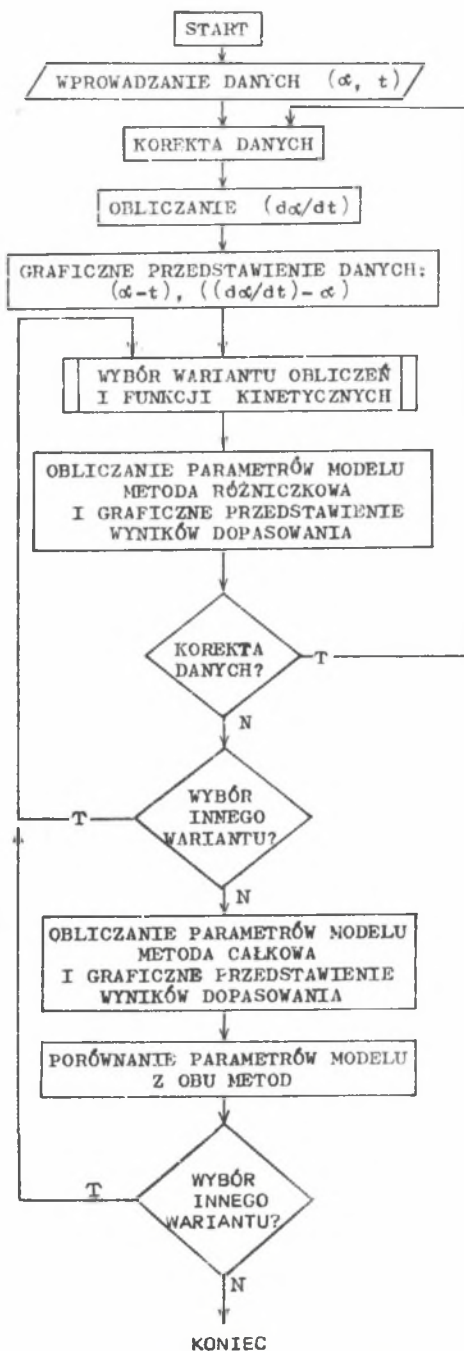


Rys. 2. Zależność szybkości reakcji od stopnia przereagowania dla modeli zestawionych w tabelicy 2

Fig. 2. Dependence of the reaction rate upon the degree of overreacting for the models presented in Table 2

Dopasowanie równania kinetycznego do danych doświadczalnych

Wykorzystując metodę rozróżniania modeli kinetycznych, a także kierując się innymi przesłankami dopasowuje się wybrane równanie kinetyczne do danych doświadczalnych. W wyniku dopasowania uzyskuje się wartości parametrów takiego równania oraz statystyczne miary dopasowania. Na rys. 3 przedstawiono algorytm wykorzystywany do wyznaczania parametrów założonego modelu. Może on być pomocny do zaprogramowania dowolnego mikrokomputera dla analizy danych kinetycznych. Organizacja takiego programu opiera się na prowadzeniu obliczeń przez mikrokomputer i komunikowaniu się z użytkownikiem, który musi ingerować w wykonywaną analizę. Wprowadzone dane w postaci zbioru (t, α) umieszczane są w dwóch jednowymiarowych tablicach o długości zależnej od liczności zbioru. Przy wczytywaniu liczonego zbioru istnieje możliwość popełnienia błędu. Dlatego przewidziano możliwość przeprowadzenia korekty danych. W związku z obliczaniem szybkości reakcji $(d\alpha/dt)$ metodą Rutledge [10] w programie występuje warunek minimalnej ilości danych ($i=5$) oraz stałego rozstępu zmiennej t . Następnie wprowadzane dane przedstawia się w układzie współrzędnych: stopień przereagowania - czas i szybkość reakcji - stopień przereagowania. Ta ilustracja jest pomocna przy wyborze odpowiedniego wariantu i odpowiednich równań kinetycznych - na podstawie analizy kształtu krzywych kinetycznych. Przez wariant obliczeń rozumie się tu określony typ kontroli szybkości reakcji. W tym algorytmie wyróżnia się: kontrolę pojedynczą (przez jeden etap elementarny), kontrolę mieszaną (przez dwa etapy elementarne) - w odniesieniu do pojedynczej reakcji oraz kontrolę pojedynczą dla dwóch reakcji równoległych. Wśród modeli kinetycznych można wybrać wśród 12 równań modelowych - tablica 2. Dodatkowo dla kontroli pojedynczej można wykorzystać równania formalne - z nieznanym rzędem reakcji n - tablica 1. Po wybraniu określonego wariantu obliczeń oraz równań kinetycznych oblicza się parametry dla metody różniczkowej oraz graficznie przedstawia wyniki dopasowania. Metoda różniczkowa, choć mniej dokładna dla wyznaczania stałej szybkości reakcji, pozwala na zorientowanie się w prawidłowości przyjętego modelu. Ze względu na silną zmienność wyników obliczeń ze zmianą wartości stopnia przereagowania może być przydatna do wyznaczenia przedziału zmienności α spełniającej przyjęty model. Następnie występująca korekta danych służy do ewentualnego usuwania tej części zbioru, która nie spełnia założonego modelu. Zwykle odnosi się to do początkowych i/lub końcowych punktów krzywej kinetycznej. W przypadku braku zadowalającego dopasowania przyjętego wariantu i modeli istnieje możliwość dokonania ponownego ich wyboru. Jeżeli natomiast dopasowanie jest zadowalające, to przechodzi się do obliczania stałych szybkości reakcji metodą całkową. Graficzna ilustracja takiego dopasowania świadczy o bliskości wielkości pomiarowych i prognozowanego modelu. Końcowym



Rys. 3. Schemat algorytmu opracowywania danych kinetycznych
 Fig. 3. Scheme of the algorithm for evaluating the kinetic data

elementem algorytmu jest porównanie parametrów modelu wyliczonych metodą różniczkową i całkową. Dla prawidłowo dobranego modelu parametry z obu metod powinny być zbliżone. W przypadku braku takiej zgodności istnieje możliwość dokonania ponownego wyboru wariantu obliczeń.

Podsumowanie

Zestawione wiadomości z zakresu kinetyki chemicznej stanowią ogólne wytyczne, których przestrzeganie wydaje się konieczne we wszelkich badaniach kinetycznych. Ponieważ mnogość reakcji chemicznych także w odniesieniu do procesów metalurgicznych jest wielka, to podstawowego znaczenia nabiera doświadczenie w zakresie prowadzenia pomiarów kinetycznych i ich opracowania. Z tym, że powodzenie w opracowaniu mają tylko te pomiary, które zostały prawidłowo zaprojektowane i wykonane. Proponowana metoda opracowania wyników pomiarów kinetycznych, zwłaszcza termogravimetrycznych, obejmuje analizę kształtu krzywych i dopasowanie zapostulowanego równania do danych doświadczalnych. Uzyskane wyniki dopasowania mogą jedynie świadczyć o tym, na ile przyjęty model (równanie) przybliży dane doświadczalne. Nie dają jednakże podstaw do wyboru i przyjęcie określonego modelu. Obronę wybranego modelu konieczne trzeba przeprowadzić na gruncie fizykalnym, z uwzględnieniem możliwych do wykonania wyników wszelkich badań uzupełniających i aktualnego stanu wiedzy.

LITERATURA

- [1] O.Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Wiley and Sons Inc., New York 1962.
- [2] J.J.Carberry, Chemical and Catalytic Reaction Engineering, Mc Graw-Hill Book Co., New York 1976.
- [3] J.Szekely, J.W.Evans, H.Y.Sohn, Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York 1976.
- [4] J.Szekely, N.J.Themelis, Rate Phenomena in Process Metallurgy, Willy and Sons Inc., New York 1971.
- [5] H.Y.Sohn, M.E.Wodsworth, Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum Press, New York 1979.
- [6] A.Burghardt, Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych. Politechnika Śl., Skrypt nr 1121, Gliwice 1983.
- [7] J.Szarawara, J.Skrzypek, Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych, WNT, Warszawa 1980.
- [8] P.Barret, Kinetyka chemiczna w układach heterogenicznych, PWN, Warszawa 1979.
- [9] J.Plewa, J.Norwicz, N.Hajduk, M.Romańska, Therochimica Acta, 46, 1981, 217-228.
- [10] H.Margenau, G.M.Murphy, Matematyka w fizyce i chemii, PWN, Warszawa 1962.

- [11] A. Fevre, M. Murat, J. Thermal Analysis, 7, 1975, 430-463.
[12] E. T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York 1980.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Jerzy Skrzypek

Wpłynęło do Redakcji 04.03.1988 r.

КИНЕТИКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

ЧАСТЬ I. МЕТОД ОБРАБОТКИ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ДАННЫХ

Р е з ю м е

В статье рассмотрены основные концепции скорости гетерогенных реакций. Относятся они к следующим элементарным процессам: реакции на пределе фаз, переносу теплоты и массы, а также процессам зародышеобразования. Контроль скорости реакций в течение одного или даже двух упомянутых элементарных процессов является проблемой, которую нужно выяснить располагая исследовательским материалом. Обращено внимание на необходимые условия для использования математического аппарата при обработке результатов измерений. Для выбора нужного кинетического уравнения может быть использован как анализ формы кинетических кривых, так и информация о физико-химическом аспекте реакций, а также результаты дополнительных исследований.

Предложен метод разработки результатов кинетических измерений а также приложен расчётный алгоритм.

KINETICS OF METALLURGICAL REACTIONS

PART I.

S u m m a r y

Principal conceptions of the heterogeneous reaction rate have been discussed in this paper. They are concerned with the following elementary processes: the reaction at the phase boundary, the transfer of heat and mass and nucleation processes. The control of the reaction rate by one or two mentioned above elementary processes is the problem which is being discussed. The possible explanations are based on the experimental data. Close attention has been paid to the fulfilment of the necessary conditions, so that the obtained measurement results could be used while applying mathematical methods. An analysis of the shape of the kinetic

curves, information about the physical and chemical aspect of the reaction and the results of the complementary experiments can be useful in order to choose the appropriate kinetic equation. A method for evaluating the results of the kinetic measurements has been suggested, the evaluation algorithm has also been included.

CZĘŚĆ II

BADANIA KINETYKI REDUKCJI SIARCZANU POTASU TLENKIEM WĘGLA

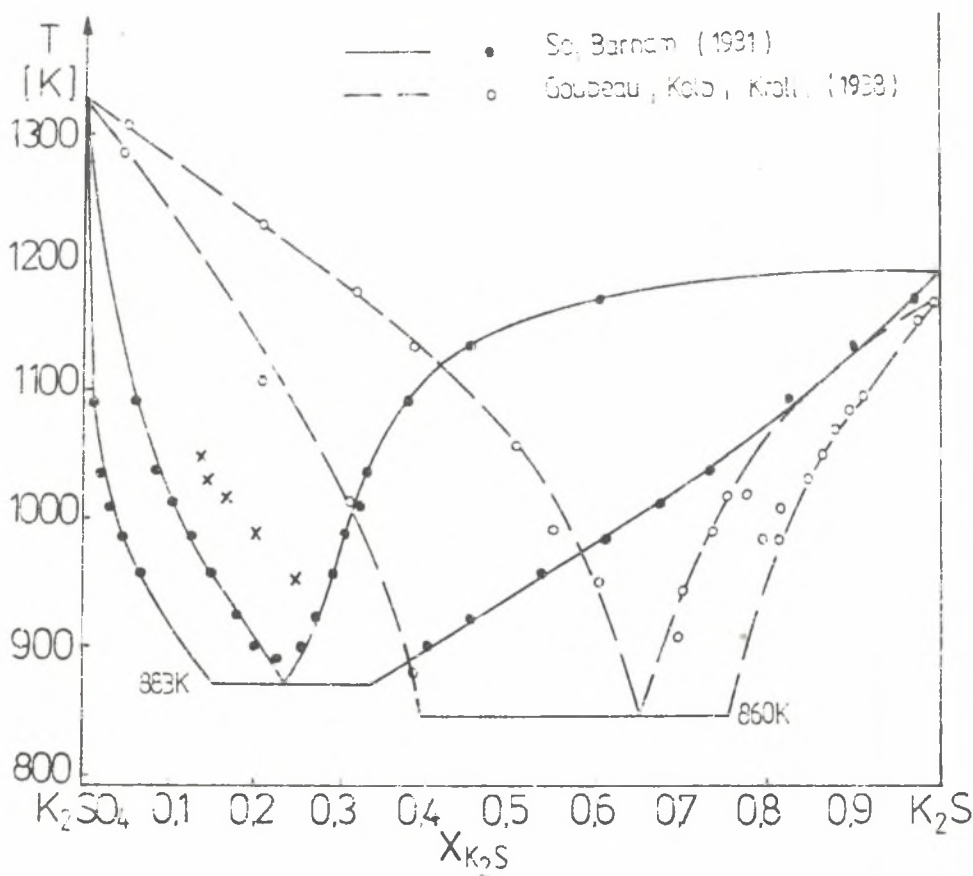
Streszczenie. Przedstawiono pomiary kinetyczne reakcji redukcji siarczanu potasu za pomocą tlenku węgla. Doświadczenia prowadzono w zakresie temperatur 1098-1198 K przy użyciu techniki termogravimetrycznej. W badanych warunkach reakcja przebiegała z udziałem fazy ciekłej utworzonej przez roztwór $K_2SO_4-K_2S$, a jej szybkość była kontrolowana przez dyfuzję. Była to prawdopodobnie dyfuzja jonów siarczanowych do granicy faz. Do opisu danych doświadczalnych zastosowano model D1 (dyfuzja jednokierunkowa) według własnej metody opracowania danych. Energia aktywacji badanego procesu wyniosła $89,8 \pm 5,5$ kJ/mol.

Wstęp

Reakcja redukcji siarczanów metali alkalicznych za pomocą węgla lub reduktorów gazowych posiadają znaczenie przemysłowe. Jest to jedna z dróg pozyskania alkali na potrzeby przemysłu chemicznego czy też przemysłu szklarskiego [1]. Trwałość związków metali alkalicznych z siarką i/lub z tlenem jest zadaniem istotnym także dla metalurgii i energetyki. Z surowcami metalurgicznymi i paliwem wprowadza się do procesów przemysłowych siarkę i potas. Z tego powodu w układach odpylania i odzysku ciepła ze spalin stwierdza się występowanie siarczanu potasu. Związek ten stanowi silny czynnik korozyjny, zwłaszcza dla materiałów metalicznych [2]. Dodatkowo w układach odpylania, z uwagi na obecność tlenku węgla, istnieje możliwość jego redukcji.

Zagadnieniom redukcji siarczanu potasu węglem czy też reduktorami gazowymi poświęcono dotychczas w literaturze niewiele miejsca. W dawniejszych publikacjach dominują doniesienia z badań nad redukcją siarczanu potasu lub siarczanu sodu stałym węglem. Wśród produktów wymienia się przede wszystkim siarczki tych metali [3]. Wskazuje się także na możliwość pozyskania tych metali w postaci par [3]. Podobne produkty redukcji uzyskuje się w przypadku użycia do redukcji wodoru, z tym że dodatkowo stwierdzono występowanie KHS [3]. Nowsze wyniki badań reakcji redukcji siarczanu potasu za pomocą wodoru ogłoszono w pracy [4]. W zakresie temperatur 873-1173 K produktem redukcji był siarczek potasu, przy czym produkty skondensowane tworzyły w tych temperaturach roztwór ciekły. Uzyskane przy użyciu techniki termogravimetrycznej krzywe kinetyczne charakteryzowały się występowaniem punktów osobliwych. Nagłe zmiany szybkości

ubytku masy występujące na krzywych TG So i Borham [4] przypisali przemianom fazowym i opierając się na nich skonstruowali diagram fazowy: siarczan potasu - siarczek potasu. Diagram ten dość wyraźnie różni się od podanego wcześniej przez Gonbeau, Kolba i Krolla [5] - co pokazano na rys. 1. Na podstawie badań własnych można stwierdzić, że diagram opracowany przez So i Borhama jest bliższy prawdzie. Wynika to z tego, że mieszanina o składzie zaznaczonym krzyżykami na rys. 1 występowała w fazie ciekłej. Należy zwrócić uwagę, że zarówno siarczan potasu (powyżej 1273K) jak i produkty jego redukcji - siarczek potasu (powyżej 1073 K) charakteryzują się pewną lotnością, tak że metodami termogravimetrycznymi mierzone jest ich parowanie [6].



Rys. 1. Diagram fazowy układu $K_2SO_4 - K_2S$ według [4] i [5]

Fig. 1. Phase diagram for $K_2SO_4 - K_2S$ system according to [4] and [5]

Zamieszczony wprowadzenie do tematu świadczy o złożonym charakterze procesów zachodzących przy redukcji siarczynu potasu reduktorami gazowymi. Celem pracy jest prezentacja wyników badań reakcji redukcji siarczynu potasu tlenkiem węgla oraz próba ich interpretacji.

Materiały, aparatura i metodyka pomiarów

Do badań użyto siarczynu potasu w gatunku cz.d.a. (POCh Gliwice) wyprażonego w temperaturze 873 K, o uziarnieniu poniżej 0,3 mm. Próbki siarczynu potasu o stałej masie (300 mg) lokowano w tygielkach alundowych typu makro i umieszczano na nośniku termowagi Mettler TA1. Po wypompowaniu powietrza wprowadzano do termowagi czysty tlenek węgla i ustalano przepływ - przy ciśnieniu atmosferycznym. Tlenek węgla wytwarzano z kwasu mrówkowego.

Następnie ogrzewano próbki do zadanej temperatury ze stałą szybkością 10 K/min. Rejestrowano ubytek masy z dokładnością 0,5 mg. Temperaturę mierzono termoelementem Pt-PtRh10. Produkty skondensowane poddano rentgenowskiej analizie fazowej.

We wstępnej serii pomiarowej ustalono graniczną wartość natężenia przepływu reduktora. Stwierdzono, że w badanych warunkach przy natężeniu przepływu gazu powyżej 10 l/h można zaniedbać zjawisko zewnętrznego transportu masy.

W dalszych pomiarach stosowano przepływ tlenku węgla o natężeniu 11 l/h. Zakres temperatur badań dobrano tak, ażeby ograniczyć występowanie nagłych załamania na krzywej szybkości ubytku masy - DTG.

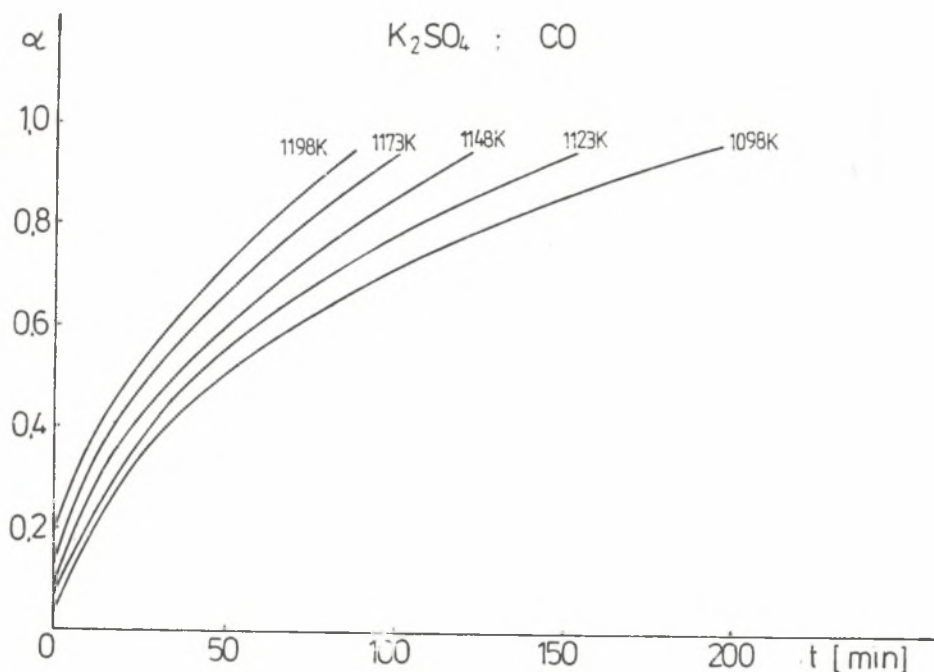
Wyniki pomiarów

Na rys. 2 przedstawiono krzywe kinetyczne uzyskane w badanych warunkach. Stopień redukcji obliczono jako iloraz chwilowego ubytku masy i teoretycznego końcowego ubytku masy wynikającego z przebiegu reakcji:



Przebieg reakcji (1) jest uzasadniony wynikami rentgenowskiej analizy fazowej. W produktach redukcji identyfikowano każdorazowo siarczki potasu. Stwierdzono także występowanie wielosiarczków potasu na powierzchni ciekłej próbki. Ta obserwacja nasunęła przypuszczenie o możliwości dyfuzyjnej kontroli szybkości reakcji. Uzasadnia to także analiza kształtu krzywych kinetycznych. W układzie współrzędnych: szybkość reakcji - stopień przereagowania - rys. 3 są to krzywe malejące, wypukłe ku dołowi, z wyjątkiem początkowej części krzywej, gdzie kontrola jest innego rodzaju.

Prawdopodobnie początkowo reakcja przebiega z udziałem fazy stałej i dopiero po wytworzeniu roztworu ciekłego ustala się kontrola dyfuzyjna.

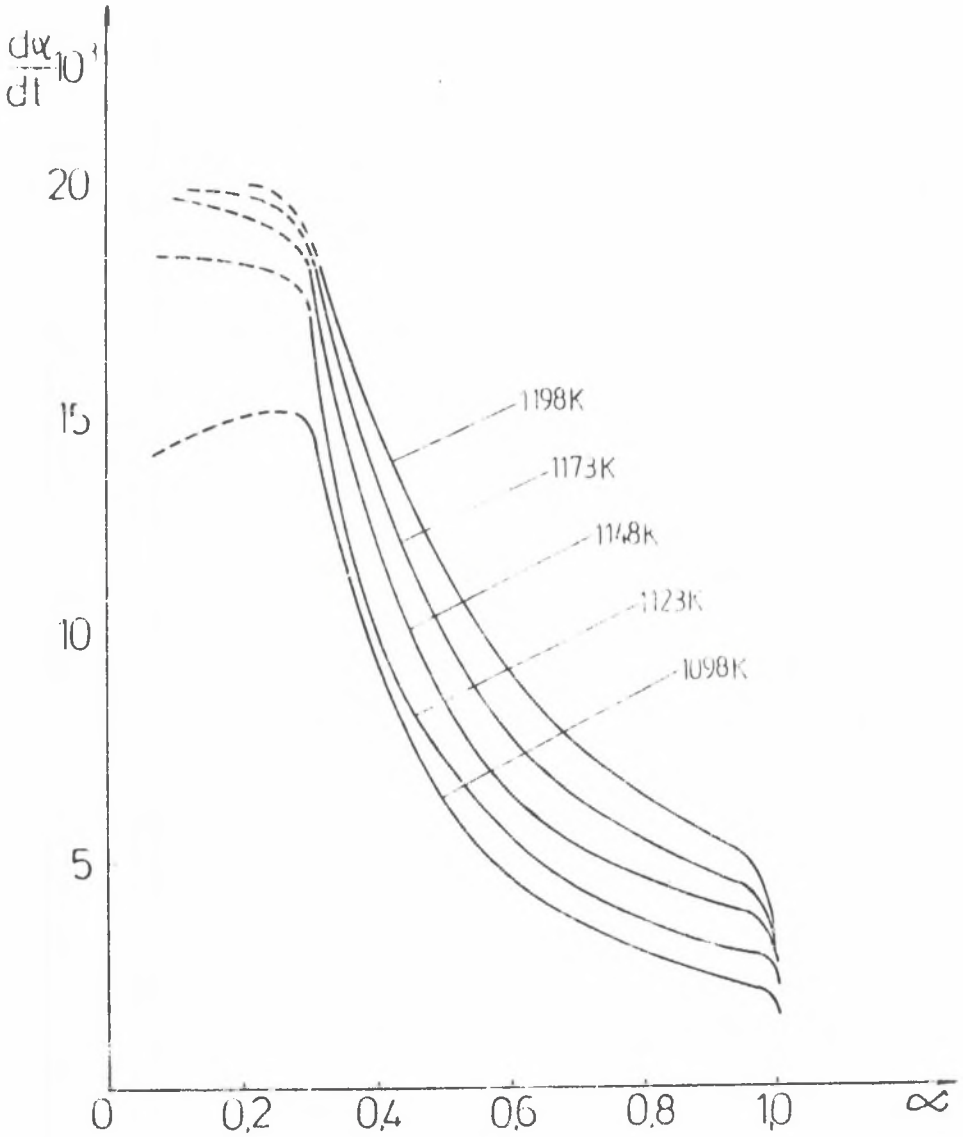


Rys. 2. Wpływ temperatury na stopień przereagowania

Fig. 2. The influence of temperature upon the degree of overreaction

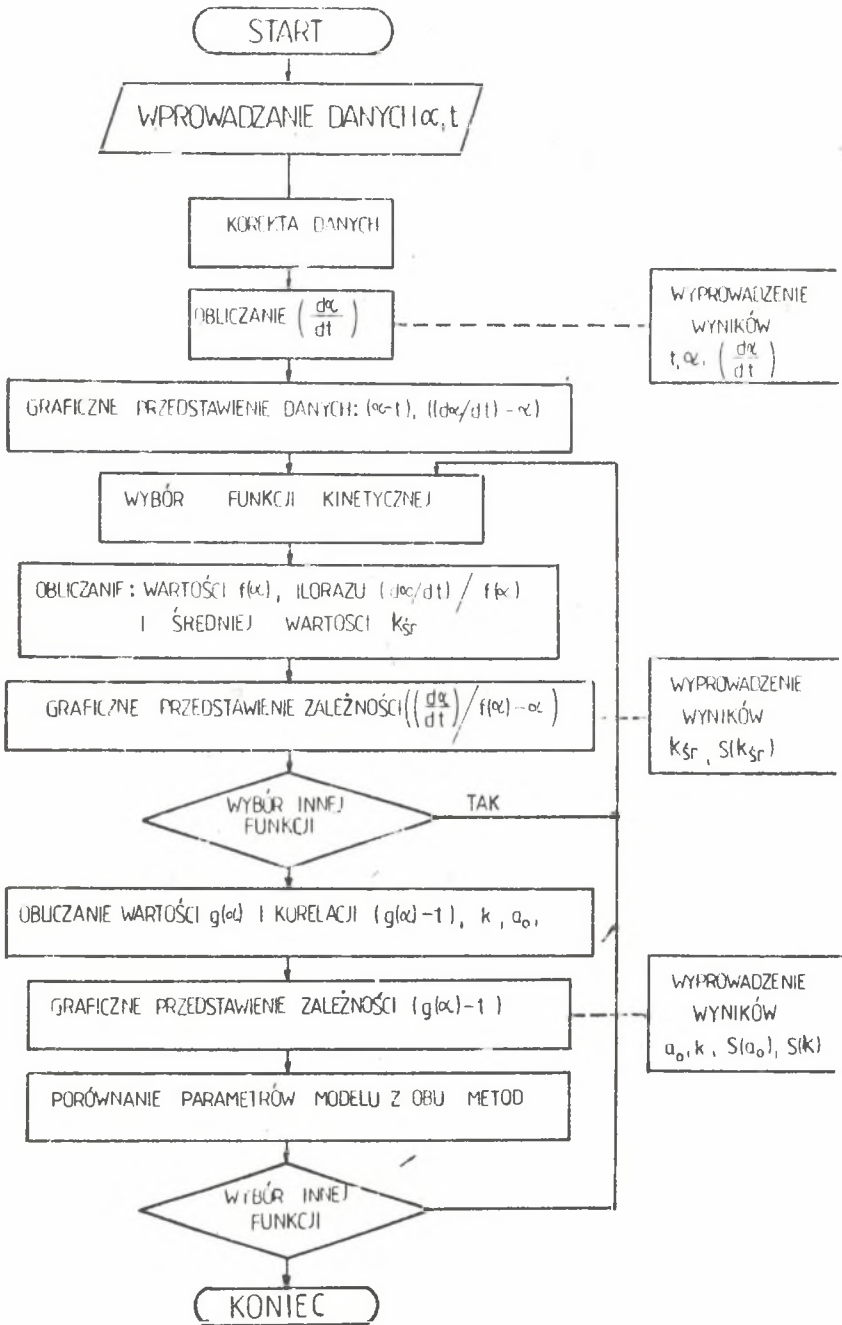
Matematyczna interpretacja wyników pomiarów

W celu dopasowania odpowiedniego równania kinetycznego do danych doświadczalnych oraz do obliczenia parametrów tego równania zastosowano metodę opracowania danych zaprezentowaną wcześniej [7]. Metoda opiera się na algorytmie, który przedstawiono na rys. 4. Dotyczy on wyznaczania wartości stałej szybkości reakcji k równania kinetycznego opisującego pojedynczy etap elementarny limitujący proces. Wyboru tego wariantu opisu kinetycznego dokonano biorąc pod uwagę zarówno kontrolę mieszaną, jak i przebieg dwóch reakcji równoległych. W obu wymienionych przypadkach jedna z obliczanych wartości stałych posiadała znak ujemny, co dyskwalifikowało te warianty.



Rys. 3. Wpływ temperatury na szybkość reakcji

Fig. 3. The influence of temperature upon the reaction rate

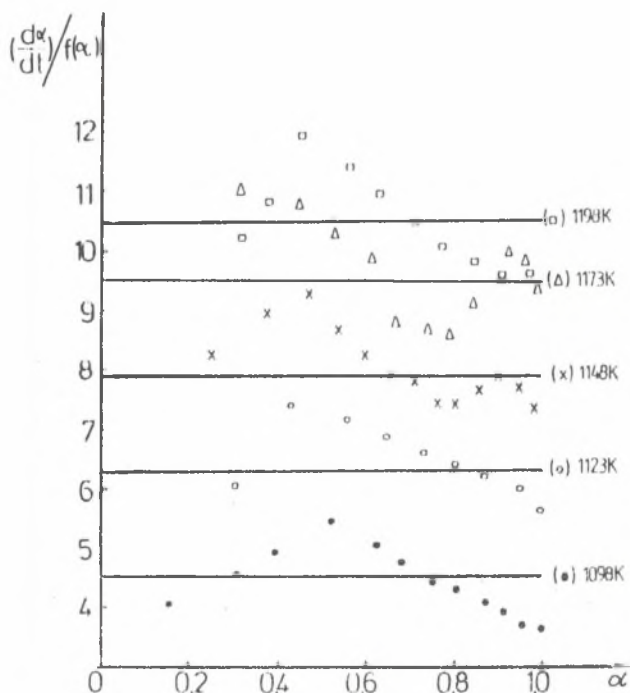


Rys. 4. Schemat programu obliczeniowego

Fig. 4. Scheme of the evaluation programme

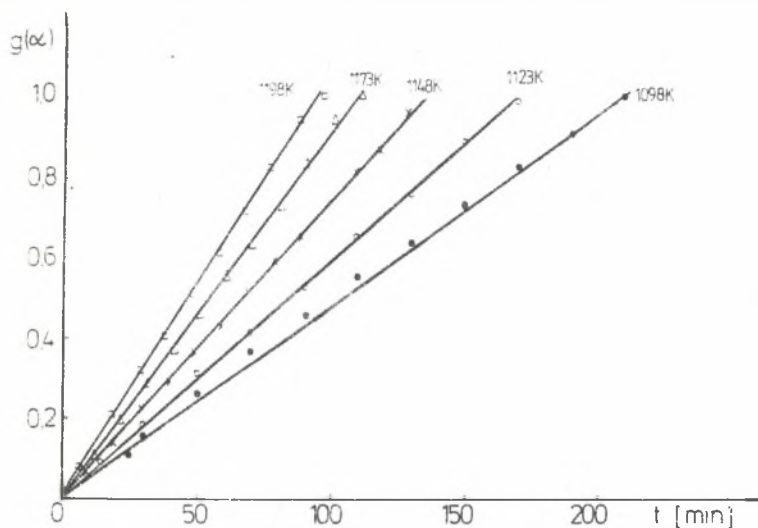
Ponieważ z przeprowadzonych wcześniej analiz wynikało, że badany proces posiadał prawdopodobnie kontrolę dyfuzyjną, to odpowiedniej funkcji poszukiwano wśród modeli dyfuzyjnych. Stwierdzono, że najlepszą reprezentację tych danych daje model D1 dotyczący dyfuzji jednowymiarowej.

Na rys. 5 przedstawiono zgodność modelu z doświadczeniem dla metody różniczkowej. Można zauważyć znaczny rozrzut punktów doświadczalnych wokół prostych określających średnią wartość stałej szybkości. Rys. 6 przedstawia dopasowanie punktów doświadczalnych do przyjętego modelu według metody całkowej. W tym przypadku dopasowanie to jest bardzo dobre i występuje zgodność wyników pomiarowych z przewidywanym modelem. W tabelicy 1 zestawiono wartości parametrów kinetycznych wraz z odpowiednimi miarami statystycznymi dopasowania. Występuje duża zgodność pomiędzy wartościami stałej szybkości wyznaczonymi metodami różniczkową i całkową. Na podstawie podanych wartości stałej szybkości reakcji wyliczono energię aktywacji z równania Arrheniusa. Ilustruje to rys. 7. Wartość tego parametru określającego wpływ temperatury na szybkość reakcji wynosi $89,8 \pm 5,5$ kJ/mol.

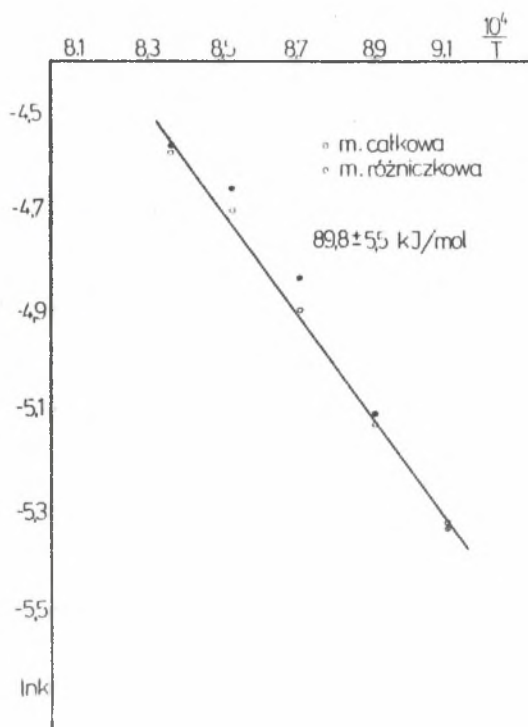


Rys. 5. Ilustracja obliczania stałej szybkości reakcji metodą różniczkową

Fig. 5. Illustration of evaluating the constant rate of the reaction applying differential method



Rys. 6. Ilustracja obliczania stałej szybkości reakcji metodą całkową
 Fig. 6. Illustration of evaluating the constant rate of the reaction applying integral method



Rys. 7. Zależność Arrheniusa dla reakcji redukcji K_2SO_4 za pomocą CO
 Fig. 7. Arrhenius dependence for the reaction reduction of K_2SO_4 with CO

Podsumowanie i dyskusja wyników

W wyniku redukcji siarczanu potasu tlenkiem węgla powstawał siarczek potasu. Produkt ten tworzył z substratem roztwór ciekły, tak że w zakresie temperatur 1098–1198 K wystąpiła reakcja pomiędzy fazą ciekłą i fazą gazową. W warunkach doświadczenia oprócz reakcji (1) przebiegało także w niewielkim stopniu parowanie z roztworu. Według [8] siarczek potasu odparowuje dysocjacyjnie. Tworzą się przy tym wielosiarczki. Także siarczan potasu jest lotny, ale powyżej 1273 K. W tym przypadku parowanie przebiega zarówno cząsteczkowo, jak i dysocjacyjnie. Badania własne [6] szybkości parowania K_2SO_4 w powietrzu wskazują, że wraz ze wzrostem temperatury zmienia się udział obydwu rodzajów parowania. W analizie kinetycznej zaniedbano proces parowania, z uwagi na jego niewielki udział w całkowitym ubytku masy.

Zgodnie z [9], w ciekłym roztworze $K_2SO_4 - K_2S$ można przewidywać występowanie następujących jonów: K^+ , SO_4^{2-} , $S_2O_7^{2-}$, O^{2-} . W warunkach redukcyjnych najpierw jony tlenowe i pirosiarczanowe zostaną przeprowadzone do jonów siarczanowych, a te z kolei w wyniku oddziaływania z tlenkiem węgla utworzą jony siarczkowe. Przypuszcza się, że reakcja ta przebiega na granicy faz, a obserwowana dyfuzyjna kontrola szybkości reakcji (1) może być związana z dyfuzją jonów SO_4^{2-} z fazy ciekłej do powierzchni granicy faz.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. W zakresie temperatur 1098–1198 K siarczan potasu za pomocą tlenku węgla ulegał redukcji do siarczku potasu, przy czym reagenty te tworzyły ze sobą roztwór ciekły.

2. W badanych warunkach szybkość reakcji redukcji posiadała kontrolę dyfuzyjną o energii aktywacji $89,8 \pm 5,5$ kJ/mol. Przypuszcza się, że chodziło tam o dyfuzję jonów siarczanowych do granicy faz.

LITERATURA

- [1] Zawadzki J., Technologia chemiczna nieorganiczna, DSZ, Warszawa 1949.
- [2] P.J.Kohl, C.A.Stearns, G.C.Fryburg, Metal - Slag - Gas Reactions and Processes, ed. z.A.R.Foroulis, W.W.Smeltzer 11-16 May, 1975, Toronto, The Electrochemical Society, Inc., New Jersey 1976.
- [3] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kalium, Verlag Chemie, GmbH, Berlin 1937.

- [4] C.W. So, D. Barham, J. Thermal Analysis, 20, 1981, 273-280.
[5] J. Gobeau, H. Kolb, H.G. Kroll, Z. Anorg. Allgem. Chem. 236, 1938, 45-56.
[6] J. Plewa, J. Steindor, Rudy i Metale Niezelazne 11, 1985, 443-445.
[7] J. Plewa, Kinetyka reakcji metalurgicznych, cz. I (w druku).
[8] J.S. Edwards, Thermodynamics of the potassium - sulfur - oxygen and related systems, University of Toledo, Toledo Ohio 1983 (praca niepublikowana).
[9] G. Charlot, B. Tremillon, Reakcje chemiczne w rozpuszczalnikach i solach stopionych, PWN, Warszawa 1968.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Jerzy Skrzypek

Wpłynęło do Redakcji 04.03.1988 r.

ЧАСТЬ II. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕДУКЦИИ СЕРНОКИСЛОГО КАЛИЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Резюме

В статье представлены кинетические измерения реакции восстановления серноокислого калия при помощи окиси углерода. Опыты проводились в пределе температур 1098 - 1198 К с использованием термогравиметрической техники. В исследуемых условиях реакция проходила с участием жидкой фазы созданной раствором $K_2SO_4 - K_2S$, а ее скорость контролировалась диффузией. Это вероятно была диффузия серноокислых ионов на пределе фаз. Для описания результатов исследования была применена модель Д1 (диффузия в одном направлении) по собственному методу обработки данных. Энергия активации исследуемого процесса составляла $89,8 \pm 5,5$ кДж/моль.

PART II. EXAMINATION OF THE KINETICS OF POTASSIUM SULPHATE REDUCTION WITH CARBON MONOXIDE

Summary

Kinetic measurements of the reduction reaction for potassium sulphate with carbon monoxide have been presented in this paper. The experiments have been carried out within temperature range of 1098-1198 K, and thermogravimetric technique has been applied. There was a liquid phase during the reaction for the given experimental conditions and it was due to $K_2SO_4 - K_2S$. Its rate was controlled by the diffusion. Presumably it was caused by the diffusion of sulphate ions at the boundary phase. The D_2 model (one way) has been used for the description of the experimental data according to individual method of data evaluation. Activation energy of the process being examined figured out at $89,8 \pm 5,5$ kJ/mole.