

И. Ф. КОНОНЮК

## О СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 7 IV 1975)

Топохимические реакции разложения твердых веществ, реакции твердофазного синтеза в смесях порошков и некоторые другие лежат в основе технологии производств многих материалов современной техники. Поэтому сравнительная оценка оптимальных условий их проведения может способствовать совершенствованию и интенсификации целого ряда промышленных процессов.

Известно <sup>(1)</sup>, что степень завершенности топохимической реакции  $\alpha$  в большинстве случаев является функцией величин реакционной поверхности  $S$ , времени  $t$  и температуры  $T$ , т. е.  $\alpha = f(S, t, T)$ . Выраженная в явном виде эта зависимость для многих реакций имеет вид <sup>(1)</sup>:

$$F(\alpha) = \frac{k}{r^n} t = t \frac{k_0}{r^n} \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где  $F(\alpha)$  — функция, зависящая от  $\alpha$ ;  $k$  и  $k_0$  — константы;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $E$  — кажущаяся энергия активации, определяемая экспериментально из температурной зависимости скорости, константы скорости реакции или времени достижения одного и того же значения  $\alpha$  <sup>(2)</sup>;  $r$  — начальный радиус зерен порошка. Величина показателя  $n$  зависит от механизма реакции. Для твердофазных реакций, протекающих по схеме сокращающейся сферы и не осложненных побочными процессами  $n=1$ , а для реакций, лимитируемых скоростью диффузии через слой продукта, образующегося на зернах одного из реагентов,  $n$  близко к 2 <sup>(1)</sup>.

При проведении топохимических реакций с целью получения определенных продуктов в большинстве случаев требуется довести реакцию до конца, т. е. значение  $\alpha$  заранее задается — оно должно быть близким к единице. Поэтому остается найти, как соотносятся между собой величины  $t$ ,  $r$  и  $T$ .

При постоянной температуре из уравнения (1) имеем

$$(t_1/t_2)_{\alpha, T} = (r_1/r_2)^n. \quad (2)$$

Вычисленные нами значения  $n$  для ряда реакций <sup>(1, 3-5)</sup> по формуле (2) приблизительно соответствуют тем их величинам, которые получаются из отношений констант соответствующих кинетических уравнений. Для реакций образования феррита магния <sup>(3)</sup>, вольфрама бария <sup>(4)</sup>, алюмината цинка <sup>(5)</sup> и для реакции разложения азиды бария <sup>(6)</sup> значения  $n$  близки к 2. В реакции твердофазного синтеза алюмината цинка из оксидов <sup>(1)</sup> величина  $n$  изменялась с изменением размеров зерен обоих компонентов. Последнее связано с тем, что реакционная поверхность приблизительно пропорциональна поверхности раздела фаз исходных реагентов <sup>(4, 7)</sup>. При недостатке зерен одного из компонентов и при неравномерном их распределении в шихте реакция локализуется не вокруг каждого зерна одного из компонентов, а вокруг агрегатов из нескольких зерен <sup>(4)</sup>, что и приводит к снижению величины  $n$ .

Значения температур  $T_2$  (°K), при которых нужно проводить реакцию, чтобы уменьшить время, необходимое для ее протекания при  $T_1=1000^\circ$  и  $1500^\circ$  K, в 2, 5 и 10 раз

| $t_1/t_2$ | E 20 ккал/моль |       | E 40 ккал/моль |       | E 60 ккал/моль |       | E 80 ккал/моль |       | E 100 ккал/моль |       |
|-----------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|-----------------|-------|
|           | 1000°          | 1500° | 1000°          | 1500° | 1000°          | 1500° | 1000°          | 1500° | 1000°           | 1500° |
| 2         | 1070           | 1670  | 1040           | 1580  | 1030           | 1550  | 1020           | 1540  | 1010            | 1530  |
| 5         | 1190           | 1970  | 1090           | 1700  | 1060           | 1630  | 1040           | 1590  | 1030            | 1580  |
| 10        | 1300           | 2280  | 1130           | 1810  | 1080           | 1680  | 1060           | 1630  | 1060            | 1610  |

При протекании обратимых реакций разложения твердых веществ с выделением газообразных продуктов  $n < 1$  и заметно снижается по мере уменьшения размеров зерен разлагающегося вещества, главным образом из-за воздействия газообразного продукта <sup>(8)</sup>. Поэтому значения  $n$ , найденные по формуле (2), во многих случаях можно считать неизменными лишь при сохранении начальных и граничных условий протекания реакции.

Если используются порошки одинаковых размеров, то при постоянстве механизма и условий протекания реакций, т. е. при постоянных значениях  $E$ , зависимость между временем и температурой процесса имеет вид

$$\ln \left( \frac{t_1}{t_2} \right)_{\alpha, r} = \frac{E}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}. \quad (3)$$

Для примера в табл. 1 приведены вычисленные из соотношения (3) значения температур  $T_2$ , °K, при которых следует проводить реакцию, чтобы уменьшить время, необходимое для ее протекания при  $1000^\circ$  и  $1500^\circ$  K, в 2, 5 и 10 раз. Расчетные значения  $T_2$  округлялись до десятков. Из данных табл. 1 следует, что при более высоких значениях энергии активации требуется меньше увеличивать температуру для сокращения времени реагирования, чем при малых величинах энергии активации. С повышением  $T_1$  температурные интервалы смещения реакции  $T_2 - T_1$  также увеличиваются. Применение соотношения (3) к кинетическим данным, приведенным в работах <sup>(1, 3-5)</sup>, показывает, что расчетные значения  $t_1/t_2$  в большинстве случаев отклоняются от экспериментальных не более, чем на 10–20%.

На многих современных производствах продолжительность протекания реакции также может задаваться постоянной, поскольку время реагирования должно укладываться в определенную технологическую схему и, кроме того, снижение  $t$  является одним из основных способов интенсификации производства. Поэтому наиболее действенными рычагами регулирования скорости реакции могут служить температура и размеры зерен порошков. Поскольку размеры зерен порошков можно регулировать при предварительном их измельчении, то, сопоставляя энергетические и другие затраты на помол твердых веществ <sup>(9)</sup> и на нагрев реагирующих масс до необходимых температур, можно найти наиболее экономичный путь осуществления технологического процесса <sup>(1)</sup>.

Если граничные условия протекания реакции и ее механизм не изменяются с температурой и не зависят от размеров зерен порошка, то из уравнения (1) следует, что

$$\left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)_{\alpha, t} = \frac{nR}{E} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (4)$$

В табл. 2 приведены вычисленные из последнего соотношения величины интервалов смещения реакции  $\Delta T = T_2 - T_1$  относительно  $T_1 = 1000^\circ$  K

Значения температурных интервалов смещения реакции  $T_2 - T_1$  относительно  $T_1 = 1000^\circ \text{К}$  при уменьшении и увеличении размеров зерен порошков в 10 и 100 раз

| $E$ , ккал/моль | $r_1/r_2=0,1$ |       | $r_1/r_2=0,01$ |       | $r_1/r_2=10$ |       | $r_1/r_2=100$ |        |
|-----------------|---------------|-------|----------------|-------|--------------|-------|---------------|--------|
|                 | $n=1$         | $n=2$ | $n=1$          | $n=2$ | $n=1$        | $n=2$ | $n=1$         | $n=2$  |
| 20              | -110          | -310  | -310           | -480  | 300          | 840   | 840           | 10 800 |
| 40              | -100          | -190  | -190           | -310  | 130          | 300   | 300           | 840    |
| 60              | -70           | -130  | -130           | -230  | 80           | 180   | 180           | 440    |
| 80              | -50           | -100  | -100           | -190  | 60           | 130   | 130           | 300    |
| 100             | -40           | -90   | -90            | -150  | 50           | 100   | 100           | 220    |

при уменьшении и увеличении размеров зерен порошков в 10 и 100 раз для наиболее часто встречающихся значений энергии активации в пределах от 20 до 100 ккал/моль. Все расчеты округлялись до десятков. Из данных табл. 2 следует, что изменение размеров зерен порошка приводит к более сильному смещению температуры реакции при низких значениях энергии активации, чем при высоких. Поэтому при малых  $E$  повышение дисперсности порошков является более эффективным средством снижения температуры реакции, чем при высоких энергиях активации. И наоборот, при высоких значениях энергии активации применение более крупных зерен требует меньшего увеличения температуры, чем при низких энергиях активации. Следовательно, наиболее эффективным средством интенсификации реакций при малых энергиях активации является снижение размера зерен порошков, а при больших энергиях активации — повышение температуры. Вопрос о выборе температуры реакции и рациональной степени измельчения компонентов шихты в каждом конкретном случае решается на основании технико-экономических расчетов.

Вычисленные из соотношения (4) температурные интервалы смещения ряда реакций ( $^{3-5}$ ) при изменении размеров зерен компонентов в большинстве случаев отличались от экспериментальных не более, чем на  $10-20^\circ \text{С}$ . При использовании полидисперсных порошков подстановка в соотношения (2) и (4) величин средних и максимальных радиусов давала приблизительно одинаковые результаты.

Таким образом, по формулам (2) — (4) на основании экспериментально найденных кинетических параметров твердофазных реакций во многих случаях можно оценивать оптимальные условия проведения соответствующих технологических процессов.

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина  
Минск

Поступило  
13 III 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. П. Будников, А. М. Гинстлинг, Реакции в смесях твердых веществ, М., Стройиздат, 1970. <sup>2</sup> И. Ф. Кононюк, Изв. АН БССР, сер. хим. наук, № 1, 27 (1974). <sup>3</sup> D. F. Fresh, J. S. Dooling, J. Phys. Chem., v. 70, 3198 (1966). <sup>4</sup> И. Ф. Кононюк, В. В. Вашук, Н. Г. Сурмач, Вестн. Белорусск. ун-та, сер. 2, № 1, 10 (1975). <sup>5</sup> C. A. Duckwits, H. Schmalzried, Zs. phys. Chem., B. 76, 173 (1971). <sup>6</sup> K. Torkar, G. M. Herzog et al., Monatsch. Chem., B. 97, 1339 (1966). <sup>7</sup> И. Ф. Кононюк, В. В. Вашук, В. Ф. Пацей, Неорганические материалы, т. 11, № 2 (1975). <sup>8</sup> М. М. Павлюченко, З. П. Земцова, Е. А. Шродан, Изв. АН БССР, сер. хим. наук, № 5, 5 (1970). <sup>9</sup> П. М. Сиденко, Измельчение в химической промышленности, М., «Химия», 1968.