

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. КАНТОРОВИЧ

**О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗА НА ДЛИНУ
ЗОНЫ РЕАКЦИИ ПРИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ**

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 12 I 1950)

Рассмотрим сначала простую реакцию первого порядка в двух случаях: I. Реагирующий твердый материал подается в аппарат в виде слоя частиц. II. Реагирующее вещество подается в виде пыли, взвешенной в потоке реагирующего газа.

I. Слой твердых частиц. Реакция первого порядка

Предположим, что мы вводим в аппарат на границе $x=0$ непрерывно слой частиц со скоростью u_0 и газ со скоростью $v = \text{const}$. Начальный радиус частицы r_0 . Радиус частицы на расстоянии x обозначим ξ . Начальная весовая концентрация газа c_0 (кг/м³). Концентрация газа на расстоянии x $c = \varphi \gamma_2 = \nu \gamma$, где φ — относительная весовая концентрация (кг/кг); ν — относительная объемная концентрация (м³/м³); γ_2 — удельный вес газовой смеси, в которую входит реагирующий газ; γ — удельный вес реагирующего газа. Если реакция идет без изменения объема, то $\nu = \text{const}$. Чтобы не усложнять основного вопроса, будем считать температуру в зоне реакции постоянной по ее длине.

Поток твердых частиц, проходящих через единицу площади в сечении аппарата на расстоянии x , $q = (1 - m) \gamma_m u$, где m — порозность, γ_m — удельный вес материала, u — скорость движения частиц.

Количество материала, входящего в 1 сек. в аппарат, $G_m = q_0 = (1 - m_0) \gamma_m u_0$. Количество реагирующего газа, поступающего в 1 сек. в аппарат, $G_2 = c_0 v$. Отношение $\mu_0 = \frac{G_m}{G_2} = \frac{(1 - m_0) \gamma_m u_0}{c_0 v}$ назовем начальной весовой концентрацией реагирующего материала. В слое, согласно опытным данным и теоретическим соображениям, можно считать $m = m_0 = \text{const}$. Тогда из условия неразрывности потока твердых частиц получим $u = u_0 \vartheta^3$, где $\vartheta = \xi/r_0$. Распределение концентраций газа находится из следующих уравнений:

$$c - c_0 = \frac{\varphi_0 \mu_0 \gamma_2}{M} (\vartheta^3 - 1); \quad (1)$$

$$x = \frac{\gamma_m u_0 r_0}{\kappa' \beta \eta^4} \left[\eta (1 - \vartheta) - \frac{1}{3} \left(\ln \frac{1 + \eta}{\sqrt{\gamma^2 - \eta} + 1} - \ln \frac{1 + \eta \vartheta}{\sqrt{\gamma^2 \vartheta^2 - \eta \vartheta} + 1} \right) + \sqrt{3} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2\eta - 1}{\sqrt{3}} - \sqrt{3} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2\eta \vartheta - 1}{\sqrt{3}} \right], \quad (2)$$

где M — стехиометрический коэффициент реакции, $\beta = \gamma_2 M \varphi_0 \left(1 - \frac{\mu_0}{M}\right)$,
 $\gamma_1 = \sqrt[3]{\frac{\mu_0}{\varphi_0 (M - \mu_0)}}$.

Рассмотрим частный случай $\beta = 0$ ($\mu_0 = M$), когда реагирующий материал подается в стехиометрическом соотношении к реагирующему газу. В этом случае $c = c_0 \vartheta^3$ и

$$x = \frac{\gamma_M \mu_0 r_0 (1 - \vartheta)}{k' \mu_0 \varphi_0 \gamma_2}, \quad (3)$$

где k' — суммарная константа скорости реакции.

Анализ формулы (3) при условии $\mu_0 = \text{const}$ приводит к следующим выводам:

1. Длина зоны реакции в кинетической области для слоя реагирующих частиц не зависит от величины давления газа.

2. В диффузионной области длина зоны реакции для слоя частиц растягивается пропорционально давлению.

I. Поток пылевидного материала. Реакция первого порядка

В этом случае $q = (1 - m) \gamma_M u$, причем $u = u_0 = \text{const}$. Из условия неразрывности потока твердых частиц получим $1 - m = (1 - m_0) \vartheta^3 = \frac{\mu_0 \varphi_0 \gamma_2 v}{\gamma_M u_0} \vartheta^3$. Таким образом, порозность уменьшается по мере реагирования частиц. Начальная порозность m_0 зависит от μ_0 .

Длина зоны реакции в случае $\mu_0 = M$:

$$x = \frac{\gamma_M r_0 u_0}{2k' \mu_0 \gamma_2 \varphi_0} \left(\frac{1}{\vartheta^2} - 1 \right). \quad (4)$$

Анализ формулы (4) при условии $\mu_0 = \text{const}$ приводит к следующим выводам:

1. Длина зоны реакции в кинетической области обратно пропорциональна величине давления газа в случае реагирования пылевидного материала.

2. В диффузионной области длина зоны реакции для пылевидного материала не зависит от давления газа. Отсюда следует, что напряжение реакционного пространства для пылевидного материала в кинетической области растет пропорционально квадрату давления.

Кроме того, из уравнений (3) и (4) следует, что:

1. Длина зоны реакции для слоя реагирующих частиц в любой области реагирования не зависит от относительной весовой концентрации реагирующего газа.

2. Длина зоны реакции в потоке пылевидного материала в любой области реагирования изменяется обратно пропорционально относительной весовой концентрации реагирующего газа. Более подробный анализ см. (1).

III. Влияние изменения объема продуктов в реакции

В пунктах I и II были рассмотрены гетерогенные реакции первого порядка без изменения объема газа. Теперь рассмотрим влияние изменения объема продуктов реакции на длину зоны реакции. В этом случае скорость $v = f(c)$. Вид функции $f(c)$ можно найти для каждой

конкретной реакции; например, при реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$
 $v = v_0 \frac{1 + v_0}{1 + v}$.

В случае последней реакции, сопровождающейся увеличением объема, получим для слоя (при $\mu_0 = M$):

$$x = \frac{\gamma_M r_0 u_0 (1 + v_0) (1 - \vartheta)}{k' M c_0} - \frac{\gamma_M r_0 u_0}{4k' M \gamma} (1 - \vartheta^4) \quad (5)$$

и для потока пылевидного материала:

$$x = \frac{\gamma_M r_0 u_0 (1 + v_0)}{2k' M \gamma v_0} \left(\frac{1}{\vartheta^2} - 1 \right) - \frac{\gamma_M r_0 u_0}{k' M \gamma} (1 - \vartheta). \quad (6)$$

Анализ уравнений (5) и (6) приводит к следующим выводам:

1. В слое частиц при реакции, связанной с увеличением объема, в кинетической области длина зоны реакции не зависит от давления.

2. В диффузионной области в слое длина зоны реакции увеличивается пропорционально давлению.

3. С увеличением начальной объемной концентрации длина зоны реакции в слое возрастает.

4. В потоке пылевидного материала при реакции, связанной с увеличением объема, в кинетической области длина зоны реакции обратно пропорциональна давлению.

5. В диффузионной области в потоке пылевидного материала длина зоны реакции остается неизменной при изменении давления.

6. С увеличением начальной объемной концентрации длина зоны реакции в потоке пылевидного материала сокращается.

Изменение объема продуктов реакции в слое дает изменение видимого порядка реакции. Дифференциальное уравнение для изменения концентрации в неподвижном слое:

$$\frac{dQ}{dx} = -k' S c, \quad (7)$$

где $Q = vc$; S — внешняя реакционная поверхность в единице объема слоя, принимаемая при незначительном изменении $S = \text{const}$.

Для реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ подстановка известной функции $v = v_0 \frac{1 + v_0}{1 + v}$ и интегрирование уравнения (7) дает следующий закон распределения концентраций:

$$\ln \frac{v_0}{1 + v_0} - \ln \frac{v}{1 + v_0} + \frac{1}{1 + v} - \frac{1}{1 + v_0} = \frac{a}{1 + v_0}, \quad (8)$$

отличающийся от известного уравнения (см. (2))

$$\ln \frac{v}{v_0} = -a \quad (9)$$

в случае реакции, идущей без изменения объема, причем $a = k' S x / v_0$.

Однако нетрудно убедиться, что в обоих случаях при реакции первого порядка и $a = \text{const}$ $v/v_0 = \alpha = \text{const}$.

Количество прореагировавшего в аппарате газа (общая скорость реакции):

$$v_0 c_0 - vc = \gamma v_0 (1 - \alpha) \frac{v_0}{1 + \alpha v_0}. \quad (10)$$

Вид зависимости общей скорости реакции от v_0 и соотношение $\alpha = v/v_0 = \text{const}$ (при $a = \text{const}$) подтверждается опытными данными (3). Из формулы (10) следует также, что при постоянной весовой скорости газа, входящего в аппарат ($\gamma v_0 v_0 = \text{const}$), общая скорость реакции не зависит от давления газа.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
24 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Канторович, Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1947). ² Б. В. Канторович, ДАН, 28, № 3 (1940). ³ В. С. Альтшулер и З. Ф. Чуханов, ДАН, 28, № 8 (1940).