

Министерство высшего и среднего специального образования
Р С Ф С Р

Куйбышевский ордена Трудового Красного Знамени авиационный
институт им. С.П.Королева

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕДАЧИ.
ДИССОЦИАЦИЯ КАРБОНАТОВ И ОКСИДОВ

Методические указания к выполнению лабораторных работ

Куйбышев 1982

УДК 541.1.669

Составитель В.В. Ващенко

Рецензенты: М.Г.Ярцев, П.Л.Трахтенберг

Утверждены редакционно-издательским
советом института 16.12.81

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕДАЧИ

Ц е л ь р а б о т ы: изучение основных закономерностей массопередачи в условиях искусственной конвекции; экспериментальное определение массопередачи к вращающемуся дисковому электроду.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

П р е д в а р и т е л ь н а я п о д г о т о в к а

Выполнению работы должно предшествовать изучение разделов: "Кинетика гетерогенных реакций" и "Внешняя массопередача" [1], [2]. При этом необходимо освоить понятия: гетерогенная реакция, скорость гетерогенной реакции, стадии гетерогенной реакции; поток вещества, связь суммарной скорости реакции, состоящей из нескольких последовательных стадий, со скоростями отдельных стадий реакции; внешняя массопередача; стационарная и нестационарная массопередача; конвективная диффузия; теория подобия; критерии подобия.

О с н о в н ы е п о н я т и я и с о о т н о ш е н и я

Массопередача - перенос вещества в пространстве. Скорость процесса массопередачи определяется потоком вещества Π к единице поверхности (или объема), где происходит реакция. В опытах было установлено, что при стационарном изотермическом режиме

$$\Pi = \beta(C_0 - C_s), \quad (I)$$

где C_0 - концентрация реагирующего вещества в ядре потока;

C_s - концентрация реагирующего вещества на поверхности реакции;

β - коэффициент массопередачи.

Чтобы найти поток Π , необходимо знать C_0 , C_s и β .

Концентрации реагирующего вещества C_0 и C_s обычно заданы граничными условиями. Коэффициент массопередачи зависит от нескольких величин: скорости течения среды, геометрических размеров тела, вязкости, плотности среды, коэффициента диффузии транспортируемого вещества.

На основании теории подобия зависимость этих величин имеет вид

$$Nu = \varphi(Re, Pr). \quad (2)$$

где Nu - критерий Нуссельта, $Nu = \frac{\beta r}{D}$; (3)

Re - критерий Рейнольдса, $Re = \frac{v r}{\nu}$; (4)

Pr - критерий Прандтля, $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$. (5)

Иногда безразмерное отношение v/D называют критерием Шмидта,

здесь r - геометрический размер тела;

D - коэффициент диффузии транспортируемых частиц;

v - линейная скорость движения среды;

ν - кинематическая вязкость,

$$\nu = \frac{\eta}{\rho},$$

где η - вязкость; ρ - плотность.

Зависимость (2) может быть определена с использованием закона Фика $\Pi = -D \text{grad } C$ и уравнения конвективной диффузии. Однако теоретическое решение во многих случаях связано со значительными трудностями [1].

Зависимость (2) обычно определяют из экспериментальных данных в виде:

$$Nu = A Re^m Pr^q. \quad (6)$$

Здесь: A ; m ; q - постоянные.

Рассмотрим удобный способ определения величин A , m и q .

А. Проведем эксперименты таким образом, чтобы число Pr не изменялось, а число Re принимало несколько значений. Зависимость (6) для такой серии экспериментов примет вид

$$Nu = A' Re^m, \quad (7)$$

где $A' = A Pr^q$.

Теперь для каждого значения числа Re получим одно значение числа Nu . Прологарифмируем выражение (7):

$$\lg Nu = \lg A' + m \lg Re. \quad (8)$$

Если m не зависит от Re , то график зависимости (8) в координатах $lgNu - lgRe$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным m . Как показывает теоретический анализ и результаты экспериментального изучения массопередачи в широких пределах изменения гидродинамических условий, зависимость $lgNu = f(lgRe)$ не прямолинейна. Однако в некоторых пределах числа Re зависимость может быть описана уравнением (8) при постоянных A' и m . Различают область докритических значений числа Re (ламинарный режим), сверхкритических значений числа Re (турбулентный режим) и переходную область. В пределах каждой области величины A и m могут быть приняты постоянными. Если в изучаемых пределах изменения числа Рейнольдса график зависимости $lgNu = f(lgRe)$, построенный по экспериментальным данным, близок к прямолинейному, то постоянные A и m можно определять с использованием графика или аналитически.

Б. Влияние числа Прандтля изучают в экспериментах, где обеспечено изменение Pr путем изменения коэффициента диффузии или вязкости. Выбрав точки, для которых числа Re имеют одинаковые значения, получают несколько соответствующих значений Nu и Pr .

Дальнейший расчет значения q аналогичен определению m . Определив A , m и q , записывают формулу (6) с числовыми коэффициентами.

Изложенные положения применимы к изучению процессов массопередачи электрохимически активного вещества к электроду, где происходит его окисление (восстановление).

Д и ф ф у з и о н н ы е п р о ц е с с ы п р и э л е к т р о х и м и ч е с к о м о к и с л е н и и (в о с с т а н о в л е н и и) в е щ е с т в

Электрохимическое окисление (восстановление) на электроде - сложный процесс, состоящий из трех последовательных стадий:

подвод электроактивных частиц к электроду;

электрохимическая реакция;

отвод продуктов электрохимической реакции от электрода.

Первая и третья стадии являются процессами массопередачи. Чтобы определить зависимость (6), выразим критерии Нуссельта и Рейнольдса через экспериментально измеряемые величины и известные физико-химические свойства системы.

В стационарных условиях скорость стадии массопередачи равна

скорости электрохимической стадии, поэтому $\Pi = \frac{L}{zF}$, здесь L - плотность тока; zF - количество электричества, необходимое для окисления (восстановления) одного моля электрохимически активного вещества; F - число Фарадея (96500 кул/экв), но, согласно (1),

$$\Pi = \beta(C_0 - C_s),$$

откуда

$$\beta = \frac{L}{zF(C_0 - C_s)}.$$

Скорость электрохимической реакции можно увеличить, повысив потенциал электрода. Массопередача при этом возрастает за счет уменьшения C_s . Но, если концентрация у поверхности электрода C_s станет близка к 0, то дальнейшее увеличение тока за счет изменения потенциала становится невозможным. Максимальный ток называется предельным диффузионным током. Плотность предельного диффузионного тока

$$L_g = zF\beta C_0.$$

Коэффициент массопередачи через диффузионный предельный ток

$$\beta = \frac{J_g}{zF C_0 S}, \quad (9)$$

где J_g - суммарный ток, проходящий через электрод;
 S - площадь электрода.

Определим число Нуссельта и число Рейнольдса для массопередачи к дисковому электроду. Электрод - диск, его радиус - r .

Подставим в выражение (3) значения β из (9) и $S = \pi r^2$.

Число Нуссельта для дискового электрода примет вид:

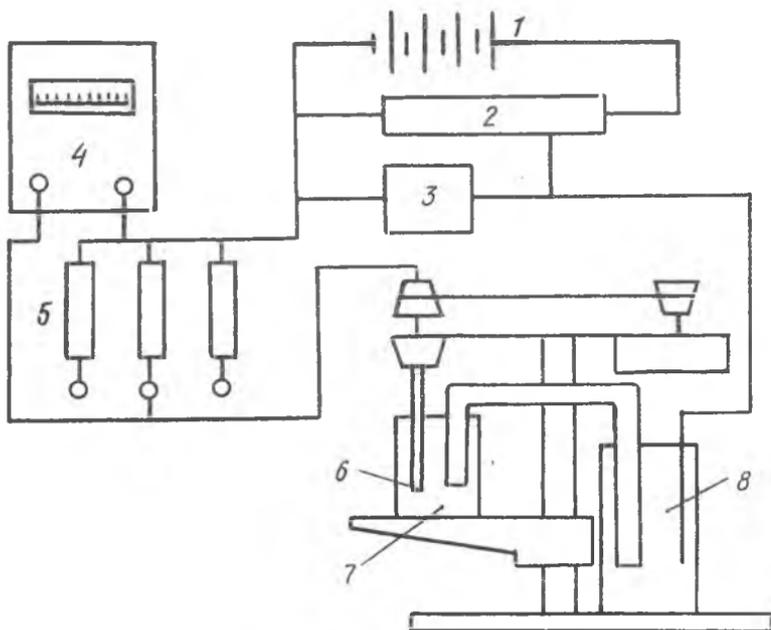
$$Nu = \frac{J_g}{zF C_0 \pi r D}. \quad (10)$$

Выразим линейную скорость через угловую, угловую - через число оборотов диска и подставим эти значения в (4). Тогда число Рейнольдса для дискового электрода запишется в виде

$$Re = \frac{\pi n r^2}{30\nu}. \quad (11)$$

Экспериментальная установка (рис.1) позволяет изменять скорость вращения дискового электрода n (то есть число Re). При изменении скорости вращения электрода изменяется коэффициент массопередачи и диффузионный ток. При постоянной скорости вращения предельный ток J_g пропорционален концентрации C_0 , а их отношение постоянно. По уравнению (10) определяют значение числа Nu .

Далее на основании изложенного метода определяется зависимость (6).



Р и с . I

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачи исследования

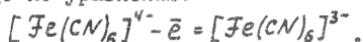
В задачу исследования входит экспериментальное изучение зависимости предельного диффузионного тока анодного окисления ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ на вращающемся дисковом электроде от концентрации ионов и скорости вращения электрода.

Математическая обработка результатов эксперимента производится с применением критериев подобия. Численные значения коэффициентов A' и m определяются по эмпирической формуле

$$Nu = A' Re^m$$

С о д е р ж а н и е э к с п е р и м е н т а

Изучается конвективный перенос ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, окисляющихся на электроде по уравнению:



При потенциале +0,8 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения наблюдается предельный диффузионный ток. Определяя диффузионный ток при различных скоростях вращения дискового электрода и различных концентрациях электроактивного вещества, получают экспериментальные данные для выполнения поставленной задачи.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я у с т а н о в к а

На вращающийся электрод 6 подается положительный потенциал 0,8 В относительно хлорсеребряного электрода 8 (т.е. вращающийся электрод включается анодом). С помощью делителя 2 от источника постоянного тока 1 на ячейку можно подать различное напряжение. Величина напряжения измеряется вольтметром 3.

Ток, протекающий через дисковый электрод, проходит через измерительное сопротивление 5 и создает на нем падение напряжения, которое измеряется электронным потенциометром 4. Падение напряжения пропорционально току при постоянном сопротивлении, поэтому показаниями потенциометра можно пользоваться для измерения силы тока. Цена деления шкалы потенциометра (малое деление) определяется соотношением $\frac{V}{Rk}$,

здесь V - напряжение, отклоняющее каретку прибора на всю шкалу (приводится в паспорте потенциометра);

k - число делений шкалы;

R - величина измерительного сопротивления (задается преподавателем).

Для измерения тока можно воспользоваться также любым микроамперметром с чувствительностью 10^{-7} а-дел, снабженным шунтом для изменения чувствительности.

Эксперименты можно выполнять также с помощью полярографа или потенциостата.

П о р я д о к в ы п о л н е н и я р а б о т ы:

1. Влить в стаканчик электролитической ячейки (?) $0,1$ мл раствора $KSCN$.

2. Наложить на ячейку напряжение 0,8 В.
3. Включить вращение на малой, средней и большой скоростях. Скорость вращения регулируется подбором шкивов. Передачи соответствуют: 1500; 960, 700 об/мин.
4. Замерить ток в цепи.
5. Добавить в электролит b мл раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и измерить ток при различных скоростях вращения электрода.
6. Добавить в электролит еще d мл раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и замерить ток при различных скоростях вращения.
7. Добавить в электролит еще e мл раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. проделать те же операции. Количества a, b, d, e назначаются преподавателем.
8. Результаты опытов занести в таблицу.

Скорость вращения, об/мин	Сила тока, А, при концентрации, экв/см ³
700	
960	
1500	

Концентрацию раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ необходимо выразить в экв/см³. Для первого опыта концентрация (с учетом разведения)

$$C_0 = \frac{C_0^0 \cdot b}{1000(a+b)},$$

где C_0^0 - нормальность исходного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$.

9. Рассчитать значения чисел Nu и Re .
 Определить коэффициент A' и показатель степени m .

В расчетах принять:

коэффициент диффузии $D = 10^{-5}$ см²/с;

кинематическую вязкость $\nu = 10^{-2}$ см²/с;

геометрический размер диска $r = 0,05$ см;

$\epsilon = 1$; $F = 96500$ кул/экв.

Полученную экспериментальную формулу сравнить с теоретической:

$$Nu = 0,62 Pr^{1/3} Re^{1/2}. \quad (12)$$

Формула (12) получена как результат решения задачи массопередачи к вращающемуся дисковому электроду в условиях ламинарного течения среды [3] .

С о д е р ж а н и е о т ч е т а

1. Постановка задачи.
2. Теоретические положения.
3. Описание эксперимента.
4. Результаты измерений.
5. Расчет значений чисел Nu и Re ; m и A' .
6. Графическое изображение результатов:
 $\eta_g = f_1(C_0)$; $Nu = f_2(Re)$; $\lg Nu = f_3(\lg Re)$.
7. Выводы.

Литература

1. Ж у х о в и ц к и й А.А., Ш в а р ц м а н Л.А. Курс физической химии. М.: Металлургия, 1976.
2. Ж у х о в и ц к и й А.А., Ш в а р ц м а н Л.А. Краткий курс физической химии. М.: Металлургия, 1979.
3. П л е с к о в Ю.В., Ф и л и н о в с к и й В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972.

ДИССОЦИАЦИЯ КАРБОНАТОВ И ОКСИДОВ

Цель работы: изучение основных закономерностей термической диссоциации химических соединений на примере реакции разложения карбоната кальция.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительная подготовка

Выполнению работы должно предшествовать изучение разделов "Равновесие в гетерогенных системах; кинетика гетерогенных реакций (топохимических реакций)" [1], "Общие закономерности диссоциации соединений в конденсированных фазах" [2]. Должны быть освоены понятия: константа равновесия гетерогенной реакции; зависимость константы равновесия от температуры; упругость диссоциации, кинетика реакций диссоциации.

Основные понятия и соотношения

Разложение углекислых соединений кальция, магния, железа, марганца в процессе нагревания имеет важное значение при обжиге и агломерации руд, при доменной плавке, а также при производстве стали в различных металлургических агрегатах, в которых карбонаты (в основном известняк) используются в качестве флюсующих добавок.

диссоциация карбонатов различных металлов при нагревании происходит по реакции



Константа равновесия реакции диссоциации карбоната в общем виде учитывает возможность образования твердых растворов. В этом случае выражение для константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{P_{CO_2} a_{MnO}}{a_{MnCO_3}}, \quad (2)$$

где a_{MnO} и a_{MnCO_3} — активности оксида и карбоната в растворе.

Для системы, состоящей из чистых фаз постоянного состава, $a_{MnO} = 1$; $a_{MnCO_3} = 1$, а константа равновесия $K = P_{CO_2}$.

Количественной характеристикой реакции диссоциации карбоната является равновесное давление угольного ангидрида P_{CO_2} , называемое упругостью диссоциации. Эта величина находится в простом соотношении со стандартным изменением свободной энергии реакции и является мерой прочности карбоната:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln P_{CO_2}. \quad (3)$$

Приближенное соотношение, определяющее зависимость константы равновесия от температуры, можно записать в виде

$$\lg K = \frac{A}{T} + B, \quad (4)$$

для диссоциации карбоната

$$\lg P_{CO_2} = \frac{A}{T} + B, \quad (4')$$

где A и B — числовые коэффициенты, устанавливаемые на основании опытных данных для определенного температурного интервала.

Коэффициент A связан со средним тепловым эффектом реакции:

$$A = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3R}, \quad (5)$$

здесь ΔH° — средний тепловой эффект; R — газовая постоянная (8,28 Дж/моль·град).

Кроме температуры и концентрации (при образовании твердого раствора) на величину упругости диссоциации карбоната оказывает влияние степень дисперсности реагирующих веществ. Повышение дисперсности кристаллов карбоната уменьшает его прочность и увеличивает равновесное давление угольного ангидрида.

Диссоциация карбоната при данной температуре возможна в том случае, если парциальное давление угольного ангидрида в окружающей атмосфере меньше упругости диссоциации карбоната при этой же температуре.

Интенсивное разложение карбонатов начинается при температуре, когда упругость диссоциации карбоната становится больше атмосферного давления.

Все это можно полностью отнести к системе диссоциирующего оксида (сульфида) металла, с той лишь разницей, что газообразной фазой будет кислород (сера), давление которого подчиняется всем указанным условиям.

занным закономерностям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачи исследования

В задачу исследования входят: экспериментальное исследование реакции диссоциации карбоната кальция; определение упругости диссоциации при различных температурах; расчет теплового эффекта реакции диссоциации.

Содержание эксперимента

В основу экспериментального изучения реакции диссоциации карбоната положен манометрический метод исследования равновесий в неоднородных системах.

Установка для проведения опыта (рис.1) состоит из фарфоровой трубки 1, в которую помещается исследуемый карбонат. Трубка находится внутри трубчатой печи 2. Температура в реакционном пространстве контролируется термопарой 3. Температура задается и поддерживается терморегулятором 4. Внутреннее пространство реакционной трубки соединено с мановакуумметром 7 и с вакуум-насосом 5. Насос можно отключать от реакционной трубки краном 6. В реакционную трубку помещают смесь карбоната кальция с оксидом кальция. Установка тщательно герметизируется, и с помощью вакуумного насоса из нее откачивается воздух. Для удаления следов влаги необходимо прогреть реакционную трубку до 200°C при включенном вакуум-насосе. После вакуумирования насос отключается краном 6. При хорошей герметизации давление внутри реакционной трубки при температурах 200–300°C со временем не изменяется и близко к 0.

Замеры следует производить, начиная с 700° через каждые 50° (контрольные температуры задает преподаватель). Перед каждым замером после установления постоянной температуры необходима выдержка для установления равновесного состояния. Температуру следует повышать, пока давление внутри трубки не достигнет атмосферного.

Удовлетворительные результаты можно получить, снимая динамическую зависимость, когда температура в печи постепенно медленно повышается. В этом случае следует записывать значения температур, когда давление достигает величин: 0,1; 0,2 и т.д. до 0,9 атм.

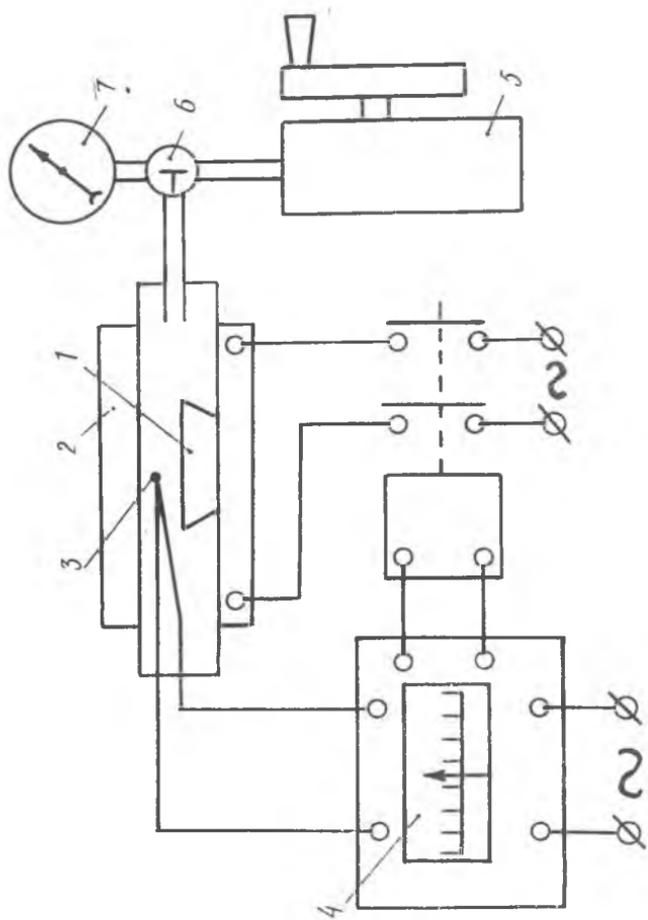


Рис. I

Внимание. Если давление в реакционном пространстве превысит атмосферное, то возможно разрушение установки, поэтому необходимо стравить избыток углекислого газа через кран B и понизить температуру печи.

П о р я д о к в ы п о л н е н и я р а б о т ы

1. Экспериментально определить равновесное давление угольного ангидрида при различных температурах.

2. Построить диаграммы в координатах $P_{CO_2} - (T)$ и $\lg P_{CO_2} - (\frac{1}{T})$.

3. Установить коэффициенты уравнения температурной зависимости давления угольного ангидрида от температуры $\lg P_{CO_2} = \frac{A}{T} + B$.

4. Определить из опытных данных среднюю величину теплового эффекта реакции и температуру, при которой $P_{CO_2} = 1$ атм.

5. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции диссоциации карбоната при температуре, когда $P_{CO_2} = 1$ атм, пользуясь законом Гесса, формулой Кирхгоффа и термодинамическими таблицами.

С о д е р ж а н и е о т ч е т а

1. Постановка задачи.

2. Краткие теоретические основы эксперимента.

3. Таблицы результатов замеров P_{CO_2} и T ; графики $\lg P_{CO_2} = f(\frac{1}{T})$ и $P_{CO_2} = \varphi(T)$.

4. Расчет теплового эффекта реакции по экспериментальным данным.

5. Теоретический расчет теплового эффекта с помощью термодинамических таблиц.

Литература

1. Ж у х о в и ц к и й А.А., Ш в а р ц м а н Л.А. Курс физической химии. М.: Металлургия, 1976.

2. Ф и л и п п о в С.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1967.

Составитель Владислав Вячеславович Ващенко

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕДАЧИ.
ДИССОЦИАЦИЯ КАРБОНАТОВ И ОКСИДОВ

Методические указания к выполнению
лабораторных работ

Редактор Э.А.Г р я з н о в а
Техн.редактор Н.М. К а л е н ю к
Корректор Н.С. К у п р и я н о в а

Подписано в печать 28.10.82 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага оберточная белая. Оперативная печать.
Усл.п.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,8. Тираж 300 экз.
Заказ 4590 Бесплатно.

Куйбышевский ордена Трудового Красного Знамени
авиационный институт им. С.П.Королева, г.Куйбышев,
ул. Молодогвардейская, 151.

Областная тип. им. В.П.Мяги, г.Куйбышев, ул.Венцека, 60.