

粗糙表面化学反应动力学模型 *

陶东平

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘 要 根据 Mandelbrot 的分形几何概念, 建立了流体在粗糙表面进行化学反应的动力学模型。该模型的无量纲表达式为 $1 - (1 - \chi)^{1 - \beta D_s / 3} = t / t_1$, 式中 χ 为转化率, β 为浓度级数, D_s 为分形维数, t_1 为完全化学反应时间。该模型适用于描述焦炭气化反应速率过程, 相应的表现激活能为 54.814 kJ/mol。与传统的收缩核模型相比, 分形模型与实验数据的符合程度更好, 物理意义更清晰。传统的收缩核模型只是分形模型在规整几何条件下的特殊形式。

关键词 动力学, 分形模型, 粗糙表面, 碳, 气化反应

中图分类号 O643.13, TF526

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)10-1073-06

THE KINETIC MODELS OF CHEMICAL REACTION OF FLUIDS ON ROUGH SURFACES

TAO Dongping

The School of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

Correspondent: TAO Dongping, professor, Tel: (0871)5116790

Manuscript received 2000-01-20, in revised form 2001-03-11

ABSTRACT The kinetic models of chemical reaction of fluids on rough surfaces have been established by the Mandelbrot's concepts of fractal geometry (dimensionless expression: $1 - (1 - \chi)^{1 - \beta D_s / 3} = t / t_1$, χ —conversion ratio, β —concentration level, D_s —fractal dimension, t_1 —reaction and time). The models are in good agreement with the experimental data of the coke-CO₂ reaction (the calculated apparent active energy being 54.814 kJ/mol) and have clearer physical understanding as compared with the traditional shrinking unreacted core models which are the special forms of the fractal models under the conditions of regular geometry.

KEY WORDS kinetics, fractal model, rough surface, carbon, gasification reaction

多相反应的显著特征就是在整个反应过程中都存在着反应界面, 而界面的结构性质对反应的速率过程有着重要的影响。因此, 在建立多相反应动力学模型时, 不得将其作为一个主要的参变量来考虑, 并在简单情况下视之为平面, 在较复杂情况下视之为曲面, 即总是习惯于把表面视为二维面。然而, 这种处理与实际情况并不相符, 例如金属断裂面、化学活性物质表面、岩石及地球表面等, 都呈现出众多的皱褶、缺陷、凹凸和孔隙等极复杂、极不规则、连续但不可微的粗糙表面特征。传统的规整几何学对此已显得无能为力, 并把这类无法处理或描述的复杂形貌归入“病态几何”^[1,2]。

由 Mandelbrot 创立并发展起来的分形几何给人们解决诸多“病态”的实际问题提供了新的方法和理论^[1,2]。事实上, 任何材料均不同程度地含有孔隙、裂纹和缺陷, 并且其分布、面积和体积都是不规则的。大量研究^[1-5]表明: 材料的孔隙几何从原子尺度到晶粒尺寸范围均呈现出分形特征, 而多孔介质就是这类分形材料的典型。多孔介质的内部孔隙表面面积比其可视外表面面积大得多, 例如: 煤的内表面积一般在 10—200 m²/g 之间波动; 焦炭的内表面积为 1—45 m²/g, 而焦炭的外表面积一般为 10⁻³—10⁻¹ m²/g^[6]。流体与固体间的化学反应主要在这些粗糙表面上进行。

本工作试图揭示流—固相反应中长期存在的用规则几何无法真实描述的多孔介质粗糙表面形貌与化学反应动力学之间的新型定量关系, 为涉及流—固相反应的化学分离过程(如冶金、化工、煤炭、材料、固体废弃物再生等)的宏观动力学描述提供新型动力学模型。

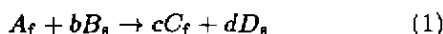
* 国家自然科学基金资助项目 59574027

收到初稿日期: 2000-01-20, 收到修改稿日期: 2001-05-11

作者简介: 陶东平, 男, 1960 年生, 教授, 博士

1 粗糙表面化学反应动力学模型

马兴华等^[7]首先提出了二维颗粒反应的分维模型,为了简化颗粒复杂的形貌,他们将不规则颗粒视为在二维面上与流体进行的反应,根据 Mandelbrot^[1]提出的周长与面积的关系式,针对最简单的流-固反应(等温、等分子扩散和非催化反应)



系统推导出流-固反应各速率过程的分维模型,其中, A 和 B 为反应物, C 和 D 为生成物; b, c 和 d 均为化学计量系数;下标 f 和 s 分别表示流体和固体,然而,仅采用颗粒投影周边分形曲线的反应速率过程来逼近流-固界面反应是不够的,似应该用颗粒的粗糙表面来描述此类反应。

因此,对于反应式(1),当反应物 A 和 B 的浓度级次分别为 α 和 β 时,其界面反应速率式可表示为

$$dm = -bM_r k c_A^\alpha S_E^\beta dt \quad (2)$$

其中, k 为化学反应速率常数; c_A 和 c_A^α 分别表示反应物 A 的实际浓度和有效反应浓度, (mol/cm³); m, M_r 和 S_E^β 分别为反应物 B 的质量(g)、相对分子质量和有效反应界面面积(cm²), S_E 为 B 的粗糙表面的 Euclid 面积,可表达为^[8]

$$S_E = K_m \delta^{2-D_s} (m/\rho)^{D_s/3} \quad (3)$$

其中, K_m 为与测量码尺 δ 无关的常数, D_s 为固体粗糙表面分形维数, ρ 为固体的表现密度(g/cm³),将式(3)代入式(2)并积分,得

$$1 - (1 - \chi)^{1-\beta D_s/3} = \frac{bK_m^\beta M_r k c_A^\alpha (1 - \beta D_s/3)t}{\rho^{\beta D_s/3} \delta^{\beta(D_s-2)} m_0^{1-\beta D_s/3}} \quad (4)$$

其中, χ 为 B 的转化率, m_0 为 B 的初始质量(g),设完全化学反应的时间为 t_1 (此时 $\chi=1$),任意时刻 t 时流-固界面化学反应的无量纲分形模型为

$$1 - (1 - \chi)^{1-\beta D_s/3} = t/t_1 \quad (5)$$

可以看出,当 $\beta=1$ 时,式(5)即可还原为^[9]

$$1 - (1 - \chi)^{1-D_s/3} = t/t_1 \quad (6)$$

当固体反应物颗粒等价于粒径为 r 的同体积球体时,即 $m = (4/3)\pi r^3 \rho$,则式(2)变为

$$-r^{2-\beta D_s} dr = \frac{bM_r k c_A^\alpha (K_m \delta^{2-D_s})^\beta}{4\pi \rho} dt \quad (7)$$

式中, $K_s = K_m(4\pi/3)^{D_s/3}$,为等价球体的几何因子,积分此式得

$$1 - (1 - \chi)^{1-\beta D_s/3} = k_c t \quad (8)$$

式中,表观速率常数

$$k_c = \frac{bM_r k c_A^\alpha (3 - \beta D_s) (K_s \delta^{2-D_s})^\beta}{4\pi \rho r_0^{3-\beta D_s}} \quad (9)$$

式中, r_0 为固体反应物颗粒的初始粒径(cm),可以证明式(8)与式(4)是等价的,同理,由式(8)亦可以导出式(5)。

将式(5)两边取对数,得

$$\ln(1 - t/t_1) = (1 - \beta D_s/3) \ln(1 - \chi) \quad (10)$$

用 $\ln(1 - t/t_1)$ 对 $\ln(1 - \chi)$ 作图,若直线的斜率为 θ ,则有

$$D_s = 3(1 - \theta)/\beta \quad (11)$$

根据表面分形维数的约束条件: $2 \leq D_s < 3$,得

$$1 - \theta < \beta \leq 3(1 - \theta)/2 \quad (12)$$

这表明流-固界面化学反应的无量纲分形模型式(5)给出了通过化学反应测量固体粗糙表面分形维数的新方法,即已知 β 和 θ 值,可确定 D_s ,然而,应用化学反应法测量固体粗糙表面分形维数的关键在于:如何通过流-固反应的动力学实验,确定真实的完全化学反应的时间 t_1 ,即在整個流-固反应过程中都必须消除流体分子各扩散环节(如外扩散、内扩散和表面扩散等)的影响,尤其是内扩散的影响。

对于反应物 A 和 B 的浓度级次 α 和 β ,可采用初始速率法测量,由式(2)两边除以 m_0 ,可得 m

$$(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0} = bM_r k m_0^{\beta-1} c_A^\alpha S^\beta \quad (13)$$

其中, $S = S_E/m_0$,为固体 B 的初始比表面积,将式(13)两边取对数,得

$$\ln(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0} = \ln(bM_r k m_0^{\beta-1}) + \alpha \ln c_A + \beta \ln S \quad (14)$$

当温度 T 及 S 恒定时,采用不同浓度的 c_A 或分压 p_A (Pa) 的流体 A 与同一粒度的固体 B 进行反应,得 $\chi - t$ 曲线图,将 $\ln(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0}$ 对 $\ln c_A$ 或 $\ln p_A$ 作图,由直线的斜率即可求出 α 值;当 T, c_A 或 p_A 恒定时,则采用不同粒度的固体与同一浓度或分压的流体进行反应,测得 $\chi - t$ 曲线图,将 $\ln(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0}$ 对 $\ln S$ 作图,由直线的斜率即可求出 β 值。

2 实验结果及分析

焦炭是典型的多孔介质, 而碳的气化反应是火法冶金、煤化工和城市煤气等工业过程的基本反应之一。因此, 本工作选择了焦炭与二氧化碳间进行的气-固反应



作为检验流体在多孔介质中反应分形模型的例证。

在焦炭气化反应动力学实验中, 主体设备为北京光学仪器厂生产的 PRT 型热天平。焦炭的主要成分(质量分数)为: 固定碳 74.44%, 灰分 23.27%, 挥发分 1.39% 和水分 0.8%, 粒状焦炭试样的平均半径为 44.25×10^{-4} cm; 二氧化碳气体含量 $\geq 96\%$, 并经过碱性焦性没食子酸脱氧以及氯化钙、硅胶脱水; 高纯氮气含量 $\geq 99.999\%$, 直接使用。

实验时, 称取 5 mg 焦炭试样松散平铺于刚玉坩埚内, 通入氮气并抽真空, 反复 5, 6 次, 使空气残压小于 2 Pa, 保持氮气流量 q_N 为 50 mL/min。升温至预定温度, 切换氮气流为 CO_2 气流, 其流量由预备实验确定。如图 1 所示, 当 CO_2 流量 $q_{\text{CO}_2} = 40, 60$ mL/min 时, 其焦炭转化率对温度的曲线 ($\chi - T$) 基本重合; 而在温度较高时, $q_{\text{CO}_2} = 10$ mL/min 的 $\chi - T$ 曲线与前者偏差稍大, $q_{\text{CO}_2} = 20$ mL/min 的 $\chi - T$ 曲线与前者偏差稍小。因此可以认为, 当 $q_{\text{CO}_2} = 40-60$ mL/min 时, 气相外扩散阻力可近似忽略, 故确定焦炭气化反应实验的 CO_2 流量 $q_{\text{CO}_2} = 50$ mL/min。

通常, 反应式 (15) 由以下两个步骤完成: 第一步, CO_2 分子与焦炭表面活化中心的碳原子 C_f 反应生成气态 CO 分子和化学吸附态 $\text{C}(\text{O})_f$; 第二步, 化学吸附态 $\text{C}(\text{O})_f$ 解吸生成气态 CO 分子。即 [7]。

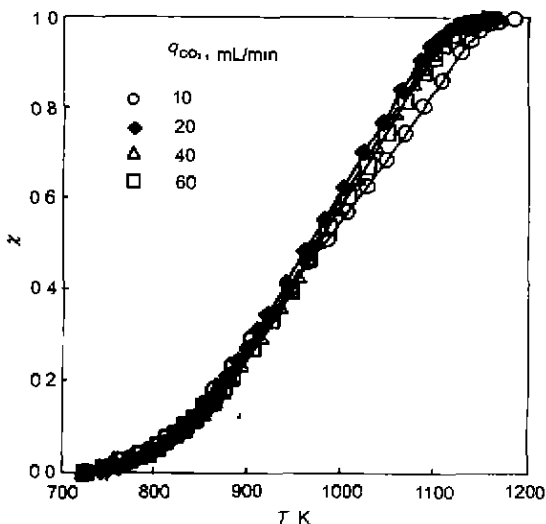
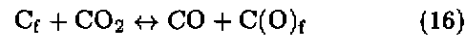


图 1 不同 CO_2 流量的焦炭转化率与温度的关系

Fig.1 Curves of the coke conversion χ vs temperature T for different CO_2 fluid contents q_{CO_2}



可见, 碳的气化反应式 (15) 是一个总包反应, 其速率方程符合式 (4) 或式 (5), 即该反应的反应级数为 $(\alpha + \beta)$ 。根据式 (14), 测定不同条件下的焦炭气化反应初始速率, 如表 1 (实验条件为: 温度 $T = 1098$ K; 总压力 $p_{\text{tot}} = 8 \times 10^4$ Pa, $(\text{CO}_2 + \text{N}_2)$ 气体流量为 80 mL/min; 焦炭为 $(-80+100)$ mesh, 5 mg) 和表 2 (实验条件为: $T = 1098$ K, $p_{\text{tot}} = 8 \times 10^4$ Pa, $q_{\text{CO}_2} = 50$ mL/min, 焦炭为 5 mg) 所示。

表 1 在不同 p_{CO_2} 下焦炭气化反应初始速率

Table 1 Initial rates of coke- CO_2 reaction at different values of p_{CO_2} ($T = 1098$ K, $p_{\text{tot}} = 8 \times 10^4$ Pa, $q_{\text{CO}_2 + \text{N}_2} = 80$ mL/min, $m_{\text{coke}} = 5$ mg)

| p_{CO_2}/p^0 | $(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0}$ $10^{-3}/\text{min}$ |
|-----------------------|--|
| 0.2 | 2.56 |
| 0.3 | 3.71 |
| 0.4 | 4.35 |
| 0.5 | 4.97 |
| 0.6 | 5.62 |
| 0.8 | 6.85 |

表 2 在不同 S 的焦炭气化反应初始速率

Table 2 Initial rates of coke- CO_2 reaction for different values of S ($T = 1098$ K, $p_{\text{tot}} = 8 \times 10^4$ Pa, $q_{\text{CO}_2} = 50$ mL/min, $m_{\text{coke}} = 5$ mg)

| Coke mesh | S m^2/g | $(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0}$ $10^{-3}/\text{min}$ |
|--------------|------------------------------|--|
| -20+40 | 5.960 | 3.59 |
| -40+60 | 7.949 | 4.28 |
| -60+80 | 9.459 | 4.32 |
| -80+100 | 11.190 | 4.76 |
| -100+120 | 12.317 | 5.25 |
| -120+140 | 13.545 | 5.48 |
| -140+160 | 14.483 | 5.66 |
| -160+180 | 15.333 | 5.89 |
| -180+200 | 16.560 | 6.53 |

将表 1 中的 $\ln(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0}$ 对 $\ln p_{\text{CO}_2}$ 作图 (见图 2a), 由直线: $\ln(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0} = 0.6879 \ln p_{\text{CO}_2} - 4.8206$, 即可求出 $\alpha = 0.69$; 将表 2 中的 $\ln(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0}$ 对 $\ln S$ 作图 (见图 2b), 由直线: $\ln(d\chi/dt)_{t \rightarrow 0} = 0.5483 \ln S - 6.6279$, 即可求出 $\beta = 0.55$ 。

焦炭气化反应的实验结果如图 3 所示。焦炭粗糙表面的分形维数 $D_s = 2.59$ [8], 采用式 (8) 整理该图的实验数据, 见图 4, 5 和表 3。可以看出: (1) 分形界面化学反应

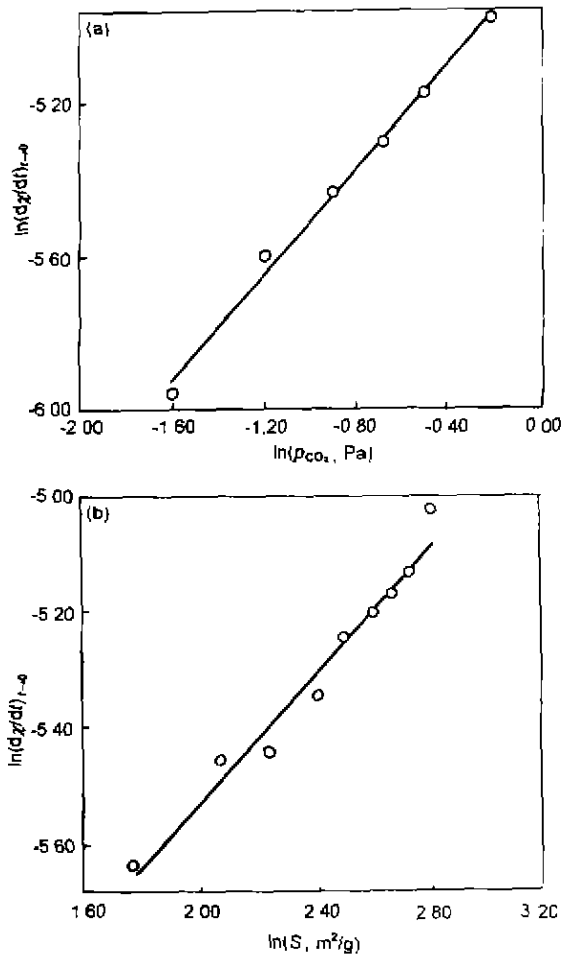


图2 $\ln(dx/dt)_{t \rightarrow \infty}$ 与 $\ln p_{CO_2}$ 和 $\ln S$ 的关系
 Fig.2 Plots of $\ln(dx/dt)_{t \rightarrow \infty}$ vs $\ln p_{CO_2}$ (a) and $\ln(dx/dt)_{t \rightarrow \infty}$ vs $\ln S$ (b)

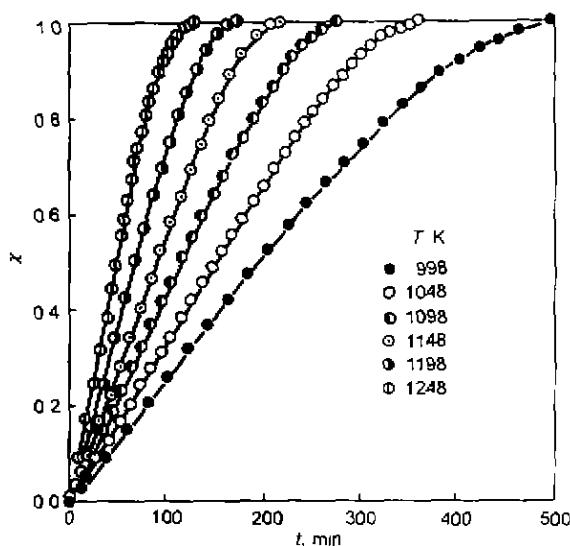


图3 998—1248 K 焦炭气化反应的实验曲线 [10]
 Fig.3 Experimental curves of the coke- CO_2 reaction in a range of 998—1248 K [10]

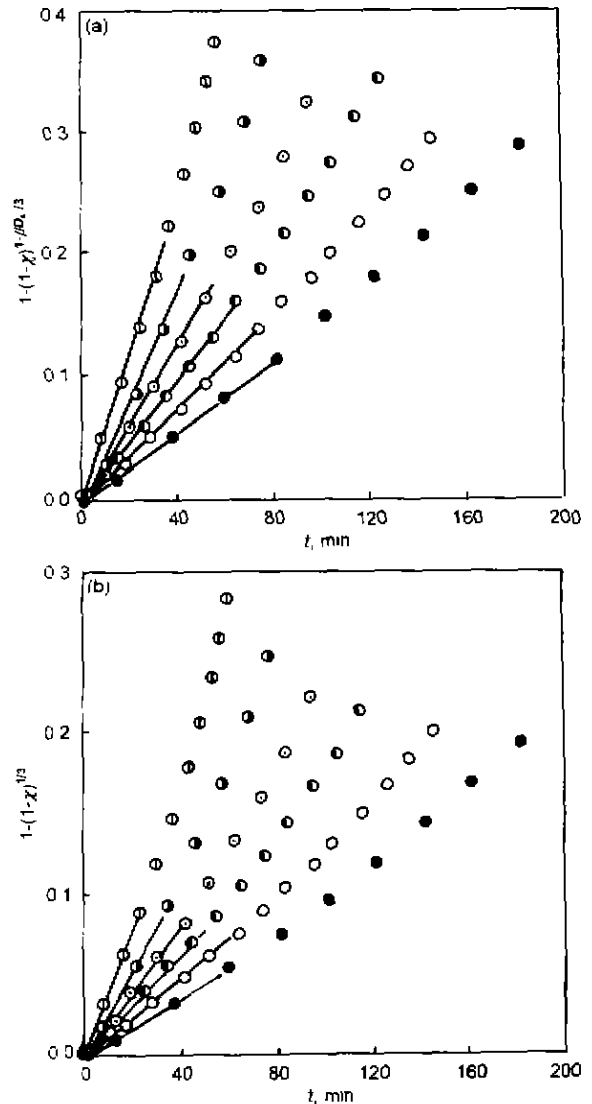


图4 $1 - (1 - \chi)^{1 - \beta D_s / 3}$ 和 $1 - (1 - \chi)^{1/3}$ 与 t 的局部关系
 Fig.4 Local curves of $1 - (1 - \chi)^{1 - \beta D_s / 3}$ vs t (a) and $1 - (1 - \chi)^{1/3}$ vs t (b)
 ● 998 K ○ 1048 K ● 1098 K
 ⊙ 1148 K ● 1198 K ⊕ 1248 K

模型在焦炭气化反应前期 ($\chi=0-0.35$), 与实验数据符合良好; (2) 分形模型式 (8) 与传统的收缩核模型 [11]

$$1 - (1 - \chi)^{1/3} = k'_c t \quad (18)$$

比较, 在相同的反应区域内, 分形模型的线性相关性更好, 即与实验数据符合更好, 并且随着动力学区域或转化率范围的扩大, 这种优势更加明显, 如表 4 所示. 其中, r_e 和 r'_e 分别为分形模型式 (8) 和收缩核模型式 (18) 的线性相关系数, k_c 和 k'_c 分别为式 (8) 和式 (18) 的表现速率常数.

根据 Arrhenius 定律, 焦炭气化反应的表现速率常

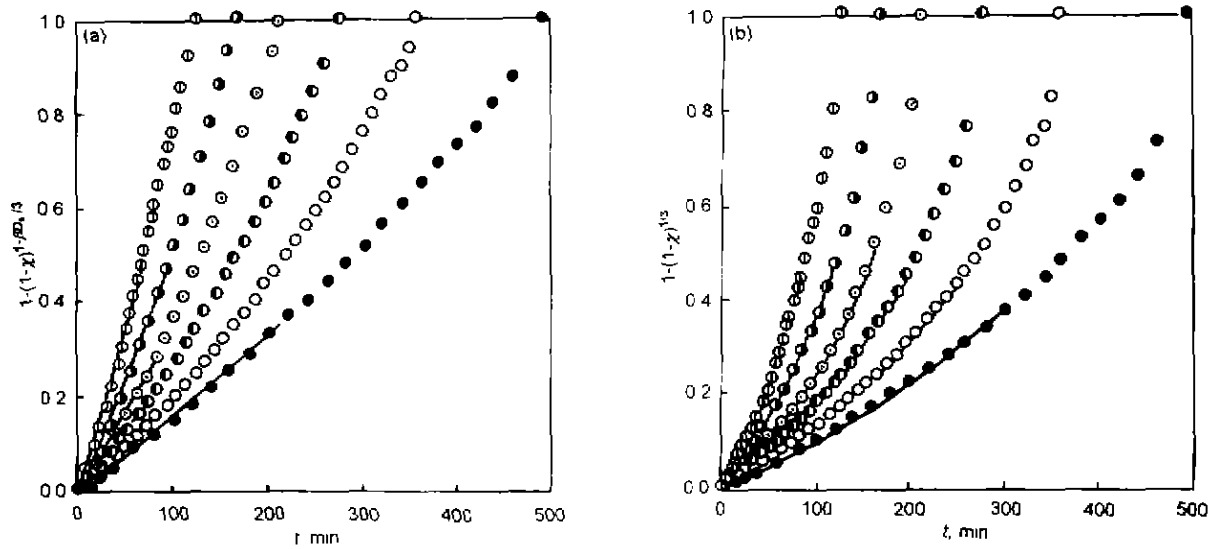


图 5 $1 - (1 - \chi)^{1 - \beta D_0 / 3}$ 和 $1 - (1 - \chi)^{1/3}$ 与 t 的关系
 Fig.5 Plots of $1 - (1 - \chi)^{1 - \beta D_0 / 3}$ vs t (a) and $1 - (1 - \chi)^{1/3}$ vs t (b)
 ● 998 K ○ 1048 K ● 1098 K
 ⊙ 1148 K ⊙ 1198 K ⊙ 1248 K

表 3 在不同温度下焦炭气化反应的表现速率常数
 Table 3 The apparent rate constants of the coke-CO₂ reaction at different temperatures

| T, K | χ | $k_c, 10^{-3}/\text{min}$ | r_e | $k'_c, 10^{-3}/\text{min}$ | r'_e |
|------|--------|---------------------------|--------|----------------------------|--------|
| 998 | 0—0.30 | 1.442 | 0.9973 | 0.941 | 0.9965 |
| 1048 | 0—0.32 | 1.895 | 0.9977 | 1.244 | 0.9970 |
| 1098 | 0—0.34 | 2.499 | 0.9984 | 1.644 | 0.9975 |
| 1148 | 0—0.36 | 3.192 | 0.9974 | 2.105 | 0.9962 |
| 1198 | 0—0.34 | 4.102 | 0.9910 | 2.672 | 0.9899 |
| 1248 | 0—0.45 | 6.009 | 0.9979 | 4.021 | 0.9963 |

表 4 在不同转化率范围内式 (8) 与式 (18) 线性相关性的比较
 Table 4 A comparison of linear relativities, r_e , of Eq.(8) and, r'_e , of Eq.(18) in different ranges of χ

| T, K | χ | r_e | r'_e |
|------|--------|--------|--------|
| 998 | 0—0.30 | 0.9973 | 0.9965 |
| | 0—0.42 | 0.9964 | 0.9945 |
| | 0—0.52 | 0.9965 | 0.9940 |
| | 0—0.62 | 0.9966 | 0.9932 |
| | 0—0.71 | 0.9967 | 0.9923 |
| | 0—0.79 | 0.9965 | 0.9905 |
| 1248 | 0—0.45 | 0.9979 | 0.9963 |
| | 0—0.55 | 0.9949 | 0.9914 |
| | 0—0.63 | 0.9918 | 0.9866 |
| | 0—0.71 | 0.9887 | 0.9810 |
| | 0—0.77 | 0.9886 | 0.9794 |
| | 0—0.81 | 0.9881 | 0.9777 |

数为

$$k_c = k_0 \exp(-E_c/RT) \quad (19a)$$

或

$$\ln k_c = \ln k_0 - E_c/RT \quad (19b)$$

其中, k_0 和 E_c 分别为界面化学反应的表现指数前因子以及表现活化能. 由式 (19), 采用表 4 数据, 以 $\ln k_c$ 和 $\ln k'_c$ 对 $1/T$ 作图 (见图 6), 则可得

$$\ln k_c = 0.0559 - 6593/T \quad (r_e = 0.9798) \quad (20)$$

$$\ln k'_c = -0.3002 - 6663/T \quad (r'_e = 0.9775) \quad (21)$$

即焦炭气化反应 k_c 和 k'_c 的表达式分别为

$$k_c = 1.057 \exp\left(-\frac{54814}{RT}\right)$$

$$\chi = 0 - 0.35 \quad T = 998 - 1248 \text{ K} \quad (22)$$

$$k'_c = 0.741 \exp\left(-\frac{55396}{RT}\right)$$

$$\chi = 0-0.35 \quad T = 998-1248 \text{ K} \quad (23)$$

由此得到焦炭气化反应的动力学参数 $k_0=1.057 \text{ min}^{-1}$, $E_c=54.814 \text{ kJ/mol}$. 张永发等^[12]在研究不同焦炭样本的气化反应动力学中,考虑了焦炭比表面积的变化,并引入了能近似定量描述这种变化的 Bhatia 方程^[13-15],所获得的表观活化能 $E_c=52.64-57.65 \text{ kJ/mol}$.可以看出,这两者基本一致.

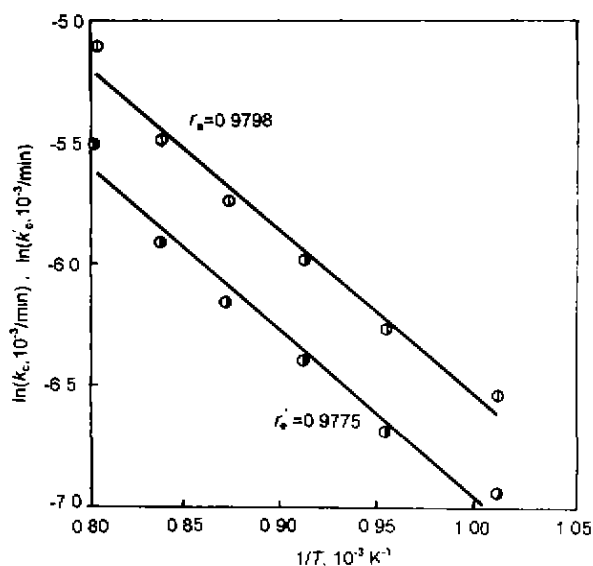


图6 焦炭气化反应的 $\ln k_c$ 和 $\ln k'_c$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.6 Arrhenius plots of $\ln k_c$ vs $1/T$ and $\ln k'_c$ vs $1/T$ of the coke- CO_2 reaction

○ $\ln k_c$, $r_s=0.9798$ ● $\ln k'_c$, $r'_s=0.9775$

3 结论

根据 Mandelbrot 的分形几何概念,建立了流体在粗糙表面进行化学反应的动力学模型

$$1 - (1 - \chi)^{1-\beta D_s/3} = \frac{bK_m^\beta M_r k_c^\alpha (1 - \beta D_s/3)t}{\rho^\beta D_s/3 \delta^\beta (D_s-2) m_0^{1-\beta D_s/3}}$$

及其无量纲模型

$$1 - (1 - \chi)^{1-\beta D_s/3} = t/t_1$$

并且得到焦炭气化反应的表观活化能 $E_c=54.814 \text{ kJ/mol}$.

这些模型适用于描述焦炭气化反应的速率过程.与传统的收缩核模型相比,分形模型与实验数据的符合程度更好,物理意义更清晰,且传统的收缩核模型只是分形模型在规整几何条件下的特殊形式.

参考文献

- [1] Mandelbrot B B. *The Fractal Geometry of Nature*. San Francisco: W. H. Freeman, 1982: 109
- [2] Li H Q, Cheng G Y. *Fractals and Fractal Dimensions*. Chengdu: Sichuan Education Press, 1990: 52
(李后强, 程光钰. 分形与分维. 成都: 四川教育出版社, 1990: 52)
- [3] Novak M M. *Fractals in The Natural and Applied Sciences*. Amsterdam: North-Holland, 1994: 1
- [4] Xin H W. *Reaction Kinetics in Fractal Media*. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Education Publishing House, 1997: 17
(辛厚文. 分形介质反应动力学. 上海: 上海科技教育出版社, 1997: 17)
- [5] Xie H P. *Introduction to Fractal—Rock Mechanics*. Beijing: Science Press, 1997: 93
(谢和平. 分形——岩石力学导论. 北京: 科学出版社, 1997: 93)
- [6] Fu Y N. *Blast Furnace Cokes*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 13
(傅永宁. 高炉焦炭. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 13)
- [7] Ma X H, Huang T, Wei L. *J Chem Ind Eng*, 1991; 42: 691
(马兴华, 黄滔, 尉俐. 化工学报, 1991, 42: 691)
- [8] Tao D P. *Thermochim Acta*, 1999; 338: 125
- [9] Tao D P. *Nonferrous Met Q*, 1994; 46: 51
(陶东平. 有色金属(季刊), 1994; 46: 51)
- [10] Tao D P. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2000; 13: 877
- [11] Szekey J, Evans J W, Sohn H Y. *Gas-Solid Reactions*. New York: Academic Press, 1976: 74
- [12] Zhang Y F, Xie K C, Ling D Q. *J Fuels Chem*, 1991; 19: 359
(张永发, 谢克昌, 凌大琦. 燃料化学学报, 1991; 19: 359)
- [13] Bhatia S K, Perlmutter D D. *AIChE J*, 1980; 26: 379
- [14] Bhatia S K, Perlmutter D D. *AIChE J*, 1981; 27: 247
- [15] Bhatia S K. *AIChE J*, 1987; 33: 1707