

KOPPLUNG VON CHEMISCHEN REAKTIONEN UND DIFFUSIONS- PROZESSEN BEI NICHTISOTHERMEN REAKTIONEN

GERHARD KLUGE

FSU Jena, Sektion Physik, Jena 69 (D.D.R.)

KLAUS HEIDE

FSU Jena, Sektion Chemie, Otto-Schott-Institut, Jena 69 (D.D.R.)

(Eingegangen am 1. Februar 1977)

ABSTRACT

It was investigated, how a chemical reaction was affected by diffusion processes. The analytical solution of the problem is presented for three sample geometries (plate, cylinder, sphere). Furthermore we perform an analysis of the dimensions and get the result, that four dimensionless parameters are essential for the reaction rate. The influence of these parameters on the thermogravimetric curves is discussed and the results are compared with experimental findings.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird untersucht, wie der Ablauf einer chemischen Reaktion durch gleichzeitig stattfindende Diffusion beeinflusst wird. Für drei Probenformen (Platte, Zylinder, Kugel) wird die analytische Lösung des Problems angegeben. Weiterhin wird eine Dimensionsanalyse durchgeführt. Man findet, daß vier dimensionslose Parameter für die Charakterisierung des Prozesses wichtig sind. Der Einfluss dieser Parameter auf die thermogravimetrischen Kurven wird diskutiert und die Ergebnisse werden mit experimentellen Daten verglichen.

EINLEITUNG

Beim Einschmelzen von Glasrohstoffen spielen verschiedene physikalische und chemische Prozesse eine Rolle. So können chemische Stoffe zersetzt werden, während andere neu gebildet werden. Die Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse hängt z.B. von den Diffusionsgeschwindigkeiten und von der Wärmeleitfähigkeit ab. Daneben hat die Korngröße, die Homogenität der Gemenge und die Realstruktur der einzelnen Gemengebestandteile einen grossen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit¹. Um Aussagen über die Einflüsse der unterschiedlichen Faktoren zu erhalten, sind gezielte Experimente erforderlich. Wichtige experimentelle Methoden sind dabei die dynamischen thermischen Analysenverfahren (DTA, TGA, FGA).

Die Auswertung der thermoanalytischen Messkurven bereitet besondere Schwierigkeiten, wenn sich mehrere Prozesse überlagern. Hier können durch theoretische Untersuchungen wesentliche Hinweise für die Auswertung erhalten werden.

In dieser Arbeit wird der Ablauf einer homogenen Zersetzungsreaktion in Zusammenhang mit gleichzeitig stattfindenden Diffusionsprozessen bei einer linearen Aufheizgeschwindigkeit berechnet. Da die Übertragung von Laborergebnissen auf technische Anlagen besondere Bedeutung hat, wird auch eine Dimensionsanalyse durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert, wobei insbesondere der Einfluss der chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, der Diffusionskonstanten, der Aktivierungsenergien und der Aufheizgeschwindigkeit auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Probe untersucht wird.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Zur strengen theoretischen Behandlung von Zersetzungsreaktionen unter nichtisothermen Bedingungen benötigt man die Bilanzgleichungen für die einzelnen Stoffkomponenten

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \operatorname{div} \mathcal{J}_k = \nu_k M_k J \quad (1)$$

und für die spezifische innere Energie u

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \operatorname{div} \bar{Q} = 0. \quad (2)$$

Hier sind

$$\rho = \sum_k \rho_k$$

die Massendichte, ρ_k die Dichte, \mathcal{J}_k die Diffusionsstromdichte und M_k das Molekulargewicht der Stoffkomponente k , ν_k die stöchiometrischen Koeffizienten, J die Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion und \bar{Q} die Wärmestromdichte. Es ist noch vorausgesetzt worden, dass am System keine äusseren Kräfte angreifen und dass das System ruht, d.h. die Geschwindigkeit ist Null ($v = 0$). Für die Ströme \mathcal{J}_k und \bar{Q}_k sollen die phänomenologischen Ansätze

$$\mathcal{J}_k = -D_k \operatorname{grad} \rho_k \quad (3)$$

$$\bar{Q} = -\kappa \operatorname{grad} T \quad (4)$$

gelten, d.h. Kreuzeffekte werden vernachlässigt. T ist die absolute Temperatur.

Die Zerfallsreaktion soll folgendermassen ablaufen:



Rückreaktionen und Wärmetönungen werden vernachlässigt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt dann der phänomenologische Ansatz

$$J = k_+ \frac{\rho_1}{M_1}. \quad (5)$$

Es soll noch angenommen werden, dass nur die gasförmige Komponente X_3 diffundiert, daß also $D_1 = D_2 = 0$ und damit auch $J_1 = J_2 = 0$ gilt. Der Diffusionskoeffizient D_3 und der Geschwindigkeitskoeffizient k_+ sollen den Arrheniusschen Ansätzen genügen:

$$D_3 = D_0 e^{-E_0/RT}, \quad k_+ = k_0 e^{-E/RT} \quad (7)$$

(E_0, E Aktivierungsenergien, R Gaskonstante). Für u gelte die kalorische Zustandsgleichung

$$u = c(T - T_0) + u_0 \quad (8)$$

(c spezifische Wärme). Bei Beschränkung auf eindimensionale Probleme lauten mit den eben gemachten Voraussetzungen die Gleichungen (1) und (2):

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -k_0 e^{-E/RT} \rho_1 \quad (9)$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = k_0 e^{-E/RT} \rho_1 \frac{M_2}{M_1} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \rho_3}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_3 \frac{\partial \rho_3}{\partial x} \right) = k_0 e^{-E/RT} \rho_1 \frac{M_3}{M_1} \quad (11)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0, \quad \lambda = \frac{\chi}{\rho c} \quad (12)$$

DIMENSIONSANALYSE

Bevor das gekoppelte Gleichungssystem (9) bis (12) gelöst wird, sollen dimensionslose Größen eingeführt werden. Dazu werden eine charakteristische Länge L , die Aufheizgeschwindigkeit m , eine mittlere Dichte ρ_0 und eine mittlere Aktivierungsenergie E_0 benutzt.

$$\text{Länge: } y = \frac{x}{L}$$

$$\text{Zeit: } \tau = \frac{t}{t_0}, \quad t_0 = \frac{E_0}{Rm}$$

$$\text{Temperatur: } \vartheta = \frac{RT}{E_0} = \frac{T}{T_0}$$

$$\text{Dichte: } r_i = \frac{\rho_i}{\rho_e} \frac{M_i}{M_e} \quad (13)$$

$$\text{Frequenzfaktor: } K = t_0 k_0 = \frac{E_0 k_0}{Rm}$$

$$\text{Diffusionskoeffizient: } H = \frac{t_0 D_0}{L^2} = \frac{E_0 D_0}{RmL^2}$$

$$\text{Temperaturleitvermögen: } A = \frac{\lambda t_0}{L^2} = \frac{E_0 \lambda}{RmL^2}$$

$$\text{Aktivierungsenergien: } \varepsilon = \frac{E_0}{E_D}, \nu = \frac{E_0}{E}$$

Mit den dimensionslosen Grössen nehmen die Gleichungen (9), (11) und (12) die Form

$$\frac{\partial r_1}{\partial \tau} = -K e^{-1/r_1} r_1 \quad (14)$$

$$\frac{\partial r_3}{\partial \tau} - H \frac{\partial}{\partial y} \left(e^{-1/r_3} \frac{\partial r_3}{\partial y} \right) = K e^{-1/r_3} r_1 \quad (15)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} - A \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} = 0 \quad (16)$$

an. Man sieht, daß die fünf dimensionslosen Parameter K , H , A , ε und ν den Ablauf der Zersetzungsreaktion mit Diffusion und Wärmeleitung wesentlich beeinflussen.

Zur eindeutigen Lösung des Gleichungssystems (14) bis (16) werden noch Anfangsbedingungen und Randbedingungen, z.B. die Vorgabe der gesuchten Grössen r_1 , r_3 und ϑ am Rand, benötigt. Im folgenden wird ein spezielles Beispiel durchgerechnet werden. Man kann aber schon, ohne die Lösung zu kennen, folgendes sagen:

1. Ergebnisse von Laborversuchen können auf technische Anlagen übertragen werden, wenn in beiden Fällen die Anfangs- und Randbedingungen sowie die dimensionslosen Koeffizienten K , H , A , ε und ν übereinstimmen. Daneben müssen in beiden Fällen die räumlichen Anordnungen geometrisch ähnlich sein.

2. Eine Vergrößerung der Aufheizgeschwindigkeit wirkt genau so, als ob k_0 , D_0 und λ alle im gleichen Mass verkleinert würden. Der Einfluss der Probengrösse, ausgedrückt durch L , macht sich nur im Diffusionskoeffizienten und im Wärmeleitvermögen bemerkbar. Wird die Probe vergrössert, dann wirkt sich das so aus, als ob D_0 und λ um den Faktor $1/L^2$ verkleinert würden. Man kann also durch Experimente, bei denen die Probengrösse und die Aufheizgeschwindigkeit geändert werden, entscheiden, ob die Diffusion oder die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist. Will man Wärmeleiteneffekte weitgehend ausschliessen, dann

muss man bekanntlich die Probe so klein wie möglich wählen. Ein kleines L vergrößert λ sehr stark, wirkt also so, als ob die Wärmeleitfähigkeit sehr stark anwächst.

ANALYTISCHE LÖSUNG DES PROBLEMS

Es soll angenommen werden, die Probe leite die Wärme so gut, dass die Temperatur in ihr immer homogen ist. Es bleiben dann die beiden Gleichungen (14) und (15) zu lösen. Zur Zeit $\tau = 0$ beginne gerade die Zersetzungsreaktion. Als Anfangsbedingung gilt dann

$$r_3(y, 0) = 0, r_1(y, 0) = 1, \vartheta(y, 0) = T_a = m\tau_a. \quad (17)$$

Als Randbedingung (die Zersetzungsreaktion laufe in einer Platte, die sich im Vakuum befinde, ab) wird gefordert:

$$r_3(y = 0, 1; \tau) = 0, \vartheta(y = 0, 1; \tau) = m(\tau_a + \tau). \quad (18)$$

Für r_1 ist keine Randbedingung erforderlich, da es sich um eine Homogenreaktion handelt.

Die Lösung der Gleichung (14) lautet:

$$r_1 = \exp \left\{ -K \int_0^{\tau} e^{-1/\nu(\tau_a + \tau')} d\tau' \right\} \quad (19)$$

Mit dieser Lösung hat die Gleichung (15) die Gestalt

$$\frac{\partial r_3}{\partial \tau} - H e^{-1/\nu(\tau_a + \tau)} \frac{\partial^2 r_3}{\partial y^2} = K e^{-1/\nu(\tau_a + \tau)} \exp \left\{ -K \int_0^{\tau} e^{-1/\nu(\tau_a + \tau')} d\tau' \right\} \quad (20)$$

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt mit Hilfe der Zeittransformation $d\tau' = \exp(-1/\nu(\tau_a + \tau))d\tau$ und den in Lit. 2 angegebenen Verfahren. Man erhält:

$$\begin{aligned} r_3(Hy, \tau) = & \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4K \sin(2n+1)\pi y}{(2n+1)\pi} \\ & \cdot \exp \left\{ -H(2n+1)^2 \pi^2 \int_0^{\tau} e^{-1/\nu(\tau_a + \tau')} d\tau' \right\} \cdot \int_0^{\tau} \exp \left\{ -\frac{1}{\nu(\tau_a + \tau')} + \right. \\ & \left. + K \int_0^{\tau'} e^{-1/\nu(\tau_a + \tau'')} d\tau'' - H(2n+1)^2 \pi^2 \int_0^{\tau'} e^{-1/\nu(\tau_a + \tau'')} d\tau'' \right\} d\tau' \quad (21) \end{aligned}$$

Experimentell wird nicht die Konzentration der Komponente X_3 in der Probe,

sondern die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes der Probe gemessen. Dieser ist in dimensionsloser Form durch

$$\frac{dM}{d\tau} = \int_F J_3 d\vec{f} = -FH e^{-1/\alpha(\tau_0 + \tau)} \frac{\partial r_3}{\partial y}, \quad J_3 = \frac{I_0}{\rho_0 L} j_3 \quad (22)$$

gegeben. $dM/d\tau$ wurde für drei Probenformen berechnet:

1. Platte

$$\begin{aligned} \frac{dM}{d\tau} &= 4FKH e^{-1/\alpha(\tau_0 + \tau)} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\tau'} \left\{ e^{-H(2n+1)^2 x^2} \int_{\tau'}^{\tau} e^{-1/\alpha(\tau_0 + \tau')} d\tau' \right. \\ &\cdot \exp - \left[\frac{1}{\nu(\tau_0 + \tau')} + K \int_0^{\tau'} e^{-1/\nu(\tau_0 + \tau')} d\tau'' \right] \left. \right\} d\tau' \end{aligned} \quad (23)$$

2. Zylinder

$$\begin{aligned} \frac{dM}{d\tau} &= 2F_z KH e^{-1/\alpha(\tau_0 + \tau)} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\tau'} \left\{ e^{-Hh_n^2 x^2} \int_{\tau'}^{\tau} e^{-1/\alpha(\tau_0 + \tau')} d\tau' \right. \\ &\cdot \exp - \left[\frac{1}{\nu(\tau_0 + \tau')} + K \int_0^{\tau'} e^{-1/\nu(\tau_0 + \tau')} d\tau'' \right] \left. \right\} d\tau' \end{aligned} \quad (24)$$

3. Kugel

$$\begin{aligned} \frac{dM}{d\tau} &= F_k KH e^{-1/\alpha(\tau_0 + \tau)} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\tau'} \left\{ e^{-Hk_n^2 x^2} \int_{\tau'}^{\tau} e^{-1/\alpha(\tau_0 + \tau')} d\tau' \right. \\ &\cdot \exp - \left[\frac{1}{\nu(\tau_0 + \tau')} + K \int_0^{\tau'} e^{-1/\nu(\tau_0 + \tau')} d\tau'' \right] \left. \right\} d\tau' \end{aligned} \quad (25)$$

(F , F_z , F_k Flächen von Platte, Zylinder und Kugel)

SPEZIALFÄLLE

In der Lösung (21) sind zwei in der Literatur bereits behandelte Spezialfälle enthalten. Läuft die chemische Reaktion sehr schnell ab, dann ist sehr kurz nach der Zeit $\tau = 0$ die Zersetzung der Komponente X_1 schon fast beendet und man kann als

Anfangs- und Randbedingung für die dann nur noch zu lösende Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial r_3}{\partial \tau} - H e^{-1/\omega} \frac{\partial^2 r_3}{\partial y^2} = 0 \quad (26)$$

$r_3(y, 0) = \text{const.}$ (Anfangsbedingung)

$r_3(\text{Rand}) = 0$ (Randbedingung)

wählen. Dieses Problem wurde von Ozawa³ ausführlich behandelt.

Läuft andererseits die Diffusion sehr schnell ab, dann wird das Verhalten der Probe bereits vollständig durch die kinetischen Gleichungen (9) bis (11) mit $D_3 = 0$ bzw. $H = 0$ festgelegt. Die Lösung des Problems, die ausführlich von Šesták⁴ diskutiert wurde, erhält man durch nochmalige Integration der Gleichung (20) bezüglich τ mit $H = 0$.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Um Aussagen über den Einfluss der Parameter H , K , ε und v sowie der Geometrie (Platte, Zylinder, Kugel) auf die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes der Probe zu erhalten, haben wir für einige speziell gewählte Zahlenwerte die Kurve $dM/d\tau$ numerisch berechnet. Dabei zeigt sich, dass der Einfluss der Probengestalt auf die Lage des Maximums von $dM/d\tau$ relativ gering ist (Abb. 1). Die Verkleinerung des Parameters H bewirkt eine Verschiebung des Maximums von $dM/d\tau$ zu grösseren Zeitwerten. Ausserdem verbreitert sich die Kurve stark. D.h. der Gewichtsverlust setzt infolge der langsameren Diffusion später ein und er zieht sich über eine längere Zeit hin (Abb. 2). Ganz ähnlich wirkt eine Änderung des Verhältnisses der Aktivierungsenergien $\varepsilon = E/E_D$. (Es wurde bei den Rechnungen der Einfachheit wegen $E_0 = E$ angenommen (Abb. 3).) Wachsendes ε heisst entweder abnehmende Aktivierungsenergie E_D für die Diffusion und damit Vergrösserung der Diffusionsgeschwindigkeit oder aber zunehmende Aktivierungsenergie E für die chemische Reaktion und damit Verringerung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Bei dem gewählten Wert für $H = 1,5 \cdot 10^{17}$ bewirkt eine Änderung von K um 2 Zehnerpotenzen keine wesentliche Verschiebung des Maximums, d.h. die Reaktion ist in diesem Bereich im wesentlichen durch die Diffusion festgelegt. Will man entscheiden, ob der Reaktionsablauf durch die Geschwindigkeit der Diffusion oder der chemischen Reaktion bestimmt wird, dann ändere man bei einem Versuch L und damit H (während K konstant bleibt) und bei einem zweiten Versuch die Aufheizgeschwindigkeit und L , so dass mL^2 und damit auch H konstant bleibt, während sich K ändert. Durch experimentelle Untersuchungen an Modellsubstanzen konnte das in dieser Arbeit berechnete Zersetzungsverhalten (Abhängigkeit von Probengrösse und Aufheizgeschwindigkeit) im wesentlichen bestätigt werden⁵. Eine Analyse verschiedener experimenteller Ergebnisse zeigt jedoch, dass sehr häufig mehrere chemische Reaktionen (mit Rückreaktion) gleichzeitig ablaufen, so dass das Modell in dieser Richtung noch erweitert werden muss. (Zur Kopplung chemischer Reaktionen ohne Diffusion

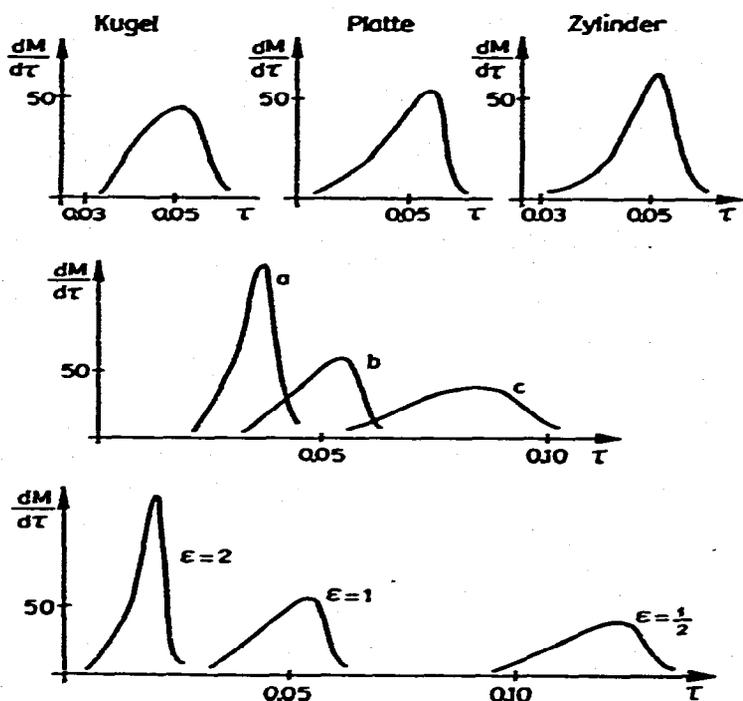


Abb. 1. $dM/d\tau$ für Kugel, Platte und Zylinder mit $H = 1,5 \cdot 10^7$; $K = 6 \cdot 10^{17}$ und $\epsilon = 1$.

Abb. 2. $dM/d\tau$ für $H = 1,5 \cdot 10^9$ (a); $H = 1,5 \cdot 10^7$ (b); $H = 1,5 \cdot 10^5$ (c) mit $K = 6 \cdot 10^{17}$ und $\epsilon = 1$ (Platte).

Abb. 3. $dM/d\tau$ für 3 Werte von ϵ mit $H = 1,5 \cdot 10^7$ und $K = 6 \cdot 10^{17}$ (Platte).

siehe Lit. 6). Eingehende Untersuchungen über das Zersetzungsverhalten von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Hochvakuum ergaben Oszillationen der Zersetzungsgeschwindigkeit. Diese Oszillationen können mit Homogenreaktionen allein nicht erklärt werden. Theoretische Untersuchungen bei Berücksichtigung von Phasengrenzreaktionen sind im Gange.

LITERATUR

- 1 A. R. Cooper, *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Naturwiss. Reihe*, 23 (1974) 349.
- 2 A. Kneschke, *Differentialgleichungen und Randwertprobleme*, Bd. II, VEB Verlag Technik, Berlin, 1960.
- 3 T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, 5 (1973) 563.
- 4 J. Šestak, V. Satava und W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 7 (1973) 333.
- 5 K. Heide und H. J. Eichhorn, *J. Therm. Anal.*, 7 (1975) 397.
- 6 K. Heide, G. Kluge, W. Reiprich und H. Hobert, *Thermal Analysis*, Bd. 1, Proc. IV. ICTA, Budapest, 1974, p. 123.