Показано, що варіюванням умов гідротермального модифікування можна отримувати феросилікагелі з різним вмістом заліза з заданими значеннями величини питомої поверхні (20-600 $м^2/г$), сорбційного об'єму пор (0,1-1 $см^3/г$), сумарного об'єму пор (0,3-2,5 $см^3/г$), діаметра пор (30-5000 Å), при чому отримувати сорбенти з різним фазовим складом, що в значному ступеню визначає можливості їх застосування.

Список літератури: 1. *Нефедов, Б. К.* Катализаторы процессов углубленной переработки нефти [Текст] / *Б. К. Нефедов, Е. Д. Радченко, Р. Р. Алиев.* – М. : Химия, 1992. – 266 с. **2**. *Неймарк, И. Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов [Текст] / И. *Е. Неймарк*. – Киев : Наукова думка, 1982. – 104 с.**3.** *Ермоленко, Н. Ф.* Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов [Текст] / Н. Ф. Ермоленко, М. Д. Эфрос. – Минск : Наука и техника, 1981. – 288 с.**4.** *Сидорчук, В. В.* Влияние гидротермальной обработки на структуру бинарных адсорбентов $ZrO_2 \cdot SiO_2$, $SnO_2 \cdot SiO_2$ [Текст] / *В. В. Сидорчук, В. А. Кагановский, В. М. Чертов* // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1984. – С. 58 – 60.**5.** *Комаров, В. С.* Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов [Текст] / *В. С. Комаров, И. Б. Дубницкая*. – Минск : Наука и техника, 1981. – 336 с.**6**. *Чертов, В. М*. Некоторые особенности гидротермального старения силикагеля [Текст] / *В. М. Чертов, В. В. Цырина* // Колл. журн. – 1985. – т. 47, в. 5. – С. 922 – 926.**7**. *Кельцев, Н. В.* Основы адсорбционной техники [Текст] / *Н. В. Кельцев. – М. Кельцев, Н. В.* : Химия, 1984. – 592 с.**8.** *Грег, С., Синг,* К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] : пер. с англ.–М. : Мир, 1970. – 407 с.

Поступила в редколлегию 07.06.2012

УДК 622.646.023.622.795:536.24

В.О. СКАЧКОВ, канд. техн. наук, доц., ЗДІА, Запоріжжя,
В.І. ІВАНОВ, ст. викл., ЗДІА, Запоріжжя,
С.А.ВОДЕННІКОВ, докт. техн. наук, проф., зав. каф., ЗДІА, Запоріжжя,
Ю.В. МОСЕЙКО, канд. пед. наук, доц., ЗДІА, Запоріжжя

ПРО КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ОСАДЖЕННЯ БОРУ НА ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Викладено підхід до вивчення кінетичних параметрів осадження твердого осаду у вигляді кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон у проточному термохімічному реакторі ізобарного типу.
Ключові слова: кристалічний бор, вуглецеве волокно, проточний реактор, кінетичні параметри

Изложен подход к изучению кинетических параметров осаждения твердого осадка в виде кристаллического бора на поверхности углеродных волокон в проточном термохимическом реакторе изобарного типа.
Ключевые слова: кристаллический бор, углеродное волокно, проточный реактор, кинетические параметры

It is carried out approach to study of kinetic parameters for deposition of hard sediment as the crystalline boron on the surface of carbon fibres in the flowing thermochemical reactor of isobar type.
Keywords: crystalline boron, carbon fibre, flowing reactor, kinetic parameters

Вступ

Важливим напрямом сучасного матеріалознавства є створення термостійких міцних композитів з низькою питомою вагою, до яких відносять боровуглецеві композити на основі вуглецевих волокон і борної матриці, що мають питому вагу в межах 1,6…1,8 г/см^3 [1].

Для створення безпористої борної матриці застосовують метод осадження з рухомою зоною розкладання диборана за товщиною вуглецевого каркаса, що засновано на створенні заданого градієнта температури за об'ємом каркаса [2].

Під час практичної реалізації процесу одержання зазначених компо-зитів необхідним є знаходження раціональних значень технологічних параметрів: температури, концентрації диборану та швидкості його подавання до реактора.

Постановка завдання

Завданням досліджень є розробка методики обчислення кінетичних параметрів хімічної реакції розкладання диборану та дифузії бору під час його осадження на поверхні вуглецевих волокон у проточному реакторі.

Розробка методики обчислення

Реактор для осадження бору подають у вигляді двох коаксіально розташованих кварцових циліндрів. На бічній поверхні циліндра меншого діаметра рівномірно укладено вуглецеві волокна, які піддають нагріванню за допомогою ніхромового нагрівача, розташованого усередині циліндра. На вхід реактора подають гідрид бору, на виході з нього одержують диборан, що не прореагував, а також продукти його повного та неповного розкладання. Зазначений реактор є ізобарним, що дозволяє спростити моделювання процесу осадження бору [3].

У реакторі реалізують конвективно-дифузійне перенесення маси реа-гуючого газу. Рівняння перенесення речовини за умов хімічного перетворення для поточного середовища подають у вигляді:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}\left(\vec{U} \cdot \rho_i - D_{iN} \cdot \nabla \rho_i\right) = k_i \cdot \sum_{i=1}^{N} \rho_i^{n_i} \quad , \qquad (1)$$

де ρ_i – парціальна щільність i-го реагуючого компонента газового середовища; $\vec{U}$ – швидкість потоку газового середовища; D_{iN} – коефіцієнт дифузії i-го компонента у газовому середовищі з N компонентів; τ – тривалість процесу; k_i n_i – константа швидкості та порядок хімічної реакції за і-тим компонентом відповідно.

Для зручності розглядання рівняння (1) його подають через молярні концентрації та одержують:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}\left(\vec{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i\right) = k_i \cdot \sum_{i=1}^{N} C_i^{n_i} \quad , \qquad (2)$$

де C_i – концентрація i-го компонента в обсязі реакційного середовища.

У разі, коли відбувається хімічна взаємодія речовин і з'являється необхідність дослідження конвективно-дифузійного перенесення кожного

компонента, складають систему, що містить *N* рівнянь типу (5), записаних для *N* компонентів.

Вважаючи, що об'ємні реакції є відсутніми, рівняння (5) можна записати як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \mathrm{div}\left(\overrightarrow{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i \right) = 0 \ . \qquad (3)$$

Інтегрування рівняння (5) припускає відомі початкові та межові умови процесу.

Межові умови визначають умови хімічної взаємодії на межі сполу-чення реакційних газів і нагрітих поверхонь, її газопроникність та активність.

Щільність потоку компонентів газового середовища j_k^i на реакційну поверхню визначають за допомогою співвідношення:

$$j_k^i = D_{iN} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial \Pi} \right|_{\Gamma} = W_{г.\text{хім}.p}^i \ , \qquad (3)$$

де $W_{г.\text{хім}.p}^i$ – швидкість гетерогенної реакції; $W_{г.\text{хім}.p}^i = k_i^{г} \cdot C_0^i \cdot S_{пит}$, $k_i^{г}$ – константа швидкості гетерогенної реакції; $\tilde{N}_0^i$ – концентрація *i*-того компонента газового середовища на реакційній поверхні; $S_{пит}$ – питома реакційна поверхня; *Г*, П – межа та нормаль реакційної поверхні.

Очевидно, що концентрація газового реагенту біля реакційної поверх-ні змінюватиметься доти, доки швидкість дифузії з обсягу реактора та швидкість дифузії на реакційну поверхню відрізнятимуться одна від одної. Якщо прийняти закон змінювання концентрації від ядра реактора до реакційної поверхні таким, що є лінійним, то градієнт концентрації визначатиметься рівнянням [4]:

$$\frac{dC}{d\Pi} = \frac{C_i - C_0}{\delta} \ , \qquad (4)$$

де δ – товщина дифузійного шару.

Підставляючи співвідношення для $W_{\tilde{a}.\tilde{o}\tilde{i}\tilde{i}\ .\tilde{\partial}}^i$ та (4) до рівняння (3), одержують залежність між концентрацією реакційного газу в потоці та його концентрацією на питомій реакційній поверхні реактора:

$$D_{iN} \cdot \frac{\left(C_i - C_o^i \right)}{\delta} = S_{пит} \cdot k_i^{г} \cdot C_0^i \ . \qquad (5)$$

Звідки

$$C_0^i = \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{пит} \cdot k_i^{г} + \beta_i} \ , \qquad (6)$$

де β_i – константа швидкості дифузії ($\beta_i = D_{IN} / \delta$).

З метою подальшого спрощення рівняння (6) вводять припущення:

– розглядають круговий циліндровий реактор, для якого всі функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної коор-динати;

– швидкість газового потоку спрямована уздовж осі реактора, а швидкість дифузії реакційних газів уздовж зазначеної осі є досить малою;

– розглядають стаціонарний, сталий та ізотермічний режим роботи реактора.

Реакційною поверхнею у реакторі слугує площа поверхні вуглецевого волокна та трубчастого каркаса, на якому закріплено волокно. Врахо-вуючи, що

вуглецеве волокно, яке укладено за напрямом радіуса до каркаса, має незначну товщину а також достатньо значні зазори між окремими волокнами, то дифузійними процесами в обсязі волокна з високою мірою достовірності можна нехтувати.

Питома поверхня вуглецевого волокна на одиницю довжини каркаса може бути записана як

$$S_{пит}^{B} = \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L_{в}} \ , \tag{7}$$

де m – маса вуглецевого волокна, укладеного за довжиною каркаса; r, ρ – радіус і щільність вуглецевого волокна відповідно; L_B – довжина укла-дання волокна на каркасі.

Питому реакційну поверхню у реакторі визначають за допомогою співвідношення

$$S_{пит} = \left(2\pi \cdot R + \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L_{в}} \right) , \tag{8}$$

де R – радіус трубчастого каркаса.

З урахуванням прийнятих припущень рівняння перенесення реакційного газу реактором має вигляд:

$$\frac{d\left(U \cdot C_i\right)}{dz} + k_i^{г} \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{пит} \cdot k_i^{г} + \beta_i} = 0 \ , \tag{9}$$

де U – швидкість потоку на осі реактора; z – координатна вісь, спрямована за віссю реактора.

На реакційній поверхні реалізують процес осадження твердого осаду у вигляді полікристалічного бору за реакцією:

$$B_2H_6 \Rightarrow 2B + 3H_2 \tag{10}$$

Процес розкладання диборана (10) відбувається в інтервалі температур 500…700 °С з появою іншого газоподібного продукту – водню, при цьому концентрація диборана щодо довжини реактора зменшується через його розкладання та розбавлення воднем.

Вводячи ступінь розкладання диборана α, з урахуванням реакції (10) можна записати

$$C^{H_2} = 3\alpha \cdot C_{вх}^{B_2H_6} \ ; \tag{11}$$

$$C^{B_2H_6} = C_{вх}^{B_2H_6} \cdot \left(1 - 4\alpha\right) \ ; \tag{12}$$

$$U = U_{вх} \cdot \left(1 + 2\alpha\right), \tag{13}$$

де $C_{вх}^{B_2H_6}$ – концентрація диборана на вході до реактора; $U_{вх}$ – швидкість газового потоку на вході до реактора.

Враховуючи співвідношення (11)-(13), рівняння (9) можна подати у вигляді

$$\left(\frac{2 + 16\alpha}{1 - 4\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\Omega}{\theta + \beta} = 0 \ , \tag{14}$$

де $\Omega = \dfrac{k_{B_2H_6}^{г} \cdot \beta}{U_{вх}}$; $\theta = S_{пит} \cdot k_{B_2H_6}^{г}$.

Для рівняння (14) межову умову задають як

$$\alpha\big|_{z=0} = 0 \ . \tag{15}$$

Розв'язання рівняння (14) за умови (15) можна подати як

$$4\alpha - 1{,}5\, ln\left(1-4\alpha\right) = \frac{\Omega \cdot z}{\theta+\beta} \ . \tag{16}$$

Ступінь розкладання диборана за вказаних умов є величиною достатньо малою. Тоді, розкладаючи натурального логарифма у ряд Макларена та нехтуючи членами другого порядку мализни, одержують

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10 \cdot \left(\theta+\beta\right)} \ . \tag{17}$$

З рівняння (13) можна записати

$$\alpha\big|_{z=L} = 0{,}5\left(\frac{U_{вих}}{U_{вх}} - 1\right), \tag{18}$$

де $U_{вих}$ – швидкість реакційних газів на виході з реактора.

Порівнюючи співвідношення (18), подане для $z = L$, і співвідношення (17), після нескладних перетворень можна одержати

$$k^{г}_{B_2H_6} = \frac{5D_U \cdot \beta}{\left(\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S_{пит}\right)} \ , \tag{19}$$

де $D_U = U_{вих} - U_{вх}$.

Рівняння (24) задає значення константи швидкості розкладання дибо-рану на поверхні вуглецевих волокон, що закріплено на трубчастому каркасі.

Виміряне значення швидкості осадження бору на поверхні вуглеце-вих волокон можна визначити як

$$W_л = \frac{\Delta m \cdot \left(z + \Delta z\right)}{\rho_в \cdot S_{пит} \cdot \Delta z \cdot \tau} \ , \tag{20}$$

де $W_л$ – лінійна швидкість розкладання бору; Δm – маса осадженого бору на довжині Δz у точці z; $\rho_в$ – питома вага бору.

Розрахункове значення швидкості осадження бору можна обчислити з використанням співвідношення

$$W_л = \frac{k^{г}_{B_2H_6} \cdot \beta \cdot C^{B_2H_6}_{вх} \cdot \left[1-\alpha\left(z\right)\right] \cdot S_{пит}}{S_п \cdot k^{г}_{B_2H_6} + \beta} \ . \tag{21}$$

Зіставлення правих частин співвідношень (20) і (21) дозволяє записати

$$\beta = \frac{\Delta m}{\left[C^{B_2H_6}_{вх} \cdot \left(1-\alpha\right) \cdot \rho_B \cdot S_{пит} \cdot \Delta z \cdot \tau\right] - \dfrac{\Delta m}{k_{B_2H_6} \cdot S_{пит}}} \ . \tag{22}$$

Співвідношення (22) дозволяє бчислити значення швидкості дифузії із обсягу реактора на реакційну поверхню. Враховуючи залежність β від коефіцієнта дифузії, можна визначити товщину дифузійного шару.

Висновки

На основі вирішення задачі перенесення газового середовища в кру-говому проточному реакторі ізобарного типу з розкладанням диборана на нагрітій

поверхні вуглецевих волокон побудовано методику визначення кінетичних параметрів процесу розкладання та дифузії бору з обсягу реактора на поверхню вуглецевих волокон.

Список літератури: 1. *Скачков, В. А*. Бороуглеродные композиционные материалы / *В. А. Скачков, В. И. Иванов, А. Л. Иващенко* // Стратегия качества в промышленности и образовании : материалы межд. научн.-практ. конф. – Днепропетровск-Варна : Пороги-ТУ Варна, 2006. – Т. 1. – С. 184. **2**. *Гурин, В. А*. Исследование газофазного уплотнения пироугле-родом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза / *В. А. Гурин, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов* // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45. **3**. *Денисов, Е. Т.* Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М. : Высшая школа, 1988. – 390 с. – Библиогр. : с. 374-382. – ISBN 5-06-001337-5**. 4**. *Франк-Каменецкий, Д. А*. Диффузия и теплопередача в химичес-кой кинетике / *Д. А. Франк-Каменецкий*. – М. : Наука, 1967. – 491 с. – Библиогр. : с. 485-489.

Поступила в редколлегию 03.06.2012

УДК 541.127: 542.943

А.Г. ГАЛСТЯН, канд. техн. наук, доц., Института химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, Рубежное

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРНЫХ АЦЕТИЛАМИНОТОЛУОЛОВ С ОЗОНОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ МАРГАНЕЦБРОМИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Вивчено кінетику реакції озону з ацетиламінотолуолами в середовищі оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти і змішаного манганбромідного каталізатора. Показано, що основними продуктами окиснення в цих умовах є відповідні ацетиламінобензилідендіацетати (56-67%), в продуктах реакції також знайдено ацетиламінобензилацетати (18-20%). Розглянуто механізм каталізу, що пояснює отримані експериментальні дані
Ключові слова: Окиснення, ацетиламінотолуол, озон, каталізатор.

Изучена кинетика реакции озона с ацетиламинотолуолами в среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты и смешанного марганецбромидного катализатора. Показано, что основными продуктами окисления в этих условиях являются соответствующие ацетиламино-бензилидендиацетати (56-67%), в продуктах реакции также обнаружены ацетиламинобензилацетаты (18-20%). Рассмотрен механизм катализа, объясняющий полученные экспериментальные данные.
Ключевые слова: Окисление, ацетиламинотолуол, озон, катализатор.

The kinetics of liquid-phase catalytic oxidation of acetylaminotoluene with of ozone in the presence of sulfuric acid and manganese acetate (II) and potassium bromid . It is shown that the main products of oxidation in these conditions are acetylaminobenzilidendiatsetat (56-67%) and acetylaminobenzilatsetat (18-20%). The mechanism of redox catalysis.
Keywords: Oxidation, acetylaminotoluene, ozone, catalyst.

1. Введение

Ранее [1,2] было показано, что селективное окисление аминотолуолов озоном без разрушения ароматического кольца протекает в растворе уксусного ангидрида в присутствии марганец (II) ацетата и катализатора ацилирования – серной кислоты. Основными продуктами реакции в условиях катализа являются