

Modern and effective methods to combat pathogenic microorganisms [Text] / *B. Stephen, Jr. Martin, D. Chuck, James D. Freihaut, William P. Bahnfleth, Josephine Lau, Ana Nedeljkovic-Davidovic* [Text] // ASHRAE JOURNAL, 2008 – Т. 50 № 8. **3.** *Вассерман, А. Л.* Ультрафиолетовое излучение в профилактике инфекционных заболеваний [Текст] / *А. Л. Вассерман, М. Г. Шандала, В. Г. Юзбашев* // Медицина. - Москва, 2003. – 208 с. **4.** *Антонченко В. Я.* Основы физики воды [Текст] / *В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин* // Киев. Изд-во Наук. Думка, 1991, - 672 с. **5.** *Kowalski, W. J.* Mathematical Modeling of UVGI for Air Disinfection [Text] / *W. J. Kowalski, W. Bahnfleth, D. L. Witham, B. F. Severin, T. S. Whittam* // Quantitative Microbiology 2. - 2000. – P. 34–38. **6.** *Семенов, А. О.* Ультрафіолетове випромінювання та оптичні властивості матеріалів в УФ-області [Текст] / *А. О. Семенов, А. Д. Кобишчан, Н. В. Семенова* // Сборник научных трудов SWorld. – 2014. – Т. 2, № 1. – С. 76-80. **7.** *Elyasi, S.* Simulation of UV photoreactor for water disinfection in Eulerian framework [Text] / *S. Elyasi, F. Taghipour* // Chemical Engineering Science. – 2006. – Т. 61, № 14. - P. 4741 - 4749. **8.** *Sharifi-Yazdi, M. K.* Inactivation of pathogenic bacteria using pulsed UV-light and its application in water disinfection and quality control [Text] / *M. K. Sharifi-Yazdi* // Acta Medica Iranica. – 2006. – Т. 44, № 5. – P. 305 - 306. **9.** *Semenov, A. A.* Bactericidal irradiators for ultraviolet disinfection of indoor air [Text] / *A. A. Semenov, G. M. Kozhushko* // European Applied Sciences. – 2013. – Т. 1, № 13. – 226 - 228.

**Bibliography (transliterated):** **1.** *Gray, N. F.* (2014). Ultraviolet Disinfection. Microbiology of Waterborne Diseases, 2, 617-630. **2.** *Stephen, B. Martin, Jr., Chuck, D., James, D. Freihaut, William, P. Bahnfleth, Lau, J., Nedeljkovic-Davidovic, A.* (2008). Germicidal ultraviolet irradiation. Modern and effective methods to combat pathogenic microorganisms. ASHRAE JOURNAL, Vol. 50, №8. **3.** *Wasserman A. L., Shandala M. G., Yuzbashev V. G.* (2003). Ultraviolet radiation in the prevention of infectious diseases. M: Medical, 208 p. **4.** *Antonchenko, V., Davydov, A., Ilyin, V.* (1991). Basic physics of water. Kiev. Publishing House of Science Dumka. - 672 p. **5.** *Kowalski, W. J., Bahnfleth, W., Witham, D. L., Severin B. F., Whittam T. S.* (2000). Mathematical Modeling of UVGI for Air Disinfection. Quantitative Microbiology, 2, 34–38. **6.** *Semenov, A., Kobischan, A., Semenova, N.* (2014). Ultraviolet radiation and the optical properties of materials in the UV region. Collection of scientific papers SWorld. – Vol. 2, № 1, 76 - 80. **7.** *Elyasi, S., Taghipour F.* (2006). Simulation of UV photoreactor for water disinfection in Eulerian framework. Chemical Engineering Science. - Vol. 61, № 14, 4741 - 4749. **8.** *Sharifi-Yazdi, M. K.* (2006). Inactivation of pathogenic bacteria using pulsed UV-light and its application in water disinfection and quality control. Acta Medica Iranica. – Vol. 44, № 5, 305 - 306. **9.** *Semenov, A. A., Kozhushko, G. M.* (2013). Bactericidal irradiators for ultraviolet disinfection of indoor air. European Applied Sciences. – Vol. 1, № 13, 226 - 228.

*Надійшла (received) 17.06.2014*

**УДК 661.961.1**

**Н. Ф. ДОБРИЦКАЯ**, аспирант, НТУ «ХПИ»;

**В. Б. ТРОШЕНЬКИН**, канд. техн. наук, Институт проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного Национальной академии наук Украины, Харьков

### **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДОЙ**

В статье проанализированы преимущества и недостатки методов термодинамики необратимых процессов и диффузионной кинетики, описывающих закономерности выделения водорода в реакциях взаимодействия алюминиевых сплавов с водой. Предложено принять за меру движущей силы реакции химический потенциал, а факторы, тормозящие процесс, могут быть

© Н. Ф. ДОБРИЦКАЯ, В. Б. ТРОШЕНЬКИН 2014

приравнены к трению. Для соблюдения баланса прихода и отвода тепла скорость выделения водорода следует определять в два этапа. На первом этапе необходимо оценить интенсивность теплоотдачи и по ней найти количество выделяемого водорода в единицу времени. На втором этапе та же скорость рассчитывается в зависимости от располагаемого химического потенциала с учетом кинетического, адсорбционного и диффузионного сопротивлений. Причем химический потенциал определяется для поверхностных слоев. Библиогр.: 35 назв.

**Ключевые слова:** термодинамика, скорость выделение водорода, алюминиевые сплавы, полнота реакции, химический потенциал.

**Введение.** В перспективе в связи с непрерывным увеличением стоимости угля и углеводородов вода будет главным источником получения водорода. Высокая калорийность и отсутствие вредных веществ в продуктах сгорания определяют значительные преимущества водорода по сравнению с другими видами топлив. Вполне возможно, что применяемая в настоящее время на метеостанциях технология является прообразом тех многотоннажных производств водорода, которые в недалеком будущем займут свое достойное место в промышленности высокоразвитых стран. По этой причине не снижается интерес к исследованию закономерностей взаимодействия сплавов с водой. Для описания явления во всей полноте приходится прибегать как к методам термодинамики, так и к смежным дисциплинам, трактующим процесс с точки зрения диффузионной кинетики. В данной статье ставится задача выявить роль химических и физических превращений в ходе взаимодействия сплавов с водой.

**Методы обобщения опытных данных по выделению водовода.** Процесс выделения водорода представляет собой экзотермическую реакцию сплава с водой, которая протекает при определенной температуре с большой скоростью и без подвода тепла извне. В ходе реакции выделения водорода происходит превращение потенциальной энергии сплава (его химической энергии) в тепловую энергию продуктов реакции и воды, подаваемой на реакцию в количестве, превышающем стехиометрически необходимое.

Схематически взаимодействие твердого сплава с водой, выполняющей роль окислителя, можно разбить на несколько этапов. Первым из них является доставка окислителя к поверхности раздела фаз путем молекулярной и конвективной диффузии. Второй этап заключается в физической или химической адсорбции окислителя. Третий этап сводится к взаимодействию адсорбированного окислителя с поверхностными атомами сплава. Наконец, четвертый и пятый этапы представляют собой десорбцию продуктов реакции и редиффузию их в газовую фазу и в удаляемую пульпу [1].

Механизм реакции взаимодействия сплавов с водой отличается от закономерностей, рассматриваемых на основе диффузионной теории [2]. Прежде всего для реализации процесса получения водорода не требуется высоких температур. Как известно, алюминий и кремний мгновенно окисляются на воздухе при температуре окружающей среды [3]. Последнее обстоятельство свидетельствует о незначительных величинах энергии активации. Следовательно, процесс определяется, в основном, диффузией. Причиной тому является оксидная пленка, возникающая на поверхности сплава. Оксиды блокируют реакционную поверхность и препятствуют дальнейшему контакту сплавов с водой. Практически скорость реакции определяется условиями зародышеобразования и

отслоения. Для всесторонней оценки процесса необходимо, по-видимому, исследовать закономерности образования новой фазы и провести обработку данных как это принято для гетерогенных систем.

Основными факторами, определяющими образование зародышей, является вероятность захвата окислителя и возможность выделения газообразных продуктов. Выражение доли прореагировавшего вещества учитывает оба этих фактора и может быть решено только приближенно. Однако для случайного распределения Аврами решил уравнение, используя понятие о расширенном объеме прореагировавшего вещества [4]. Принятое допущение оказалось справедливым лишь для умеренных превращений. Мампель рассмотрел процесс образования ядер и их рост в системах, состоящих из шарообразных кристаллов [5]. Влияние предложенной модели на развитие теории процесса оказалось незначительным ввиду трудностей приготовления образцов, на которых возможна ее проверка. Праут и Томпкинс учли возможность образования зародышей в цепном процессе и предложили свое обобщающее уравнение [6]. Болдырев объяснил влияние примесей на кинетику процесса зародышеобразования, во-первых, деформационным действием решетки включения на пограничный слой основного вещества и, во-вторых, изменением характера электронных и ионных процессов, протекающих на границе раздела примесь – исходное вещество [7]. Янг разделил реакции разложения на два подкласса. В одном подклассе цепная разветвленная реакция проходит только на поверхности кристалла, при этом в точках разветвления образуются компактные объемные ядра, в другом - реакция проникает в объем исходного вещества при растрескивании кристалла. Дельмон развил подход, предложенный Мампелем, рассмотрел кинетические характеристики взаимодействия газа с твердым телом, включая последующую диффузию, дал для многих важных кинетических задач численные решения и привел табличные данные [8]. Барре сделал обзор работ по кинетике гетерогенных реакций, уделяя особое внимание физическому смыслу констант, входящих в математические зависимости [9].

Для реакции взаимодействия алюминия, активированного галлием, таллием, оловом и индием, с водой обработка экспериментальных данных проводилась по уравнениям рекомендованным Дельмоном и Барре [10, 11].

Розовский построил ряд теоретических моделей и привел численные решения применительно к конкретным реакциям [12]. Браун и др. рекомендовали интервалы применимости и корректности известных кинетических уравнений реакций взаимодействия и термического разложения [13]. Отмечено, что большинство зависимостей неудовлетворительно описывают конечную стадию процесса. Это связывают с одновременным влиянием таких факторов как размер частиц, фрагментация кристаллитов, хемосорбция газообразных продуктов на твердом остатке и т. д.

Ерофеев, анализируя вероятность взаимодействия молекул данной системы, получил уравнение [14]

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  - полнота реакции, которую определяют как отношение фактически выделившегося объёма водорода к теоретически возможному

$$\alpha = V_{\tau} / V_T,$$

$V_{\tau}$  - приведенный к н. у. объём  $H_2$ , выделившийся в момент времени  $\tau$ ;

$V_T$  - теоретический объём водорода, рассчитанный по стехиометрии при взаимодействии определенного количества чистого алюминия с водой.

В экспериментальных условиях полноту реакции  $\alpha_r$  можно рассчитать, как отношение давлений

$$\alpha_r = P_{\tau} / P_{max},$$

$P_{\tau}$  - давление водорода в момент времени  $\tau$ ;

$P_{max}$  - максимальное давление в конце реакции;

$k$  - константа скорости реакции, зависящая от температуры и природы вещества;

$n$  - постоянная, учитывающая на каких геометрических элементах поверхности развивается реакция.

Впервые уравнение Ерофеева было использовано для обобщения результатов экспериментов по взаимодействию алюминия с водой в работах [15, 16].

Затем ряд ведущих ученых высказал мнение, что уравнение (1) наиболее полно отражает формальную кинетику процесса [13, 17].

В дальнейшем обработку опытных данных реакций алюмокремниевых сплавов с водой проводили также по методике Ерофеева [1, 18, 19].

Вместе с тем, молекулярно-статистический подход, развитый Ерофеевым, не вскрывает истинного механизма и не затрагивает энергетических характеристик реакций, что затрудняет их сравнение между собой. Поэтому для режимов выделения водорода, когда слабо проявляется влияние нарастающего оксидного слоя ( $\alpha = 0.3 \div 0.5$ ), опытные данные имеет смысл обобщить уравнением на основе термодинамики необратимых процессов.

Если тепловой эффект реакции обозначить через  $Q$ , то количество тепла, выделяющееся на единице реакционной поверхности за единицу времени, будет

$$q = Q \cdot W \quad (2)$$

где  $W$  - скорость выделения водорода, которая рассчитывается по формуле

$$W = \frac{V_{\tau}}{f_{yd} \cdot \Delta\tau},$$

где  $f_{yd}$  - удельная площадь поверхности порошка сплава,  $m^2/kg$  (находится по методике, изложенной в работе [20]);

$\Delta\tau$  - время, за которое выделился данный объём газа, с.

Стационарный тепловой режим установится тогда, когда этот приход тепла станет равным количеству тепла, отводимому с единицы поверхности за единицу времени. Последнее можно представить как

$$q' = \alpha_T(t - t_0), \quad (3)$$

где  $\alpha_T$  - коэффициент теплоотдачи;  $t$  - температура реакционной поверхности;  $t_0$  - температура воды, омывающей сплав.

Макроскопическая кинетика не ограничивается представлением опытных данных лишь в виде уравнения (3). В неравновесной термодинамике

феноменологические соотношения записывают через термодинамические силы, в качестве которых выступает химическое сродство. В свою очередь, сродство является линейной функцией химических потенциалов [21]. В этом случае выражение для скорости реакции имеет вид

$$W = LA, \quad (4)$$

где  $A$  - химическое сродство

$$A = - \sum_{i,j} \nu_i \mu_i, \quad (i = 1, \dots, I), \quad (j = 1, \dots, J),$$

где  $i, j$  - фаза и компоненты в данной фазе, участвующие в реакции;  $\nu_i$  - стехиометрическое число  $i$ -го вещества;  $\mu_i$  - химический потенциал  $i$ -го компонента;  $\sum_{i,j}$  - суммирование по всем фазам и веществам, участвующим в реакции;

$$\mu_i = (\delta G / \delta n_i)_{P, T, n_i (\neq n_i)},$$

где  $\delta G$  - изменение энергии Гиббса;  $\delta n_i$  - изменение числа молей;  $P, T, n_i$  - индексы, означающие постоянство давления, температуры и массовых концентраций компонентов, кроме концентрации  $i$ -го компонента.

Коэффициент пропорциональности  $L$  может быть представлен по аналогии с коэффициентом теплопередачи в виде

$$L = 1 / (1/k + 1/\delta + 1/\beta), \quad (5)$$

где - в знаменателе находятся обратные величины константы скорости реакции  $k$ , коэффициента хемосорбции окислителя на поверхности сплава  $\delta$  и коэффициента массоотдачи  $\beta$ .

Таким образом, в знаменателе складываются кинетическое, хемосорбционное и диффузионное сопротивления.

**Недостатки диффузионной теории выделения водовода.** Несогласованность двух основных теоретических направлений изучения гетерогенных реакций привела к ряду недостатков диффузионной теории, что следует из анализа энергетической стороны проблемы.

Поскольку выделение водорода относится к самопроизвольным процессам, то единственной его причиной является снижение термодинамического потенциала (или свободной энергии Гиббса).

Изменение потенциала равно разности между начальным и конечным состояниями. В качестве начального рассматривают состояние сравнительно большого количества реагента, а в качестве конечного - состояние соответствующего количества продукта. Для расчета этой величины применяют формулу

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где  $\Delta G$  - изменение энергии Гиббса;  $\Delta H$  - изменение энтальпии;  $\Delta S$  - изменение энтропии;  $T$  - абсолютная температура.

При самопроизвольном процессе значения  $\Delta G$  отрицательны. По грубой аналогии с механикой величину  $\Delta G$  принимают за меру движущей силы реакции,

тогда как факторы, тормозящие возможный процесс, могут быть приравнены к трению [22].

Во время реакции происходит перестройка электронных оболочек атомов, участвующих в процессе. Таким образом, в качестве полезной работы фигурирует работа, связанная с переносом электрических зарядов, т.е. электрическая работа.

Так как свойство  $\Delta G$  имеет размерность энергии, а не потенциала, то в дальнейшем было введено понятие химического потенциала, имеющего размерность энергии, деленной на массу, выраженную, как правило, в молях.

При стехиометрических количествах взаимодействующих компонентов в зоне реакции развиваются температуры более  $2000^{\circ}\text{C}$  [1] следовательно, вблизи реакционной поверхности вода испаряется.

При наличии встречного потока выделяющегося водорода возникает разность концентраций водяного пара на поверхности и вблизи нее. Диффузионная теория утверждает, что именно эта разность концентраций пара является движущей силой процесса. Но разность концентраций возникает вследствие взаимодействия поверхностных слоев алюминия с паром, а следствие не может быть главной причиной процесса.

Недостатки диффузионной теории становятся наиболее очевидными при рассмотрении механизма топохимических реакций. Так, особенностью выделения водорода является последовательное окисление очередных слоев алюминия на поверхности сплава. По сути дела, экспериментально измеряемая скорость выделения водорода представляет собой частное от деления скорости реакции атомов в поверхностном слое на число атомных слоев между поверхностью и центром частицы [23]. Диффузионная теория не в состоянии учесть происходит ли реакция в объеме кристаллической решетки или всего лишь на ее поверхности, хотя движущие силы процессов различны.

Между тем, выражение для скорости реакции, записанное через химические потенциалы, остается справедливым и для данного случая. При этом величину свободной энергии следует относить не к мольному значению, а к числу атомов в поверхностном слое сплава с учетом пористости сплава. Число Авогадро дает возможность пересчитать мольные значения энергии Гиббса на значения, отнесенные к одному атому или молекуле [24].

Также не составляет особого труда установить количество слоев в частице, поскольку кристаллическая решетка алюминия изучена достаточно подробно.

В общем случае запись выражения скорости через химические потенциалы требует учета сопротивлений, вызванных физическими и кинетическими факторами. К физическим относится диффузия воды к реакционной поверхности и адсорбция молекул воды сплавом, к кинетическим – активирование атомов сплава. Активация сплава происходит в режиме возникновения отдельных участков, на которых периодически образуются зародыши новой фазы. Этот механизм аналогичен тому, что имеет место при горении угля [25, 26].

Для раскрытия механизма этого явления, например, при фазовых превращениях, привлекают теорию флуктуаций (или в другом варианте «теорию возмущений») [27].

Как известно, в кристаллической решетке сплава с адсорбированными на них молекулами воды совершают линейные колебания и вращательные качания около некоторых равновесных ориентаций. Часть этих комплексов с повышением температуры приобретает энергию, превышающую энергию активации, что приводит к началу химических превращений. Того же результата можно достичь, воздействуя на кристаллическую решетку потоком электронов или электромагнитных излучений. Тем не менее, физическая природа данного процесса остается невыясненной. Возможно, положительного результата удастся достичь при распространении квантово-механической теории возмущений, развитой для газофазных реакций, на гетерогенные реакции и, в частности на вытеснение водорода из воды энергоаккумулирующими сплавами [28].

**Последовательность расчета скорости выделения водорода.** Для соблюдения баланса прихода и отвода тепла скорость выделения водорода следует определять в два этапа. На первом этапе необходимо оценить интенсивность теплоотдачи и по ней найти количество выделяемого водорода в единицу времени. На втором этапе та же скорость рассчитывается в зависимости от располагаемого химического потенциала с учетом кинетического, адсорбционного и диффузионного сопротивлений. Вторым этапом одновременно играет роль поверочной операции, объясняющей, в частности, почему с ростом температуры скорость реакции по достижении некоторого предела начинает снижаться. Дело в том, что по мере приближения системы к положению равновесия величина химического потенциала уменьшается, что и влечет за собой снижение интенсивности процесса.

Приступая к расчету интенсивности теплоотдачи, следует учитывать, что газогидродинамическую обстановку в подъемном канале или при обтекании реагирующих частиц сплава создают как продольные, так и поперечные потоки газов. При шестикратном избытке воды по отношению к стехиометрическому количеству температура внутри газогенератора высокого давления не превышает 250 - 290 °С, что обеспечивает слабое парообразование. Во время проведения процесса реакционная поверхность генерирует мощный поток водорода (так называемый стефановский поток), турбулизирующий пограничный слой.

Для оценки интенсивности теплоотдачи необходимо предварительно обосновать размеры циркуляционных ячеек, действующих вблизи реакционной поверхности. Выбор размеров определяется тем, что течение поперечного потока подчиняется законам термодинамики. Поток состоит из отдельных порций продуктов взаимодействия компонентов, периодически отделяющихся из очагов газообразования [25]. В таком случае объем газообразных зародышей, покидающих твердую поверхность, должен позволять разумное термодинамическое описание системы, в котором такие интенсивные переменные, как температура и давление, вполне определены в любой точке циркуляционного контура. Например, если образовалось  $10^3 \text{ см}^3$  газа, то при нормальных условиях в нем содержится примерно  $3 \cdot 10^{22}$  молекул. Выделим из этого объема порцию, возникшую в виде зародыша, объемом  $10^{-8} \text{ см}^3$ . Объем отделившегося от поверхности зародыша относительно мал, но все же в нем содержится достаточное количество молекул, чтобы для его характеристики использовать понятия, имеющие статистический смысл, и

определять состояние системы с помощью макроскопических величин. Такой зародыш Лоренц назвал физически бесконечно малым объемом [21, 29].

В оптимальном варианте на твердой поверхности устанавливается ячеистая структура потоков наподобие пчелиных сот (конвекция Бенара [30]). Подъем пузырьков водорода происходит в центре каждой ячейки, а опускание воды по ее краям. При коллективном действии ячеек возможно объединение не менее десяти подъемных каналов в один. Цепочка отрывающихся от поверхности зародышей создает подъемный поток в отдельной ячейке.

Дальнейший порядок расчета достаточно прост. Вначале по известным формулам для конвективного теплообмена определяем коэффициент теплоотдачи  $\alpha_1$ , обусловленный продольным потоком.

Затем по справочным данным для выбранной реакции находим константу равновесия [31]. Далее, на основании закона действующих масс, используя значение константы и давление равновесия, оцениваем давление образующихся газов [21]. Зная давление водорода на поверхности сплава и давление водорода в продольном потоке, несложно вычислить скорость истечения газов в подъемном канале циркуляционного контура [32]. Имея скорость потоков в пограничном слое, по аналогии Рейнольдса определяем коэффициент теплоотдачи, обусловленный поперечным потоком.

По правилу аддитивности находим значение суммарного коэффициента теплоотдачи.

Давление газов по длине подъемного канала снижается на величину

$$\Delta P = P_1 - P_2,$$

где  $P_1$  - давление, создаваемое газлифтом;  $P_2$  - давление на выходе из канала.

В результате движения потенциальная энергия ( $\Delta P$ ) преобразуется в кинетическую энергию потока. Скорость, которую приобретают газы в продольном направлении, определяет величину коэффициента  $\alpha_1$ .

Точно так же снижение давления в поперечном направлении на величину  $\Delta P' = P'_1 - P'_2$ , создает радиальную циркуляцию потоков вблизи реакционной поверхности со скоростью, позволяющей оценить значение коэффициента  $\alpha_2$ .

Весовые значения перепадов давления имеют вид

$$Z_1 = \Delta P / (P_1 + P_2), \quad Z_2 = \Delta P' / (P'_1 + P'_2).$$

Отсюда приближенная величина суммарного коэффициента теплоотдачи в канале будет

$$\alpha_T = Z_1 \alpha_1 + Z_2 \alpha_2.$$

Если же коэффициент  $\alpha$  относить только к продольному потоку, то за счет влияния поперечного потока изменяются степени критериев подобия. Так, безразмерный коэффициент теплоотдачи в трубах зависит от числа Рейнольдса в степени 0,8. Очевидно, что с увеличением давления и скорости течения газов степень числа Рейнольдса будет увеличиваться.

Следует заметить, что если в ходе процесса твердые оксиды или мелкие частицы сплава будут отслаиваться и попадать в поток, то возникнет ограничение со стороны скорости звука, поскольку за счет этого эффекта двухфазные потоки движутся медленнее однофазных [33].



Поверочный этап расчета скорости реакции по формулам (4) и (5) начинаем с определения химического потенциала. Для расчета этой величины достаточно умножить изменение свободной энергии  $\Delta G$ , отнесенное к одному молю продуктов реакции, на отношение числа молекул  $N_j$ , находящихся в зародыше новой фазы к числу Авогадро  $N_A$  [34]

$$\Delta G_{\text{пов}} = \Delta G \cdot (N_j / N_A).$$

Далее рассчитываем значения химического средства  $A$  и коэффициента пропорциональности  $L$  (формула 5). Но предварительно, имея значения энергии активации  $E$ , по формуле Аррениуса находим константу скорости реакции  $k$ , по справочным данным подбираем коэффициент хемосорбции  $\delta$  и по формуле, отражающей аналогию между теплоотдачей и массоотдачей, оцениваем коэффициент массообмена  $\beta$  [35]

$$\beta = \alpha / (c_p \cdot \rho),$$

где  $\alpha$  - коэффициент теплообмена между водой (паром) и поверхностью сплава, рассчитанный в первом этапе;  $c_p$  - теплоемкость воды при постоянном давлении;  $\rho$  - плотность воды.

Вычисление  $W$  можно считать удовлетворительным, если расхождение результатов расчета по первому и второму этапам не превышает 10 - 15%.

Следует особо обратить внимание на различные величины поверхности сплава, вводимые в расчеты первого и второго этапов. Поскольку тепло, выделяющееся в центрах газообразования, свободно распространяется в массе сплава за счет теплопроводности, то в расчеты первого этапа вводится вся начальная поверхность реагирующего сплава или суммарная поверхность омываемых частиц. Так как величина реакционной поверхности не совпадает с внешней поверхностью сплава, контактирующей с водой, то во втором случае приходится делать ряд допущений. Наблюдения показывают, что в стационарных условиях опускные каналы занимают примерно третью часть поверхности частиц, то есть реакционная поверхность, генерирующая водород равна 2/3 поверхности частиц.

**Выводы.** В результате сравнения методов термодинамики необратимых процессов и диффузионной кинетики, используемых при расчете скорости выделения водорода при взаимодействии алюминиевых сплавов с водой, выявлено, что основной движущей силой реакции является химический потенциал. Химический потенциал достаточной величины позволяет преодолеть сопротивления реакции со стороны диффузии окислителя к поверхности раздела фаз, через слой оксидов, хемосорбции окислителя и активирования атомов сплава. Именно этим фактом объясняется самопроизвольное распространение реакции вглубь частиц сплава.

Стационарный процесс устанавливается тогда, когда приход тепла при проведении реакции равен количеству тепла, отводимому с единицы поверхности в единицу времени. Поэтому расчет следует проводить в два этапа: вначале определять количество тепла, отводимого от реакционной поверхности, а затем находить количество тепла, выделяющегося во время образования водорода. При расчете теплоотдачи необходимо учитывать как продольный, так и поперечный

потоки, в подъемном канале реактора.

В свою очередь, расчет скорости выделения водорода по второму этапу должен основываться на химическом потенциале, отнесенном к числу поверхностных атомов сплава. Допускаемое расхождение материального баланса не должно превышать 10 -15 %.

**Список литературы:** 1. Трошенькин Б. А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы [Текст] / Б. А. Трошенькин. - Киев: Наук. думка, 1985. - 174 с. 2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д. А. Франк-Каменецкий. - М.: Наука, 1967. - 492 с. 3. Козин Л. Ф. Водородная энергетика и экология [Текст] / Л.Ф. Козин, С. В. Волков. - К.: Наук. думка, 2002. - 336 с. 4. Avrami M. Kinetics of Phase Change [Text] / M. Avrami // J.Chem.Phys. - 1939. - 7. - №11. - P. 1103-1112. 5. Mampel K. L. Zeitzumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper [Text] / K.L Mampel // Z.Phys.Chem. - 1940. - 187. - 4. - P. 235-249. 6. Prout E. G. The thermal decomposition of potassium permanganate [Text] / E.G. Prout, F.C Tompkins // Trans.Faraday Soc. - 1944. - 40. - №274. - P. 488-498. 7. Болдырев В. В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ [Текст] / В. В. Болдырев. - Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963. - 246 с. 8. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций [Текст] / Б. Дельмон. - М.: Мир, 1972. - 556 с. 9. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов [Текст] / П. Барре. - М.: Мир, 1976. - 400 с. 10. А. с. 1108773, МКН С22 С21/00. Сплав на основе алюминия для получения водорода [Текст] / Л. Ф. Козин, В. А. Сахаренко, Б. А. Трошенькин. - Опубл. 1984, Бюл. изобрет. № 30. 11. Козин Л. Ф. Кинетика и механизм взаимодействия активированного алюминия с водой [Текст] / Л. Ф. Козин, В. А. Сахаренко, А. Н. Бударина // Укр. хим. ж-л. - Киев, 1984. - 50. - Вып. 2. - С. 161-169. 12. Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции [Текст] / А. Я. Розовский. - М.: Наука, 1980. - 324 с. 13. Браун М. Реакции твердых тел [Текст] / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. - М.: Мир, 1983. - 360 с. 14. Ерофеев Б. В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ [Текст] / Б. В. Ерофеев // Докл. АН УССР, 1946. - 12. - №6. - С. 515-518. 15. Лепинь Л. К. О взаимодействии алюминия с водой [Текст] / Л. К. Лепинь, Л. Тетере, А. Шмидт // Докл. АН СССР, 1953. - 88. - №5. - С. 871-874. 16. Лепинь Л. К. О кинетике взаимодействия алюминия с водой [Текст] / Л. К. Лепинь // Докл. АН СССР, 1954. - 99. - № 1. - С. 117-120. 17. Бретинайдер С. Общие основы химической технологии [Текст] / С. Бретинайдер, В. Кавецкий, Я. Лейко, Р. Марциновский. - Л.: Химия, 1977. - 504 с. 18. Трошенькин Б. А. Теплообмен при выделении водорода в реакциях алюмокремниевых сплавов с водой [Текст] / Б. А. Трошенькин // Теплообмен в химически реагирующих системах: Докл. Минск. междунар. форума: Ин-т теплообмена АНБ, 1992. - 3, - С. 89-92. 19. Добрицкая Н. Ф. Метод обобщения опытных данных при выделении водорода в реакциях взаимодействия алюминиевых сплавов с водой [Текст] / Н. Ф. Добрицкая, Б. А. Трошенькин // Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. Вісник НТУ «ХП». - 2014. - № 17 (1060). - С. 100-106. 20. Добрицкая Н.Ф. Метод измерения поверхности порошкообразных и гранулированных сплавов [Текст] / Н. Ф. Добрицкая, В. Б. Трошенькин, Н. Н. Зипунников // Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. Вісник НТУ «ХП». - 2013. - № 16 (989). - С. 201-205. 21. Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур [Текст] / И. Пригожин, Д. Конденуди // Пер. англ. Ю.А. Данилова и др. физ.-мат. наук В.В. Белого под ред. проф. д-ра хим. наук Е.П. Агеева. - М.: Мир, 2002. - 462 с. 22. Льюис Г. Н. Химическая термодинамика [Текст] / Г. Н. Льюис, М. Рендалл // Пер. с англ. А.Н. Лукицкого под ред. и с доп. проф. П.А. Ребиндера с доп., введенными О. Редлихом, переводчиком с немецкого издания 1927 года. - Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936. - 532 с. 23. Эйринг Г. Основы химической кинетики [Текст] / Г. Эйринг, С. Г. Лин, С. М. Лин // Пер. с англ. Е.Л. Розенберга под ред. А.М. Бродского. - М.: Мир, 1983. - 528 с. 24. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности [Текст] / К. Хауффе // Пер. с нем. А.Б. Шектера. - М.: Изд. иностр. лит., 1962. - т. 1. - 416 с. 25. Мальцев В. М. Основные характеристики горения [Текст] /

*В. М. Мальцев, М. И. Мальцев, Л. Я. Кашипов.* - М.: Химия, 1977. - 320 с. **26.** *Трошенькин Б. А.* Объединение методов термодинамики необратимых процессов и диффузионной кинетики при расчете скорости горения угля [Текст] / *Б. А. Трошенькин, С. В. Янко, В. Б. Трошенькин* // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сб. науч. статей. - К.: Изд-во НПВК "Триакон". - 2013. - №2(13). - С. 48-55. **27.** *Трошенькин Б. А.* Зародышеобразование при кипении и конденсации [Текст] / *Б. А. Трошенькин, В. Б. Трошенькин* // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сб. науч. статей. - К.: Изд-во НПВК «Триакон». - 2011. - № 2(7). - С. 242-245. **28.** *Бенсон С.* Термохимическая кинетика [Текст] / *С. Бенсон* // Пер. с англ. канд. техн. наук Ю.П. Ямпольского. Под ред. чл.-корр. АН СССР Н.С. Ениколопяна. - М.: Мир, 1971. - 308 с. **29.** *Агеев Е. П.* Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах [Текст] / *Е. П. Агеев.* - М.: МЦНМО, 2005. - 160 с. **30.** Альбом течений жидкости и газа [Текст] / Сост. и авторский текст *М. Ван-Дайка*, пер. с англ. Л. В. Соколовской под ред. Г. И. Баренблатта и В. П. Шидловского. - М.: Мир, 1986. - 182 с. **31.** *Козин Л. Ф.* Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы [Текст] / *Л. Ф. Козин, С. В. Волков.* - К.: Наук. думка, 2006. - 774 с. **32.** *Ястржембский А. С.* Техническая термодинамика [Текст] / *А. С. Ястржембский.* - М.; - Л.: Госэнергоиздат, 1960. - 495 с. **33.** *Соу С.* Гидродинамика многофазных потоков [Текст] / *С. Соу.* - М.: Мир, 1971. - 538 с. **34.** *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций [Текст] / *Б. Дельмон* // Пер. с фр. канд. хим. наук Н. М. Бажина, канд. хим. наук Э. Г. Малыгина, В. М. Бердникова под ред. д-ра хим. наук В.В.Болдырева. - М.: Мир, 1972. - 556 с. **35.** *Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / *А. Г. Касаткин.* - М.: Химия, 1971. - 789 с.

**Bibliography (transliterated):** **1.** *Troshenkin, B. A.* (1984). Circulation and Film Evaporators and Hydrogen Reactors. Kyiv: Naukova Dumka Publishers, 174. **2.** *Frank-Kamenetsky D.A.* (1967). Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. Moscow: Nauka, 492. **3.** *Kozin L.F., Volkov S.V.* (2002). Hydrogen Energy and Ecology. Kyiv: Naukova Dumka Publishers, 336. **4.** *Avrami M.* (1939). Kinetics of Phase Change//J.Chem.Phys. - **7.** - №11. 1103-1112. **5.** *Mampel K.L.* (1940). Zeitzumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper//Z.Phys.Chem. - **187.** - **4.** 235-249. **6.** *Prout E.G., Tompkins F.C.* (1944). The thermal decomposition of potassium permanganate//Trans.Faraday Soc. - **40.** - № 274. 488-498. **7.** *Boldyrev V.V.* (1963). Influence of Crystal Defects on the Rate of Thermal Decomposition of Solids. Tomsk: Tomsk Inst. Publishers, 246. **8.** *Delmom B.* (1972). Kinetics of Heterogeneous Reactions. Moscow: Mir Publishers, 556. **9.** *Barre P.* (1976). Kinetics of Heterogeneous Processes. Moscow: Mir Publishers, 400. **10.** A. s. 1108773, MKN S22 S21/00. (1984). Aluminum-based Alloys for Generating Of Hydrogen/*L.F. Kozin, V.A. Sakharenko, B.A. Troshenkin.* Bulletin of the invention. № 30. **11.** *Kozin L.F., Sakharenko V.A., Budarina A.N.* (1984). Kinetics and Mechanism of the Interaction of Activated Aluminum with Water. Ukrainian Magazine of Chemical. Kiev, 50. Series 2, 161-169. **12.** *Rozovskiy A.Ya.* (1980). Heterogeneous Chemical Reaction. Moscow: Nauka, 324. **13.** *Braun M., Dollimore D., Galvey A.* (1983). Reactions of solids. Moscow: Mir Publishers, 360. **14.** *Erofeev, B. V.* (1946). Generalised Equation of Chemical Kinetics and its Application to Reactions With The Participation of Solids. Dokladi of The Academy of Sciences Of USSR, **12,** № 6, 515-518. **15.** *Lepin, L. K., Tetere, A., Shmidt, A.* (1953). On Interaction of Aluminum with Water. Dokladi of The Academy of Sciences of SSSR, **88,** № 5, 871-874. **16.** *Lepin, L. K.* (1954). About Kinetics of the Interaction of Aluminum with Water. Dokladi of The Academy of Sciences of SSSR, **99,** № 1, 117-120. **17.** *Bretshnayder S., Kavetskiy V., Leyko Ya., Martsinovskiy R.* (1977). General Foundations of Chemical Engineering. - Leningrad: Chemistry Publishers, 504. **18.** *Troshenkin B.A.* (1992). Heat Transfer of Hydrogen Evolution in Reactions of Silico-Aluminum Alloys With Water//Heat and mass transfer in chemically reacting systems: Dokladi of the Minsk International Forum: Institute of Heat and Mass Transfer ANBelarus, **3,** 89-92. **19.** *Dobritskaya N.F., Troshenkin B.A.* (2014). The Method of Generalization of Experimental Data for Hydrogen Evolution from the Interaction Between Aluminum Alloys with Water. Scientific Papers. Series: New solutions in modern technologies. Journal of NTU "KPI", № 17 (1060), 100-106. **20.** *Dobritskaya N.F., Troshenkin V.B., Zipunnikov N.N.* (2013). The Method of Measurements of Surfaces of Powdered and Granular Alloys. Scientific

Papers. Series: New solutions in modern technologies. Journal of NTU "KPI", № 16 (989), 201-205. **21.** *Kondepudi, D. and Prigogine, I.* (1999), *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester - New York - Weinheim - Brisbane - Toronto - Singapore. **22.** *Lewis, G.N. and Randall, M.* (1923), *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill Book Co., Inc. **23.** *Eyring H., Lin S.H., Lin S.M.* (1980). *Basic Chemical Kinetics*, New York: Wiley. **24.** *Hauffe, Von K.* (1955), *Reaktionen in und an festen Stoffen. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd, II.* Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg. **25.** *Maltsev V.M.* (1977). *The Main Characteristics of Combustion*. Moscow: Khimiya, 320. **26.** *Troshenkin B.A., Yanko S.V., Troshenkin V.B.* (2013). *Combining the Methods of Irreversible Thermodynamics and Diffusion Kinetics in the Calculation of the Rate of Combustion of Coal*. *Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies. Collection of research papers.* - Kyiv: Publishing House of Scientific Production Innovation Corporation «Triacon», No. 2(13). 242-245. **27.** *Troshenkin B.A., Troshenkin V.B.* (2011). *Nucleating During Boiling and Condensation*. *Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies. Collection of research papers.* - Kyiv: Publishing House of Scientific Production Innovation Corporation «Triacon», No. 2(7). 242-245. **28.** *Benson, S.W.* (1968) *Thermochemical Kinetics. Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. John Wiley & Sons, Inc., New York - London - Sydney. **29.** *Ageyev E.P.* (2005). *Nonequilibrium Thermodynamics in Questions and Answers*. Moscow: Moscow Center for Continuous Mathematical Education, 160. **30.** *Van Dyke, M.* (1982), *An Album of Fluid Motion*. The Parabolic Press, Stanford, California. **31.** *Kozin L.F., Volkov S. V.* (2006). *Modern Energy and Ecology: Problems and Prospects*. Kyiv: Naukova Dumka Publishers, 774. **32.** *Yastrzhembsky A.S.* (1960). *Technical Thermodynamics*. Moscow; - Leningrad: Gosenergoizdat, 496. **33.** *Sou S.* (1971). *Hydrodynamics multiphase flow*. Moscow: Mir Publishers, 538. **34.** *Delmon, B.* (1969). *Introduction a la Cinétique Hétérogène*. Editions technip, Paris. **35.** *Kasatkin A.G.* (1971). *Basic Processes and Devices of Chemical Technologies*. Moscow: Khimiya, 789.

*Надійшла (received) 03.10.2014*

## **УДК 541.127: 542.943**

**А. С. БУШУЄВ**, канд. техн. наук, доц., Інститут хімічних технологій  
Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне;  
**О. О. КОЛБАСЮК**, аспірант, Інститут хімічних технологій  
Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне;  
**Г. А. ГАЛСТЯН**, д-р хім. наук, проф., Інститут хімічних технологій  
Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне

### **ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З МЕТИЛФЕНІЛКАРБІНОЛОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ**

Досліджено реакцію озону з метилфенілкарбінолом – напівпродуктом реакції окиснення етилбензену. Показано, що при температурі 15°C озон реагує переважно по бічному ланцюгу з утворенням ацетофенону (95%) і лише ~5% метилфенілкарбінолу руйнується за ароматичним кільцем. З підвищенням температури кількість ацетофенону зменшується, переважно за рахунок його подальшого окиснення до бензойної кислоти. Вивчена макрокінетика процесу, запропонована хімічна схема перетворень, яка задовільно пояснює одержані експериментальні дані.

**Ключові слова:** озон, окиснення, метилфенілкарбінол, ацетофенон, бензойна кислота, оцтова кислота, константа швидкості.

© А. С. БУШУЄВ, О. О. КОЛБАСЮК, Г. А. ГАЛСТЯН, 2014