

У стаціонарному стані кількість маси в реакторі та її склад не змінюються з часом. Тому можна вважати, що вхідні речовини миттєво реагують з виділенням тепла, що втрачається на випаровування води, вуглеводню (бензолу) та нітробензолу, а залишкова частина, суміш сульфатної кислоти, води, бензолу та нітробензолу у вигляді рідини при температурі кипіння, виводиться з реактору.

Модель одержана у вигляді системи з 7 нелінійних рівнянь (відносно мольних витрат за рис. 1 і температури кипіння). З них 3 – це рівняння матеріального балансу за компонентами, 1 – теплового балансу, 1 – рівняння фазової рівноваги системи і 2 – рівняння зв'язку складу парової фази з парціальними тисками компонентів.

Для розрахунку фазової рівноваги вважали, що бензол та нітробензол створюють ідеальний розчин, який утворює азеотропну суміш з водною сульфатною кислотою [3]. При цьому, можна вважати, що при кипінні водного розчину сульфатної кислоти виділяється тільки вода. Для апроксимації парціальних тисків суміші бензолу та нітробензолу використовували рівняння Антуана. Залежність тиску парів води над розчинами сульфатної кислоти від концентрації та температури апроксимували бікубічним сплайном за даними [4].

Обговорюються результати моделювання та дослідження системи.

1. Paulo A. Continuous adiabatic industrial benzene nitration with mixed acid at a pilot plant scale [Текст] / Paulo A. Quardos, Nuno M.C. Oliveira, Cristina M.S.G. Baptista // Chem. Eng. Journal, 2005. – № 108. – p.1–11.
2. Беркман Б.Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов [Текст] / Б.Е.Беркман // М.: Химия, 1964. – 344 с.
3. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии [Текст] / С.Уэйлес // М.: Мир, 1989. – 304 с.
4. Perry R.H., Green D.W. Perry's chemical engineers' handbook // McGraw-Hill, 1999. – 2582 p.

ПРО МОДЕЛЮВАННЯ ОСАДЖЕННЯ БОРУ НА ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Скачков В.О., Іванов В.І., Єгоров Ю.П., Мосейко Ю.В.

Запорізька державна інженерна академія, colourmet@zgia.zp.ua

Перспективним напрямом сучасного матеріалознавства є створення термостійких високоміцних композиційних матеріалів з низькою питомою вагою, зокрема борувуглецевих композитів на основі вуглецевих волокон і борної матриці.

Борну матрицю одержують розкладанням диборана, що реалізується в реакторах ізобарного типу та не супроводжується появою додаткових хімічно активних продуктів.

Рівняння перенесення речовини за умов хімічного перетворення у поточному середовищі представляють у вигляді:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{диф},i} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{конв},i} = q_{\text{хим},i} \quad (1)$$

де ρ_i – парціальна щільність і-го реагуючого компонента середовища; $q_{\text{хим},i}$ – питома об'ємна продуктивність процесу хімічного перетворення; $\vec{q}_{\text{диф},i}$, $\vec{q}_{\text{конв},i}$ – вектори питомого перенесення маси і-го компонента у разі дифузії та конвекції відповідно; $\vec{q}_{\text{диф},i} = -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i$, $\vec{q}_{\text{конв},i} = \vec{U} \cdot \rho_i$, D_{iN} – коефіцієнт дифузії і-го компонента в газовому середовищі з N компонентів; $\vec{U}$ – швидкість потоку газового середовища, τ – тривалість процесу.

Для зручності розгляду рівняння (1) представляють через молярні концентрації C_i та вважаючи, що об'ємні реакції є відсутніми, записують як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\vec{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = 0. \quad (2)$$

З метою спрощення рівняння (2) вводять ряд припущень:

- розглядають круговий циліндровий реактор, для якого всі функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної координати;
- швидкість газового потоку направлена уздовж осі реактора, а швидкість дифузії газів уздовж осі нехтувально мала;
- розглядають тільки стаціонарний, сталий і ізотермічний режим роботи реактора;
- всі гомогенні та гетерогенні реакції відповідають першому порядку.

З урахуванням прийнятих припущень рівняння перенесення реакційного газу щодо реактора можна записати:

$$\frac{d(U \cdot C_i)}{dz} + k_i^z \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{num} \cdot k_i^z + \beta_i} = 0, \quad (3)$$

де U – швидкість потоку щодо осі реактора; z – координатна вісь, спрямована за віссю реактора; k_i^z – константа швидкості гетерогенної реакції; β_i – константа швидкості дифузії ($\beta_i = D_{iN} / \delta$); S_{num} – питома площа реакційної поверхні.

На реакційній поверхні в інтервалі температур 500...700 °C реалізується процес осадження твердого осаду у вигляді полікристалічного бору з появою газоподібного продукту – водню. Під час розкладання диборана його концентрація щодо довжини реактора зменшується як результат його розбавлення воднем.

Вводячи ступінь розкладання диборана, можна записати

$$C^{H_2} = 3\alpha \cdot C_{ex}^{B_2H_6}; \quad (4)$$

$$C^{B_2H_6} = C_{ex}^{B_2H_6} \cdot (1 - 4\alpha); \quad (5)$$

$$U = U_{ex} \cdot (1 + 2\alpha), \quad (6)$$

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

Враховуючи співвідношення (4)-(6), рівняння (3) можна переписати у вигляді

$$\left(\frac{2 + 16\alpha}{1 - 4\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\Omega}{\theta + \beta} = 0, \quad (7)$$

де $\Omega = k_{B_2H_6}^z \cdot \beta / U_{ex}$; $\theta = S_{num} \cdot k_{B_2H_6}^z$.

Для рівняння (7) граничну умову задавали як

$$\alpha|_{z=0} = 0. \quad (8)$$

Тоді його вирішення має вигляд:

$$4\alpha - 1,5 \ln(1 - 4\alpha) = \frac{\theta \cdot z}{\theta + \beta}. \quad (9)$$

Оскільки ступінь розкладання диборана є величиною достатньо малою, то, розкладаючи логарифм у співвідношенні (9) в ряд Макларена та нехтуючи членами другого порядку мализни, одержують

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10(\theta + \beta)}. \quad (10)$$

З рівняння (6) виходить

$$\alpha|_{z=L} = 0,5 \left(\frac{U_{ex}}{U_{вих}} - 1 \right), \quad (11)$$

де L – довжина реакційної зони; $U_{вих}$ – швидкість реакційних газів на виході з реактора.

Виходячи з рівності співвідношення (10), записаного для $z = L$, і співвідношення (11), після нескладних перетворень можна одержати

$$k_{B_2H_6}^2 = \frac{5D_U \cdot \beta}{(\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S_{num})}, \quad (12)$$

де $D_U = U_{вих} - U_{ex}$.

Рівняння (12) задає значення константи швидкості розкладання диборана на поверхні вуглецевих волокон.

Виміряне $W_{вим}$ і розрахункове $W_{розн}$ значення лінійної швидкості осадження бору на поверхні вуглецевих волокон можна визначити як

$$W_{вим} = \frac{\Delta m \cdot (z + \Delta z)}{\rho_B \cdot S_{num} \cdot \Delta z \cdot \tau}; \quad (11)$$

$$W_{розн} = \frac{k_{B_2H_6}^2 \cdot \beta \cdot C_{ex}^{B_2H_6} \cdot [1 - \alpha(z)] \cdot S_{num}}{S_{num} \cdot k_{B_2H_6}^2 + \beta}, \quad (12)$$

де Δm – маса осадженого бору на довжині Δz ; ρ_B – питома вага бору.

Тоді, прирівнюючи праві частини співвідношень (13) і (14), одержують

$$\beta = \frac{\Delta m}{\left[C_{ex}^{B_2H_6} \cdot (1 - \alpha) \cdot \rho_B \cdot S_{num} \cdot \Delta z \cdot \tau \right] - \frac{\Delta m}{k_{B_2H_6}^2 \cdot S_{num}}}. \quad (13)$$

Співвідношення (13) задає значення швидкості дифузії з об'єму реактора на реакційну поверхню. З урахуванням залежності β від коефіцієнта дифузії досить просто визначити товщину дифузійного шару.

На основі вирішення задачі перенесення газового середовища у проточному реакторі ізобарного типу з розкладанням диборана на нагрітій поверхні вуглецевих волокон розроблено програму для ПЕОМ на мові TURBO-PASKAL, що дозволяє виконувати розрахунки констант швидкостей його розкладання та дифузії з об'єму реактора на поверхню вуглецевих волокон, а також товщину дифузійного шару.