

ХІМІЧНІ НАУКИ

Першина К.Д.

доктор хімічних наук, доцент;

Кравченко О.В.

аспірант,

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики

Національної академії наук України

ФРОНТАЛЬНЕ ПЕРЕМІЩЕННЯ ЗОНИ РЕАКЦІЇ В ЕКЗОТЕРМІЧНІЙ СИСТЕМІ $Fe/Fe_3O_4/C/NaCl$

Відомо, що гетерогенні реакції включають в себе стадії різної фізичної природи, що локалізовані на поверхні поділу або в об'ємі фази і представляють собою зазвичай нестационарні процеси [1]. Для проведення розрахунку ефективності використання таких систем необхідно знати не лише масові співвідношення інгредієнтів та хімічний склад системи, але і її структурні елементи. І в цьому випадку найбільш інформаційним є кінетичний аналіз реакцій в даній системі.

Сучасні дослідження безполумєневих нагрівальних сумішей в основному сфокусовані на підвищенні ефективності використання енергії окисно-відновлювальних реакцій, що протікають в залізовмісних системах [2-4]. Основна увага приділяється дослідженням кінетики редокс реакцій, змінам мікроструктури і фазовим перетворенням, що визначають основні розрахункові параметри швидкостей перетворення реагентів та ефективність їх роботи, а також моделюванню кінетики нерівноважних систем в об'ємі суміші і на поверхні розділу фаз, що визначають масопереніс і температурно-часові режими [5-7].

Однак, до цих пір залишаються дискусійні питання, пов'язані з кінетикою реакцій в саморозігріваючих системах, що містять залізо і причини, які викликають різке зниження ефективності їх розігріву.

Головною метою цієї роботи є встановлення умов протікання та моделювання екзотермічної реакції по стадіях в системі $Fe/Fe_3O_4/C/NaCl$.

З метою проведення кінетичного аналізу для встановлення умов протікання екзотермічної реакції була взята композиція, що складається із: порошкового заліза – 50 мас. %, що було отримане методом розпилення розплаву сталі водою високого тиску, слюди – 9 мас. %, хлориду натрію – 1 мас. %, води – 15 мас. % та активованого вугілля – 25 мас. %. Кінетичні параметри визначались двома методами: 1 – за зміною електричної напруги поверхні композиції на повітрі; 2 – за кількістю кисню повітря, що міститься в повітрі при заданій температурі. Вимір електричної напруги поверхні композиції проводили на саморобній установці (рис. 1). Точність виміру $\pm 0,001$ В.



Рис. 1. Схема вимірювальної установки:
1 – композиція; 2 – мембрана; 3 – електрод; 4 – вольтметр

Форма кривої залежності зміни температури від часу (рис. 2) в досліджувальній системі має вид параболи, що вказує на виконання степеневого закону у випадку утворення ядер фази твердого продукту [2].

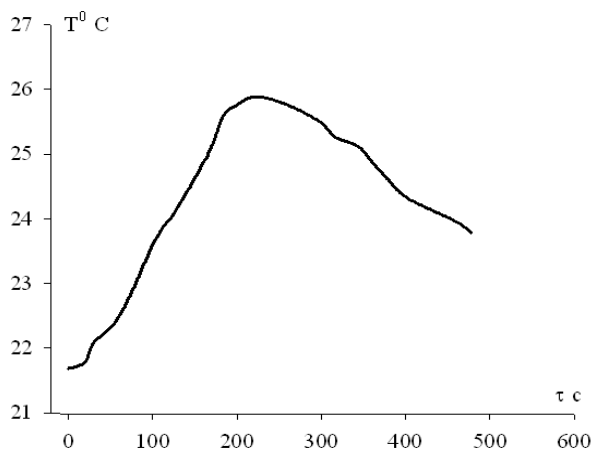


Рис. 2. Залежність зміни температури від часу в екзотермічній системі Fe/Fe₃O₄/C/NaCl

$$dN/dt = at^b,$$

де a і b – константи.

Кінетичні залежності швидкості зміни електричної напруги поверхні (рис. 3) та швидкості зміни концентрації кисню в при поверхневому шарі (рис. 4) були використані для уточнення механізму протікання екзотермічної реакції в присутності кисню повітря.

Порівнюючи температурні кінетичні залежності швидкості зміни концентрації кисню та зміни потенціалу поверхні можна стверджувати, що достатньо тривалий період активації (до 100-150 с) зумовлений лімітуванням стадії дифузії. Наявність двох областей з точками перегину (рис. 3) може вказувати на існування двох дифузійних потоків. Отже, можна запропонувати наступну послідовність протікання окислювальної реакції в системі Fe/Fe₃O₄/C/NaCl: зовнішня дифузія кисню до поверхні активованого вугілля через шар повітря, збіднений киснем; внутрішня дифузія кисню до поверхні заліза (ядра твердого реагенту), і наступна хімічна реакція на поверхні. У цьому випадку можна говорити про реалізацію моделі з фронтальним переміщенням зони реакції. Відповідно до цієї моделі, хімічна реакція спочатку протікає на зовнішній поверхні частинки, і до тих пір, поки зовнішній шар твердого реагенту повністю не перетвориться у відповідні тверді продукти реакції, більш глибинні шари не вступають в реакцію [8,9]. Поступово зона хімічної реакції

просувається всередину, залишаючи за собою твердий продукт реакції і інертну частину вихідної твердої речовини, в даному випадку оксид заліза зі структурою шпінелі [10] (рис. 5).

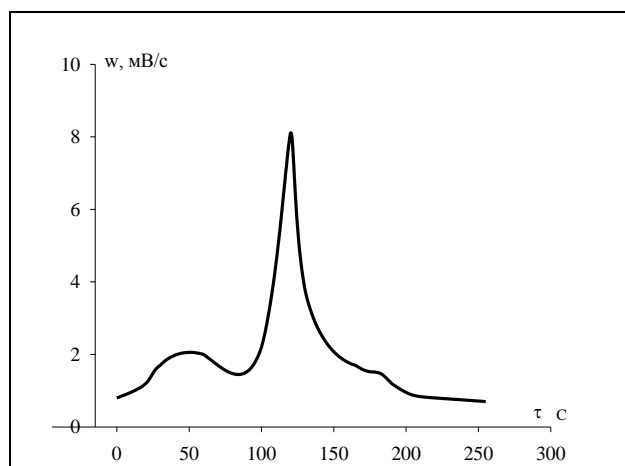


Рис. 3. Кінетичні залежності зміни напруги системи Fe/Fe₃O₄/C/NaCl

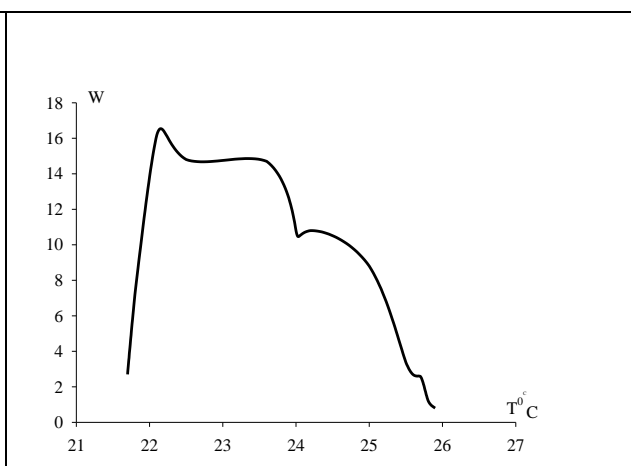


Рис. 4. Кінетичні залежності зміни концентрації кисню у повітрі

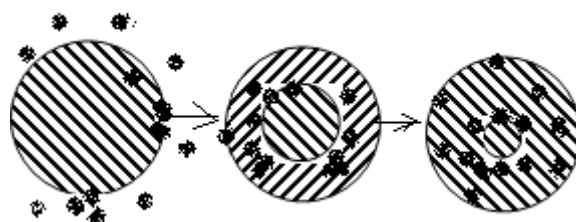


Рис. 5. Схема фронтального переміщення зони реакції в екзотермічній системі Fe/Fe₃O₄/C/NaCl

Всі ці стадії можна вважати ланцюжком послідовних опорів, що гальмують сумарну реакцію, що в свою чергу різко знижує коефіцієнт використання тепла, що виділяється.

Кінетичний аналіз редокс реакції в системі Fe/Fe₃O₄/C/NaCl встановив можливість існування двох дифузійних потоків: зовнішньої дифузії кисню до поверхні активованого вугілля через шар повітря, що збіднений киснем, та внутрішньої дифузії кисню до поверхні заліза. Такий розподіл є головною причиною гальмування сумарної редокс реакції та знижує коефіцієнт відділення тепла. Запропоновано послідовність протікання окисної реакції, що підтверджує модель з фронтальним переміщенням зони реакції. Аналіз цієї моделі показав шляхи підвищення відділення тепла, а саме введення в об'єм системи інертного носія, що має велику адсорбційну ємність кисню, обумовлену слабкими поверхневими взаємодіями.

Список використаних джерел:

1. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. – М., Химия, 1985. – 592 с.
2. Seungyeol Lee, Huifang Xu. Size-Dependent Phase Map and Phase Transformation Kinetics for Nanometric Iron (III) Oxides ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ Pathway) // J. Phys. Chem. C, 2016, 120(24), pp. 13316–13322.

3. Oliveira F. L. G., Andrade M. S., Cota A. B. Kinetics of austenite formation during continuous heating in a low carbon steel // *Materials Characterization* 58 (2007), 256–261.
4. Tescaria S., Agrafiotisa C., Breuera S., de Oliveiraa L., Neises-von Puttkamera M., Roeba M., Sattlera C. Thermochemical solar energy storage via redox oxides: materials and reactor/heat exchanger concepts // *Energy Procedia* 49 (2014), 1034-1043.
5. Yi Wang, Xiao-lan Song, Wei Jiang, Guo-dong Deng, Xiao-de Guo, Hong-ying LIU, Feng-sheng LI Mechanism for thermite reactions of aluminum/iron-oxide nanocomposites based on residue analysis // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24 (2014), 263–270.
6. Umbrajkar S. M., Schoenitz M., Dreizin E. L. Exothermic reaction in Al–CuO nanocomposites // *Thermochimica Acta*, 2006, 451: 34–43.
7. Wang Yi, Jiang Wei, Liang Li-xin. Thermal reactivity of nanostructure Al_{0.8} Mg_{0.2} alloy powder used in thermites // *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41 (1): 9–13.
8. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М., Мир, 1972, 556 с.
9. Bena F. Coppex and M. Droz Front motion in an A + B\C type reaction-diffusion process: Effects of an electric field // *The journal of chemical physics* 122. – 2005. – Pp. 024512-024523.
10. W. S. Li, J. L. Luo Electrochemical investigations on formation and pitting susceptibility of passive films on iron and iron-based alloys // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007), 627-665.

Шпорт Т.А.

студентка,

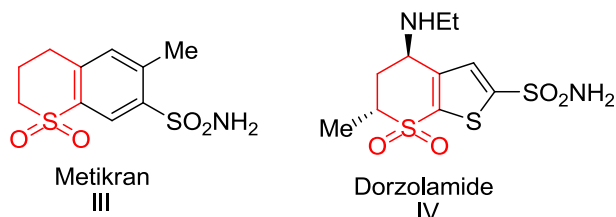
Научный руководитель: Пальчиков В.А.

кандидат химических наук,

*Днепропетровский национальный университет
имени Олеса Гончара*

СИНТЕЗ 3,4- ТА 3,6-ДИГИДРО- 2Н- ТИОПИРАН-1,1-ДИОКСИДОВ

Разработка мультиграммовых методов синтеза новых билдинг-блоков открывает широкие перспективы для их использования в технологии конструирования лекарств при получении новых биологически активных соединений и готовых фармпрепаратов. Целью данной работы является разработка и изучение методов синтеза изомерных 3,4- та 3,6-дигидро-2Н-тиопиран-1,1-диоксидов (I, II), фрагменты которых могут быть использованы в качестве скаффолдов при разработке больших комбинаторных библиотек новых соединений с целью дальнейшего биоскрининга. Примерами известных препаратов, которые содержат тиопиран-1,1-диоксидный фрагмент, является диуретик Метикран (III) [1], антиглаукомный препарат Дорзоламид (IV) [2].



В качестве начального субстрата був выбран дигидро-2Н-тиопиран-3-он(V), полученный по следующей схеме, с которого начались два направления синтеза 3,4- та 3,6-дигидро-2Н- тиопиран-1,1-диоксидов (I, II).