

## Автоматична система реєстрації змін маси та переміщень для вивчення кінетики нестационарної топохімічної реакції, що протікає зі зміною маси твердої фази

*А. І. Зеленіна, І. Л. Зайцевський, В. І. Карманов*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Якщо реакція протікає зі зміною маси твердої фази, застосовують гравіметричний метод аналізу, який у разі нестационарних топохімічних реакцій, що швидко протікають, ставить багато проблем. На основі оптронного перетворювача розроблено нову методику автоматичної реєстрації маси та переміщень для вивчення кінетики нестационарної топохімічної реакції і програмне забезпечення роботи комп'ютерної системи досліджень.

Для дослідження кількісних закономірностей фізико-хімічних процесів, що супроводжуються зміною маси твердого реагенту, найчастіше застосовується гравіметричний метод. За допомогою традиційних пружинних карцевих терез Мак-Бена з катетометричним відрахунком показників через складність фіксації зміни маси та часу дослідження початкових стадій процесів, що швидко протікають, провести дуже складно. Вживання імпульсного методу подання реагентів вносить додаткове збудження та неточність в систему і ускладнює подальшу обробку отриманих результатів.

У зв'язку з обмеженням величини наважки, яку кладуть на пружинні терези, та велику неоднорідність зразків гранул для одержання достовірних даних необхідними є проведення великої кількості дослідів в кожному режимі та їх наступна статистична обробка. При цьому дисперсія відтворення результатів є великою. Це завдання можна успішно вирішити, якщо застосовувати чутливий датчик сил, що дозволяє автоматично та безперервно реєструвати хід експерименту за допомогою комп'ютера. Останнім часом все частіше з'являються конструкції, їх перевага є очевидною.

У літературі описано чутливі мікротерези на основі механотронного перетворювача, які дають змогу перетворювати механічні сили на електричні імпульси [1].

Промисловістю розроблені й випускаються електронно-механічні перетворювачі (механотрони) з високоточними електромеханічними параметрами. Відомо використання пристроїв даного типу для визначення невеликих змін лінійних величин. Але застосування цих пристроїв для безпосереднього вимірювання маси завдає великих труднощів. Основною перешкодою під час прямого визначення маси за допомогою механотрона як датчика сил є вузький діапазон вимірюючих зусиль та чутливість до зовнішніх перешкод. Усунути

це можливо, якщо застосовувати компенсаційний спосіб вимірювання маси, який знижує чутливість до зовнішнього впливу. При цьому забезпечується робота механотрона з постійною, близькою до нуля, деформацією механічної системи, що значно підвищує його лінійність, та вводиться електронне демпфірування, яке різко знижує чутливість до зовнішніх вібрацій. Завдяки цьому можна практично виключити обмеження величин наважки, використати датчик переміщень як нульовий вимірювач. Механотрон вигідно поєднується з інтегральними операційними підсилювачами, що дозволяє легко застосувати їх для роботи і введення у комп'ютер вихідного сигналу. Блок-схему механотронного перетворювача наведено у роботі [2].

Раніше [3] при вивченні кінетики реакції хлористого водню з твердою фазою на рівні макета було використано подібну систему вимірювань за допомогою механотронного датчика, показано принципову можливість застосування механотрона для визначення зміни маси твердої фази та проведено дослідження кінетики топохімічної реакції твердих акцептуючих контактів із хлористим воднем [3].

У зв'язку з наявністю великої кількості теоретичних та експериментально виявлених джерел нестабільності механотрона як основи системи автоматичної реєстрації маси зразків для задач хімічної кінетики було визначено альтернативні варіанти механічної частини мікротерезів, а саме: а) системи вимірювання розбалансу мікротерезів; б) системи компенсації розбалансу мікротерезів.

Щодо першої системи (а), то для неї було розглянуто варіанти датчика нульового положення мікротерезів. На основі деференційного трансформатора та оптрона з відкритим каналом.

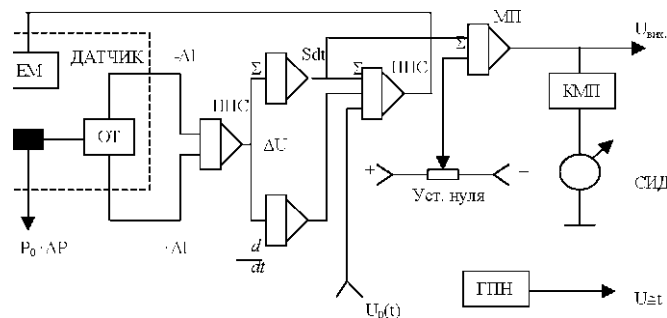
Перевагами датчика над деференційним трансфор-

матором є висока точність і стабільність характеристик, що, однак, дається ціною його конструктивної складності та складною системою обробки його вихідного сигналу. Крім того, цей трансформатор має обмежений діапазон переміщень, які лінійно реєструються, і може бути схильний до швидкого впливу хімічно активних реагентів, застосованих в експерименті.

Цих недоліків немає у датчика розбалансу на основі оптрона з відкритим каналом. У ньому вимірювання відхилення здійснюється за ступенем перекривання проміння транспарантом спеціальної форми, інтенсивність якого реєструється кремнієвим фотодіодом зі схемою перетворення ток-напруга. Цей датчик має обмежений діапазон реєструємих відхилень, а також високі точність та швидкодію, може працювати в умовах хімічного середовища. Якраз такий датчик і було закладено в розроблену систему мікротерезів. Зібрано та досліджено його макет, на основі отриманих результатів розроблено конструкцію дослідного зразка, призначеного для застосування у мікротерезах.

Це стосується другої системи (б), то для неї було вибрано торсійну конструкцію з електродинамічним приводом як найстабільнішу, в якій силові коефіцієнти не залежать від властивостей матеріалу конструкції.

Завдяки вибраним конструктивним рішенням, розроблена система забезпечує точність вимірювання зміни маси не гірше  $1 \text{ OE}-4$ , що при масі зразка близько  $1 \text{ сН}$  дає абсолютну помилку  $100 \text{ мкг}$  і дозволяє проводити високоточне вимірювання динаміки зміни маси зразка в ході топохімічної реакції, або процесів сорбції-десорбції. Блок-схему розробленої системи реєстрації маси наведено на рис. 1.



**Рис. 1.** Блок-схема розробленої системи реєстрації маси: ЕМ - електромагнітні ваги, ОТ - оптрон; ПНС - перетворювач струм-напруга, МП - масштабний підсилювач, КМП - двопороговий компаратор

Зразок, занурений у проточний реактор, піднімається до коромисла мікротерезів, яке є частиною електро-механічної системи компенсації розбалансу. На початку досліду проводиться попереднє балансування мікротерезів за допомогою плавно переміщуваної по мікрогвинту противаги, що сприяє розширенню діапазону реєстрації привісу та підвищенню загальної точності вимірювань.

Процес попереднього балансування контролюється за сигналом блока реєстрації розбалансу. У разі досяг-

нення задовільного початкового балансу система повідомляє про можливість початку експерименту.

Під час зміни маси зразка у ході експерименту порушується баланс мікротерезів, що реєструється оптоелектронним блоком і служить вхідним сигналом до блока автоматичної балансування. Завданням блока балансування є встановлення початкового положення коромисла мікротерезів за допомогою електродинамічної системи, яка задає обертовий момент, що компенсує початкове положення коромисла терезів.

Вхідний сигнал електродинамічної системи автоматичної балансування є мірою привісу і служить за вихідний сигнал мікротерезів, що далі поступає на блок попередньої обробки сигналу, пізніше на блок вводу ПЕОМ.

Для застосування у розроблених мікротерезах було вибрано варіант комп'ютерної системи на базі ПЕОМ.

Основою системи є блок датчика, до якого входять оптрон і електромагніт компенсації маси. Маса  $P^0$ , що вимірюється, прикладено до рамки зі струмом, яка перебуває в полі електромагніту маси. Підвіс зразка закріплено на кінці цієї рамки. У робочому стані масу  $P^0$  врівноважено зусиллям електромагніта так, що розбаланс оптоелектронного датчика є нульовим.

Якщо вимірювана маса  $AP^0$  перевищує зусилля електромагніта та величину  $AP$ , це викликає поворот механічної системи оптрона і призводить до розбалансу сигналів опто-електронного датчика, який вимірюється диференціальним перетворювачем струм-напруга (ПНС). З метою ліквідації статичної помилки врівноваження вихідний сигнал ПНС інтегрується, далі подається на вхід ПНС, який керується струмом електромагніта.

Вихідний сигнал інтегратора і струм електромагніта зростають, доки зусилля останнього не компенсує  $AP$  і розбаланс оптрона не буде знову точно нульовим. Через те, що зусилля електромагніта з постійним магнітом лінійно пов'язане з його струмом, вихідний сигнал зростає пропорційно  $AP$ .

Крім інтеграла вихідної напруги ПНС на сумуючий вхід ПНС подається його перша похідна. Це забезпечує стійкість системи й ефективне демпфірування зовнішніх коливань.

Напруга зовнішнього управління  $u(i)$  також подається на вхід ПНС. З його допомогою задається закон змін маси  $P^0(i)$ . При цьому вихідний сигнал системи являє собою відхилення, що реєструється від заданої зміни маси.

Зовнішнім сигналом служить лінійно змінювана напруга. Це дозволяє долати лінійні процеси і отримувати інформацію щодо відхилення від лінійності. Можливо моделювання і більш складних функцій.

При калібровці мікротерезів застосовується масштабний підсилювач з регулюючим коефіцієнтом перелачі.

Двопороговий компаратор керує світлодіодами, які

сигналізують про вихід вимірюваної маси за задані межі.

Калібровка системи проводиться регулюванням резистора у ланцюзі зворотного зв'язку.

При експлуатації системи було вжито заходи щодо ліквідації вібрацій, діючих на датчик. Для цього блок датчика закріпили на масивній основі, встановленій на чотирьох демпфуючих амортизаторах АД-2.

Застосування оптоелектронного блока автоматичної реєстрації розбалансу мікротерезів, що виникає під впливом зміни маси зразка, дозволяє одержувати інформацію у вигляді електричного сигналу, який дуже зручно можна обробляти за допомогою комп'ютерної системи.

Інтеграція системи забезпечується пакетом прикладних програм по проведенню експериментів з хімічної кінетики, що забезпечують візуалізацію, реєстрацію та необхідну обробку експериментальних даних.

У мікротерезах застосовано комп'ютерну систему на основі ПЕОМ ІВМ АТ 286 з підсистемою збирання та обробки інформації типу ЕТ 1050.

Таким чином, для процесу реєстрації привісу вхідним сигналом служить сигнал розбалансу від оптоелектронного датчика, який вводиться у ПЕОМ через перший канал АЦП плати ЕТ 1050.

Темп виборок цього сигналу задається виходячи зі швидкості перебігу хімічної реакції з таким розрахунком, щоб не втрачалася інформація, але водночас не виникали надто великі обсяги інформаційних файлів. Наприклад, при очікуваному часі перебігу реакції близько 1 с темп виборок програмується 1-2 тис.с, що дасть обсяг файла близько 3-6 кбайт. Другий канал АЦП природно використовувати для вимірювання температури у реакторі. Інші вхідні канали АЦП можуть застосовуватися для вводу аналогових сигналів від датчиків тиску газів-реагентів та ін.

Вихідні канали плати ЕТ 1050 дають змогу виводити одразу три аналогових сигнали. Вони можуть використовуватися для керування двокоординатним самописцем для побудови в ході експерименту поточної залежності час-маса зразка, яка є необробленими вихідними даними експерименту.

У ході експерименту оператор взаємодіє з програмою через інтерфейс користувача, який дозволяє зручно змінювати параметри реєстрації сигналу привісу (початкова маса, темп виробок, масштаб реєстрації, тощо), візуалізувати отриману залежність привісу від часу, зберігати одержані дані у файлі з вибраним ім'ям, візуалізувати та застосовувати як фон для порівняння даних попередніх експериментів і теоретичних залежностей, заданих автоматично.

Оператор у будь який момент може зупинити реєстрацію даних і повторити експерименти від початку. Програмний інтерфейс забезпечує індикацію поточного часу, номерів експерименту та зразка, часу від початку останнього часу вимірювання, температури реактора тощо. Вихідні дані кожного експерименту збері-

гаються у файлах з унікальним ім'ям, яке пропонується при виклику функції запису даних.

За допомогою нової комп'ютерної системи реєстрації зміни маси твердої фази було проведено дослідження кінетики нестационарної топохімічної реакції газ-тверде тіло.

Реакції за участю твердої фази протікають нестационарно, що пов'язано з їх топохімічною природою, тобто з локалізацією реакції на поверхні розділу твердих фаз: вихідної твердої речовини та твердого продукту. Утворення та розвиток поверхні розділення твердих фаз безпосередньо і за рахунок реакції визначає нестационарний характер її розвитку. На початку процесу, коли зародки фази твердого продукту відсутні, швидкість реакції, що спостерігається, дуже мала, але з утворенням зародків і відповідно поверхні розділення твердих фаз вона зростає, проходить через максимальне значення, а потім знижується з перекиданням зростаючих ядер і утворенням суцільного шару твердого продукту. Відповідно інтегральна кінетична крива реакції має 8-подібний вигляд.

Провести кінетичний аналіз у цьому випадку можна, тільки маючи значення питомої швидкості реакції, які можливо визначити шляхом аналізу експериментальних даних, одержаних до утворення суцільного шару продукту, що викликає дифузійне гальмування, тобто на початковому етапі протікання реакції.

У загальному випадку швидкість реакції визначається як швидкістю взаємодії, так і інтенсивністю підведення реагуючої речовини та відводу продукту реакції. Таким чином, швидкість реакції є функцією як швидкості хімічної реакції, так і швидкості дифузії газоподібного реагенту через шар твердого продукту реакції[4].

Кількісний опис кінетики взаємодії оснований на принципі безперервного потоку. Більшість топохімічних реакцій є квазістационарними.

Необхідною і достатньою умовою квазістационарності системи послідовних стадій є наявність стадії, швидкість якої набагато менше за швидкість інших стадій, тобто наявність лімітуючої стадії. Практично вивчення кінетики процесу здійснюють в умовах, в яких можна виділити та провести дослідження лімітуючої стадії реакції.

Дослідження кінетики нестационарної реакції газ-тверде тіло проводили на прикладі реакції лужних металів із хлористим воднем та оксидом сірки при температурах 300-400 °С та 10%-концентрації кислих газів в аргоні, в проточному реакторі.

Виявлено кінетичну зону, в якій відсутній вплив лінійної швидкості зони потоку ( $\lambda$ ) на максимальне значення швидкості реакції (від значень 3 см за 1 с та вище).

Кінетичні криві реакції лужних металів із хлористим воднем та оксидом сірки наведено на рис.2.

Вони мають вигляд, типовий для топохімічних реакцій газ-тверде тіло. На початку реакції швидкість ма-

ла, далі вона різко зростає, а потім після досягнення максимального значення різко знижується, поступово наближаючись до мінімальних значень.

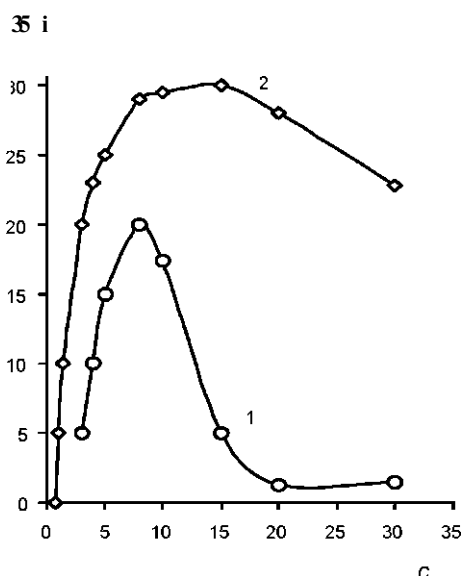


Рис. 2. Кінетичні криві реакції лужних контактів з хлористим воднем та оксидом сірки: 1 -  $\text{HCl}$ , 2 -  $\text{SO}_2$

Отже, за допомогою розробленої нами принципово нової комп'ютерної системи на основі найчутливішого оптоелектронного блока автоматичної реєстрації розбалансу мікротерезів досліджено кінетику нестационарної топохімічної реакції, що супроводжується зміною

маси твердої фази.

Проведено вивчення кінетичних залежностей реакції лужних контактів із хлористим воднем та оксидом сірки, що є основою для створення математичного опису процесу очищення газових викидів від кислих домішок за допомогою акцептуючих контактів, реалізованого на дослідному заводі "Спецелектрометалургія" Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

#### Література

1. Берлин Г.С., *Приборы и техника эксперимента*, 1970 (6), 5-12.
2. Зайцевский И.Л., Зеленина А.И., Тменов Д.Н., *Там же*, 1979 (5), 254-257.
3. Зайцевский И.Л., Зеленина А.И., Тменов Д.Н., *Кинетика и катализ*, 1983, 24 (5), 1273-1275.
4. Розовский А.Я. *Роль, химии поверхности гетерогенных реакций и катализе.* - в кн.: *Химия поверхности окиснѣ катализаторов*, Москва, Наука, 1979.

Надійшла до редакції 9 лютого 2000р.

## Автоматическая система регистрации изменений массы и перемещений для изучения кинетики нестационарной топохимической реакции, протекающей с изменением массы твердой фазы

А. И. Зеленина, И. Л. Зайцевский, В. И. Карманов

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс (044) 573-25-52

Реакции с участием твердой фазы протекают не стационарно, что связано с их топохимической природой, а именно с локализацией реакции на поверхности раздела твердых фаз. Для изучения реакций, протекающих с изменением массы твердой фазы, применяют гравиметрический метод анализа, который в случае быстротекущих нестационарных топохимических реакций вызывает много проблем. На основе оптоэлектронного преобразователя разработана новая методика автоматической регистрации изменения массы и перемещений для изучения кинетики нестационарной топохимической реакции и программное обеспечение работы компьютерной системы исследований.

**Automatic system of mass variation and  
moving registration used for the study of the  
non-stationary topochemical reaction  
accompanied by solid phase mass  
variation henol**

*A.I. Zelenina., I. L. Zaitsevsky, V. I. Karmanov*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine; Fax (044) 573-25-52*

Reactions including solid phase are of a non-stationary character due to their topochemical nature, namely, to the localisation of reaction on solid phase boundary. To study the reaction accompanied by solid phase mass variation, a gravimetric analysis method is commonly used which in case of a rapid non-stationary chemical reaction entails a lot of problems. On the basis of optothron transformer new method of automatic mass variation and moving registration for the non-stationary topochemical reaction kinetics study and computer research system software have been developed.