

или равна 12.5 кВт/м². Работникам же пожарной службы разрешается находиться в специальной одежде в той области, где плотность теплового потока меньше или равна 4.2 кВт/м².

То есть в данном случае внутренняя окружность соответствует зоне, объекты которой нужно потушить и охладить, область же за пределами внешней окружности соответствует месту, где могут располагаться пожарные в спецодежде, осуществляющие с помощью пожарных стволов тушение и охлаждение.

Также в математической системе Matlab нами были построены эквипотенциальные линии, равные 12.5 кВт/м² и 4.2 кВт/м² от факела длиной 35 м, наклоненного к горизонту под углом $\pi/6$ с основанием, расположенным на высоте 10 м над поверхностью земли.

График линии фиксированной плотности теплового потока в этом случае представляет собой эллипс, большая ось которого совпадает по направлению с горизонтальной проекцией оси факела, а точка основания факела находится в фокусе эллипса. В случае вертикального факела эллипс принимает свой предельный вид – окружность.

Данные, рассчитываемые по формулам настоящей работы, близки к табличным и вполне пригодны для инженерных оценок.

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОЛЬФРАМАТА, МОЛИБДАТА, СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ СМЕСЕЙ

Пен В.Р., Каретникова Н.В., Шапиро И.Л.,
Мирошниченко И.В.

*Сибирский государственный технологический университет
Красноярск, Россия*

При подходящем выборе каталитической системы возможна эффективная делигнификация растительного сырья пероксидом водорода без использования органических кислот. Чистый пероксид водорода довольно устойчив, но

каталитические добавки ускоряют его разложение в широких пределах.

Как и в случае пероксиокислотных варок, пероксидная варка ускоряется в присутствии соединений металлов переменной валентности, в частности, молибдена и вольфрама. Механизм действия катализаторов включает образование активных пероксокомплексов CatO. В их состав могут одновременно входить несколько веществ, которые в этом случае действуют как один смешанный катализатор. В состав CatO могут входить также ионы H^+ и OH^- , которые влияют на степень его активности. Вследствие этого при использовании смешанных катализаторов и «сопутствующих» веществ (кислот, щелочей) весьма вероятно проявление эффектов синергизма и антагонизма.

К числу катализаторов окисления лигнина относится также серная кислота, однако ее действие имеет весьма специфический характер. С одной стороны, она заметно ускоряет делигнификацию и одновременно стабилизирует пероксид водорода. С другой стороны, серная кислота способствует деградации легкогидролизуемых полисахаридов древесины, снижая выход технической целлюлозы. Вследствие этого серную кислоту целесообразно применять в комбинации с другими катализаторами. Использование смешанных катализаторов приводит к интересным результатам для промышленной технологии делигнификации древесины.

Экспериментальное исследование кинетики разложения пероксида водорода выполнено в присутствии каталитических количеств молибдата натрия, вольфрамата натрия и серной кислоты в диапазоне температур 333...370 К.

Молибдат натрия даже в очень малых количествах приводит к бурному разложению пероксида водорода на холоду, однако добавки серной кислоты стабилизировали систему, что позволило изучить кинетику процессов при повышенной температуре.

Глубину разложения пероксида водорода характеризовали степенью его конверсии

$$\vartheta_{H_2O_2} = ([H_2O_2]_0 - [H_2O_2]) / [H_2O_2]_0.$$

Все полученные в результате экспериментов полулогарифмические анаморфозы оказались линейными, то есть обсуждаемая реакция имеет первый частный формально-кинетический порядок по пероксиду водорода:

$$\ln(1 - \vartheta_{H_2O_2}) = -kt, \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции; t – продолжительность от начала реакции. Эти наблюдения согласуются с опубликованными

данными В. Резникова и др., установившими первый порядок по пероксиду водорода при его разложении в присутствии вольфрамовой

кислоты в ином температурном диапазоне – от 363 до 393 К.

Величины констант скоростей разложения пероксида водорода, вычисленные по МНК на основании результатов экспериментов и уравнения (1), использовали в качестве количественной оценки стабильности системы.

Как и следовало ожидать, наибольшую стабильность проявляет раствор пероксида водорода в присутствии серной кислоты. Увеличение долей молибдата и вольфрамата заметно ускоряет разложение H_2O_2 . Наиболее интересным результатом оказалось наличие ясно выраженного антагонистического эффекта по отношению к обсуждаемой реакции у пары вольфрамат-молибдат, тогда как добавки серной кислоты вносят почти аддитивный вклад без признаков синергизма или антагонизма.

Энергия активации разложения пероксида водорода существенно зависит от соотношения катализаторов в их смеси. В присутствии только серной кислоты разложение протекает с относительно низкой энергией активации ($53,4 \pm 0,5$) кДж/моль. При введении в систему как вольфрамата, так и молибдата эффективная энергия активации этой реакции увеличилась примерно в два раза. При этом статистически значимыми оказались два эффекта взаимодействия первого порядка – для пар серная кислота – молибдат натрия и серная кислота – вольфрамат натрия, что проявилось в виде синергетического эффекта.

В дальнейшем это свойство смешанной каталитической системы удалось весьма эффективно использовать при оптимизации процесса делигнификации древесины пероксидом водорода с целью получения технической целлюлозы.

СИНЕРГИЗМ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Пен В.Р., Каретникова Н.В., Шапиро И.Л.,
Леонова М.О.

*Сибирский государственный технологический университет
Красноярск, Россия*

Окисление лигнина древесины в среде «пероксид водорода - уксусная кислота - вода» значительно ускоряется в присутствии каталитических количеств серной кислоты, которая под действием пероксида водорода превращается в пероксомоносерную кислоту – сильный окислитель. Аналогичным каталитическим

действием обладают некоторые соединения переходных металлов, в частности, молибденовая и вольфрамовая кислоты и их соли. Их каталитическое действие обусловлено быстрым образованием промежуточных пероксокомплексов, содержащих активный кислород в синглетной форме. Этот кислород затем медленно выделяется, окисляя уксусную кислоту с образованием перуксусной кислоты и регенерацией катализатора. В подобных системах нередко наблюдаются явления синергизма. Имеются сообщения о промотировании активности катализаторов веществами, которые не проявляют каталитических свойств. Так, в слабокислой среде сульфат меди не катализирует распад пероксида водорода, а молибдат натрия дает слабый эффект. Их совместное применение повышает скорость реакции. В реакционной смеси появляется несколько промежуточных продуктов: молибдат образует пероксо-соединения; сульфат меди дает не менее двух промежуточных продуктов. Кроме того, образуются общие промежуточные продукты, представляющие собой пероксиды и состоящие из смешанных молибденово-медных пероксо-соединений.

В экспериментах сосновые опилки с размером частиц 0,5...2,0 мм обрабатывали смесью равных (по объему) количеств «ледяной» уксусной кислоты и 30 %-ного водного раствора пероксида водорода в присутствии катализаторов. Постоянные условия делигнификации: жидкостный модуль 20; температура 80 °С; продолжительность 60 мин; суммарный расход каталитических добавок 5 % от массы древесины (концентрация в растворе 0,25 %). В качестве каталитических добавок использовали вольфрамат натрия, молибдат натрия, фосфоровольфрамовую кислоту, серную кислоту, сульфат меди и их смеси в разных соотношениях, но при неизменном суммарном расходе. Результаты оценивали тремя выходными параметрами – степенями конверсии лигнина ϑ_L , углеводов ϑ_C и пероксида водорода $\vartheta_{H_2O_2}$. Параметр ϑ_L вычисляли как отношение $\vartheta_L = (L_0 - L)/L_0$ (где L_0 – исходное количество лигнина в образце; L – количество лигнина в твердом остатке после окончания реакции). Параметры ϑ_C и $\vartheta_{H_2O_2}$ определяли аналогично.

Все рассмотренные катализаторы оказывают существенное положительное влияние на степень конверсии лигнина – во всех случаях использования индивидуальных катализаторов $\vartheta_L > 0,70$ против $\vartheta_L = 0,58$ при проведении реакций без добавок. Этот вывод не распространяется на результаты варок с добавками сульфата меди, который не является катализатором процесса окисления. Не оправдались надежды