

21. Nemanich, R.J. Observation of an anomalously sharp feature in the 2nd order Raman spectrum of graphite [Текст] / R.J. Nemanich, S. A. Solin // Solid State Comm. – 1977. – Vol. 23. – P. 417–420. [doi:10.1016/0038-1098(77)90998-x]
22. Vidano, R. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites [Text] / R. Vidano, D. Fishbach // Solid State Comm. – 1981. – Vol. 39, Issue 2. – P. 341–344. doi:10.1016/0038-1098(81)90686-4
23. Tuck, Clive D. S. Modern battery technology [Text] / Clive D. S. Tuck // N. Y.: Ellis Horwood, 1991. – 579 p.

Представлено результати вивчення впливу різних факторів (потужність електричного струму, витрата повітря та технологія синтезу) на нагрів імплантатів на основі нержавіючої сталі. Зразки синтезовано за допомогою іонної імплантації та просочування. Визначено оптимальні діапазони варіювання параметрів за допомогою методу відновлення одномірних залежностей. Виконана оцінка сили впливу та резерву параметрів на температуру поверхні зразків

Ключові слова: імплантація, імплантат, метод відновлення одномірних залежностей, каталізатор, електронагрів, температура поверхні

Представлены результаты изучения влияния различных факторов (мощность электрического тока, расход воздуха и технология синтеза) на нагрев имплантатов на основе нержавеющей стали. Образцы синтезированы с помощью ионной имплантации и пропитки. Определены оптимальные диапазоны варьирования параметров с помощью метода восстановления одномерных зависимостей. Выполнена оценка силы влияния и резерва параметров на температуру поверхности образцов

Ключевые слова: имплантация, имплантат, метод восстановления одномерных зависимостей, катализатор, электронагрев, температура поверхности

УДК 519.87

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТОНАГРЕВА ИМПЛАНТАТОВ

В. В. Гончаров

Кандидат химических наук
Кафедра общей физики и
технической механики
Институт химических технологий
Восточноукраинского национального
университета им. В. Даля (г. Рубежное)
ул. Ленина 31, г. Рубежное, Луганская
обл., Украина, 93009
E-mail: gonch_vit@rambler.ru

1. Введение

Применение катализаторов в высокотемпературных процессах синтеза [1] и сжигания [2] углеводородов, синтеза водорода [3] накладывает ряд ограничений на их характеристики. Каталитические композиции для нейтрализации отходящих газов (CO, NO_x и др.), сжигания углеводородных топлив и получения водорода должны обладать высокой активностью и стабильностью в широком диапазоне температур, термической стойкостью, прочностью конструкции, способностью выдерживать резкие перепады температур и длительные циклы нагружения. Данными характеристиками обладают катализаторы, нанесенные на металл, которые успешно конкурируют с оксидными и керамическими [4, 5].

Металлические носители обладают высокой электро- и теплопроводностью, что обеспечивает нагрев непосредственно катализатора, а не реакционной смеси и существенно снижает энергетические затраты на процесс в целом. И хотя ведется поиск разнообразных источников внутреннего и внешнего подвода энергии, вопросы влияния различных факторов на теплоэнергетические характеристики нанесенных систем, в том числе и каталитических, остаётся открытым. Предпочтительным вариантом

при решении проблемы формирования температурных условий процесса можно считать нанесенные материалы с внутренним нагревом электрическим, в силу их достаточно простого конструктивного оформления. Изучение именно таких систем актуально т. к. оно обеспечит создание нанесенных композиций, позволяющих с минимальными энергозатратами контролировать теплопередачу в гетерогенных процессах.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Для гетерогенных катализаторов важным параметром является температура поверхности, на которой происходит реакция. Распространенным способом обеспечить определенный температурный режим в зоне реакции (на поверхности катализатора) является нагрев газовой реакционной смеси. Зависимости каталитических свойств от температуры реакционной смеси [6], морфологии поверхности [7], метода приготовления катализатора [8], типа подложки [9], концентрации активного элемента [10] широко описаны в литературе, в то время как, публикации, касающиеся нагрева непосредственно

катализатора (теплопроводностью, индуктивно и т. д.), встречаются значительно реже. В частности, в работе [11] показана высокая эффективность сетчатых катализаторов, нагреваемых электротокком, в реакции окисления СО. Более высоких значений коэффициента теплопередачи и меньшего времени запуска катализатора с внутренним нагревом в сравнении с системами, обогреваемыми внешне, удалось достичь в работе [12]. Перспективным направлением для нагрева каталитических элементов можно считать использование микроволнового излучения. Однако важным фактором при таком способе является внешняя среда (раствор). Как показано в статье [13] комбинирование наружного и внутреннего подогрева позволяет на 65 % снизить затраты микроволновой энергии. Потому важной проблемой является изучение факторов, влияющих на термические характеристики каталитических элементов, обеспечивающих температурные условия благодаря внутреннему нагреву, а не теплоте реакционной смеси.

3. Цель и задачи исследования

Целью данного исследования является определение оптимальных параметров, максимально влияющих на температуру поверхности имплантатов при нагреве их электрическим током.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

1. Синтез образцов с помощью ионной имплантации и пропитки.
2. Проведение экспериментов по измерению температуры поверхности, расхода смеси, мощности тока при нагреве синтезированных имплантатов и необработанных образцов внутренним способом – электротокком.
3. Обработка полученных результатов по методу восстановления одномерных зависимостей и определения силы влияния каждого параметра.
4. Определение оптимальных параметров нагрева образцов.

4. Синтез имплантатов и исследовательская установка

Одним из наиболее распространенных материалов в химической промышленности и в катализе, в частности, является сталь марки 12X18H10T и её зарубежные аналоги (321H AISI, 1.4878 и др.). Благодаря своей высокой механической прочности, теплопроводности и коррозионной стойкости данная сталь используется в качестве материала нагревательных элементов, носителей для катализаторов и деталей реакторов [1, 14, 15]. Поэтому в данной работе в качестве исследуемого материала была взята фольга из стали 12X18H10T.

Обработку образцов проводили методом ионной имплантации, которая отлично зарекомендовала себя как технология синтеза каталитических элементов [16]. На предварительно очищенную в установке УЗУ-1 фольгу из стали 12X18H10T направляли ионы целевого металла. Процесс прово-

дили в вакууме при напряжении между источником ионов и фольгой около 20 кВ. В результате воздействия ионных потоков на стальной носитель были получены имплантаты, содержащие ионы алюминия и азота (рабочего газа). Часть образцов после имплантации пропитывали палладием. Таким образом, исследования зависимости температуры поверхности от различных параметров проводили для трех групп образцов: необработанная фольга из стали 12X18H10T (НС), фольга с ионами алюминия (Al/НС) и имплантат с алюминием и нанесенным палладием (Pd/Al/НС).

Для проведения испытаний имплантаты размещали в каналах стандартной электроплитки (рис. 1) и подключали к электросети постоянного напряжения.



Рис. 1. Внешний вид образца в каналах электроплитки

Щит управления позволял контролировать электрические параметры во время опытов. Отверстия в керамическом основании электроплитки обеспечивали проточный режим обтекания образцов при регулировании расхода воздуха.

5. Определение параметров для применения МВОЗ

Оптимальные параметры нагрева имплантатов определяли с помощью модели, построенной по методу восстановления одномерных зависимостей (МВОЗ). Указанную методику всесторонне развивал замечательный ученый, академик, профессор, доктор технических наук Кац Марк Давидович [19].

МВОЗ позволяет определить степень влияния каждого аргумента на конечную функцию с прогнозом её оптимизации и применим для реальных технологических процессов [20].

Экспериментальные данные, полученные в результате опытов, проведенных в рамках исследования, приведены в табл. 1.

В данной авторской работе функцией была температура поверхности имплантата (Y), а аргументами служили следующие факторы: мощность потребляемой электроэнергии (X₁), расход охлаждающего теплоносителя (воздуха, X₂) и количество стадий обработки (X₃).

Таблица 1

Результаты измерения параметров нагрева образцов

№	X ₁ – мощность электротока, Вт	X ₂ – расход воздуха, л/ч	X ₃ – количество стадий обработки	Y – темпера- тура образца, град
1	56	600	0	192,3
2	95	600	0	270,8
3	135	600	0	341,1
4	189	600	0	395,2
5	256	600	0	487,1
6	306	600	0	570,9
7	44	600	1	195,0
8	75	600	1	270,8
9	126	600	1	368,7
10	175	600	1	427,6
11	256	600	1	527,7
12	306	600	1	576,3
13	56	600	2	195,0
14	100	600	2	276,2
15	138	600	2	406,0
16	196	600	2	468,2
17	256	600	2	522,3
18	306	600	2	625,0
19	48	1000	0	176,1
20	85	1000	0	270,8
21	132	1000	0	349,2
22	175	1000	0	422,2
23	240	1000	0	500,6
24	324	1000	0	570,9
25	44	1000	1	197,7
26	85	1000	1	273,5
27	132	1000	1	354,6
28	175	1000	1	422,2
29	256	1000	1	543,9
30	306	1000	1	581,7
31	60	1000	2	203,2
32	100	1000	2	273,5
33	150	1000	2	368,1
34	210	1000	2	422,2
35	280	1000	2	522,3
36	324	1000	2	625,0
37	48	1250	0	186,9
38	85	1250	0	257,2
39	132	1250	0	335,7
40	175	1250	0	414,1
41	240	1250	0	487,1
42	324	1250	0	576,3
43	48	1250	1	186,9
44	80	1250	1	257,2
45	126	1250	1	338,4
46	175	1250	1	427,6
47	240	1250	1	503,3
48	306	1250	1	584,4
49	56	1250	2	197,7
50	100	1250	2	265,4
51	150	1250	2	341,1
52	210	1250	2	430,3
53	280	1250	2	495,2
54	324	1250	2	598,0

6. Обработка экспериментальных данных и обсуждение результатов

В соответствии с МВОЗ значения аргументов расположили по возрастанию и разделили на три части. Максимальные (max) и минимальные значения (min), а также промежуточные границы (гр1, гр2) полученных диапазонов выделили в табл. 2.

Таблица 2

Диапазоны значений по каждому параметру

Параметр	min	гр1	гр2	max
X ₁ – мощность электротока, Вт	44,0	113,0	225,0	324,0
X ₂ – расход воздуха, л/ч	600,0	800,0	1125,0	1250,0
X ₃ – количество стадий обработки	0,0	0,5	1,5	2,0

Далее определили среднеарифметические значения параметров X₁, X₂, X₃ и функции Y в пределах каждого диапазона D₁, D₂, D₃ (табл. 3).

Полученные результаты показали (табл. 3), что максимальный нагрев образцов наблюдается в третьем диапазоне параметра X₁ (мощность электротока). При изучении диапазонов расхода воздуха (X₂) среднее значение температуры образца имеет максимум в области D₁.

Таблица 3

Среднеарифметические значения X_i, Y в пределах
расчетных диапазонов D_i

Параметр	D ₁	D ₂	D ₃
X ₁ ср, Вт	70,3	161,2	285,0
Y(X ₁) ср, °C	230,3	390,7	549,9
X ₂ ср, л/ч	600,0	1000,0	1250,0
Y(X ₂) ср, °C	395,3	393,2	382,4
X ₃ ср	0,0	1,0	2,0
Y(X ₃) ср, °C	378,0	391,0	401,9

Характер изменения значений и возможности прогнозирования наглядно иллюстрируют графики (рис. 2), построенные согласно МВОЗ как зависимости функции Y от аргументов X_i. В соответствии с рис. 2, а повышение мощности питающей сети приводит к повышению тепловыделения от стального образца, что, в принципе, согласуется с законом Джоуля-Ленца, известным из физики. Не вызывает сомнений и факт понижения температуры поверхности при увеличении расхода воздуха, обдувающего образец (рис. 2, б). Данная особенность теплопередачи, собственно, лежит в основе работы различных тепловентиляторов, конвекторов, радиаторов и другого теплообменного оборудования.

Однако наибольший интерес вызывает сравнение трёх различных по типу образцов (НС, Al/НС и Pd/Al/НС), приведенное на рис. 3.

Из графика (рис. 3) очевидно, что имплантированные в поверхность ионы алюминия приводят к повышению температуры в сравнении с необработанной фольгой. Данный эффект можно объяснить нарушением теплопроводности образцов из-за структурных превращений в поверхностном слое и образования в нем различных химических соединений на основе алюминия.

Характерным является то, что наибольшую температуру поверхности имеют образцы Pd/Al/НС, син-

тезированные по каталитической технологии (имплантация+пропитка). Нагрев поверхности в данном случае наблюдается, вероятнее всего, из-за образования слоя химических соединений при пропитке активным компонентом Pd, который еще больше затрудняет теплоотвод.

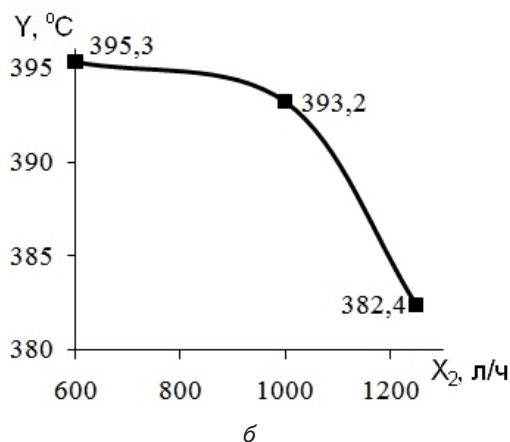
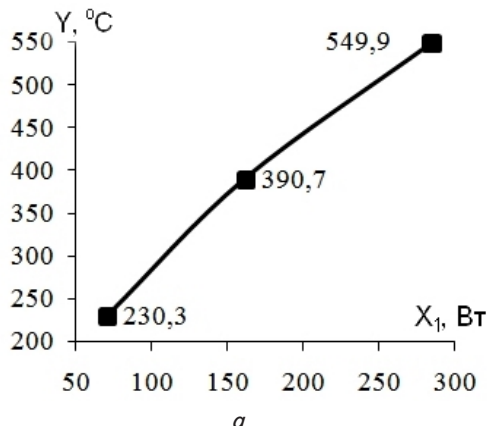


Рис. 2. Зависимость среднediaпазонных значений Y (температура поверхности образца) от параметров: а – X₁ (мощность электротока); б – X₂ (расход воздуха)

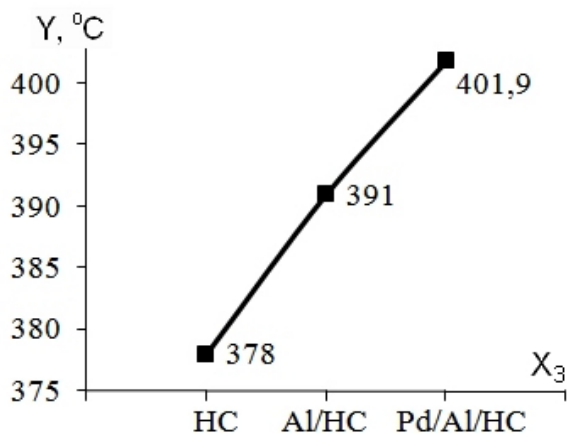


Рис. 3. Зависимость среднediaпазонных значений Y (температура поверхности образца) от типа образца

Количественная оценка влияния каждого параметра и оценка резерва даны в табл. 4.

Таблица 4

Оценка силы влияния и резерва параметров при нагреве образцов

Параметр	X ₁	X ₂	X ₃
Оценка силы, °C	319,6	12,9	23,9
Оценка резерва, °C	159,2	2,1	10,9

Пользуясь полученными результатами можно определить оптимальные диапазоны варьирования параметров X₁, X₂, X₃, обеспечивающие эффективный электронагрев имплантатов (табл. 5).

Таблица 5

Оптимальные параметры нагрева образцов

Параметр	X ₁ , Вт	X ₂ , л/ч	X ₃
Оптимальный диапазон	240...324	600	2

Иными словами, чтобы максимально обеспечить температурные условия протекания гетерогенного каталитического процесса на поверхности нержавеющей стали, необходимо синтезировать образец в две стадии (имплантация + пропитка), задать расход воздуха 600 л/ч и мощность электротока изменять в пределах 240÷324 Вт.

6. Выводы

В данной работе синтезированы образцы методом ионной имплантации и комбинированным способом (имплантация+пропитка). В результате проведенных исследований получены экспериментальные данные температуры поверхности, расхода смеси, мощности в одинаковых диапазонах значений силы электротока при нагреве образцов. С помощью метода восстановления одномерных зависимостей определено, что параметром, наиболее сильно влияющим на температуру поверхности имплантата, является мощность протекающего по нему электротока. Кроме того, заметно воздействует на тепловые свойства образца и методика его приготовления. В частности, максимальный нагрев поверхности обеспечивает комбинированная технология, включающая ионное воздействие и пропитку.

В результате определения оценки силы влияния, резерва и оптимальных диапазонов каждого параметра с помощью моделирования по МВОЗ показана перспективность применения ионной имплантации для синтеза теплообменных элементов и катализаторов с электронагревом. Полученные данные актуальны, имеют научную и практическую ценность и могут быть полезны для применения в конструировании теплообменного и каталитического оборудования.

Литература

- Giornelli, T. Catalytic wall reactor Catalytic coatings of stainless steel by VO_x/TiO₂ and Co/SiO₂ catalysts [Text] / T. Giornelli, A. Lofberg, L. Guillou // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 128 – P. 201–207. doi: 10.1016/j.cattod.2007.07.023

2. Forzatti, P. Status and perspectives of catalytic combustion for gas turbines [Text] / P. Forzatti // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 83, Issue 1-4 – P. 3–18. doi: 10.1016/S0920-5861(03)00211-6
3. Song, C. Recent advances in catalysis for hydrogen production and fuel processing for fuel cells [Text] / C. Song // *Top Catal.* – 2008. – Vol. 49, Issue 1-2. – P. 1–3. doi: 10.1007/S11244-008-9069-0
4. Vaneman, G. L. Comparison of metal foil and ceramic monolith automotive catalytic converters [Text] / G. L. D. Vaneman // *Catalysis and automotive pollution control II*. – 1991. – Vol. 71 – P. 537–555. doi: 10.1016/S0167-2991(08)63000-1
5. McCarty, J. G. Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts [Text] / J. G. McCarty, M. Gusman, D. M. Lowe // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 47, Issue 1-4. – P. 5–17. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00279-X
6. Rodrigues, A. C. C. Metallic mixed oxides (Pt, Mn or Cr) as catalysts for the gas-phase toluene oxidation [Text] / A. C. C. Rodrigues // *Catalysis Communications*. – 2007. – Vol. 8, Issue 8. – P. 1227–1231. doi: 10.1016/j.catcom.2006.11.013
7. Liotta, L. F. Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂ composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity [Text] / L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo // *Catalysis Communications*. – 2005. – Vol. 6, Issue 5. – P. 329–336. doi: 10.1016/j.catcom.2005.02.006
8. Campagnoli, E. Effect of preparation method on activity and stability of LaMnO₃ and LaCoO₃ catalysts for the flameless combustion of methane [Text] / E. Campagnoli, A. Tavares, L. Fabbrini // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – Vol. 55, Issue 2. – P. 133–139. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.07.010
9. Yoshida, H. Support effect on methane combustion over palladium catalysts [Text] / H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – Vol. 71, Issue 1-2. – P. 70–79. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.08.010
10. Zamaro, J. M. ZSM5 growth on a FeCrAl steel support. Coating characteristics upon the catalytic behavior in the NO_x SCR [Text] / J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miro // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 115, Issue 1-2. – P. 113–122. doi: 10.1016/j.micromeso.2007.11.048
11. Власенко, В. М. Экологический катализ [Текст] / В. М. Власенко. – К. : Наукова думка, 2010. – 237 с.
12. Zhang, Q. Simulation and experimental analysis on the development of a co-axial cylindrical methane steam reformer using an electrically heated alumite catalyst [Text] / Q. Zhang, M. Nakaya, T. Ootani // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32, Issue 16. – P. 3870–3879. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.05.031
13. Horikoshi, S. Control of microwave-generated hot spots. Part IV. Control of hot spots on a heterogeneous microwave-absorber catalyst surface by a hybrid internal/external heating method [Text] / S. Horikoshi, A. Osawa, S. Sakamoto // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2013. – Vol. 69. – P. 52–56. doi: 10.1016/j.cep.2013.02.003
14. Lofberg, A. Catalytic coatings for structured supports and reactors: VO_x/TiO₂ catalyst coated on stainless steel in the oxidative dehydrogenation of propane [Text] / A. Lofberg, T. Gianneli, S. Paul // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 391, Issue 1-2. – P. 43–51. doi: 10.1016/j.apcata.2010.09.002
15. Truyen, D. Catalytic coatings on stainless steel prepared by sol-gel route [Text] / D. Truyen, M. Courty, P. Alphonse // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 495, Issue 1-2. – P. 257–261. doi: 10.1016/j.tsf.2005.08.200
16. Гончаров, В. В. Синтез и характеристика композита с Ni и Al, имплантированными в нержавеющую сталь [Текст] / В. В. Гончаров, Зажигалов В. А. // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 32, № 13. – С. 68–74.
17. Давиденко, А. М. Новые методы изучения действующих производств и их возможности [Текст] / А. М. Давиденко, М. Д. Кац // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2004. – № 6 (12). – С. 189–193.
18. Зрайченко-Полозенцев, А. В. Оценка потенциальных резервов производства при выплавке синтетического чугуна [Текст] / А. В. Зрайченко-Полозенцев, О. С. Коваль, Д. А. Дёмин // *Технологічний аудит та резерви виробництва*. – 2011. – 1 (1). – С. 7–15.