

В общей постановке с учетом зависимости параметра μ от вязкости газа и пористости среды, различия температур фаз, а также трения, возникающего при их регулярном силовом взаимодействии, задачу необходимо решать численно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лямин Г. А., Пинаев А. В. ФГВ, 1987, 23, 4.
2. Пинаев А. В., Лямин Г. А. ФГВ, 1989, 25, 4.
3. Буевич Ю. А., Федотов С. П. ПМТФ, 1983, 3.
4. Гельфанд Б. Е., Медведев С. П., Поленов А. Н. и др. ПМТФ, 1986, 1.

г. Москва

Поступила в редакцию 18/X 1989,
после доработки — 20/III 1990

УДК 536.46 : 541.126; 661.71

Е. Г. КЛИМЧУК, А. Г. МЕРЖАНОВ

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПИПЕРАЗИНОМ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Известен принципиально новый способ получения тугоплавких неорганических соединений, названный самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) [1]. Его сущность заключается в организации фронтальной реакции посредством локального инициирования, т. е. подачей импульса тепла на экзотермическую твердофазную шихту реагентов. Этим достигается ряд технологических преимуществ метода.

Нами впервые была показана возможность применения этого способа также и в целях синтеза низкомолекулярных органических соединений разных классов [2, 3]. В настоящей статье представлены результаты исследования макрокинетических параметров технологически простой реакции малоновой кислоты с пиперазином. Задача исследования — выявление факторов, определяющих макрокинетическую и полноту реагирования, оптимизация выхода продуктов, сравнение изучаемой реакции с типичными процессами неорганического синтеза с целью формирования представлений о СВС органических соединений.

В основу эксперимента положена известная термодинамическая методика исследования СВС-процессов [1]. Порошки реагентов марки Ч заданной равной дисперсности d перемешивали, насыпали в кварцевый стакан диаметром ~ 2 см. В смесь вводили две V-образные хромель-алюмелевые термопары диаметром 0,16 мм, закрепленные на расстоянии ~ 12 мм друг от друга вдоль поверхности тонкой фарфоровой трубки, располагающейся перпендикулярно поджигающей поверхности.

После этого смесь уплотняли давлением P , помещали в реактор в инертную газовую среду (Ar , воздух) при давлении p . К торцу образца подносилась плоская нихромовая спираль, кратковременным нагревом которой (постоянная мощность потока ~ 500 кДж/($m^2 \cdot c$), скорость ~ 40 К/с) инициировали СВС-процесс, далее называемый горением. Термограммы регистрировали двухканальным самописцем КСП-4. Величину инициирующего импульса, имеющего форму прямоугольной трапеции, и тепловой эффект реакции определяли дифференциальным компенсационным калориметром с дозатором тепла АКС-3 (лаб. ЭИТ ОИХФ АН СССР).

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500 (Венгрия). Качественный анализ органических соединений осуществляли на ЯМР-спектрометре С-60 (Varian). Величину недогорания ϵ определяли спектроскопически (прибор ИКС-29) по по-

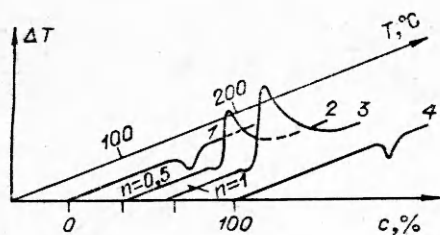


Рис. 1. Кривые ДТА смесей малоновой кислоты и пиперазина; навеска 10^{-4} кг, скорость нагрева 20 К/мин; c — содержание кислоты.

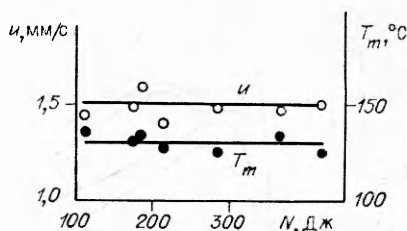
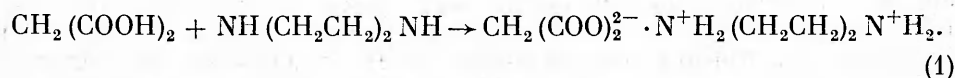


Рис. 2. Зависимость u и T_m от теплоты иницирования; $p = 1$ атм, $P = 0,23$ кг/см 2 , $n = 1$, $0,315 > d \geq 0,16$ мм.

лосе поглощения связей $C=O$ (1700 см $^{-1}$), присутствующей только в спектрах кислоты. Образцы для ИК-фотометрирования готовили прессованием смеси КВг с навеской анализируемого вещества.

Как известно, теплота образования координационной связи $N-H$, определяемая в жидкофазных реакциях, лежит в интервале $10-20$ кДж/моль [4], поэтому в масштабе величин тепловых эффектов, типичных для СВС неорганических соединений, изучаемый процесс слабоэкзотермичен. Его схема:



Для установления экзотермичности реакции (1) в отсутствие растворителя, т. е. в условиях проведения СВС, осуществлен ДТА системы пиперазин — малоновая кислота. Из рис. 1 видно, что кривые ДТА смесей с различным мольным отношением n кислоты к амину (2, 3) неаддитивны относительно кривых индивидуальных компонентов (1, 4). Эндопики при ~ 110 и ~ 135 °С обусловлены плавлением пиперазина и малоновой кислоты соответственно. Наличие экзопиков в ДТА-кривых свидетельствует о протекании экзотермической химической реакции, начинающейся при ~ 110 °С. Реагированию предшествует плавление пиперазина, обнаруживаемое по небольшим эндопикам. Величина экзоэффекта реакции (1), оцененная по площадям экзопиков смесей, составляет 44 ± 2 кДж/моль, что удовлетворительно совпадает с данными [4].

Все дальнейшие эксперименты проводили на макроколичествах смесей (~ 5 г). При сыпани порошков компонентов наблюдалось интенсивное образование комков, легко разрушающихся при последующем перемешивании. Методом ДТА обнаружено слабое тепловыделение в начальный момент смешивания ($\sim 5\%$ от общего теплоэффекта). Следовательно, можно предположить, что в точках соприкосновения частиц протекает реакция, приводящая к образованию слабых межчастичных связей.

Для учета влияния условий зажигания на режим горения изучалась зависимость скорости u и температуры T_m фронта волны реакции (1) от теплоты иницирования N . Как можно видеть на рис. 2, значения u и T_m , определенной по показанию нижней термопары, постоянны в интервале $115 \leq N \leq 420$ Дж. Импульс $N > 400$ Дж испаряет и обугливает реагенты в точке контакта спирали и смеси, снижая надежность поджигания. Иницирование в интервале $115 \leq N < 150$ Дж также ненадежно, так как тепла не хватает для расплавления и перемешивания компонентов. В интервале $150 \leq N \leq 400$ Дж СВС уверенно иницируется.

Форма термограмм, зарегистрированных на фиксированном расстоянии (~ 5 мм) от спирали, зависит от величины N (рис. 3). Их анализ позволяет выявить механизм реализуемых режимов горения. При недостаточном N реакция, начавшись при $T_{пл}$ пиперазина (4), легко «разгорается», а T_m возрастает до $125-130$ °С (3), приближаясь к $T_{пл}$ кислоты. При увеличении N температурный профиль усложняется появляю-

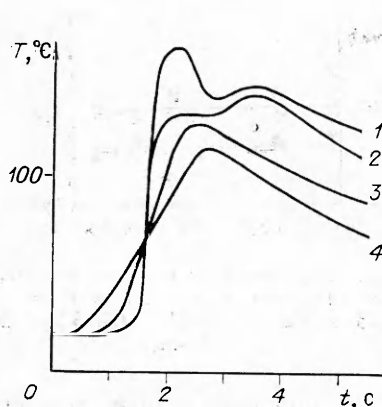


Рис. 3. Термограммы смесей пиперазина и малоновой кислоты.
 N , Дж: 1 — 280, 2 — 250, 3 — 180, 4 — 120.
 Условия эксперимента те же, что на рис. 2.

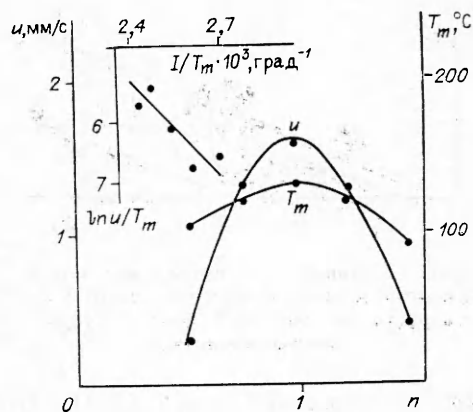


Рис. 4. Зависимость u и T_m от состава шихты; $p = 1$ атм, $P = 0,23$ кг/см², $0,315 > d \geq 0,16$ мм.

щейся при 135—140 °С изотермической площадкой (2), обусловленной вторым фазовым переходом — плавлением кислоты. Дальнейший рост приводит к возрастанию амплитуды термограмм, определяемой избыточным количеством тепла над минимально необходимым, и сглаживанию профиля (1). Аналогичная динамика формы термограмм наблюдается по мере перемещения регистрирующей термопары по длине стакана при фиксированном $N \sim 250$ Дж. На расстоянии более 10 мм от спирали, т. е. в отсутствие ее возмущающего действия, профили стабилизируются в форме кривой (см. рис. 3, 3) независимо от величины N .

Дальнейшее рассмотрение особенностей горения данной системы будет проводиться для установившегося режима при $N \sim 200$ Дж, которому соответствуют стационарные значения u и T_m . На кривых зависимости u и T_m от состава смеси (рис. 4) видны характерные максимумы; в точности соответствующие стехиометрии образования по схеме (1) средней соли ($n = 1$), когда тепловыделение максимально. Эффективное значение энергии активации реакции $E_{эф} = 96 \pm 8$ кДж/моль определили, спрямляя зависимость $u(T_m)$ в координатах $\ln u/T_m$, $1/T_m$ (см. рис. 4) [5]. На краях исследуемого интервала n горение неустойчиво вследствие понижения T_m , вызванного существенным отклонением состава от стехиометрии.

Визуальное наблюдение позволило обнаружить жидкую фазу в движущемся тонком (около 1—3 мм) фронте реакции, благодаря отличию оптических свойств исходной смеси и смоченных бесцветным расплавом белых частиц реагентов. О плавлении в зоне горения свидетельствует также спекание реакционной смеси после прохождения фронта. Во время реакции происходит незначительное газовыделение за счет, вероятно, десорбции низкомолекулярных веществ — процесса, аналогичного известному эффекту самоочистки в неорганическом СВС [6], а также декарбонизации малоновой кислоты и ее продуктов.

Наличие во фронте жидкой фазы с $T < T_{пл}$ тугоплавкого компонента (кислоты) позволяет предполагать протекание реакции по механизму капиллярного растекания, распространенному в СВС [7]. Характерная для этого механизма качественная картина зависимости $u(d)$ наблюдается и в исследуемой системе (рис. 5). Отсутствие предела u при доступных $d \rightarrow 0$ указывает на протекание реакции только в диффузионном ($d > 0,4$ мм) или переходном к кинетическому ($d < 0,4$ мм) режиме [8]. Поэтому при малых d значения u и T_m близки к стационарным. С ростом d уменьшается поверхность реагирования, затрудняется смешивание в зоне прогрева, вследствие чего уширяется зона реакции (обнаруживается по уменьшению крутизны профиля термограммы), убывают u и T_m до критических значений и срывается горение.

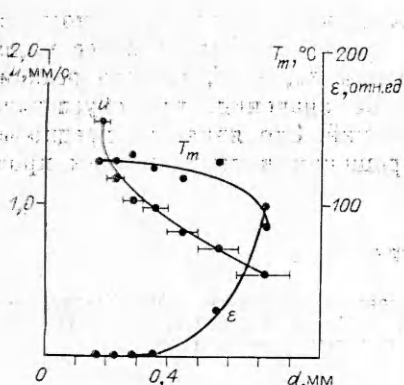


Рис. 5. Зависимость u , T_m и ε от дисперсности частиц; $p = 1$ атм, $P = 0,23$ кг/см², $n = 1$.

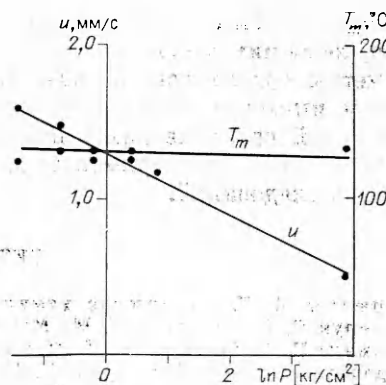


Рис. 6. Зависимость u и T_m от давления прессования; $p = 1$ атм, $0,315 > d \geq 0,16$ мм, $n = 1$.

Исследование процесса СВС при различных давлениях Аг не показало существенной зависимости от давления величин u и T_m . Согласно критериям, сформулированным в [1], этот факт, а также практическая неизменность массы образца до и после синтеза свидетельствуют о реализации безгазового механизма в исследуемом интервале давлений.

Типична для безгазового горения [1] и практически полная независимость T_m от P при одновременном резком снижении u с ростом P (рис. 6). Первое свидетельствует об адиабатичности процесса горения, второе отражает сильную зависимость температуропроводности вещества от его плотности, определяемой величиной P . При $P < 0,1$ кг/см² горение неустойчиво из-за плохого контакта между реагирующими частицами, что приводит к тепловому и диффузионному торможению реакции.

ИК-спектроскопическое исследование полноты превращения показало, что определяет величину недогорания дисперсность. Влияние остальных факторов на ε не обнаружено. Как правило, оно отсутствует, если T_m не опускалась ниже стационарного значения. Как и следовало ожидать, заметное недогорание происходит лишь в диффузионной области взаимодействия (см. рис. 5). Оно, возможно, обусловлено торможением реакции нарастающим при реакционной диффузии слоем продукта, разделяющего компоненты и препятствующего их полному реагированию. В переходной к кинетическому режиму области взаимодействия ($d < 0,4$ мм) исходного вещества практически нет, так как компоненты реагируют полностью. Следовательно, горение в исследуемой системе в оптимальных условиях ($0,135 > d \geq 0,16$ мм, $p = 1$ атм, $P \geq 0,23$ кг/см², $n = 1$, $N = 160$ Дж) в целом соответствует классической элементарной модели горения 1-го рода в приближении узкой зоны реакции [1]. Это подтверждается также соотношением протяженностей зон прогрева и тепловыделения, определяемым на характерном простом профиле термограмм (см. рис. 3, 3) с учетом данных ДТА [1], удовлетворительным спрямлением зависимости $u(T_m)$ (см. рис. 4) [5, 7].

Величина теплового эффекта реакции при установленных оптимальных значениях параметров, измеренная калориметрически, составила 49 ± 5 кДж/моль. Полученный при этом продукт реакции был подвергнут изучению методами элементного анализа, ЯМР, ИКС, РФА. Результаты не выявили его существенных отличий от эталонного малоната пиперазина, синтезированного традиционными методами органической химии при сливании водных растворов реагентов и последующей вакуумной сушке полученного продукта.

Таким образом, при сравнении полученных результатов с закономерностями СВС неорганических соединений [1] обращает на себя внимание тождественность феноменологии, механизма реагирования процессов, а также симбатность основных кинетических закономерностей (за-

висимость u , T_m от d , n , p и др.). Причина этого состоит в общности законов, лежащих в основе описываемых процессов. Тем не менее макропараметры органического синтеза, такие как T_m , u , N , теплота реакции, в целом имеют существенно более низкие значения, что обусловлено спецификой органических веществ и реакций. Это является предпосылкой возможного экспериментального упрощения и визуализации проводимых исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Физическая химия. Современные проблемы.— М.: Химия, 1983.
2. Климчук Е. Г., Аветисян Г. М., Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1990, 311, 5.
3. Климчук Е. Г., Аветисян Г. М., Мержанов А. Г. ЖПХ, 1990, 6, 1452.
4. Водородная связь.— М.: Наука, 1981.
5. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. ФВГ, 1974, 10, 2, 201.
6. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П. и др. ФГВ, 1984, 20, 6, 90.
7. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
8. Околович Е. В., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. и др. ФГВ, 1977, 13, 3, 326.

г. Ереван

Поступила в редакцию 24/X 1989,
после доработки — 1/III 1990

УДК 546.883 + 546.262.3 — 31

С. Г. ВАДЧЕНКО, С. Н. БУРАВОВА, М. В. ЕЛИСЕЕВ, Ю. М. ГРИГОРЬЕВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТАНТАЛА С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

В химической технологии и металлургии получение целевых продуктов часто основывается на проведении реакций в смесях порошков металлов или оксидов с твердыми реагентами (C, B, Si). Протекание таких реакций связано с пространственным переносом реагентов или наличием контакта между ними. Соответственно высказываются альтернативные соображения — одни исследователи отдают предпочтение твердофазному (контактному) механизму взаимодействия, другие считают возможным протекание процесса лишь при участии газовых или жидких фаз [1].

Настоящая работа направлена на исследование реакции взаимодействия тантала с монооксидом углерода в условиях, близких к условиям получения карбидов методом СВС [2]. Постановка работы вызвана тем, что при СВС наряду с протеканием реакций образования карбидов образуются, в частности, оксиды углерода вследствие окисления сажи или графита адсорбированным и примесным кислородом [3, 4]. Не исключено, что монооксид углерода может быть одной из тех составляющих газовой фазы, через которую переносится углерод, однако данных о кинетике высокотемпературного взаимодействия Ta с CO нет, а известные работы [5, 6] выполнены при относительно низких температурах (<2000 К) и направлены на исследование фазового и химического состава образующихся оксикарбидов.

В работе исследована кинетика роста слоев продуктов взаимодействия при давлениях CO от $4 \cdot 10^3$ до 10^5 Па и температурах танталовых проволок до 3100 К. Эксперименты проводили электротермографическим методом [7], позволяющим с помощью систем стабилизации температуры быстро нагревать образцы до температуры эксперимента, поддерживать изотермические условия в ходе реакции и обеспечивать высокие скорости закалки продуктов. Использовали танталовые нити из металла чистоты 99,9 % диаметром 100 мкм, длиной 80 мм. Монооксид углерода

© 1990 Вадченко С. Г., Буравова С. Н., Елисеев М. В., Григорьев Ю. М.