

ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ АМИНОНИТРОЗОФУРАЗАНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДИАМИНОФУРАЗАНА

А.П. Вандель

Для анализа динамики образования аминонитрозофуразана при окислении диаминофуразана предложена простая модель. Численными экспериментами показано, что чувствительность системы с растворением и последующей реакцией к дисперсности компонента определяется значением критериального комплекса B и становится заметной при $B > 0,1$.

Ключевые слова: растворение, окисление, диаминофуразан, аминонитрозофуразан, критерий.

ВВЕДЕНИЕ

При проведении химической реакции, один из участников которой, обозначим его A , вводится в систему в виде порошка, а другие находятся в гомогенной жидкой фазе, возникает ситуация, когда часть сыпучего компонента еще не растворилась. Продолжительность подобного состояния и кинетические особенности процесса зависят от соотношения скоростей дозирования, растворения и химического превращения. Иногда, как в случае окисления диаминофуразана (ДАФ) в целях получения аминонитрозофуразана (АНЗФ) (предшественника мощного энергетического материала [1, 2, 5] оксадиазоло-[3, 4-е] [1, 2, 3, 4]тетразин-4,6-диоксида (ФТДО) [1]) или диаминоазофуразана [2], осадок ДАФ присутствует в системе большую часть реакционного времени.

Поставим задачу оценить влияние соотношения кинетических коэффициентов растворения и химического расходования, а также дисперсности материала на скорость процесса. Для простоты будем считать, что растворимость A не зависит от концентрации продуктов реакции (это предположение, как правило, выполняется, когда концентрация продуктов невелика). Предположим также, что частицы растворяемого вещества монодисперсны, в ходе растворения их форма не меняется, а растворение и химическая реакция подчиняются закону первого порядка по концентрации.

Формальное описание модели

Очевидно,

$$-\frac{dr}{d\tau} = k_1(C_p - C),$$

где C_p – растворимость (концентрация насыщенного раствора); k_1 – кинетический коэффициент скорости растворения, зависящий от температуры и гидродинамической обстановки; C – текущая концентрация; τ – кинетическое время; r – текущий радиальный размер частицы.

Для концентрационных изменений можно написать:

$$\frac{dC}{d\tau} = k_1 S D (C_p - C) / V - k_2 C = k_1 \cdot 3\beta N r^2 D (C_p - C) / V - k_2 C,$$

где S – суммарная площадь поверхности твердых частиц; D – обобщенная плотность A (имеющая ту же размерность, что и концентрация, например, моль/дм³, г/см³ или т.п.); k_2 – константа скорости химической реакции расходования A ; β – коэффициент формы твердых частиц, для шара $\beta = 4\pi/3$; V – объем раствора; N – общее число частиц твердой фазы.

Проведем подстановку безразмерных переменных θ и κ : $\tau = \theta / k_2$; $C = \kappa \cdot C_p$; $r = r_0 \cdot \rho$, где r_0 – начальный радиальный размер частицы.

Тогда

$$-\frac{d\rho}{d\theta} = \frac{k_1 C_p}{k_2 r_0} (1 - \kappa),$$

что равносильно (при условии $d\rho/d\theta \neq 0$)

$$-\frac{d\theta}{d\rho} = \frac{k_2 r_0}{k_1 C_p} \frac{1}{(1 - \kappa)} = \frac{B}{1 - \kappa}, \quad (1)$$

и

$$\frac{d\kappa}{d\theta} = \frac{k_1 \cdot 3\beta N r_0^2 \rho^2 D}{k_2 V} (1 - \kappa) - \kappa.$$

Умножив последнее выражение на (1), получим:

$$-\frac{d\kappa}{d\rho} = \frac{3\beta Nr_0^3 \rho^2 D}{VC_p} - \frac{B\kappa}{1-\kappa} = 3M\rho^2 - \frac{B\kappa}{1-\kappa}, \quad (2)$$

где $m_0 = C_p V$ (количество А, которое может раствориться в объеме V), $m = \beta Nr_0^3$, $M = m/m_p$, а $B = k_2 r_0 / k_1 C_0$.

Уравнения (1), (2) здесь записаны в виде, наиболее удобном для интегрирования.

Легко видеть, что в более общем случае, когда порядок реакции расходования вещества отличается от единицы, (2) приобретает вид:

$$-\frac{d\kappa}{d\rho} = 3M\rho^2 - \frac{B\kappa^x}{1-\kappa}.$$

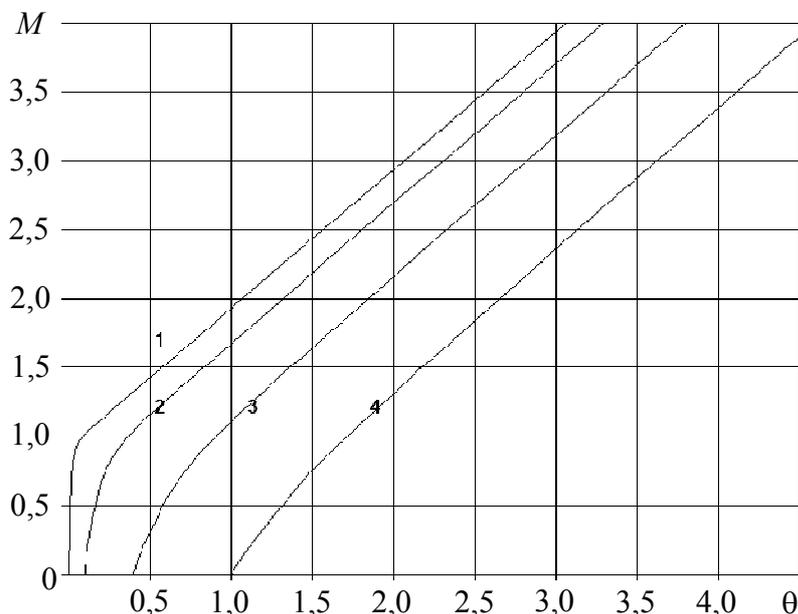


Рисунок 1 - Зависимость M от θ при $B=0,01$ (1); $0,1$ (2); $0,4$ (3); 1 (4)

Численное исследование показывает, что максимум кривизны линий, как и следует ожидать, соответствует $M=1$ (т.е. $m=m_p$).

Положив в (1), (2) $M \rightarrow 0$, $\kappa \rightarrow 0$, можно показать, что каждая кривая $M_B(\theta)$ пересекает ось времени 0θ в точке $\theta_{\min} = k_2 \tau_{\min} = B$. Поэтому B можно оценить, определив экспериментально наименьшее время растворения τ_{\min} .

При больших θ наклон $dM/d\theta|_{\rho=0}$ асимптотически стремится к 1 или в «естественных» координатах $dm/dt \rightarrow k_2 m_p$ (см. рис. 1); при $B \rightarrow 0$ предельная кривая состоит из отрезка ординаты $[0,0; 0,1]$ и луча $M=1+\theta$, а при бесконечном увеличении B зависимость $M_B(\theta)$ становится все более линейной, приближаясь к $M=\theta-B$ (как при реакции на поверхности).

Здесь $B = k_2 r_0 C_p^{X-2} / k_1$ и $\theta = k_2 \tau C_p^{X-1}$, X – порядок реакции.

Интегрирование системы уравнений (1, 2) при разных постоянных значениях B дает зависимость $M - \theta|_{\rho=0}$ ($\rho=0$ соответствует полному растворению твердой фазы) в виде однопараметрического семейства кривых $M_B(\theta)$ или в «естественных» координатах – $m_B(\tau|_{r=0})$, выражающих взаимосвязь времени полного растворения и количества А.

Зависимости $M_B(\theta)$ при нескольких значениях B приведены на рис. 1.

Таким образом, из экспериментальной зависимости $\tau-m$ можно найти растворимость C_p , константу скорости химической реакции k_2 и критерий B . При этом необходимо, чтобы момент полного растворения порошка фиксировался как можно более точно, а максимальное безразмерное время измерений было не менее $3B$. К сожалению, на практике так случается далеко не всегда. В частности, для процесса окисления ДАФ по зависимости $\tau-m$ удалось оценить растворимость его в реакционной массе (~ 35 г/л = 0,35 М) и значение B ($\sim 0,01$ при $r_0 \approx 100$ мкм), тогда как величина k_2 , найденная по наклону кривой, оказалась на порядок больше экспериментальной.

ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ АМИНОНИТРОЗОФУРАЗАНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДИАМИНОФУРАЗАНА

С точки зрения технологических приложений важно знать, насколько можно управлять скоростью процесса, изменяя дисперсность частиц реагента. Из зависимости θ - k (рис. 2) видно, что заметное влияние B , пропорционального крупности частиц (см. определение B выше), на концентрацию раствора и скорость химической реакции проявляется лишь, когда $B \sim 1$, т.е. когда скорость

реакции сравнима со скоростью растворения. Так, численным расчетом можно убедиться, что при $M=2$ увеличении B с 0,01 до 0,1 приводит к уменьшению средней (по времени растворения осадка) безразмерной концентрации с 0,891 до 0,827 (и пропорционально ей средней скорости химической реакции). При увеличении B еще в 10 раз средняя концентрация падает до 0,568.

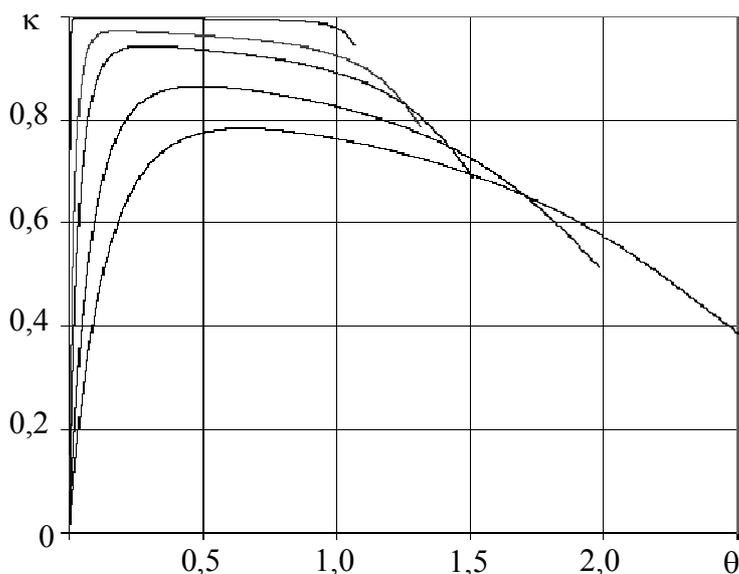


Рисунок 2 - Зависимость k от θ при $M=2$ и $B=0,01; 0,1; 0,2; 0,5$ и 1 (сверху вниз)

Рост M ослабляет зависимость средней концентрации от дисперсности, например, при $M=3$ тем же значениям B соответствуют $\langle k \rangle$, равные 0,928, 0,876 и 0,647. Еще слабее зависит от B максимальное значение k .

Таким образом, если $B \sim 0,1$, дальнейшее увеличение дисперсности не имеет особого смысла.

Применение модели для интерпретации кинетических закономерностей окисления ДАФ и получения АНзФ

При окислении ДАФ в кислой первольфраматной среде образующийся АНзФ экстрагируют бензолом (при этом экстракт периодически заменяется на свежий экстрагент). Для увеличения загрузки аппаратуры ДАФ берут в количестве, почти вчетверо превышающем его растворимость в реакционной массе, при этом размер частиц его не больше 250 мкм (в среднем 50...150 мкм).

На рис. 3 приведена динамика накопления АНзФ при окислении ДАФ на заводской

опытной установке. Накопление АНзФ удобно характеризовать суммарной концентрацией бензольных растворов АНзФ к текущему моменту времени в предположении равенства объемов последовательно отбираемых экстрактов и водной фазы, пренебрегая «мертвым объемом» экстракта и процессами увода продукта из раствора (дальнейшего окисления до аминонитрофуразана, конденсации, выпадения самого АНзФ в осадок и т.п.).

Все кривые имеют выраженный начальный прямолинейный участок, наклон которого определяется активностью окислительной системы, и участок, на котором скорость реакции после растворения всего осадка ДАФ спадает по приблизительно экспоненциальному закону. Минимальное время растворения ДАФ данной дисперсности составляет 2,5...3 мин, с учетом этого, растворимости в оксидате (35 г/л) и данных рис. 3 значения k_2 лежат в пределах $1...7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; откуда $B \sim 2,6 \cdot 10^{-3}...2 \cdot 10^{-2}$, что подтверждает пред-

положение о протекании процесса в кинетическом режиме, сделанное на основании вида этих графиков.

Для объяснения различий скорости реакции используем соображения, позволяю-

щие оценить эффективную (кажущуюся) константу скорости химической реакции, обозначенную ранее как k_2 . Несмотря на сложность механизма окисления ДАФ, качественные

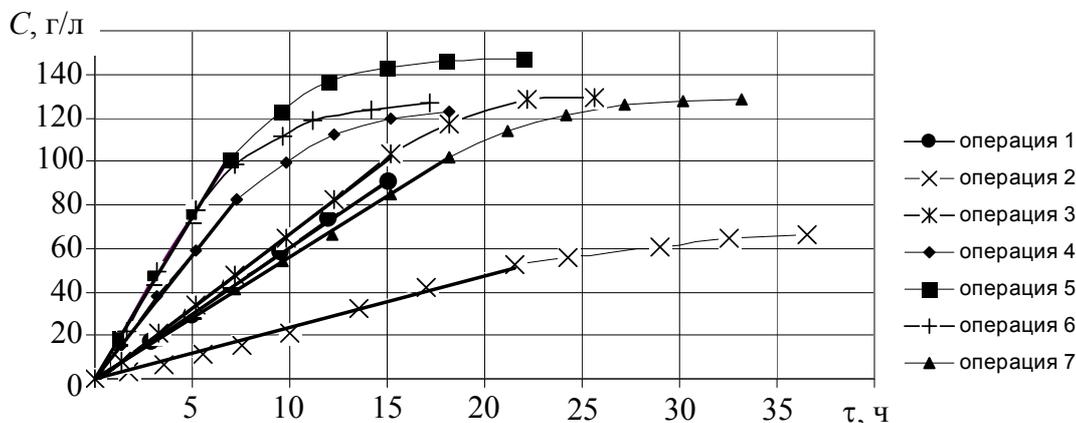
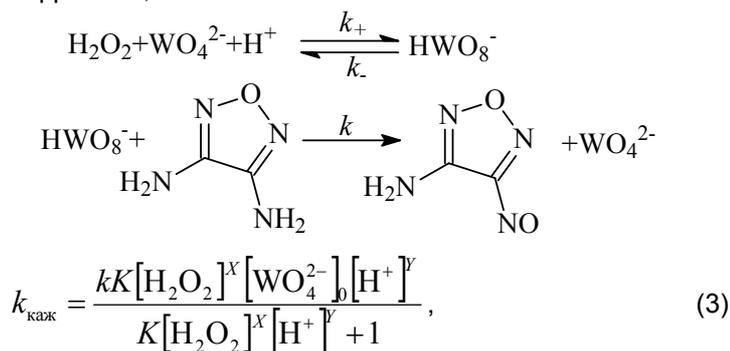


Рисунок 3 - Динамика накопления АНЗФ в экстрактах (производственные операции). Соотношения ДАФ – оксидат ≈ 130 г/л и бензол – оксидат ≈ 1:1 (V/V) постоянны. В операции 2 использовался оксидат (водный слой после проведения процесса) от операции 1, в операции 7 – от операции 5 (в обоих случаях концентрация перекиси водорода уменьшена приблизительно вдвое), в операции 5 увеличена концентрация вольфрамата, в операции 6 использовано уменьшенное количество ДАФ (≈ 84 % от загрузки в остальных операциях)

заклучения о влиянии на процесс различных факторов можно сделать с помощью упрощенных представлений. Будем считать механизм таким (упрощения здесь включают, в том числе, и представление о единственности окисляющей формы первовольфрамата и восстановленной – вольфрамата, а также о

лимитирующем характере стадии взаимодействия окислителя с субстратом).

Применяя модель квазиравновесных или квазистационарных концентраций [3], получим для кажущейся константы скорости реакции выражения (3) и (4):



где $K = k_+/k_-$,
или соответственно:

$$k_{\text{каж}} = \frac{kk_+[\text{H}_2\text{O}_2]^X [\text{WO}_4^{2-}]_0 [\text{H}^+]^Y}{k_+[\text{H}_2\text{O}_2]^X [\text{H}^+]^Y + k_- + k[\text{ДАФ}]}, \quad (4)$$

где X, Y – формальные порядки реакции образования первовольфрамата по концентрации перекиси водорода и протонов, в квадратные скобки заключены концентрации соответ-

ствующих частиц, а индексом 0 помечена аналитическая концентрация вольфрамата (по загрузке).

Как показывают данные рис. 3, зависимость скорости реакции от концентрации перекиси достаточно сильна. Также очень существенно на скорость окисления влияет кислотность среды: при увеличении избытка кислоты на $\approx 20\%$ скорость реакции возрастает почти в два раза, с 6 до 11 г/л·ч (ср. скорость накопления АНЗФ в операциях 1, 3 и 4).

ВЫВОДЫ

Для анализа кинетических закономерностей окисления ДАФ предложена простая модель, описывающая динамику системы с растворением и (химической) реакцией и критерийный комплекс B , характеризующий соотношение процессов растворения и реагирования. Измельчение гетерофазного реагента заметно влияет на скорость процесса лишь при B , превышающем 0,1.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор пользуется случаем для выражения особой признательности О.И. Хохлову за

полезное обсуждение, способствовавшее проведению этой работы, и ряд ценных замечаний, а также всем сотрудникам ФНПЦ «Алтай», принимавшим участие в получении экспериментальных результатов в условиях опытной установки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Churakov A.M., Mendeleev Commun / [Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A.], 1995, 227–228.
2. Солодюк Г.Д., Журнал органической химии / [Солодюк Г.Д., Болдырев М.Д., Гидаспов Б.В., Николаев В.Д.], 1981, 17 (4) 861–865.
3. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / [Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре]. М.: Высшая школа, 1984.

Вандель А.П. - начальник отдела – ОАО «ФНПЦ «Алтай», Адрес: 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1.
Тел. (3854) 305953, факс 311309,
e-mail: post@frpc.secna.ru, wap211@yandex.ru