

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №3-4, 2000 Химический журнал Армении

УДК 541.095

СВЕРХБЫСТРЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

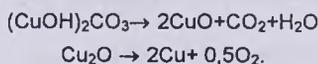
А. А. МХИТАРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия

Поступило 6 VII 2000

Изучено поведение некоторых термитных смесей Cu_2O и $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ с активными металлами Mg и Al, а также с Si в условиях взрывного превращения на наковальнях Бриджмена.

Обнаружена закономерность упруговолнового сопряжения экзо- и эндотермических реакций, заключающаяся в том, что упругая волна, поддерживаемая энергией экзотермической реакции, с детонационной скоростью осуществляет эндотермические реакции разложения. Так, например,



При этом температура во фронте реакции не намного превышает комнатную.

Обнаруженная закономерность упруговолнового сопряжения экзо- и эндотермических реакций коренным образом меняет существующие представления о протекании твердофазных эндотермических реакций.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

В работах [1,2] показано, что в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена могут протекать многие экзотермические реакции с детонационной скоростью.

Осуществление чисто эндотермических реакций в указанных условиях маловероятно, поскольку нет достаточной энергии (кроме первоначального напряжения пресса) для поддержания упругой волны, вызывающей химические превращения в твердом теле. Неудивительно, что многочисленные попытки осуществления эндотермических реакций, инициируемых упругой волной, не принесли успеха.

С другой стороны, известно, что различные эндотермические реакции с небольшим выходом можно осуществить в условиях высокого давления в сочетании с деформацией сдвига (ВД+ДС), а

также в мельницах различного типа [3]. Однако необходимо учесть, что в указанных экспериментах подвод механической энергии осуществляется непрерывно, в сколь угодно количестве, в нашем же случае подвод энергии осуществляется однократно и подводимая механическая энергия, будучи незначительной, не способна вызвать эндотермические реакции с заметным выходом.

Возникает вопрос, нельзя ли использовать энергию экзотермической химической реакции для осуществления параллельных эндотермических реакций в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена со значительным выходом.

Для выяснения этого вопроса нами была поставлена серия опытов, результаты которых изложены в настоящей работе.

Методика эксперимента

Опыты проводились на установке высокого давления типа наковален Бриджмена, несколько видоизмененной нами [1,2], для осуществления реакций упруговолновым методом.

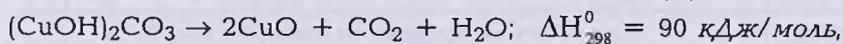
Объектами исследований выбраны "х.ч." гидроксокарбонат меди (III) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (малахит) и оксид меди (I) Cu_2O . Для осуществления экзотермических реакций к ним добавлялись Mg, Al или Si в виде порошка (размеры частиц 0,2–0,5 мм) и в виде пудры (~100 мк).

Продукты превращения твердой фазы подвергались рентгенофазовому анализу на дифрактограммах марки "ДРОН-3" с излучением $\text{Cu}_{K\alpha}$.

Одновременно проводился химический анализ экспериментальных образцов на содержание твердофазных продуктов превращений.

Результаты и обсуждение

Как известно, малахит при нагревании свыше 200°C разлагается с поглощением энергии и выделением оксида меди (II).

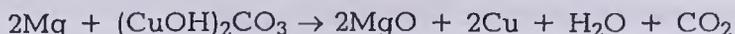


т.е. является довольно эндотермической реакцией.

Данную реакцию мы не смогли осуществить в условиях ВД + ДС. Не привели к успеху и воздействие упругой волны достаточно большой мощности и амплитуды (2,0–2,5 ГПа).

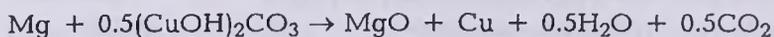
Иная картина наблюдается при испытаниях смесей малахит + металл (или кремний) в условиях взрывного превращения. В продуктах взрыва даже визуально замечается присутствие металлической меди и оксида меди (II), что подтверждается рентгенографическими исследованиями. Замеченный эффект —

образование CuO только в случае выделения Cu , можно объяснить лишь сочетанием экзо- и эндотермических реакций. Образование металлической меди можно объяснить экзотермическим превращением термита (малахит + металл или кремний), так, например,

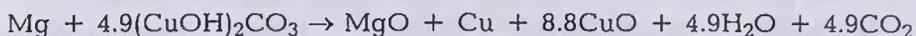
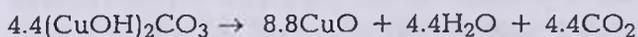


с тепловым эффектом 790 кДж/моль. Энергия данной реакции поддерживает волновой процесс, в механическом поле которого осуществляется эндотермическое разложение малахита с огромной скоростью.

Энергетические соотношения указанных реакций показывают, что 1 моль магния, взаимодействуя с 0,5 моля малахита, выделяет 395 кДж энергии, которая в идеальном случае (без потерь) может привести к эндотермическому разложению около 4,4 моля малахита ($395:90 \approx 4,4$). Суммарное уравнение реакции в данном, идеальном, случае может быть представлено так:



+



Однако понятно, что из-за энергетических потерь разложится меньше чем 4,4 моля малахита, реальное количество которого можно определить лишь экспериментально.

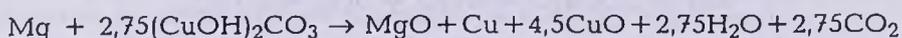
Нами были составлены смеси малахита (М) с Mg , Al , Si различного состава, и после взрывного превращения проводился химический анализ продуктов (табл.1).

Таблица 1

Результаты химического анализа продуктов взрыва малахит (М)+ Mg

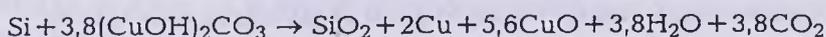
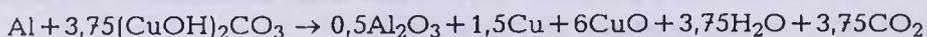
Состав $\text{Mg}:\text{M}$, моли	Состав продуктов взрыва, вес. %				
	Малахит (М)	Mg	MgO	Cu	CuO
1,5 : 1	—	27,43	6,23	9,9	56,44
1 : 0,5	—	19,01	6,96	11,04	62,99
1 : 1	—	8,39	7,87	12,49	71,25
1 : 2	—	1,96	8,42	13,37	76,25
1 : 3	10,7	—	7,74	12,29	69,27

Несложные расчеты показывают, что в случае соотношения Mg:M (1:3) неразложившимся остается около 0,25 моля малахита, т.е. в реакцию с 1 моля Mg вступает 2,75 моля малахита, из которых 0,5 моля непосредственно взаимодействует с Mg (экзотермика), а 2,25 моля разлагается за счет энергии экзотермической реакции. Таким образом, коэффициент полезного использования энергии экзотермической реакции составляет $\eta = 2,25:4,4 \approx 0,5$, и уравнение реакции можно схематически представить в виде:



Оставшаяся часть энергии (~200 кДж), очевидно, расходуется на другие (нехимические) процессы.

Опыты, проведенные с Al и Si, показали, что для них $\eta \approx 0,5$, и их упруговолновую стехиометрию можно представить уравнениями:



Таким образом, эксперименты с малахитом показали, что в механическом поле, создаваемом экзотермической реакцией, возможны сверхбыстрые эндотермические реакции.

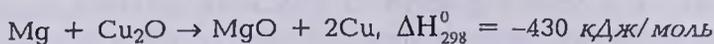
Дальнейшие опыты, проведенные с термитами, содержащими оксид меди (I) и вышеуказанные восстановители, подтвердили выявленную упруговолновую закономерность (табл. 2).

Таблица 2

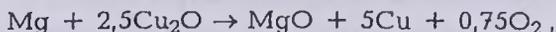
Результаты химического анализа продуктов взрыва Mg + Cu₂O

Состав смеси Mg : Cu ₂ O, моли	Состав продуктов взрыва, масс.%			
	Mg	Cu ₂ O	MgO	Cu
Mg – крупнокристаллический (0,2-0,5 мм)				
1 : 0,5	21,17	—	8,81	70,02
1 : 1	9,12	—	10,24	80,64
1 : 2	1,65	—	11,0	87,35
1 : 3	—	16,67	9,32	74,01
1 : 4	—	37,50	6,99	55,51
Mg – пудра ~100 мк				
1 : 0,5	20,57	—	8,94	70,49
1 : 1	8,62	—	10,54	80,84
1 : 2	1,15	—	11,42	87,43
1 : 3	—	16,76	9,28	73,96
1 : 4	—	34,45	6,87	55,68

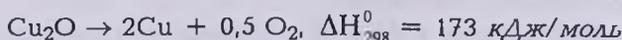
При обычном, тепловом, механизме протекания реакции уравнение превращения термита следующее:



Между тем, несложные расчеты показывают, что упруговолновое сопряжение экзо- и эндотермических реакций приводит к суммарному уравнению:

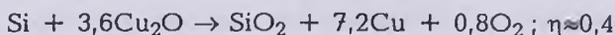
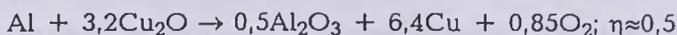


т.е. за счет энергии экзотермической реакции разлагается дополнительно 1,5 моля Cu_2O согласно уравнению



При этом коэффициент полезного использования энергии экзотермической реакции составляет $\eta \approx 0,6$.

Аналогичные опыты с Al и Si дали следующие результаты:



Причем все вышеуказанные реакции протекают как в сухом состоянии, так и в предварительно увлажненном состоянии реагирующих компонентов (добавка около 5% H_2O). При этом после завершения взрывной реакции влажность практически сохраняется, что свидетельствует о том, что во фронте реакции температура не превышает 100°C .

Таким образом, экспериментально показано, что упругая волна, поддерживаемая энергией экзотермической реакции, способна вызвать в реагирующей смеси сверхбыстрые (км/с) низкотемпературные твердофазные эндотермические реакции.

Отсюда выводы: выявлено упруговолновое сопряжение экзо- и эндотермических реакций; энергия экзотермической реакции выделяется в основном не в виде тепла, разогревающего систему, а в виде упругих напряжений, релаксация которых приводит к сверхбыстрым химическим превращениям в системе; коэффициент полезного использования энергии экзотермической реакции довольно высок при осуществлении эндотермических реакций и лежит в пределах $\eta = 0,4-0,6$.

ԳԵՐԱՐԱԳ ՊԻՆԴՅԱԶԱՅԻՆ ԷՆԴՈԹԵՐՄԻԿ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Հ. Հ. ՄՆԻԹԱՐՅԱՆ

Հայտնաբերված է էկզո- և էնդոթերմիկ ռեակցիաների առաձգաալիքային համակցման երևույթ, որը կայանում է նրանում, որ առաձգական ալիքը, աղակցվելով

էկզոթերմիկ ունակցիայի էներգիայով, ընդունակ է համակարգում դետոնացիոն արագությամբ (կմ/վ) իրականացնելու զանազան էնդոթերմիկ ունակցիաներ: Ընդ որում ունակցիոն ճակատում ջերմաստիճանը շատ չի գերազանցում սենյակայինից:

SUPER-FAST SOLID PHASE ENDOTHERMIC REACTIONS

H. H. MKHITARYAN

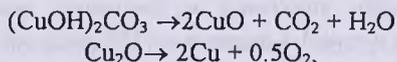
Our previous researches showed that a large number of exothermal reactions might take place with a detonation rate, at explosive conditions, on Brijman anvil.

The probability for proceeding of endothermic reactions, under the mentioned conditions, is less because of the lack of energy (except the initial compression force) to be sufficient to support the elastic wave initiating chemical conversion in solid phase.

The question is if it is possible to utilize the energy of the exothermal chemical reaction to carry on parallel endothermic reactions at explosive conditions, on Brijman anvil, the yield being quite significant.

In the present work, the behaviour of some termite mixtures (Cu_2O and $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ with Mg, Al as well as Si) has been studied at explosive conditions, on Brijman anvil.

A relationship is found for elastic-wave conjugation of exo- and endothermic reactions, which infers to conclusion that the elastic wave supported by the energy of exothermal reaction, results in endothermic reactions of decomposition, with a detonation rate (km/s). For example:



the temperature at reaction front being near to that of the room one. The relationship found for the elastic-wave conjugation of exo- and endothermic reactions, changes the existing notions on proceeding of solid phase endothermic reactions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. // ДАН СССР, 1987, т. 294, №4, с. 912.
- [2] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А. // ДАН СССР, 1989, т. 309, №2, с. 384.
- [3] Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, Наука, 1986, с. 305.