

## 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;  $\tau$  – 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/дм<sup>3</sup>, г/см<sup>3</sup> или т.п.);  $k_2$  – константа скорости химической реакции расходования  $A$ ;  $\beta$  – коэффициент формы твердых частиц, для шара  $\beta = 4\pi/3$ ;  $V$  – объем раствора;  $N$  – общее число частиц твердой фазы.

Проведем подстановку безразмерных переменных  $\theta$  и  $\kappa$ :  $\tau = \theta / k_2$ ;  $C = \kappa \cdot C_p$ ;  $r = r_0 \cdot \rho$ , 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:

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

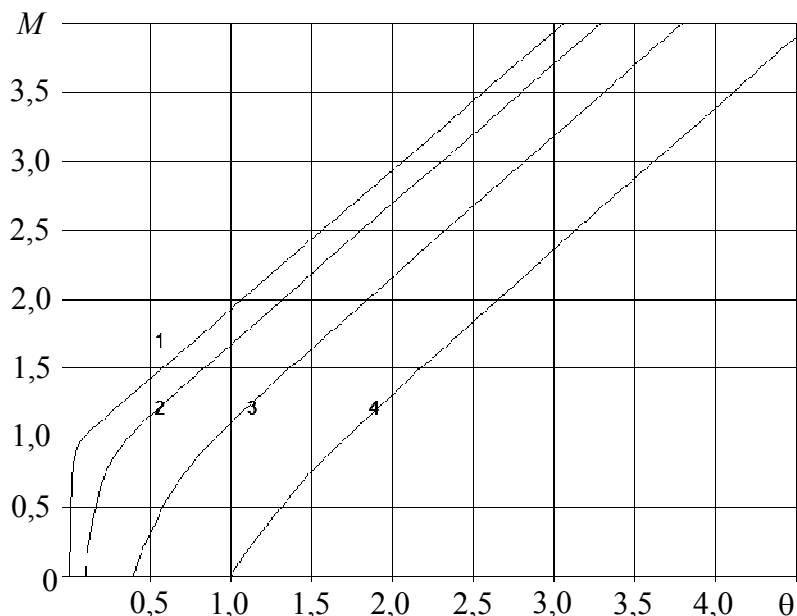


Рисунок 1 - Зависимость  $M$  от  $\theta$  при  $B=0,01$  (1);  $0,1$  (2);  $0,4$  (3);  $1$  (4)

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  $0\theta$  в точке  $\theta_{\min} = k_2 \tau_{\min} = B$ . Поэтому  $B$  можно оценить, определив экспериментально наименьшее время растворения  $\tau_{\min}$ .

При больших  $\theta$  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 ( $\sim 35$  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  $\theta$ - $k$  (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.

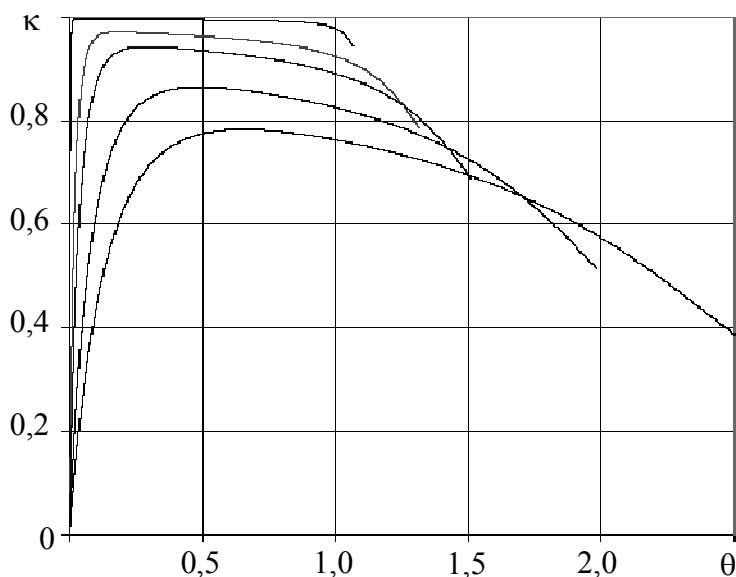


Рисунок 2 - Зависимость  $k$  от  $\theta$  при  $M=2$  и  $B=0,01; 0,1; 0,2; 0,5$  и  $1$  (сверху вниз)

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

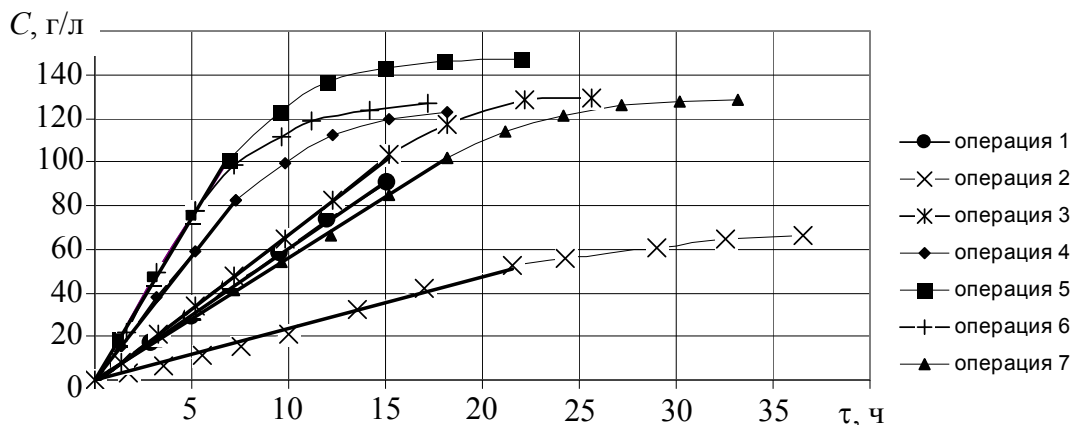
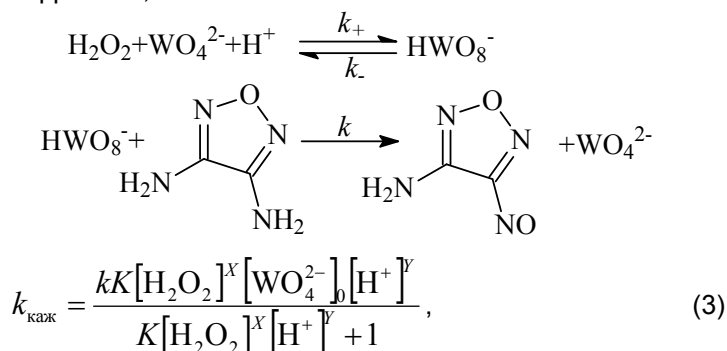


Рисунок 3 - Динамика накопления АНЗФ в экстрактах (производственные операции). Соотношения ДАФ – оксидат ≈ 130 г/л и бензол – оксидат ≈ 1:1 (V/V) постоянны. В операции 2 использовался оксидат (водный слой после проведения процесса) от операции 1, в операции 7 – от операции 5 (в обоих случаях концентрация 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