

УДК 544.46:665.75:662.7:661.65

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

Г.И.Ксандопуло

Институт проблем горения
Казахстан, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

Аннотация

В работе рассмотрена задача синтеза неорганических радикалов (НР) и других продуктов, включающих в свой состав межатомные связи в кристалле достигшие $\sim 800-1000$ кДж/моль. В основе идеи лежит генерирование центробежно-ускоренного потока кластеров расплава металлов, который создает атакующий импульс для инициирования синтеза НР в атакуемой реакционной смеси при температуре 2800-3500 К в течение 10^{-3} с. Практическая значимость НР обусловлена, благодаря их свободной валентности, возможностью воздействия на высокотемпературные химические процессы в качестве агентов, оказывающих модифицирующее воздействие на кинетику протекания ряда процессов вроде кристаллизации расплавов различных металлов и полимеризации неорганических и органических систем.

Ключевые слова: неорганические радикалы, твердофазный синтез, высокотемпературные процессы

Введение

Синтез твердофазных радикалов впервые рассмотрен в работах В.В. Воеводского [1] на примере тетрафторэтилена при воздействии на него ионизирующим излучением. При этом в реакциях их рекомбинации наблюдались аномальные значения энергий активации, и предэкспоненты константы скорости реакции, и компенсационный эффект. Последний обусловлен тем, что зависимость константы скорости от температуры не является Аррениусовской (E падает с ростом температуры, что не характерно для обычных реакций).

Совокупность наблюдаемых в их работах факторов была использована на основе предположения, что в некотором диапазоне температур протекают фазовые изменения в кристаллической структуре образца. Эффективная энергия активации реакций рекомбинации радикалов в таком случае с повышением температуры падает.

Компенсационный эффект является свойством кристаллической структуры вещества, а не реагирующих частиц. Соответственно можно ожидать более значимый компенсирующий эффект в неорганических радикалах (НР), в кристалле которых энергия межатомных связей является более значимой. Благодаря этому можно полагать, что НР могут оказывать специфическое воздействие на механизм широкого спектра неорганических процессов.

В настоящей работе рассмотрена задача синтеза НР и других продуктов, включающих в свой состав межатомные связи в кристалле достигшие $\sim 800-1000$ кДж/моль.

В основе идеи синтеза НР в реакционной смеси, избран вращающийся цилиндрический реактор, в пределах которого генерируется центробежно-ускоренный поток кластеров расплава металлов [2-4]. Поток создает атакующий импульс, иницирующий синтез в атакуемой реакционной смеси при температуре 2800-3500 К в течение 10^{-3} с.

Иницирующая энергия при этом должна быть достаточна, как для формирования межатомных металлических связей, так и для гетероатомных радикал содержащих частиц.

Практическая значимость НР обусловлена, благодаря их свободной валентности, возможностью воздействия на высокотемпературные химические процессы в качестве агентов, оказывающих модифицирующее воздействие на кинетику протекания ряда процессов в роде кристаллизации расплавов различных металлов, обуславливая изменение их кристаллической структуры. Аналогичное воздействие можно ожидать также в процессах полимеризации неорганических и органических систем. Свободная валентность НР способна осуществлять также роль катализаторов и содержать нестехиометрическое количество кислорода и других элементов.

Очевидным требованием к условиям синтеза НР, как и других радикалов является:

1. Создание условий генерирования атакующего импульса потока кластеров расплава металлов с температурой 2800-3500 К

2. Исследование влияния факторов, определяющих выход синтезированных НР

Очевидным требованием к условиям синтеза НР, как и других радикалов, является с одной стороны, – высокий положительный температурный градиент нагрева реакционной смеси и, с другой стороны, – последующее воздействие на нее отрицательного температурного градиента.

Форсированное воздействие высоко градиентного тепла при температуре 2800-3500 К обуславливает соответствующую степень неравновесности в реакционной среде. Резкое ее последующее охлаждение обуславливает сокращение потерь свободной валентности в элементарных актах квадратичной или другого рода ее гибели. Следовательно, условием достижения максимального выхода радикалов является достижение оптимальной протяженности времени между стартом и заморозкой реакции.

Техника эксперимента для получения кластеров расплава металлов и формирование ударного импульса из их потока.

В работах [2-4] представлены основы теории СВС оксидных систем с массопереносом, обусловленным воздействием сил вращения на распространяющуюся волну горения. Получение кластеров расплава металлов и способ формирования импульса их потока впервые рассмотрены в качестве ударного агента для атаки реакционной смеси избранного состава. Источником кластеров избрана алюмотермическая реакция СВС, протекающая в условиях вращения:



где MeO_3 – оксид металла.

Размер частиц металла Me в момент их образования в пределах фронта волны СВС составляет $2\text{--}3 \cdot 10^{-6}$ м [5]. Если реакция (I) протекает в условиях покоя, то эти частицы беспрепятственно коалесцируют, образуя сначала укрупненные агрегаты и далее слиток. В условиях действия сил вращения возникает перенос продуктов из зоны фронта горения (рисунок 1). Их траектория направлена в сторону свежей смеси соответственно результирующе-

му вектору действующих сил – центробежной F_n и Кориолиса F_k ;

$$F_n = 0,011 m R_{\chi} n^2 \quad (1)$$

$$F_k = 2U\omega m,$$

где m – масса,

R_{χ} – радиус-вектор,

n – частота вращения (мин),

U – скорость перемещения,

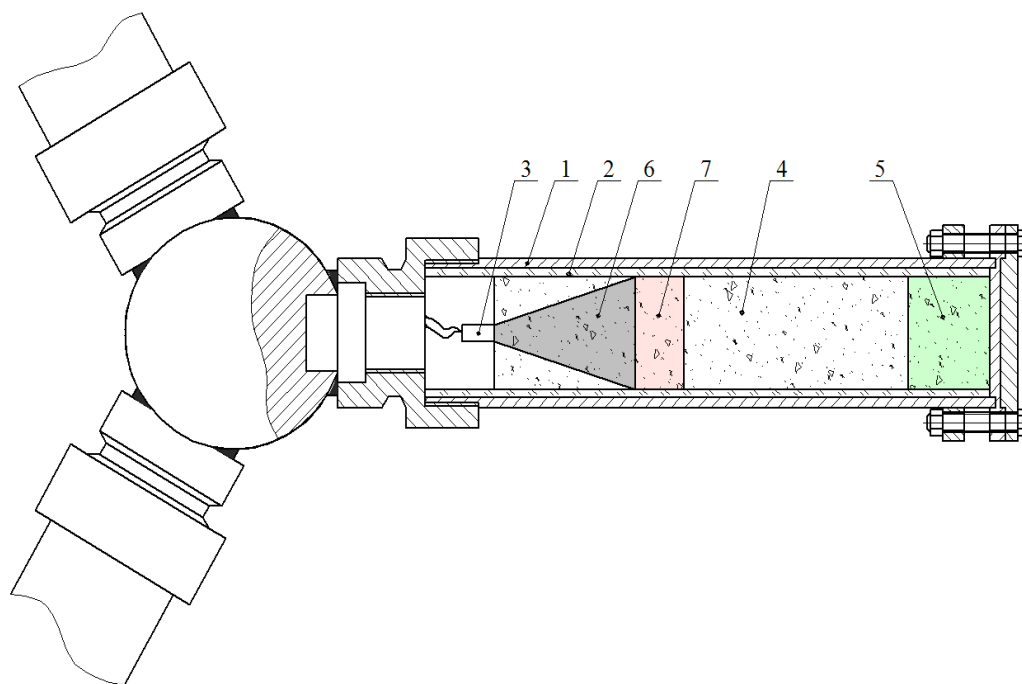
ω – угловая скорость.

Модель режима СВС в условиях вращения

Рассмотрим первоначально макрокинетическую модель процесса (I) на примере условий горения спрессованного цилиндрического теплоизолированного образца по реакции (I) из смеси оксида металла и алюминия длиной L и диаметром D . Образец помещен в цилиндрический реактор (рисунок 1) длиной L , перпендикулярно закреплен на расстоянии R_a к вращающейся в плоскости X, Y с частотой n вокруг вертикальной оси $R_a + L = R_{\max}$, где $R_{\max}$ – расстояние от оси до конца реактора.

Существенной спецификой в динамике взаимодействия потенциальных и действующих сил является то, что только в пределах узкой зоны реакции волны СВС разрушаются силы сцепления материала образца и его крепления в реакторе, силы Даламбера, и реализуется действие сил (1).

Расплав продуктов реакции (Al_2O_3 вместе с каплями металла Me), как отмечено выше, отбрасывается в пограничный к фронту волны СВС слой свежей горючей смеси. С целью упрощения задачи распространение фронта в дальнейшем примем идеализированную его модель в форме диска диаметром D и толщиной δ . Обладая высокой температурой и кинетической энергией движения, каждый из компонентов расплава в момент удара, в той или иной степени, проникает в течение времени реакции τ в поры пограничного свежего слоя на глубину ε , отдавая при этом тепловую энергию и обнуляя кинетическую энергию в момент удара. Разогрев температуропроводностью локального объема пространства $V = \frac{\pi D^2 \varepsilon}{2n}$ этой смеси на старте процесса после зажигания мал из-за малых ε .



1 – стальной корпус, 2 – прозрачная трубка-вкладыш, 3 – зажигательный патрон, 4 – высококалорийный, атакующий поток, 5 – слой-приемник, атакуемая среда, 6 – первичное направление развития фронта волны горения, 7- зона перехода в сверхадиабатический режим

Рис. 1 – Схема вращающегося реактора и основные процессы

Но при некотором критическом значении ε_k он становится больше, чем это достигается температуропроводностью a в объем V пограничного слоя.

$$\varepsilon > \frac{a}{W} \text{ ms}^{-1}, \quad (2)$$

где $a = \frac{\lambda}{c\rho}$,

W – скорость распространения волны горения, а затем и взрывного горения.

Представленная в основных чертах теория СВС в условиях действия массовых сил вращения построена на идеализированной форме плоского фронта. Она, конечно, нуждается в соответствующем дополнении, учитывающем реальную картину изменения структуры волны горения в ходе ее распространения. Пристеночные эффекты преобразуют структуру фронта. Зависимость ее от диаметра реактора обуславливает необходимость учета движения кластеров и их коалесценцию в пристеночной области. Однако, это ни в какой мере не затрагивает главную идею в избранной модели.

Энергетический потенциал потока кластеров и новая технология синтеза нетривиальных материалов и радикалов

В [3-4] показано, что максимальная скорость реакции достигается в момент выгорания последнего слоя, по достижении равенства $L = \sum_{i=1}^L \varepsilon_i$. Соответственно развитому представлению, баланс энергии в последнем слое складывается из кинетической энергии всех кластеров и теплоты реакции Q_T :

$$H = \sum_{n=1}^N F_{nmax} L + \sum_{n=1}^N Q_T \quad (3)$$

Кинетическая и тепловая энергии дрейфующих частиц, возникших в последнем слое, далее сохраняется, так как более нет удара о поверхность реакционного слоя.

Таким образом, энергия потока кластеров обусловлена линейным размером сгорающего образца, концентрации в нем металла и числом оборотов n по (1). В таблице 1 приведены результаты расчета F_n кинетической и тепловой энергии частиц, их достигаемые скорости U при различных значениях R_x и m .

Таблица 1 - Зависимость кинетической энергии и энтальпии в зависимости от радиуса частицы вольфрама и радиус-вектора реактора при частоте оборотов $n=3000 \text{ мин}^{-1}$

$r \cdot 10^{-3}, \text{ м}$	$m \cdot 10^{-6}, \text{ кг}$	$R_x, \text{ м}$	$E_k, \text{ Дж}$	$u, \text{ м/сек}$	$Q, \text{ Дж}$
0,0100	0,00008059	0,10	0,08	31,4643	0,0000
0,0100	0,00008059	0,25	0,50	78,6607	0,0000
0,0100	0,00008059	0,30	0,72	94,3928	0,0000
0,1000	0,08059333	0,10	79,79	31,4643	0,0393
0,1000	0,08059333	0,25	498,67	78,6607	0,0393
0,1000	0,08059333	0,30	718,09	94,3928	0,0393
1,0000	80,59333333	0,10	79 787,40	31,4643	39,2891
1,0000	80,59333333	0,25	498671,25	78,6607	39,2891
1,0000	80,59333333	0,30	718086,60	94,3928	39,2891

Варьируя величиной R_{max} , n и характерной плотностью металла, можно достигнуть значения $U_{max} = 94 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ при $R_x = 0,3 \text{ м}$ и сформировать мощный импульс для атаки другой реакционной смеси, качественный состав которой соответствует ожидаемому составу НР. По сути, для этого нужно совместить в одном вращающемся реакторе источник ускоренных кластеров и атакуемую искомую смесь.

При толщине атакуемого пористого слоя $L = 0,02 \text{ м}$ и скорости частиц $94 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ время τ «контакта» частиц (без учета сопротивления ψ) составит $2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, но так как энергия потока кластеров обнуляется в поверхностных слоях при $L = 0,002 \text{ м}$, то $\tau \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}$. Пользуясь приведенной оценкой числа частиц вольфрама равной $N = 0,62 \cdot 10^3$ и данными Таблицы 1 при $R_x=0,3 \text{ м}$ по кинетической $E_k=720,0 \text{ Дж}$ и тепловой $Q=48,0 \text{ Дж}$ энергиям, находим, что мощность атакующего импульса энергии составит:

$$\omega = \frac{7,7 \cdot 0,62 \cdot 10^3}{2 \cdot 10^{-5}} = 2,4 \cdot 10^8, \text{ Вт}$$

В пределах принятых допущений сумма кинетической и тепловой энергии $Q = 7,7 \cdot 0,62 \cdot 10^3 = 4,7 \cdot 10^3 \text{ Дж}$ обнуляется в момент удара о поверхностный слой массой $\sim 0,002 \text{ кг}$ и теплоемкостью $\sim 840 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, производя разогрев $\Delta T = \frac{4,7 \cdot 10^3}{840 \cdot 0,002} = 2,8 \cdot 10^3 \text{ К}$, достаточный для процессов с энергиями активации до 1 МДж . Например, для двухкомпонентных молекул вроде VO , CeO , LaO , а также для SiO_2 и TaO с более энергоемкими свя-

зями атома Me и кислорода, энергия отрыва кислорода (диссоциации) составит

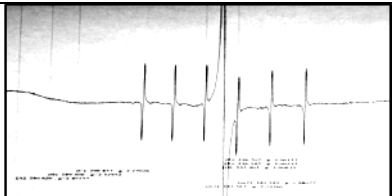
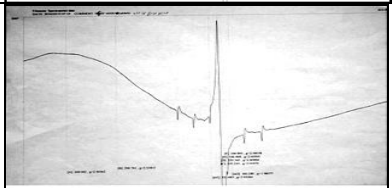
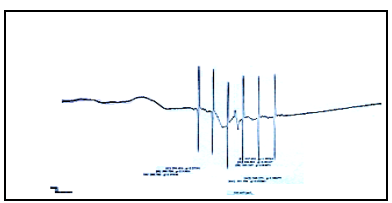
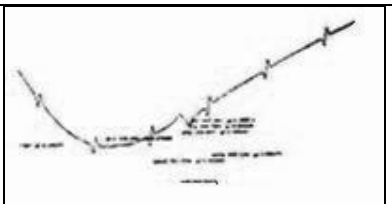
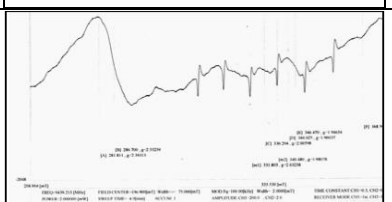
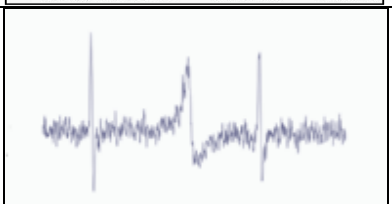
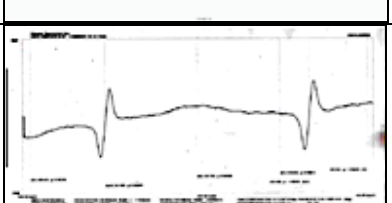
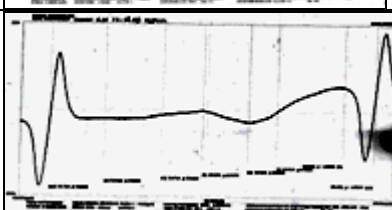
$$770 \div 830 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

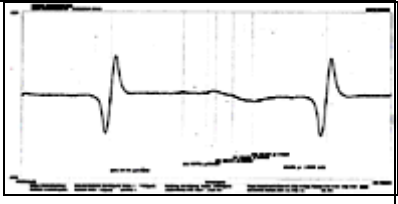
Соответственно, описанному выше и в работах [4-8], в качестве атакуемых, избраны смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$. Синтез осуществлялся кластерами металлов, генерируемых по реакции (I) в реакционной смеси (таблица 2) при толщине слоя $L=0,005 \text{ м}$.

Реакционная смесь разбавлялась в различной степени инертной добавкой Al_2O_3 . При толщине атакуемой смеси равной $0,026 \text{ м}$, $R_x=0,3 \text{ м}$ и $n=1500 \text{ об./мин}$ в результате иницирования в нем реакции в составе продуктов установлено наличие ряда продуктов идентифицированных по спектрам РФА. Полученный состав продуктов свидетельствует об образовании промежуточной фазы из неравновесных продуктов. Время превращения 10^{-3} с по сути является временем релаксации неравновесного состояния в некотором температурном интервале с максимумом превышающим температуру плавления вольфрама. Наблюдаемое равномерное распределение продуктов в атакуемом слое свидетельствует о значительном преобладании энергии удара над поверхностной и вязкостной силами кластера.

Произведенные измерения на ЭПР-спектрометре указывают на высокую степень неравновесности достигнутой в момент атаки. Материал, представленный в таблице 2 содержит данные атаки кластерами вольфрама, молибдена и других металлов разнообразных реакционных смесей, содержащих алюминий, бор, углерод и кремний.

Таблица 2 - Результаты исследований эффективности атаки реакционных смесей кластерами металлов

Атакуемая реакционная смесь	Элемент атакующих кластеров	РФА полученных продуктов		ЭПР-спектр полученного продукта
		Вещество	Массовая доля, %	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	W	CaAl_4O_7 $\text{Al}_{2,427}\text{O}_{3,64}$ $\text{Al}_{2,66}\text{O}_4$ W	66,8 18,4 11,7 3,2	
	Mo	Al_2O_3 $\text{Al}_{7,7}\text{Mo}_{30}\text{Si}_{3,3}$ Mo	73,4 21,5 5,1	
	Cu	Al_2O_3 $\text{Al}_{2,427}\text{O}_{3,64}$ $\text{Al}_{2,66}\text{O}_4$ Cu SiO_2 $\text{Ca}_{2,25}(\text{Si}_3\text{O}_{7,5}(\text{OH})_{1,5})(\text{H}_2\text{O})$ Cu_2O	74,8 11,3 8,3 1,6 1,5 1,3 1,2	
	Ni	Al_2O_3 $\text{Al}_{2,66}\text{O}_4$ SiO_2 Ni	57,2 28,5 10,9 3,5	
	Co	Al_2O_3 $\text{Al}_{2,427}\text{O}_{3,64}$ $\text{Al}_{2,66}\text{O}_4$	39,7 34,5 25,8	
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$	W	Al_2O_3 $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$ Al $\text{B}(\text{OH})_3^{***}$	60,4 30,3 3,3 6,0	
	Mo	SiO_2 $\text{B}_2\text{Mo}_5\text{Si}$ Mo Al_3Mo	47,9 24,6 21,5 5,9	
	Ti			

	Cu	Al ₂ O ₃	29,6	
		SiO ₂	28,4	
		Al	17,1	
		Cu _{0,83} Si _{0,17}	13,4	
		Al ₂ Cu	5,9	
		Al ₂₀ B ₄ O ₃₆	3,4	
		Cu	2,2	

Представленные данные свидетельствуют о перспективности представленного метода синтеза нетривиальных материалов.

Заключение

Рассмотрена оригинальная возможность синтеза новых материалов на основе СВС в поле массовых сил вращения.

Открывается обширная возможность синтезировать новые материалы и создавать химические процессы, в которых Аррениусовый барьер достигает 1 мДж, что не является пределом. Создавая в реакторе последовательно атакуемые слои и увеличивая частоту вращения до 10 тыс. об./мин⁻¹, возможна замена атакующих кластеров тяжелых металлов на атакующие кластеры легких металлов.

Автор благодарен сотрудникам А.Н. Байдельдиновой, Л.Мухиной, Е. А. Пономаревой за оказанную помощь при оформлении статьи.

Литература

1. В.В. Воеводский. Физики и химия элементарных химических процессов.— М.: «Наука». — 1969. — С. 250
2. Ksandopulo, G. I. SHS in Conditions of Rotation: Thermal and Concentration Combustion Limits for Oxide Systems Taken as an Example // International Journal Of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2011. —Vol. 20.— P. 220-223
3. Ksandopulo, G. I. Non-chain autoacceleration of SHS wave in conditions of rotation // International Journal Of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2015. — Vol. 24. — P. 8-13

4. Baideldonova A., Ksandopulo G., Mukhina L. Initiation of the adiabatic wave of combustion for obtaining the substances with the free valence // 3rd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (IC-CMTP3) IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2016. — Vol. 123

5. Ксандопуло Г.И., Байдельдинова А.Н., Мухина Л.В., Пономарева Е.А., Азизов З.М. Нанотермические структуры и другие нетривиальные субстанции в продуктах СВС при воздействии центробежного ускорения // Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнологии» международная конференция «Нанотермические материалы и нанотермическая». — Алматы. — 2016. — С. 3-7

6. Ainabaev A.M., Arkhipov M.P., Baydeldinova A.N., Omarova K.I., Ksandopulo G.I. Out of Furnace Synthesis of High-Temperature Ceramic Materials in the Revolving Reactor // 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes. — Micsds – Lillafured, Hungary. — 2012. — P. 139.

7. Ksandopulo G.I., Baideldinova A.N., Shevchenko V.N., Ksandopulo G.G. High-Temperature Centrifuge / RoK Patent No 68316 as of 26.05.2010. Innovative RoK Patent No 23988 as of 26.05.2010

8. Ksandopulo G.I., Baideldinova A.N., Ainabaev A.M., Arkhipov M.P., Omarova K.I. Macrokinetics of SHS-process Under the Effect of Centrifugal Force. // Eurasian Chemical-Technological Journal. — 2011, № 3-4. — Vol. 13.

9. Кирдяшкин А.И., В.Д. Китаев, В.Г. Саламатов, Р.А. Юсупов Особенности структурной динамики высокотемпературных металлотермических процессов на примере системы FeO–Al–Al₂O₃. // Физика горения и взрыва. 2008, Т. 44, № 1, — С. 80-84.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ РАДИКАЛДАРДЫҢ СИНТЕЗІ**Г.И. Ксандопуло**Жану проблемары институты
Қазақстан, Алматы, Бөгенбай батыр к., 172**Аңдатпа**

Бұл жұмыста кристалда $\sim 800-1000$ кДж/моль атомаралық байланыс құрамына кіретін бейорганикалық радикалдар (БР) және басқа өнімдерді синтездеу мақсаты қарастырылды. Осы идеяда 2800-3500 К температурада 10^{-3} с аралығында шабуылданатын реакциялық қоспаға БР синтезін иницирлеу үшін шабуылдаушы импульс пайда болатын ортадан тепкіш-үдемелі металл балқытпасы кластерлерінің ағыны өндірілу негізі жатады. БР практикалық маңызы олардың бос валенттілігіне байланысты жоғары температуралық химиялық процестерде реагент қолданылып, органикалық және бейорганикалық жүйелердің полимерленуі және әр түрлі метал балқымаларының кристалдану процестерінің жүру кинетикасын модифицирлеу.

Түйінді сөздер: бейорганикалық радикалдар, қатты фазалы синтез, жоғары температуралы процестер

SYNTHESIS OF INORGANIC RADICALS**G.I. Ksandopulo**Institute of combustion problems
Kazakhstan, Almaty, Bogenbai Batyr str., 172**Abstract**

This work considering the problem of inorganic radicals synthesis (HP) and other products including interatomic bonds in crystal reaching $\sim 800-1000$ kJ/mol. Generation of centrifugal – accelerated flow of melted metal clusters that creating the attacked impulse for synthesis initiation in attacked reaction mixture at a temperature of 2800-3500 K for 10^{-3} s. The practical importance of HP is considered by their free valence, as well as the possibility of influence to high-temperature chemical processes as agents, having modifying effect on high-temperature chemical processes of crystallization of melts of different metals and polymerization of inorganic and organic systems.

Keywords: inorganic radicals, solid-phase synthesis, high-temperature processes