

## ТВЕРДОФАЗНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

*Ениколопов Н.С.*

В работе рассмотрены закономерности протекания химических реакций в твердых телах и создание новых технологий и материалов на основе ранее неизвестных явлений, которые мы обнаружили при изучении твердофазных реакций.

Современная химическая наука развивалась за последние 200—300 лет на основе того опыта, который человечество получало, наблюдая за явлениями природы, и соответствующих специальных экспериментов. Эти знания и стали основой современной химии. Но все реакции, которые человечество наблюдало в природе и изучало специально в лабораторных условиях, протекали в основном либо в газовой или жидкой фазах, либо в растворе, расплавах и на поверхности твердого тела. В твердом же теле, непосредственно в объеме, химические реакции, как правило, не протекают или протекают чрезвычайно медленно из-за отсутствия диффузии реагентов друг в друга и диффузии продуктов реакции. Еще алхимики говорили, что твердое тело для химии мертвое, потому что там нет движения. Но несколько лет тому назад нам удалось показать, что, если в твердом теле осуществить деформацию сдвига, то в момент деформации сдвига в нем протекают химические реакции и при этом с весьма большими скоростями. Как показано на рис. 1, наряду с напряжением сдвига  $\tau$  на исследуемое вещество прилагается также некоторое давление  $p$ , чтобы во время деформации сдвига система не разрушалась. Но прежде чем переходить к систематическому изложению результатов, полученных в этих экспериментах, необходимо остановиться на том, как в лабораторных условиях и в промышленности осуществляется деформация сдвига в твердых телах.

На рис. 2 представлена наковальня Бриджмена. Испытуемый образец (1), вещество или смесь веществ, в котором осуществляется химическая реакция, зажимается между двумя наковальнями (2) из закаленной стали; одна из них (в данном случае нижняя) вращается вокруг своей оси, создавая деформацию сдвига. Эта лабораторная машина позволяет работать с граммами веществ. Подобную деформацию сдвига можно осуществить, продавливая под высоким давлением испытуемое твердое вещество через конус (рис. 3). В зависимости от соотношения  $\lambda = S_1/S_2$  можно варьировать величину деформации сдвига, а приложенное давление  $p$  определит скорость деформации. В этом случае уже можно работать с десятками граммов веществ. Есть ряд и других приспособлений, позволяющих провести эксперименты в лабораторных условиях. Разработаны также промышленные машины, способные перерабатывать тонны веществ в час. К таким машинам относятся экструдеры (рис. 4). Вращающиеся шнеки создают необходимое давление и подают вещество в зазор образующийся между неподвижным корпусом экструдера и вращающейся головкой шнека. Существуют также двух- и многошнековые экструдеры, где специальные «кулачки» осуществляют деформацию сдвига. В настоящее время сконструированы десятки машин, в которых можно осуществить твердофазные химические реакции в лабораторных и промышленных условиях.

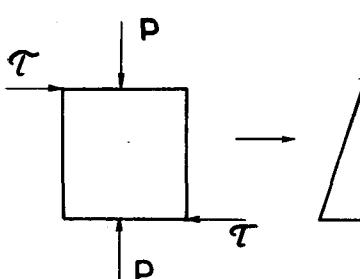


Рис. 1. Схематическое представление совместного воздействия давления и сдвиговой деформации

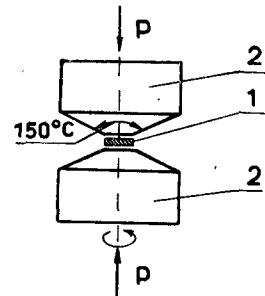


Рис. 2. Наковальни  
Бриджмена

Рассмотрим основные закономерности протекания твердофазных химических реакций. Было показано, что в условиях деформации сдвига в твердых телах протекают почти все реакции, которые известны в неорганической и органической химии. Нам удалось изучить сотни реакций, к которым относятся процессы полимеризации, реакции присоединения, замещения, разложения и т. д.

Типичная «кинетическая» кривая твердофазных реакций, протекающих под действием деформации сдвига, показана на рис. 5. Но в отличие от классической химической кинетики здесь по оси абсцисс отложено не время, а угол вращения наковальни, т. е. величина, пропорциональная деформации сдвига. По оси ординат, как обычно, выход продукта. В соответствии с типичной «кинетической» кривой протекают все изученные нами химические реакции.

Отметим наиболее характерные особенности твердофазных химических реакций.

1. Простое сжатие образца до весьма высоких давлений не инициирует химическую реакцию. Более того, после прекращения деформации сдвига долгое пребывание системы под высоким давлением также не приводит к увеличению выхода продукта, т. е. нет постэффекта. Направление деформации также не влияет на величину выхода. При данной величине деформации выход будет один и тот же независимо от вращения наковальни влево или вправо, или многократного изменения направления вращения.

2. Скорость химического превращения в твердых телах при деформации сдвига чрезвычайно высока по сравнению со скоростью реакций в жидкой и тем более в газовой фазах. В изотермических условиях скорость реакции в твердом теле на 3—8 порядков выше, чем в жидкой фазе.

3. В указанных условиях привычное понятие «катализ» и «катализатор» теряют свой классический смысл. Реакции идут без катализатора, хотя некоторые специальные добавки могут повлиять на ход процесса, но это уже воздействие на механику.

4. Глубина химической реакции пропорциональна только величине деформации сдвига

$$W = \frac{c_0 - c}{c_0} \sim \alpha,$$

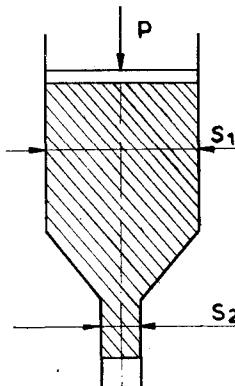


Рис. 3. Схема конуса экструдера

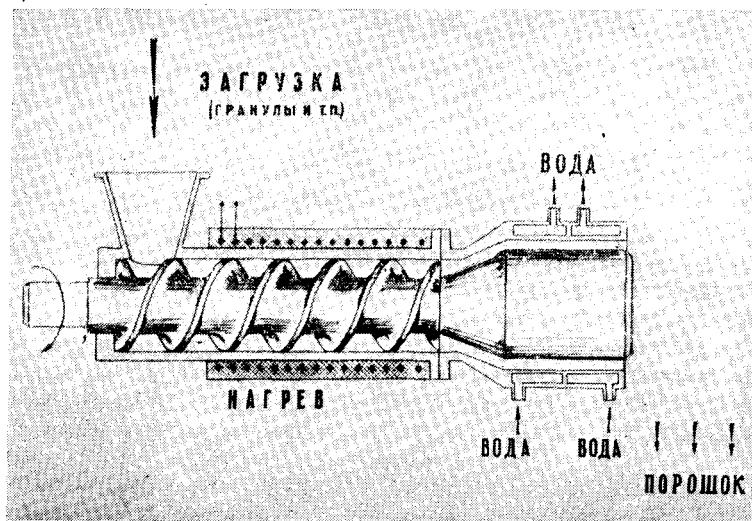


Рис. 4. Экструдер

где  $W$  — степень завершенности реакции;  $\alpha$  — деформация сдвига;  $c_0$  и  $c$  — начальная и текущая концентрации соответственно.

Скорость химической реакции пропорциональна скорости деформации

$$V \sim \frac{dc}{dt}$$

5. Процессы массопереноса в указанных условиях также имеют особенности, которые нельзя объяснить в рамках представления об обычной

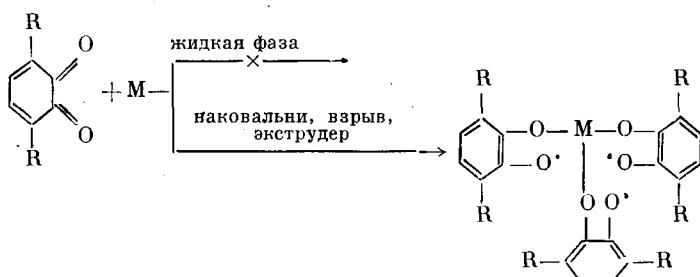
диффузии молекул и атомов в твердых телах. Следовательно, нельзя для количественной характеристики скорости массопереноса пользоваться общепринятым понятием коэффициента диффузии. Тем не менее, используя понятие «приведенный коэффициент диффузии», можно сравнить скорости массопереноса в твердом теле в момент деформации сдвига с обычным коэффициентом диффузии. Оказалось, что значение приведенного «коэффициента» диффузии на 8—10 порядков больше, чем коэффициент диффузии в этом же твердом теле без деформации сдвига, и на 3—5 порядков больше, чем коэффициент диффузии этих же молекул при этой же температуре в жидкой фазе.

Рис. 5. Зависимость выхода полимера от угла поворота наковальни ( $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 10$  кбар)

Приведенные величины относительных скоростей реакций и «коэффициентов» диффузии определены качественно и поэтому характеризуют нижнее значение этих величин. На самом деле они могут быть гораздо больше. Дело в том, что скорость реакции определяют как общее количество вещества, образовавшееся в единице объема в единицу времени. Но, как было сказано выше, скорость реакции определяется скоростью деформации, а в исследуемом образце (таблетке) при вращении одной из наковален скорость деформации от центра к периферии меняется в пределах от нуля

до максимальной величины на краях образца. Кроме того, по толщине образца также появляется большой градиент скорости деформации. Поэтому приведенные значения скорости химической реакции и скорости массо-переноса представляют собой лишь нижнюю границу этих величин.

6. Одной из главных задач химической науки является определение направления химической реакции. Поэтому она включает в себя большое количество строго установленных эмпирических правил, обусловленных термодинамическими или кинетическими особенностями химического процесса. Наши многочисленные опыты показали, что эти законы и эмпирические правила протекания химических реакций, обнаруженных при исследовании процессов в жидкой и газовой фазах, очень часто проявляются и в твердой фазе. Но есть случаи (их не очень мало), когда в твердом теле реакция идет не в том направлении, какое предсказывает классическая химия. Например, хинон реагирует с порошками металлов (алюминий, хром, железо и др.) и образует свободный радикал с тремя неспаренными электронами:

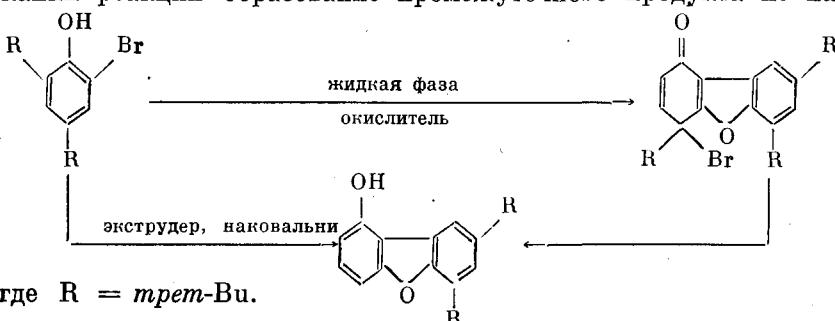


где  $R = C(CH_3)_3$ ;  $M = Al, Cr, V, Mo$  и др. Очевидно, что подобная реакция в жидкой фазе не может идти в силу того, что атом алюминия не способен последовательно передавать 3 электрона, а четырехмолекулярные реакции в химической кинетике никогда не наблюдались.

7. В твердофазных химических реакциях, как правило, мало промежуточных продуктов реакции (в основном сразу образуется конечный продукт): жидккая фаза:  $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C \dots \xrightarrow{K_n} X$ , твердая фаза:  $A \rightarrow X$ , где  $K_i$  — константа скорости.

Это связано с тем, что время проведения химического эксперимента сравнимо с характеристическими временами протекания промежуточных последовательных реакций ( $\tau = 1/K_i$ ). Очевидно, что и в жидкой фазе после долгой экспозиции все промежуточные продукты (B, C и т. д.) исчезнут и в системе останется лишь конечный продукт.

8. Но, как было сказано, в твердой фазе константа скорости реакции на несколько порядков больше, чем в жидкой фазе. Поэтому в последнем случае характеристическое время реакции становится много меньше времени опыта и мы наблюдаем только образование конечного продукта реакции. Ниже показан один из случаев, когда при твердофазном протекании реакции образование промежуточного продукта не наблюдается.



где  $R = m\text{-}p\text{-}tert\text{-}Bu$ .

9. Скорости химических, металлургических, биологических, ферментативных и других процессов, как правило, зависят от температуры и, как правило, с увеличением температуры скорость реакции растет (закон Аррениуса):

$$V \sim e^{-E/kT},$$

где  $E$  — энергия активации.

Величина энергии активации (она может иметь значения от нескольких до десятков килоджоулей на моль) характеризует темп увеличения скорости реакции с ростом температуры. Вот почему с увеличением температуры одни процессы ускоряются сильно, а другие мало. Но, как правило, все ускоряются.

Однако оказалось, что во всех твердофазных химических реакциях, протекающих под воздействием деформации сдвига, энергия активации

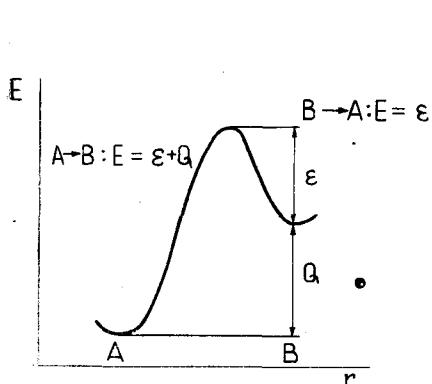


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость потенциальной энергии системы вдоль координаты реакции

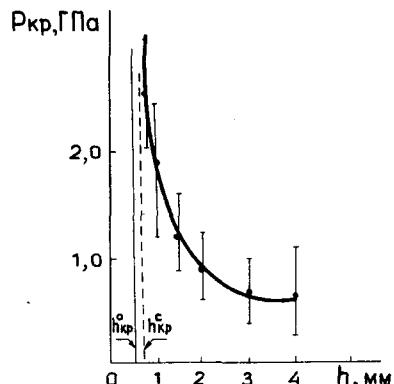


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость критического давления взрыва  $p_{kr}$  от толщины таблетки

равна нулю. В диапазоне температур от  $-196$  до  $+200^{\circ}\text{C}$  скорости реакции не зависят от температуры. Это характерно для многочисленных реакций — присоединения, разложения, замещения, полимеризации и т. д. Следует особо отметить, что в твердофазных химических реакциях энергия активации равна нулю не только в экзотермических, но и в эндотермических процессах. Отсутствие энергии активации в экзотермических реакциях обусловлено тем, что при пластической деформации твердого тела реагирующие молекулы также деформируются. Эти деформированные молекулы или совокупность деформированных молекул уже имеют достаточно энергии, чтобы преодолеть кинетический барьер ( $\varepsilon$ ) (рис. 6). Но в случае эндотермических процессов наряду с кинетическим барьером существует и барьер, связанный с величиной энергии диссоциации ( $Q$ ). Следовательно, общая энергия активации будет

$$E = \varepsilon + Q.$$

Но и в эндотермических твердофазных реакциях энергия активации также равна нулю. Это однозначно указывает на то, что среди деформированных (возбужденных в результате упругой деформации) молекул или совокупности молекул имеются такие, у которых накопленная общая энергия больше, чем  $\varepsilon + Q$ . Очевидно, что число этих молекул не так

уж велико, так как из-за несжимаемости твердых тел при умеренных давлениях (десятка килобар) трудно накопить в системе большое количество энергии. Вот почему глубина реакции в эндотермических процессах не значительна.

Таким образом, как видно, отсутствие энергии активации в твердофазных химических реакциях является самой важной особенностью этих процессов. Специальным экспериментом было показано, что это явление не связано с локальным разогревом в сыпучем твердом теле во время деформации. Доля разогреваемого объема слишком мала, чтобы в рамках этих представлений объяснить отсутствие энергии активации.

Как было сказано, скорость твердофазной химической реакции пропорциональна скорости деформации. Промышленные машины и лабораторные установки имеют верхний предел скорости деформации, следовательно, имеют и верхний предел скорости реакции. Эти скорости, как уже указывалось, на 5–8 порядков больше, чем скорости этих же реакций в жидкой фазе. Очевидно, если бы удалось увеличить скорость деформаций, можно было бы осуществить твердофазные химические реакции, протекающие с еще большими скоростями, чем вышеуказанные.

Еще около 50 лет тому назад Бриджменом было показано, что если давить твердое тело или порошок между двумя наковальнями, то выше некоторого критического давления система теряет механическую устойчивость и разрушается с разбрасыванием твердых частиц. Наше исследование показало, что критическое давление взрыва зависит от многих факторов, в частности от толщины испытываемой таблетки ( $h$ ) (рис. 7). Оказалось, что существует минимальная величина  $h_{kp}$ , ниже которой система не взрывается даже при очень высоких давлениях (в данном случае максимальное давление было 30 ГПа). Однако  $h_{kp}$  не является строго предельной величиной. Если наряду с давлением осуществить и деформацию сдвига, то система теряет механическую устойчивость при толщине меньше, чем  $h_{kp}$ . Но и в этом случае существует толщина ( $h_{kp}^0$ ), при которой даже деформация сдвига не приводит к взрыву. Оказалось, что критическое давление взрыва помимо толщины таблетки зависит также от диаметра и массы таблетки, скорости нагружения системы, природы вещества, малых добавок и от многих других факторов. Таким образом, выше сплошной кривой (рис. 7) система всегда механически неустойчива и приводит к взрыву, а ниже устойчива.

Наши качественные исследования показали, что время протекания этих взрывов много меньше, чем  $10^{-5} - 10^{-6}$  с (может быть, истинное время меньше, чем  $10^{-8}$  и  $10^{-9}$  с).

Исследования показали, что в указанных условиях протекают все те же реакции, которые протекают и под воздействием деформации сдвига, но время их протекания не секунды и десятки секунд, а меньше, чем  $10^{-6}$  с. Это так называемые детонационные реакции, когда скорость распространения химической реакции больше или равна скорости распространения звука в этом же твердом теле. Очевидно, что простое долговременное сжатие без механического взрыва (ниже сплошной кривой на рис. 7) не приводит к химической реакции.

При механическом взрыве протекают эндотермические реакции потому, что при сжатии в твердом теле (может быть, в экспериментальной установке в целом) накапливается механическая энергия и эта механическая энергия непосредственно переходит в химическую. Как видно из таблицы предел (критическое давление взрыва  $p_{kp}$ ) в диапазоне от  $-78$  до  $+80^\circ\text{C}$  не зависит от температуры.

Выход реакции также не меняется. Как было показано выше, выход в эндотермических реакциях, естественно, так же мал, так как мала

### Взрывные реакции

Вещество	Давление взрыва, 10 <sup>2</sup> МПа		
	—78° С	комнатная температура	80° С
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	7,5	7,5	7,0
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15	8	7,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3	3	—*
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4	4	—*
MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	7	7	7
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	11	9	6
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	9	10	5,5
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	7	6	4,5
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	11	13	15
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	7,5	9,5	—**
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	8,5	3,5	—*
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7	6,5	5
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	17	17	—***
KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	13	17	8
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8	5	5

\* Нет взрыва; образец обводняется.

\*\* Два последовательных взрыва при давлениях 3 и 15·10<sup>2</sup> МПа.

\*\*\* Взрыв происходит только при сбрасывании давления.

и запасенная системой энергия. Если же реакция слабо экзотермична, например, реакция гидролиза и нейтрализации (см. ниже), то за это же время взрыва (10<sup>-6</sup> с) выход составляет почти 100%. Это связано с тем, что в процессе протекания реакции нет необходимости подавать в систему дополнительную энергию, наоборот, она сама выделяет энергию, хоть и малую. Необходимо только преодолеть кинетический барьер, а, как было сказано, в твердофазных реакциях его нет.

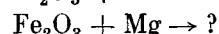
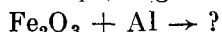
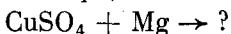
В случае сильно экзотермических реакций (тепловой эффект реакции составляет сотни, тысячи килоджоулей) наряду с детонационной скоростью протекания реакции наблюдается образование ударной волны, приводящее к разрушению наковален и экспериментальной установки в целом. Такими реакциями являются металлотермические реакции, когда один металл в силу своей высокой активности реагирует с оксидами, сульфидами, сульфатами другого металла и замещает его:



где X — (O)<sub>n</sub>, (S)<sub>m</sub> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sub>u</sub> и т. д. (n, m и u — целые числа).

При помощи металлотермии в настоящее время производят огромное количество цветных и редких элементов. Эта индустрия успешно развивается у нас и за рубежом уже более ста лет. Следовательно, механизм и кинетика этих реакций хорошо изучены.

Характерной особенностью металлотермических реакций является то, что они, как правило, сильно экзотермичны. Реакции, показанные ниже, также весьма экзотермичны.



Состав и количество продуктов реакции пока строго не установлены.

При одноосном сжатии смесей этих порошков (размер частиц от 0,1 до 1 мм) при комнатной температуре в момент достижения давления,

равного  $p_{kr}$ , система теряет механическую устойчивость (взрыв), и в результате бурной реакции происходит детонация с разрушением не только наковален, но и установки в целом. Следует отметить, что каждый раз детонация приводит к разрушению и разбрасыванию продуктов реакции, что сильно затрудняет их исследование.

Металлотермические реакции досягнуто изучаются учеными всего мира уже более ста лет. Стого установлено, что в обычных условиях реакция инициируется при температуре 1100—1200° С и распространяется со скоростью миллиметров в секунду. Температура во фронте распространения экзотермической реакции составляет 2000—2500° С.

В данном случае реакция инициируется при комнатной температуре и завершается за время, меньшее, чем  $10^{-6}$  с; следовательно, скорость распространения — километры в секунду. Следует особо отметить, что хотя размеры реагирующих твердых частиц сравнительно велики (диаметр  $\sim 1$  мм), тем не менее реакция за столь короткое время успевает доходить до глубоких стадий завершения.

Совокупность полученных результатов указывает на то, что в данном случае детонационное протекание химических реакций происходит не в результате высоких температур при последовательном нагреве не реагирующего слоя, как это бывает при термическом распространении, а изотермически при низкой температуре, как обычная твердофазная химическая реакция, значительная часть тепловой энергии при этом выделяется уже после завершения реакции.

Таким образом, в случае сильно экзотермических реакций (например, металлотермии) время завершения процесса меньше чем  $10^{-5} - 10^{-6}$  с; следовательно, скорость распространения порядка километров в секунду (диаметр наковален 1 см), а не миллиметров в секунду, как при термическом распространении. С другой стороны, протекание твердофазной химической реакции с детонационной скоростью, изотермически, при низких температурах однозначно указывает на то, что в твердофазных реакциях существует механизм сверхбыстрого протекания процесса без разогрева системы, т. е. не связанный с законом Аррениуса. На это указывает и то, что в исследованных реакциях размеры реагирующих частиц были порядка 1 мм, тем не менее реакция пошла до конца, следовательно, полное перемешивание системы на молекулярном уровне прошло за время, меньшее, чем  $10^{-5} - 10^{-6}$  с.

Детонационное протекание металлотермических реакций в твердых телах сопровождается разрушением наковален и установки в целом. Это указывает на то, что в данных условиях существует механизм перехода химической энергии (тепловой эффект реакции) непосредственно в механическую энергию без высоких температур и без образования газовой фазы.

Обычно переход химической энергии реакции в механическую осуществляется следующим образом. В замкнутом объеме в газовой фазе или в условиях, когда образуется газовая фаза, выделившаяся в результате химической реакции, тепловая энергия нагревает систему, в системе растет давление, способное совершить механическую работу. В случае твердофазных химических реакций, по-видимому, необходимо допускать образование ударной волны непосредственно во время процесса. Как было показано выше, в случае разложения (эндотермический процесс) происходит обратный процесс, механическая энергия переходит в химическую непосредственно без разогрева системы в целом.

Рассмотрим возможность использования полученных при исследовании твердофазных химических реакций результатов — таких, как более высокие скорости перемешивания («коэффициент» диффузии) по сравнению с реакциями в жидкой фазе, независимость скорости химического

превращения от температуры, отсутствие катализаторов и др. в технике и технологии производства полезных веществ и материалов.

В современной промышленности (химической, металлургической, строительных материалов, целлюлозно-бумажной и т. д.) для оптимального проведения процесса в жидкой фазе используют огромное количество растворителей и катализаторов, и процессы проводят при весьма высоких температурах. В случае процесса в твердой фазе необходимость использования растворителей, катализаторов, высоких температур отпадает.

Исследования показали, что известные промышленные процессы можно проводить при комнатной температуре без применения растворителей. Производство мыла известно человечеству с древних времен. Процесс сводится к тому, что к твердому жиру и к твердой золе добавляется вода, смесь кипятится до образования мыла. По этой технологии до сих пор производят мыло, с той лишь разницей, что вместо золы используется твердая щелочь. Мы разработали промышленный способ производства мыла без растворителя в твердой фазе. Аналогично в настоящее время разработали сухой метод производства бумаги из древесины.

На основе описанных выше представлений разработан новый физический упруго-деформационный метод измельчения. Надо отметить, что современные измельчительные машины (шаровые, вибрационные мельницы, дезинтеграторы и т. д.) имеют крайне низкий коэффициент полезного действия. При измельчении синтетических и природных полимеров (резина, древесина, полимеры, целлюлоза и т. д.) упруго-деформационным методом коэффициент полезного действия увеличивается более, чем на порядок.

В настоящее время в промышленности для получения новых материалов и изделий из них широко используют не индивидуальные полимеры, а их смеси, для получения которых обычно используют два основных метода: совместное расплавление и перемешивание и осаждение из общего растворителя. Оба метода имеют ряд технических, экономических и качественных недостатков.

Как было показано, в твердом состоянии при деформации сдвига скорость перемешивания сильно растет. То же самое происходит и с макромолекулами. Поэтому удалось создать новую технологию получения полимерных смесей.

Таким образом, использование твердофазных химических процессов в промышленности может привести к созданию новых экологически чистых и энергетически выгодных процессов.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР, Москва