

Шаповалов В.В., Ванин В.И., Шаповалова Т.В. (ДонНТУ)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАТРИЯ С ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Методами ДТА и ТГ и рентгенофазового анализа изучено взаимодействие с и Проведен расчет кривых ДТА и ТГ Предложена схема взаимодействия и соответствующая ей математическая модель процесса Рассмотрена возможность получения и O методом самораспространяющегося синтеза в системе пероксидные соединения натрия

Пероксидные соединения щелочных металлов в твердой фазе реагируют со многими оксидами элементов I–VIII групп периодической системы с выделением значительного количества кислорода. Из табл.1 видно, что наибольшие объемы O₂ могут быть получены при взаимодействии с пероксидными соединениями диоксида кремния.

Таблица 1. Характеристики твердофазных реакций пероксида натрия с оксидами некоторых элементов. см Теоретическая плотность смеси

Оксид	Na ₂ O ₂ , мас.	Продукт реакции [2]	, °C	см, г/см ³	Объем O ₂	
					л/кг	л/дм ³
Al ₂ O ₃	43.3	Na _n (AlO ₂) _n n=2 – 3	326 - 600	3.37	62.2	209.7
Sb ₂ O ₃	21.1	NaSbO ₃	До 300	4,65	30,3	141.0
SiO ₂	72.2	Na ₄ SiO ₄	260	2.61	103.7	271.1
GeO ₂	47.2	Na ₂ GeO ₃	269	3.80	61.3	233.2
V ₂ O ₅	56.2	Na ₃ VO ₄	165–400	2.93	80.7	236.5
Nb ₂ O ₅	46.8	Na ₃ NbO ₄	43–470	3.85	67.2	258.8
Ta ₂ O ₅	34.6	Na ₃ TaO ₄	310–400	6.48	49.7	321.9
CrO ₃	43.8	Na ₂ CrO ₄	100–660	2.71	62.9	170.7
MoO ₃		Na ₂ O ₂ MoO ₃	80–320			
	35.3	Na ₂ MoO ₄	320–505	3.97	50.5	200.6
	21.4	Na ₂ Mo ₂ O ₇	505–750	4.27	30.6	130.7
WO ₃		Na ₂ O ₂ WO ₃	70–330			
		Na ₂ WO ₄	330–510	6.05	36.1	218.3
UO ₃		Na ₂ O ₂ UO ₃	70–330			
	21.4	Na ₂ UO ₄	450–500	7.10	30.8	218.8

Это взаимодействие используется в твердофазных химических источниках кислорода для регулирования скорости выделения кислорода [2]. Взаимодействие пероксидных соединений с оксидами представляет также интерес для получения солей слабых кислот, к которым относятся силикаты щелочных металлов, обычно получаемые при нагревании смеси

карбоната натрия с SiO_2 при температуре 800°C и выше [3]. При значительно более низкой температуре (260°C) [1] с диоксидом кремния реагирует пероксид натрия, что делает данный процесс привлекательным с практической точки зрения. Вместе с тем кинетические параметры данного взаимодействия, а также особенности его протекания не изучены.

Цель настоящей работы состояла в математическом описании результатов эксперимента и определении кинетических параметров реакции образования ортосиликата натрия при взаимодействии пероксидных соединений натрия с диоксидом кремния.

В работе использовался диоксид кремния со средним диаметром частиц 0,01, 0,02, 0,3 и 1,2 мм, а также термообработанный аэросил марки А-300. Размер частиц диоксида кремния с диаметром 0,01-0,02 мм определялся седиментационным методом. Диаметр частиц крупных фракций оценивался как средний микроскопный размер после измерения

100 частиц по двум взаимоперпендикулярным направлениям. Пероксид натрия с содержанием активного кислорода 20 и супероксид натрия с содержанием активного кислорода 41,5 использовали без дополнительной подготовки. Тепловые эффекты определялись на адиабатическом калориметре Q-202 при сжигании таблеток из исследуемых композиций в бомбе калориметра, а также термографическим методом путем сравнения площадей под кривыми ДТА исследуемых композиций и известных веществ (KNO_3). Съёмку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1. Кривые ДТА и ТГ записывались при скорости нагрева $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ с использованием стеклянных и никелевых тиглей и Al_2O_3 в качестве эталона. Во избежание влияния влаги воздуха образцы для исследований готовились в изолированном боксе с безводным перхлоратом магния в качестве осушителя.

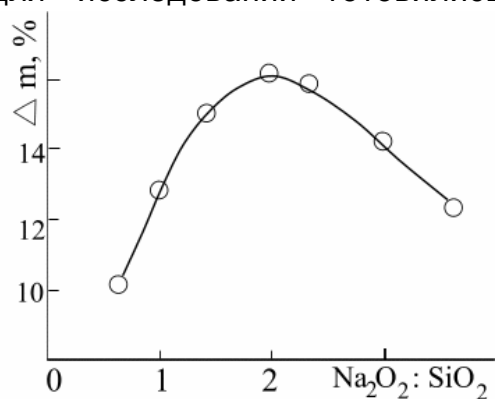
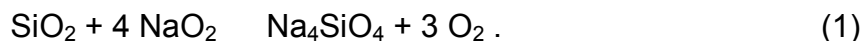


Рис. . Зависимость потери массы от соотношения $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{SiO}_2$. Температура нагрева смеси 400°C

Зависимость убыли массы, обусловленная выделением кислорода, от мольного соотношения $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{SiO}_2$ имеет максимум при $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{SiO}_2$ 2:1 (рис.1). Площадь, ограниченная кривой ДТА, и, как известно, пропорциональная тепловому эффекту процесса, для частиц диоксида кремния малого размера или аэросила имеет наибольшее значение при $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{SiO}_2$ практически равном 4:1. Потеря массы при этом составляет 32, что хорошо согласуется с суммарным уравнением:



Тепловой эффект реакции (1), рассчитанный по данным [4], составляет $154,5 \text{ кДж/моль}$ и близок к экспериментально найденному, равному 166 кДж/моль . Образование в качестве основного продукта Na_4SiO_4 подтверждается рентгенофазовым анализом. На рентгенограммах присутствуют рефлексы ($d_i - 2,66, 2,64, 2,58, 2,27, 2,16 \text{ \AA}$), соответствующие триклинной модификации Na_4SiO_4 .

Температура начала взаимодействия диоксида кремния с Na_2O_2 и NaO_2 в условиях ДТА зависит от диаметра частиц SiO_2 . Реакции NaO_2 с SiO_2 предшествует начинающийся при температуре 250°C эндотермический эффект, соответствующий разложению супероксида натрия до пероксида и отсутствующий на термограммах смесей, содержащих Na_2O_2 . При диаметре частиц $1,2$ мм температура максимума кривой ДТА составляет 420°C , а при диаметре $0,3$ мм уменьшается до 360°C . Причем соответствующие температуры не зависят от типа пероксидного соединения. Это можно объяснить тем, что при температуре большей 300°C супероксид натрия практически полностью переходит в пероксид и реакция фактически осуществляется между Na_2O_2 и SiO_2 . При диаметре частиц $0,02$ мм и меньше на процесс взаимодействия тормозящее влияние оказывает разложение

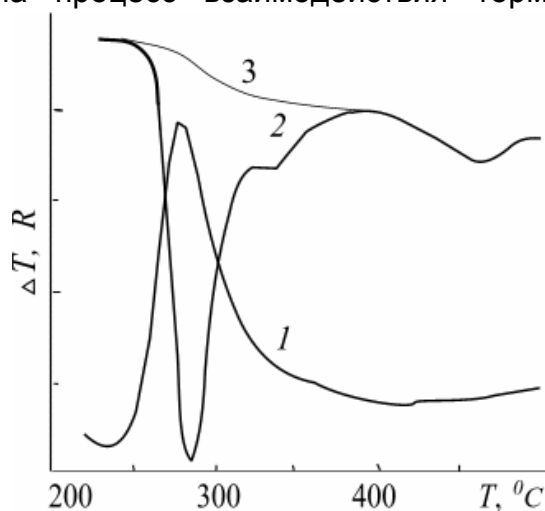


Рис. . Кривые ДТА (1) и изменения электрического сопротивления при нагреве (2) системы $\text{NaO}_2:\text{SiO}_2=4:1$ и охлаждении продуктов реакции (3). Диаметр частиц SiO_2 - $0,02$ мм

супероксида натрия. Вследствие этого взаимодействие SiO_2 с NaO_2 начинается при температуре 260°C (рис. 2, кривая 1), в то время как с Na_2O_2 при 240°C . В целом, в исследованном диапазоне размера частиц SiO_2 температура положения максимума кривой ДТА пропорциональна их радиусу. Однако дальнейшее уменьшение размера частиц SiO_2 , например, при использовании аэросила, не приводит к существенному смещению максимума кривой ДТА в сторону более низких температур. Это свидетельствует о том, что взаимодействие начинает определяться не размером частиц SiO_2 , а свойствами пероксидных соединений натрия. Взаимодействию диоксида кремния как с NaO_2 , так и с Na_2O_2 предшествует резкое уменьшение электрического сопротивления смеси (рис. 2, кривая 2), которое по мере образования продукта реакции вновь увеличивается до некоторого предельного значения. При охлаждении системы сопротивление увеличивается и продукт реакции при температуре 300°C приобретает диэлектрические свойства (рис. 2, кривая 3). Уменьшение электрического сопротивления систем $\text{NaO}_2-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{SiO}_2$ не связано с присутствием диоксида кремния, так как наблюдается и в случае индивидуальных пероксидных соединений натрия. Пероксид натрия переходит в электропроводящее состояние в интервале $200-250^\circ\text{C}$, а супероксид по мере его разложения в пероксид при 240°C . До температуры 512°C Na_2O_2 существует в виде кристаллической гексагональной модификации, а точка его плавления лежит несколько выше 596°C [1]. Поэтому появление электропроводящего состояния в области достаточно низких температур можно объяснить разупорядочиванием одной из подрешеток пероксида, вероятно натриевой, что наблюдается, в частности, в случае некоторых твердых электролитов [5]. Фиксируемые на рентгенограммах Na_2O_2 рефлексы при температурах больших 260°C , вплоть до температуры плавления, обусловлены, в этом предположении, сохраняющейся кислородной подрешеткой. Вероятно по этой причине многие вещества, не претерпевающие

структурных изменений до температуры перехода Na_2O_2 в электропроводящее состояние, как, например TiO_2 , Al_2O_3 , GeO_2 , Ta_2O_5 (табл.1), реагируют с ним при температуре 250°C и выше. Нижний температурный предел взаимодействия NaO_2 с SiO_2 определяется разложением супероксида натрия и образованием при этом электропроводящего Na_2O_2 . Таким образом, превращения, предшествующие взаимодействию пероксидных соединений натрия с SiO_2 , можно представить схемами:

для NaO_2 :

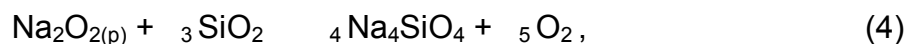
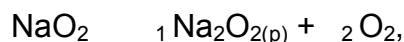


для Na_2O_2 :



где индекс (p) относится к пероксиду натрия с разупорядоченной решеткой.

Схему взаимодействия SiO_2 с супероксидными соединениями натрия при соотношении $\text{NaO}_2:\text{SiO}_2 \approx 4$ можно представить уравнениями:



где ν_i — массовые стехиометрические коэффициенты равные, соответственно: 0,709 0,291 0,385 1,180 0,205.

Данной схеме соответствует система кинетических уравнений:

для NaO_2 :

$$\frac{d\nu_1/d\tau}{\nu_1} = -\nu_{01} \nu_{01} \exp(-\nu_1/\nu_{01}) (1-\nu_1)^{2/3} \quad (5)$$

для SiO_2 :

$$\frac{d\nu_2/d\tau}{\nu_2} = -\nu_{02} \nu_{02}^{-1} \exp(-\nu_2/\nu_{02}) (\nu_2)^n \quad (6)$$

для Na_2O_2 :

$$\frac{d\nu_3/d\tau}{\nu_3} = (\frac{d\nu_2/d\tau}{\nu_2}) / \nu_3 - \nu_1 (\frac{d\nu_1/d\tau}{\nu_1}) \quad (7),$$

где τ — текущее время ν_{0i} , ν_i — предэкспоненциальный множитель и энергия активации ν_{02}^{-1} — кинетическая функция, характеризующая превращение SiO_2 $\nu_i = \nu_{0i} - \nu_i / \nu_{0i}$ — степень превращения -го компонента ν_{0i} , ν_i — исходная и текущая массовые доли соответствующего компонента r — радиус частиц диоксида кремния n — концентрация пероксида натрия на поверхности SiO_2 .

Если представить уравнение сохранения энергии при постоянной скорости нагрева в виде:

$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{1-H}{C} \sum_i \frac{dm_i}{d\tau} - \frac{2}{C\rho R} \beta (T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_n^4), \quad (8)$$

где $T_n =$ температура печи $Q =$ тепловой эффект –той реакции $v =$ скорость нагрева $\rho =$ плотность и радиус образца $\sigma =$ постоянная Стефана-Больцмана $\epsilon =$ приведенная степень черноты образца $\beta =$ коэффициент конвективного теплообмена между образцом и атмосферой печи $C =$ удельная теплоемкость $\gamma =$ коэффициент, учитывающий соотношение массы тигля и вещества, то система уравнений (5–8) позволяет описать кривые ДТА и ТГ.

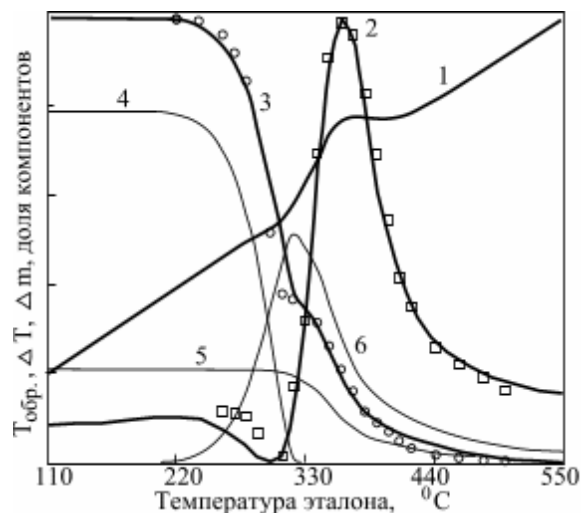


Рис. 1. Расчетная термограмма системы $\text{NaO}_2\text{-SiO}_2$ для мольного соотношения компонентов 4:1 и диаметра частиц SiO_2 0,3мм. 1 – температура образца 2 – кривая ДТА 3–кривая ТГ 4 – массовая доля NaO_2 5 – SiO_2 6 – Na_2O_2 . Точки соответствуют экспериментальным кривым ДТА и ТГ

В отличие от известных кинетических параметров реакции разложения супероксида натрия $\ln \rho_1 = (23 - 3) \rho_1 = (15500 - 200) \text{ K}$ [6], кинетические характеристики реакции (4) неизвестны. Для их определения было использовано сравнение результатов решения системы уравнений (5)–(8) с экспериментальными кривыми ДТА и ТГ стехиометрической композиции $\text{SiO}_2\text{:NaO}_2$ для различных типов функций ρ_2 : степенной $\rho_2 = (1 - \rho_2)^n$ автокаталитической $\rho_2 = (1 - \rho_2)^n \rho_2$ и Гинстлинга-Броунштейна $\rho_2 = (1 - \rho_2)^{1/3} [1 - (1 - \rho_2)^{1/3}]$. В качестве концентрации n принималась величина, пропорциональная мольной доле Na_2O_2 в пероксидно-супероксидной системе, окружающей частицы диоксида кремния:

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{O}_2} / 78}{m_{\text{Na}_2\text{O}_2} / 78 + m_{\text{SiO}_2} / 55}$$

где (Na_2O_2) , (NaO_2) – текущие массовые доли 78, 55 – молярные массы Na_2O_2 и NaO_2 .

Таблица 1. Зависимость расчетных величин характеристик термического анализа системы $\text{NaO}_2\text{-SiO}_2$ и скорости СРВ (v) системы $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-SiO}_2$ от кинетических параметров реакции: $2 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{O}_2$. $\rho_2 = (1 - \rho_2)^{5/3}$ – средний диаметр частиц SiO_2 . T_{max} – положение максимума кривой ДТА, T_{ex} – превышение температуры над температурой эталона.

d	ρ_2	$d = 0.3 \text{ мм}$		$d = 0.01 \text{ мм}$		v , мм/мин (с Na_2O_2)		
		T_{max} , °C	T_{ex} , °C	T_{max} , °C	T_{ex} , °C	20 °C	100 °C	160 °C
Эксперимент		360±5	55±8	287±2	210±15	19±3	29±3	35±5
5000	2.5	360.5	38.7	286	176	9.2	13.4	17.2
6000	14	360.0	46.5	286	194	12.0	17.7	22.9
7000	76	359.2	55.4	286	209	15.5	23.4	30.6
8000	350	361.0	60.8	289	220	18.5	28.8	38.3
9000	1800	360.6	73.6	290	231	23.6	37.7	51.3
10000	9000	360.0	89.0	291	244	29.8	49.1	68.2

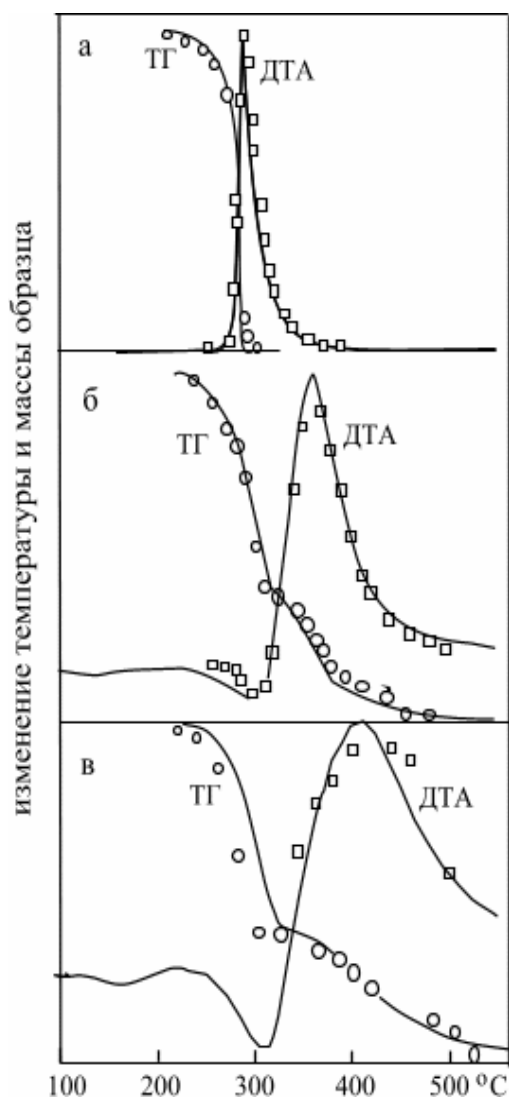


Рис. 1. Расчетные термограммы системы $\text{Na}_2\text{O}_2\text{:SiO}_2=4:1$ при различных диаметрах частиц SiO_2 . а - диаметр 0,01 мм б - 0,3 мм в - 1,2 мм. Точки соответствуют экспериментальным кривым ДТА и ТГ

Результаты решения, полученные для различных наборов $\ln \rho_2$ и ρ_2 , показали, что наиболее приемлемой для описания термографических данных является кинетическая функция вида $(\rho_2) = (1 - \rho_2)$ со значениями $\rho_{02} = 350$ и $\rho_2 = 8000$ К (табл. 2). На рис. 3 представлены результаты решения системы (5–8) для частиц SiO_2 с диаметром 0,3 мм при найденных значениях кинетических параметров. Как видно, имеется хорошее соответствие между расчетными кривыми ТГ и ДТА и данными эксперимента. Система уравнений (5–8) хорошо описывает результаты эксперимента и при других размерах частиц SiO_2 (рис. 4).

Взаимодействие между Na_2O_2 и SiO_2 , если размер частиц последнего меньше 0,05 мм, может протекать в режиме самораспространяющегося взаимодействия (СРВ), что представляет интерес как для получения O_2 в практических целях, так и для получения Na_4SiO_4 . В табл.2 приведены результаты расчета скорости (v) движения фронта СРВ при различных ρ_{02} и ρ_2 , выполненного для системы уравнений (6–7) с использованием программы [7]. Как видно, значения ρ_{02} и ρ_2 вполне удовлетворяют как результатам термического анализа,

так и данным скорости самораспространяющегося взаимодействия.

Литература

1. **Вольнов И.И.** Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980.
2. **Патент №** . РФ. С /В.В.Шаповалов, В.С.Масляев, В.И.Ванин, И.А.Смирнов, А.Т.Логунов/. 20.02.1995. БИ № 5.
3. **Будников П.П., Гинстлинг А.М.** Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1965. 473 с.
4. **Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др.** Термодинамические свойства неорганических веществ. Под ред. Зефинова А.П. М.: Атомиздат, 1965. 459 с.
5. **Вест А.** Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. Т. 2. 334 с.
6. **Шаповалов В.В.** Термографическое исследование взаимодействия пероксидных соединений натрия с перхлоратом магния // Укр.хим.журнал, 2000. Т. 66. № 1. С. 24–27.
7. **Шаповалов В.В., Гороховский А.Н.** К вопросу о моделировании процесса горения в гетерогенных твердофазных системах / Донец. гос. техн. ун-т. Донецк, 1996. 43 с. Деп. в ГНТБ Украины 29.04.96, № 1066-УК96. Анот. в: Реф. журн. Депоновані наукові роботи, 1997. № 1.