

PIROCHEM и одноимённого программного комплекса для выполнения расчётов термодинамического моделирования.

### Литература

1. **Мержанов А.Г.** Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв. РАН. Сер. хим., 1997. — № 1. — С. 8–32.
2. **Мержанов А.Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок // АН СССР. ИСМ. — Препр. — Черноголовка, 1989. — С. 7–22.
3. **Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.** Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической промышленности и металлургии. — Черноголовка, 1975. — С. 174–188.
4. **Термодинамические свойства неорганических веществ** / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов / Под ред. А.П. Зефирова. — М.: Атомиздат, 1965. — 460 с.
5. **Ландия Н.А.** Расчёт высокотемпературных теплоёмкостей твёрдых неорганических веществ по стандартной энтропии. — Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. — 243 с.
6. **Карапетьянц М.Х.** Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. — М.: Наука, 1965. — 535 с.
7. **Гороховский А.Н.** Закономерности химических и фазовых превращений в системах  $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{PbX}_{3-z}^z$  ( $X^z = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SO}_4^{2-}$ ) // Вопр. химии и хим. технологии, 2003. — № 4. — С. 31–34.
8. **Гороховский А.Н., Каменев В.И.** Особенности и аналогии экзотермического взаимодействия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с  $\text{PbX}_{3-z}^z$  ( $X^z = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SO}_4^{2-}$ ) // Укр. хим. журнал, 2003. — Т. 69. — № 11. — С. 12–17.
9. **Гороховский А.Н.** Автореферат ... к.х.н. — Донецк, — 2000.
10. **Гороховский А.Н.** Экзотермические превращения в системах  $\text{MnSO}_4 \sim \text{Na}_2\text{O}_2$  ( $\text{NaO}_2$ ) // Укр. хим. журнал, 2003. — Т. 69. — № 2. — С. 80–84.
11. **Вольнов И.И.** Перекисные соединения щелочных металлов. — М.: Наука, 1980. — 160 с.
12. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ:** Справочник в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. — М.: Наука, 1978–1982 гг.
13. **Глушко В.П.** Термические константы веществ: Справочник: в 10 вып. — М.: 1965–1982.
14. **Химическая энциклопедия:** В 5 т. / Под ред. Кнунянца И.Л. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998–1999.
15. **Диаграммы состояния силикатных систем.** Справочник. Выпуск 1–3. / Н.А.Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева и др. — Л.: Наука, 1972.
16. **Диаграммы плавкости солевых систем.** Справочник. Часть 2. / В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеева, Н.А.Васина и др. — М.: Металлургия, 1977. — 304 с.

О Гороховский А.Н., 2008

УДК 546:661.49:543.22:662.661

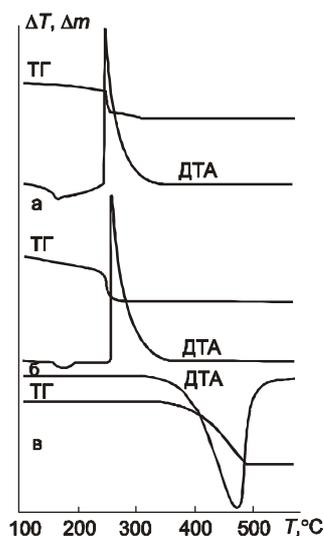
**Шаповалов В.В., Мнускина Ю.В. (ДонНТУ)**

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНАТА КАДМИЯ С ПЕРОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НАТРИЯ

*Методами термического (ТА), рентгенофазового (РФА) анализов и ИК-спектроскопии изучено самораспространяющееся взаимодействие  $\text{CdCO}_3$  с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaO}_2$ . Предложены схемы взаимодействия между компонентами. Установлено, что взаимодействие осуществляется путем обменной реакции и  $\text{CdCO}_3$  в твердой фазе и может быть реализовано как самораспространяющаяся реакция.*

В предыдущих работах нами установлено [1–3], что во всех пероксидно-солевых системах типа  $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{NaO}_2) - \text{Me}_n\text{X}_m$ , где Me — катион двух- или трехвалентного металла, а X —  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , определяющим является обменное взаимодействие между ионами пероксидных соединений и ионами соли, приводящее к образованию соли натрия и оксида соответствующего металла. Даже в случае пероксидно-перхлоратных систем  $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{NaO}_2) - \text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ , несмотря на весьма низкие температуры разложения перхлоратов с образованием газообразных веществ, основным процессом, который определяет общий характер реакции, также является обменное взаимодействие между ионами пероксида и соли в конденсированной фазе. Газообразные компоненты разложения перхлоратов не оказывают существенного влияния на взаимодействие перхлоратов с пероксидными соединениями натрия. В то же время при изменении условий (соотношения компонентов, например) или природы соли можно ожидать усиления влияния газообразных продуктов разложения соли на механизм взаимодействия. С этой позиции интерес представляет система  $\text{CdCO}_3 - \text{NaO}_2$ . С одной стороны карбонат кадмия характеризуется весьма низкой температурой разложения на оксид кадмия и диоксид углерода. С другой, как известно [4], один из компонентов системы — пероксид натрия способен активно реагировать с  $\text{CO}_2$ . В связи с этим вполне вероятно взаимодействие пероксида натрия с карбонатом кадмия через газовую фазу. Целью работы было установить, какое влияние оказывает газовая фаза на общий характер взаимодействия в системе  $\text{CdCO}_3 - \text{NaO}_2$  ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ).

В работе использовали высушенный при  $240^\circ\text{C}$   $\text{CdCO}_3$  квалификации «ч». Качество сушки  $\text{CdCO}_3$  контролировалось термографически и ИК-спектроскопией. Смеси готовили из фракций  $\text{CdCO}_3$  с диаметром частиц 0,05 мм.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaO}_2$  с содержанием активного кислорода 20% и 41% соответственно, использовали без дополнительной подготовки. В качестве инертного разбавителя использовали  $\text{MgO}$  в форме периклаза. Все образцы готовили в изолированном боксе с  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  в качестве осушителя. Определение скорости самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) осуществлялось на образцах диаметром 30 мм, высотой 50–70 мм и плотностью 1,6–1,8 г/см<sup>3</sup>, исходя из длины образца и времени перемещения фронта горения. Кривые ДТА и ТГ записывали при скорости нагрева 15 град/мин с использованием стеклянных тиглей диаметром 5 мм и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве эталона.



**Рис. 1.** Термограммы систем при соотношении компонентов: а —  $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{CdCO}_3 = 1:1$ ; б —  $\text{NaO}_2 : \text{CdCO}_3 = 2:1$ ; в —  $\text{CdCO}_3$

РФА продуктами взаимодействия являются  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CdO}$ . Следует отметить, что начало взаимодействия, не может быть обусловлено разложением карбоната кадмия. Для реакции



при стандартных условиях  $\Delta G$  составляет +50,76 кДж/моль. Расчеты с использованием данных [5] показывают, что процесс разложения  $\text{CdCO}_3$  становится термодинамически возможным при  $t > 320^\circ\text{C}$ , что, как видно, наблюдается в условиях ДТА (рис. 1в). Следовательно, начало реакции пероксидных соединений с карбонатом кадмия не может быть обусловлено разложением последнего.

Учитывая, что супероксид натрия до  $240^\circ\text{C}$  разлагается до пероксида, полученным экспериментальным данным вполне соответствует следующая схема взаимодействия в пероксидно-карбонатной системе:

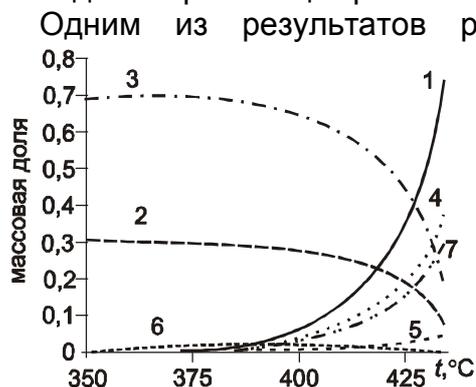


Установлено, что система  $\text{CdCO}_3:\text{Na}_2\text{O}_2$  при мольном соотношении компонентов, равном 1:1, способна взаимодействовать в режиме СРВ. Однако тепловыделение относительно невелико по сравнению с другими ранее изученными пероксидно-солевыми системами ( $T_{\text{ад}}$  в системе  $\text{CdCO}_3\text{--Na}_2\text{O}_2$  составляет 722 К, в то время как, например, для  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{--Na}_2\text{O}_2$  1554 К [3]). Поэтому протекание взаимодействия карбоната кадмия с пероксидом натрия в режиме СРВ весьма чувствительно к ряду факторов (геометрические размеры образца, температура окружающей среды и т.д.), и при их изменении может привести к срыву фронта горения. Оценочное значение скорости перемещения фронта горения в системе  $\text{CdCO}_3:\text{Na}_2\text{O}_2$  при мольном соотношении компонентов 1:1 составляет  $26 \pm 5$  мм/мин.

Для схемы взаимодействия  $\text{CdCO}_3$  с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  были разработаны математические модели процесса, описывающие скорость распространения фронта СРВ и поведение системы в условиях ДТА. Использование моделей совместно с экспериментальными данными скорости СРВ и данных ДТА по методике [6] позволило определить кинетические параметры процесса взаимодействия между  $\text{CdCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}_2$ :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{13}{d} \cdot \exp\left(-\frac{7000}{T}\right) \cdot \alpha^{2/3} (1-\alpha)^{1/3}$$

где  $d$  — диаметр частиц карбоната кадмия;  $\alpha$  — степень превращения  $\text{CdCO}_3$ .

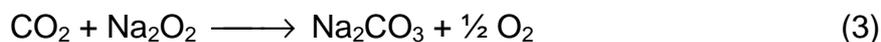


**Рис. 2.** Кривые распределения компонентов в зависимости от температуры во фронте СРВ для системы  $\text{CdCO}_3:\text{Na}_2\text{O}_2 = 1:1$ . 1 — сумма продуктов реакции; 2 —  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; 3 —  $\text{CdCO}_3$ ; 4 —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 5 —  $\text{O}_2$ ; 6 —  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; 7 —  $\text{CdO}$

Одним из результатов расчета являются кривые распределения компонентов в зависимости от температуры во фронте СРВ. Из расчетной структуры фронта для системы  $\text{CdCO}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$  (рис.2) следует, что в отличие от температуры начала реакции, температура, достигаемая во фронте, достаточна для разложения карбоната в зоне прогрева.

Как следует из кривых распределения, начинается процесс как обменная реакция (2), но вследствие разогрева системы во фронте может протекать параллельный процесс разложения

карбоната кадмия согласно уравнению (1). Выделяющийся  $\text{CO}_2$  способен реагировать с остающимся непрореагировавшим пероксидом натрия:



Поскольку во фронте реакции возможно протекание двух параллельных процессов с участием  $\text{CdCO}_3$ , было изучено его разложение в неизотермических условиях ДТА. Для определения вида кинетической функции  $f(\alpha)$  и оценки значений  $E/R$  и  $\ln k_0$  были использованы данные ТГ и ДТА, исходя из которых определяли степень превращения и температуру. Значения производной степени превращения по времени определялись путем численного дифференцирования ТГ-кривой. Линеаризация ТГ-кривой в координатах  $\ln(d\alpha/d\tau/(1-\alpha)) - 1/T$  (рис. 3) позволяет определить эффективные значения энергии активации и предэкспоненты, которые составили соответственно  $E/R = 11350 \text{ K}$ ,  $k_0 = 5,12 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$  ( $r = 0,963$ ).

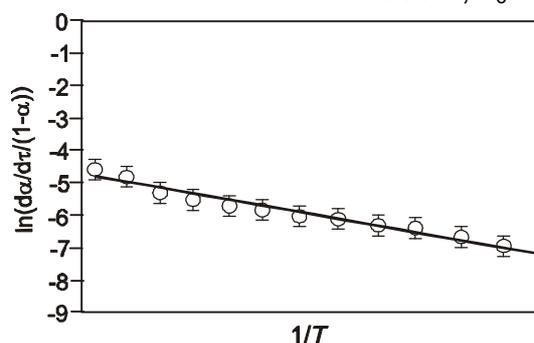


Рис. 3. Анаморфоза кривой ТГ разложения карбоната кадмия

Полученные данные позволили произвести расчет структуры фронта СРВ с учетом реакции (1). Расчет проведен, исходя из предположения, что исходное вещество  $\text{CdCO}_3$  может как реагировать с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (твердофазная обменная реакция,  $E_2/R = 7000 \text{ K}$ ;  $k_{\text{O}_2} = 13 \text{ м/с}$ ), так и разлагаться (реакция разложения,  $E/R = 11350 \text{ K}$ ,  $k_0 = 5,12 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ ). Кривые распределения оказались эквивалентными кривым на рис. 2. и по этой причине не приведены. Результаты расчета с учетом кинетических

параметров двух процессов показали, что карбонат кадмия преимущественно реагирует в соответствии с реакцией (2) (99,83%), а реакция (1) его разложения практически не идет (0,17%). Расчетное количество  $\text{CO}_2$  составляет  $10^{-3}$  массовых долей продуктов реакции, что соответствует 0.75% об. газообразных продуктов. Экспериментально также фиксируется незначительное количество  $\text{CO}_2$  в газообразных продуктах реакции (~0.15% об). Разница значений связана с протеканием реакции (3) между выделяющимся  $\text{CO}_2$  и пероксидом натрия.

Таким образом, установлено, что взаимодействие в системе  $\text{CdCO}_3\text{--Na}_2\text{O}_2$  протекает и возможна его реализация в режиме СРВ. Начало реакции не связано с разложением карбоната кадмия. Взаимодействие начинается в области тех же температур что и для большинства изученных ранее пероксидно-солевых систем и связано с изменениями, которые при этих температурах происходят с пероксидными соединениями натрия. В то же время во фронте реакции развиваются температуры, превышающие температуру разложения карбоната. Однако, вследствие кинетических причин, во фронте СРВ разложение  $\text{CdCO}_3$  практически не реализуется и процесс определяется более быстрым обменным взаимодействием между катионами кадмия и натрия.

### Литература

1. Шаповалов В.В. Самораспространяющееся взаимодействие перхлората магния с пероксидными соединениями натрия // Укр. хим. журнал, 2000. — Т. 66. — № 6. — С. 96–101.
2. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Закономерности самораспространяющегося взаимодействия сульфатов металлов с пероксидными соединениями натрия // Укр. хим. журнал, 2001. — Т. 67. — № 2. — С. 85–88.

3. Мнускина Ю.В., Шаповалов В.В., Шибико М.М. Взаимодействие хлорида меди(II) с супероксидом натрия // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2005. — Вип. 95. — С. 36–41.

4. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов.— М.: Наука, 1980. — 160 с.

5. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М.Пономаревой. — Л.: Химия, 1983. — 232 с.

6. Шаповалов В.В. Определение кинетических параметров интенсивных экзотермических твердофазных реакций // Укр. хим. журнал, 2000. — Т. 66. — № 7. — С.31–36.

О Шаповалов В.В., Мнускина Ю.В., 2008

УДК 539.192:541.182

Горбань О.А. (Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины),

Кулик Ю.О. (Львовский национальный университет имени Ивана Франко)

Кононенко Е.Г. (ОАО Харцызский трубный завод)

Константинова Т.Е. (Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины)

### ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ ОСАДИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

*Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), ИК спектроскопии диффузного отражения проведено исследование поверхностных и структурных характеристик нанопорошков ксерогелей системы  $ZrO_2 - xOH_n$  ( $n=1,2$ ), сформированных при использовании осадителей с разной основностью  $NH_3 \cdot H_2O$  и  $N_2H_4 \cdot H_2O$ .*

#### Введение

Многообразие областей применения нанопорошковых материалов на основе диоксида циркония предполагает создание материалов с определенными функциональными свойствами [1–3], в том числе и для использования в виде дисперсной фазы: наполнителей полимерных материалов, катализаторов и их носителей. При развитии новых каталитических систем критическим является вопрос создания нанопорошков с хорошей морфологией, высокой удельной поверхностью и определенным фазовым составом. Оптимальное соотношение этих свойств достигается при синтезе нанопорошков методом осаждения труднорастворимых соединений [4–5]. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по исследованию условий синтеза оксидных нанопорошков на основе диоксида циркония на их структурные и функциональные свойства. При этом, как отмечают практически все исследователи, физико-химические свойства и структура получаемых материалов в значительной степени зависят как от условий осаждения (температуры, pH среды, концентрации реагирующих веществ), так и от природы реагентов-осадителей.

Целью данной работы является исследование влияния осадителей разной основности на структурные характеристики и состояние поверхности синтезируемых наночастиц ксерогеля  $ZrO_2 - xHO_n$  ( $n = 1,2$ ).