

11. Погибко В.М., Приседский В.В. Механизм термической деструкции титанилоксалата стронция/ Донбасс-2020: Наука і техніка виробництву. Матеріали IV науково-практичної конференції 27-28 травня 2008р. Донецьк: ДонНТУ, 2008. — С. 332–338.

12. Погибко В.М., Приседский В.В. Механизм термического разложения оксалатных прекурсоров в процессе твердофазного синтеза титаната стронция// XVII Українська конференція з неорганічної хімії. Львів: 15-19 вересня 2008. — С.178.

13. Лимарь Т.Ф., Слатинская И.Г., Сикора К.П. // ЖНХ, 1964. — Т. 9. — № 10. — С. 2381.

14. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.

15. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. — М.-Л.: Химическая литература, 1962. — Т. 1. — С. 1072.

© Погибко В.М., Приседский В.В., Сидак И.Л., Верещак В.Г., 2010

Поступила в редакцию 24.12.2009 г.

УДК 546:661.49:543.22:662.611

Берестовая А.А., Шаповалов В.В., Прилипко Ю.С. (ДонНТУ)

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЕСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ $Fe_2(SO_4)_3-ZnO-NaO_2$ И $Fe_2(SO_4)_3-ZnSO_4-NaO_2$

На основании экспериментального изучения цинксодержащих систем установлена принципиальная возможность образования ферритов за счет самораспространяющегося взаимодействия.

Ключевые слова: сульфат железа, пероксид натрия, самораспространяющееся взаимодействие, скорость СРВ, ИК-спектр, рентгенофазовый анализ, феррит.

Самораспространяющееся взаимодействие (СРВ) представляет собой твердофазный экзотермический химический процесс, который начинается после инициирования образца кратковременным точечным высокотемпературным импульсом, и далее распространяется по объему образца. Ранее было установлено, что пероксидные соединений натрия (Na_2O_2 или NaO_2) способны реагировать с индивидуальными сульфатами ряда металлов в режиме СРВ по суммарной схеме [1]:



По нашему предположению достаточно высокая температура во фронте СРВ, достигающая нескольких сот градусов, перестройка кристаллических решеток реагирующих веществ, образование новых кристаллических структур, а также выделение кислорода должны способствовать образованию оксидов в весьма реакционном состоянии с малыми размерами частиц, вплоть до наночастиц.

Для проверки этой гипотезы были изучены следующие системы: $Fe_2(SO_4)_3 - ZnO - NaO_2$, $Fe_2O_3 - ZnSO_4 - NaO_2$ и $Fe_2(SO_4)_3 - ZnSO_4 - NaO_2$. В первых двух системах активные оксид Fe_2O_3 или ZnO , образующиеся из $Fe_2(SO_4)_3$ и $ZnSO_4$, будут реагировать с обычными кристаллическими формами ZnO и Fe_2O_3 , соответственно. В системе $Fe_2(SO_4)_3 - ZnSO_4 - NaO_2$ как Fe_2O_3 , так и ZnO одновременно образуются во фронте СРВ в активном состоянии.

Взаимодействие Fe_2O_3 и ZnO , как известно, сопровождается образованием ZnFe_2O_4 . Поэтому активность оксидов достаточно просто можно проследить рентгенофазовым анализом продуктов реакции по рефлексам ZnFe_2O_4 .

В работе использовали: сульфаты цинка и железа, высушенные при 200°C до постоянной массы, степень обезвоживания контролировали ИК-спектроскопически. Супероксид натрия с количеством активного кислорода 41,5% при содержании NaO_2 — 93,6%, Na_2O_2 — 4,7% и сумме NaOH с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \approx 1,7\%$ использовали без предварительной подготовки. ДТА и термогравиметрический анализ проводили на установке с автоматической записью массы и чувствительностью $\pm 0,5$ мг при скорости нагрева 15 град/мин с использованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве эталона. Использовали тигли из никеля, которые устойчивы к воздействию пероксидных соединений в используемом интервале температур. Для измерения скорости СРВ из порошкообразных смесей сульфатов с Na_2O_2 или NaO_2 готовили образцы диаметром 30 мм и высотой $60\text{--}65$ мм при давлении прессования $1000\text{--}1500$ кг/см². Скорость СРВ определяли исходя из длины образца и времени распространения фронта реакции после инициирования процесса высокотемпературным источником. Качественный состав продуктов СРВ определялся ИК-спектроскопически на спектрофотометре «Specord 75IR». Идентификации образующих фаз в продуктах реакции проведены на дифрактометре ДРОН-УМ1. Пробы от воздействия атмосферной влаги защищали пленкой рентгеноаморфного полистирола толщиной 10 мкм.

По данным ДТА начальная температура твердофазного взаимодействия во всех изученных системах находится в интервале $255 \pm 5^\circ\text{C}$. Это объясняется, как и в случае бинарных систем $\text{NaO}_2\text{--Me}_x(\text{SO}_4)_y$, не характеристиками сульфатов металлов, а определяется разложением супероксида натрия [2] по схеме:



Величина скорости движения фронта СРВ в системах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NaO}_2(\text{Na}_2\text{O}_2)$ является одной из самых высоких среди сульфатов других металлов [2], поэтому введение в данную систему других компонентов должно уменьшать скорость СРВ, что и подтверждается экспериментом (рисунок, точки).

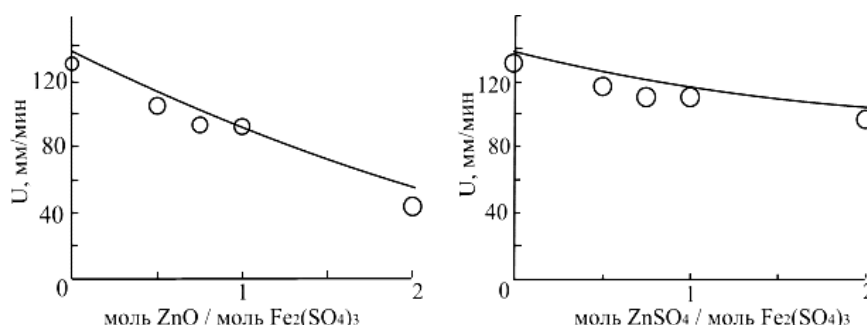
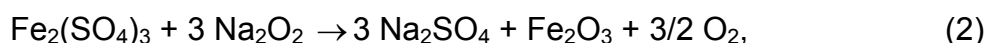
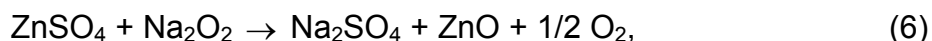
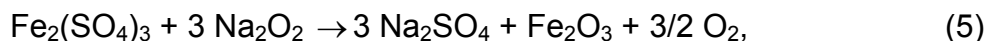


Рисунок. Зависимость скорости перемещения фронта СРВ (U) от содержания ZnO и ZnSO_4 в системах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--ZnO--NaO}_2$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--ZnSO}_4\text{--NaO}_2$. Линии — расчет по системе уравнений (8–9); точки — эксперимент

Для проверки возможности влияния образования ZnFe_2O_4 СРВ в изучаемых системах на скорость распространения фронта СРВ выполнен расчет скорости при протекании реакций:



и



при разных соотношениях компонентов.

Математическая модель, положенная в основу расчета скорости СРВ, включала дифференциальные уравнения теплового баланса СРВ (8) и кинетические уравнения (9), соответствующие протеканию твердофазных реакций (1–3) и (4–7):

$$U \frac{dT}{dx} = a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{U}{C} \sum_{i=1}^n \left(Q_i \frac{dm_i}{dx} \right) - \frac{4}{C\rho D} [\beta(T - T_o) + \sigma_o \varepsilon (T^4 - T_o^4)], \quad (8)$$

$$U = dx/d\tau,$$

$$U \cdot dm_i / dx = - m_{oi} k_{oi} \exp(-E_i/RT) f(\alpha_i), \quad (9)$$

граничные условия:

$$x = 0: m_i = m_{oi}; \alpha_i = 0, T = T_o; \quad 2) \quad x \rightarrow \infty: \alpha_i = 1, m_i = 0; \quad T_o < T \leq T_{\text{адб}};$$

где U — скорость распространения фронта экзотермической реакции; x — линейная координата; m_i — массовая доля компонента в системе пероксид-соль; T_o, T — начальная и текущая температура во фронте реакции; α_i — степень превращения компонента; a, ρ, C, D — коэффициент теплопроводности, плотность, теплоемкость и диаметр образца; $f(\alpha)$ — кинетическая функция; α — степень превращения исходных веществ; m_{oi} — исходные массовые доли компонентов смеси; k_{oi} — предэкспоненциальные множители соответствующих реакций; E_i — энергия активации соответствующих реакций; Q — тепловой эффект i -й реакции; T — температура; τ — время.

Расчет проведен с помощью программы [3] при использовании кинетических параметров (E/R и k_0), приведенных в [2, 4, 5] (табл. 1).

Таблица 1. Значения кинетических параметров [2, 4, 5]

Реакция	$E/R,$ К	Предэкспоненциальный множитель, k_0, c^{-1}
$2\text{NaO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	15500	$9,7 \cdot 10^7$
$3\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{O}_2$	9400	$1,6 \cdot 10^6$
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{ZnO} + 0,5\text{O}_2$	5500	40000

Кинетические параметры реакции образования $ZnFe_2O_4$ во фронте СРВ определить весьма проблематично, так как состояние образующихся оксидов не известно. Поэтому в процессе расчета они варьировались в широком диапазоне. Анализ полученных результатов (табл. 2, рисунок) показал, что реакция (3, 7) практически не влияет на скорость фронта СРВ. Следовательно, определяющими стадиями, формирующими скорость фронта СРВ, являются реакции взаимодействия сульфатов с пероксидными соединениями. Образование $ZnFe_2O_4$ протекает за фронтом реакции и скорость СРВ не является индикатором, свидетельствующим об образовании феррита. Это, вероятно, связано с тем, что вклад реакции (3, 7) в общее тепловыделение системы, незначителен.

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные скорости СРВ систем $Fe_2(SO_4)_3-ZnO-NaO_2$ и $Fe_2(SO_4)_3-ZnSO_4-NaO_2$

Система	Расчетная скорость, мм/мин	Экспериментальная скорость, мм/мин
$Fe_2(SO_4)_3-ZnO-NaO_2$	92,5	97±7
$Fe_2(SO_4)_3-ZnSO_4-NaO_2$	105,6	119±6

Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что в продуктах взаимодействия всех систем присутствует сульфат-ион и его деструкция не происходит.

Результаты РФА системы $Fe_2(SO_4)_3 - ZnO - NaO_2$ показывают (табл. 3), что основными продуктами реакции являются: Na_2SO_4 , ZnO и Fe_2O_3 . $ZnFe_2O_4$ образуется в малом количестве, вследствие чего на рентгенограмме наблюдается только его наиболее сильный рефлекс ($d=2,543 \text{ \AA}$), который отсутствует у других продуктов взаимодействия.

Таблица 3. Результаты РФА системы $ZnO-Fe_2(SO_4)_3 - NaO_2$

Продукт СРВ	$\gamma-Fe_2O_3$	$\eta-Fe_2O_3$	Fe_2O_3	Fe_3O_4	$ZnFe_2O_4$	ZnO	Na_2SO_4
d, \AA (l,%)	d, \AA (l,%)	d, \AA (l,%)	d, \AA (l,%)	d, \AA (l,%)	d, \AA (l,%)	d, \AA (l,%)	d, \AA (l,%)
3,992(12,2)							3,929(35)
3,913(36,6)							
3,757(30,5)	3,73(6)						3,768(30)
3,667(14,6)		3,60(100)	3,684(30)				
3,493(22,0)							
3,479(23,2)	3,40(7)						
2,974(15,9)	2,95(30)	3,00(60)		2,967(30)	2,984(35)	3,0(4)	
2,805(100)	2,78(3)					2,814(57)	2,81(100)
2,690(22,0)			2,70(100)				
2,682(17,1)							
2,629(41,5)							2,646(48)
2,599(37,8)						2,603(44)	
2,543(29,3)					2,543(100)		
2,519(18,3)	2,514(100)		2,519(70)				
2,470(61,0)		2,40(10)		2,424(8)	2,436(6)	2,476(100)	
2,373(14,6)	2,408(2)						
2,360(13,4)	2,315(2)				2,109(17)		2,329(21)
1,956(20,7)		2,00(20)		2,099(20)			
1,908(20,7)					1,937(1)	1,9111(23)	
1,883(17,1)	1,865(1)	1,87(10)					1,864(31)
1,742(20,7)	1,701(9)			1,715(10)	1,723(12)		
1,625(25,6)	1,604(20)	1,58(10)			1,624(30)	1,6247(32)	
1,478(17,1)	1,474(40)			1,485(40)	1,491(35)	1,4771(29)	

Все другие рефлексы $ZnFe_2O_4$ находятся на уровне фона. Следует отметить, что фон рентгенограммы превышает обычный, что обычно является свидетельством значительного количества аморфной фазы.

В системе $Fe_2O_3-ZnSO_4-NaO_2$ самораспространяющееся взаимодействие становится неустойчивым, что, по-видимому, связано с разбавляющим действием оксида железа. В продуктах взаимодействия системы хорошо проявляются разные фазы Fe_2O_3 и Na_2SO_4 , а также ZnO . Образования феррита, в пределах чувствительности метода, не обнаружено, что, вероятно, связано с высокой устойчивостью решетки Fe_2O_3 .

Таблица 4. Результаты РФА системы $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-NaO_2$

Продукт СРВ	$\gamma-Fe_2O_3$	$\alpha-Na_2SO_4$	$\beta-Na_2SO_4$	$ZnFe_2O_4$	ZnO	$\gamma-Na_2SO_4$
d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)	d, A (I,%)
5,912(70,1)	5,90(6)					
5,319(58,1)	5,33(1)					
4,87(50)				4,87(7)		
4,815(41,4)	4,82(6)					
4,68(18,5)		4,66(73)				
4,275(19)	4,29(2)					
3,926(16,8)						3,929(35)
3,85(14,8)		3,84(18)				
3,738(13,2)	3,73(6)					
3,403(18,8)	3,40(7)					
3,211(10,5)						
3,173(10,0)		3,178(51)	3,179(50)			
3,08(40,3)		3,075(47)	3,075(55)			
2,98(21,5)				2,984(35)		
2,96(10,5)	2,95(30)					
2,815(12,5)					2,814(57)	
2,805(12,0)						2,809(100)
2,78(11,3)	2,78(3)	2,783(100)	2,78(100)			
2,647(7,75)		2,646(48)	2,647(45)			
2,639(7)	2,368(4)				2,603(44)	
2,603(7,2)						2,636(45)
2,55(100)				2,543(100)		
2,472(6,5)					2,4759(100)	
2,433(7)				2,436(6)		
2,376(7,25)						2,377(20)
2,35(7)			2,345(5)			
2,329(6,2)		2,329(21)	2,330(25)			
2,316(6,5)	2,315(2)					
2,232(5,5)	2,230(2)					
2,11(4,75)				2,109(17)		
2,086(13,7)	2,086(15)					
1,937(4)				1,937(1)		
1,91(4,2)					1,9111(23)	
1,883(6,5)						1,883(9)
1,864(7,5)	1,865(1)	1,864(31)	1,866(35)			
1,748(3,2)						1,7496(13)
1,73(10)				1,723(12)		
1,74(2,5)						1,7418(18)
1,7069(4)	1,701(9)					
1,62(30)				1,624(30)	1,6247(32)	
1,5840(1,7)						1,5845(9)
1,495(35)				1,491(35)		

В продуктах взаимодействия системы $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-NaO_2$ присутствуют разные фазы Na_2SO_4 , а также ZnO и Fe_2O_3 . На рентгенограммах хорошо проявляются рефлексы $ZnFe_2O_4$ (табл. 4). Достаточно эффективное образование феррита цинка в данной системе являлось, в определенной степени, наиболее ожидаемым. В этой системе как ZnO , так и Fe_2O_3 могут взаимодействовать между собой в момент образования — когда идет формирование их кристаллических решеток.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что в результате самораспространяющегося взаимодействия в системах $Fe_2(SO_4)_3-ZnO-NaO_2$ и $Fe_2(SO_4)_3-ZnSO_4-NaO_2$ получаются оксиды железа и цинка повышенной активности, способные реагировать с образованием $ZnFe_2O_4$. Скорость фронта СВВ определяется взаимодействием сульфатов металлов с супероксидом натрия. Изученные (или аналогичные) системы могут представлять интерес для прямого синтеза соединений типа оксид-оксид, а также для синтеза индивидуальных оксидов металлов или их смесей с повышенной активностью компонентов.

Литература

1. 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.
2. Шаповалов В.В., Ванин В.И., Мнускина Ю.В. Кинетика термического разложения супероксида натрия // Вопросы химии и хим. технологии, 2002. — № 2 — С. 23–26.
3. 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. — Рус. — Деп. в ГНТБ Украины 29.04.96, № 1066-УК96. Анот. в: Реф. журн. Депоновані наукові роботи, 1997. — № 1.
4. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Кинетика и механизм самораспространяющегося взаимодействия $Fe_2(SO_4)_3$ с NaO_2 и Na_2O_2 // Укр. хим. журнал, 2000. — Т. 66. — № 4. — С. 77–81.
5. Мнускина Ю.В., Шаповалов В.В. Взаимодействие сульфата цинка с супероксидом натрия // Вопросы химии и хим. технол., 2006. — № 1. — С. 15–19.

© Берестовая А.А., Шаповалов В.В., Прилипко Ю.С., 2010

Поступила в редакцию 10.11.2009 г.

УДК 544.3: 546.41-31: 546.34¹175

Куликовская О.В., Шаповалов В.В. (ДонНТУ)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $CaO-LiNO_3$

Установлены особенности фазообразования в оксидно-солевой системе $CaO-LiNO_3$ в интервале температур 30–300 °С.

Ключевые слова: оксид кальция, нитрат лития, дифференциально-термический анализ, плавление, ИК-спектры, рентгенофазовый анализ, проводимость, разупорядоченная структура.

Одним из способов очистки газовых выбросов в промышленности является адсорбция. В качестве поглотителей используются оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов, активированный уголь, цеолиты и