

УДК 546:661.49:543.22:662.611

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРИТОВ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А.А. Берестовая, В.В. Шаповалов
Донецкий национальный технический университет

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

Традиционный (печной) метод синтеза составляет основу получения широкого класса ферритовых материалов и отличается существенными энергозатратами [1,2]. Существует два принципиально различных пути интенсификации данной технологической операции. Усовершенствование технологии получения исходных компонентов или же разработка принципиально новых способов получения порошков целевого продукта. Одним из таких путей является использование самораспространяющегося синтеза [3], отличающегося незначительными внешними энергозатратами и простотой оборудования, быстротой процесса, высокой производительностью и чистотой целевых продуктов.

Самораспространяющееся взаимодействие (СРВ) – это химический процесс, который протекает с выделением тепла, после инициирования кратковременным энергетическим импульсом, в автоклавном режиме типа горения и приводящий к образованию твердых продуктов. СРВ представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции, в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи.

Целью данной работы является изучение возможности самораспространяющегося взаимодействия в тройных пероксидно-солевых системах, где все компоненты в системе вступают в реакцию с пероксидом натрия.

Ранее было установлено взаимодействие в системах $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{NaO}_2) - \text{Me}_x(\text{SO}_4)_y$, где в качестве третьего компонента вводился оксид магния (MgO), но он являлся тепловым разбавителем и не вступал в реакцию с другими компонентами системы [3]. Для изучения самораспространяющегося взаимодействия были выбраны такие системы как: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{ZnO} - \text{NaO}_2$, $\text{ZnSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$, и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnSO}_4 - \text{NaO}_2$. Большой интерес представляют соединения Fe(III) , так как эти

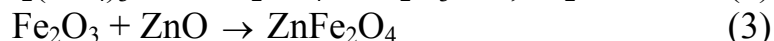
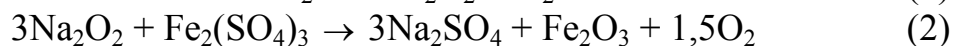
соединения являются амфотерными и могут взаимодействовать с компонентами системы, образуя продукты, которые являются промышленно применимы.

В ходе изучения использовались следующие методы: дифференциально-термический анализ (ДТА); метод определения скоростей СРВ; спектральный анализ продуктов взаимодействия систем; рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия систем (РФА) [3].

По данным ДТА начальная температура твердофазного взаимодействия в цинксодержащих системах составила 250 °С. При этом средняя скорость распространения фронта горения по порошку в системах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{ZnO} - \text{NaO}_2$ и $\text{ZnSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$, при мольном соотношении 1:1 составила 92,5 и 105,6 мм/мин соответственно и снижается с увеличением содержания оксида цинка и сульфата цинка.

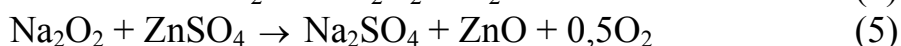
При замене в вышеуказанных системах сульфата железа на оксид железа самораспространяющееся взаимодействие становится невозможным, что по-видимому связано с разбавляющим действием оксида железа.

С помощью ИК – спектроскопии было установлено, что в продуктах взаимодействия систем присутствуют сульфат натрия и оксиды железа и цинка. Для более полного определения состава продуктов взаимодействия в изученных системах был использован рентгенофазовый анализ. Данные РФА дают возможность утверждать, что состав продукта системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{ZnO} - \text{NaO}_2$ содержат следующие компоненты: Na_2SO_4 , ZnO и Fe_2O_3 . Следует обратить внимание на то, что оксид железа в данной системе слабо проявляется, что может быть связано с возможным образованием в нём цинкового феррита ZnFe_2O_4 , не очень интенсивные пики которого также наблюдаются на рентгенограмме. Механизм реакции образования феррита в этой системе может быть объяснен внедрением ZnO в ещё несформированную кристаллическую решетку Fe_2O_3 в момент её образования во время протекания реакции СРВ между $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2O_2 . Тогда механизм всего процесса, что протекает в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{ZnO} - \text{NaO}_2$ сводится в схему химических реакций:

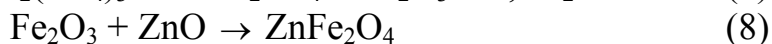
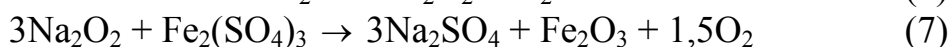


В продуктах взаимодействия системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnSO}_4 - \text{NaO}_2$ хорошо проявляются разные фазы Fe_2O_3 и Na_2SO_4 , а также ZnO . Очень сложно делать выводы о возможности образования в ней цинкового феррита поскольку имеем лишь одно хорошее совпадение между значениями межплоскостных расстояний чистого вещества и исследуе-

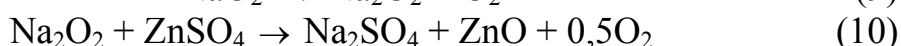
мого образца. Но обращает на себя внимание факт точного выявления значительных количеств Fe_2O_3 и ZnO . Поэтому образование феррита в данной системе маловероятно, что полностью объясняется небольшим теплообразованием системы и отсутствие в ней СРВ. С учётом выше сказанного можно делать вывод, что в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnSO}_4 - \text{NaO}_2$ протекают две реакции:



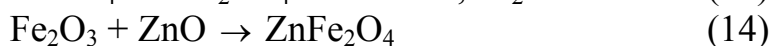
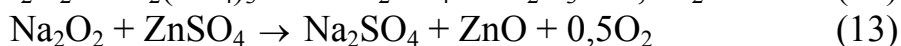
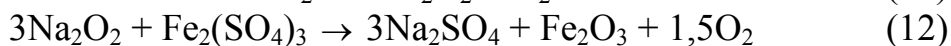
протекания реакции СРВ между $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2O_2 . Тогда механизм всего процесса, что протекает в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{ZnO} - \text{NaO}_2$ сводится в схему химических реакций:



В продуктах взаимодействия системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnSO}_4 - \text{NaO}_2$ хорошо проявляются разные фазы Fe_2O_3 и Na_2SO_4 , а также ZnO . Очень сложно делать выводы о возможности образования в ней цинкового феррита поскольку имеем лишь одно хорошее совпадение между значениями межплоскостных расстояний чистого вещества и исследуемого образца. Но обращает на себя внимание факт точного выявления значительных количеств Fe_2O_3 и ZnO . Поэтому образование феррита в данной системе маловероятно, что полностью объясняется небольшим теплообразованием системы и отсутствие в ней СРВ. С учётом выше сказанного можно сделать вывод, что в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnSO}_4 - \text{NaO}_2$ протекают две реакции:



В продуктах взаимодействия системы $\text{ZnSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaO}_2$ присутствуют разные фазы Na_2SO_4 , а также ZnO и Fe_2O_3 . Оксиды в этой системе проявляются плохо, что может свидетельствует о наличии феррита в продуктах этой системы. Механизм реакции образования феррита объясняется образованием оксида цинка, с последующим его внедрение в образующуюся кристаллическую решетку оксида железа. Этот процесс можно представить химическими реакциями:



В системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnSO}_4 - \text{NaO}_2$ феррит, очевидно, не образуется, так как в связи с небольшим тепловыделением в ней не развиваются необходимые для этого температуры.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о принципиальной возможности получения ферритов методом СРВ, что может служить основой для последующих исследований и создания энергосберегающих технологий.

Библиографический список

1. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Технология ферритов/ Госэнергоиздат. – М.-Л., 1962. – 360 с.
2. Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк Физико-химические основы получения, свойств и применение ферритов/ М.-, «Металлургия», 1979.-472 с.
3. 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.
4. Шаповалов В.В., Ванин В.И., Мнускина Ю.В. Кинетика термического разложения супероксида натрия // Вопросы химии и хим.технологии. – 2002. - №2 – с.23-26.
5. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Кинетика и механизм самораспространяющегося взаимодействия $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с NaO_2 и Na_2O_2 // Укр. хим. журн. – 2000. – Т.66. - № 4. – с.77-81.
6. Мнускина Ю.В., Шаповалов В.В. Взаимодействие сульфата цинка с супероксидом натрия // Вопросы химии и хим. технол. – 2006. – №1. – с.15-19.