

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
В ПЕРОКСИДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ СИНТЕЗА

А.Н.Гороховский
ДНТУ

Показано можливість одержання у режимі самопоширюючої взаємодії (СПВ) оксидів металів із порошкових композицій різноманітних солей із пероксидними сполуками натрію. Розглянуто взаємозв'язок тепловиділення композиції, температури СПВ, радіуса катіону та термічної стабільності солі зі швидкістю СПВ.

Проблеме очистки и более глубокой переработки промышленных отходов в настоящее время уделяется огромное внимание во всем мире. В связи с этим, значительные результаты, полученные при изучении структуры, свойств и реакционной способности пероксидных соединений [1,2] дали возможность их практического применения в качестве источников химически связанного кислорода, по очистке окружающей среды от выбросов в атмосферу вредных веществ промышленными предприятиями, водоемов от болезнетворных бактерий, сточных вод ряда производств, отвердения радиоактивных отходов путем закрепления их в матрице вещества [3-5]. Способность образовывать при сплавлении растворимые в воде соединения широко используется в аналитической химии и в некоторых случаях для извлечения ряда металлов из руд. Пероксидные соединения примечательны и тем, что, реагируя с влагой и газообразными соединениями углерода, серы, азота, связывают их, выделяя эквивалентное количество кислорода и тем самым выступают в качестве регенераторов состава воздуха. Практическое использование пероксидных соединений особенно возросло в настоящее время в связи с обнаруженной способностью к самораспространяющемуся взаимодействию (СРВ) в пероксидно-солевых системах [6-12].

Теоретическое и экспериментальное обоснование самораспространяющихся процессов, в которых освобождающаяся в процессе химического взаимодействия энергия обеспечивает самостоятельное протекание превращений без подвода энергии извне, разработано достаточно полно [13] в связи с их применением во многих отраслях народного хозяйства и военной технике. Существует

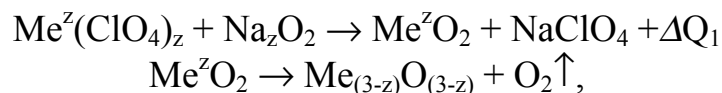
два основных направления использования таких процессов: энергетическое и технологическое. В первом случае интерес представляет выделяющееся тепло или энергия продуктов СРВ.

Технологическое использование самоподдерживающихся химических процессов является одним из перспективных направлений развития современной химии [13,14], позволяющее существенно снизить энергетические затраты при синтезе различных химических соединений. При этом оно находится в зародышевом состоянии в связи с отсутствием достаточного количества систем, в которых можно было бы обеспечить получение качественных по составу и свойствам продуктов реакций.

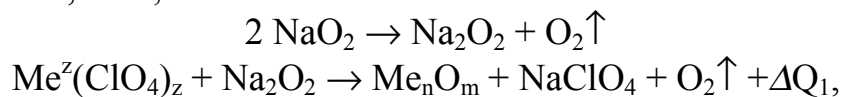
Замена общепринятых способов получения оксидов различных металлов, как из легко-, так и из малорастворимых и термически стабильных солей, на способы получения их за счет самоподдерживающихся реакций в пероксидно-солевых системах позволяет значительно сократить энергоемкость производства, образование газообразных токсичных веществ, снизить продолжительность процесса, отказаться от дорогостоящего оборудования, что является весьма актуальным.

Класс возможных участников таких реакций довольно широк, поэтому кроме прикладного, пероксидно-солевые системы имеют важное теоретическое значение для выявления закономерностей и прогнозирования осуществления СРВ в других системах, например, с целью создания или усовершенствования кислород-генерирующих и регенерирующих воздух смесей.

Как было установлено ранее методами термического, гравиметрического, химического и рентгенофазового анализа, в пероксидно-перхлоратных системах [7, 8]

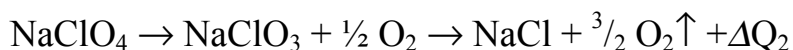


где $\text{Me}^z = \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}$;

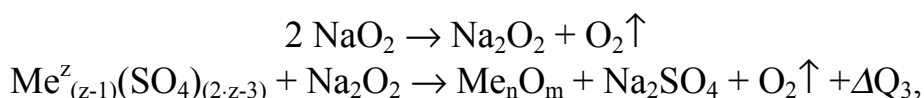


где $\text{Me}^z = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$;

$\text{Me}_n\text{O}_m = \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{CdO}, \text{MnO}_2, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{Ni}_2\text{O}_3$;



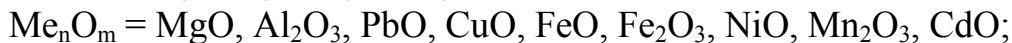
пероксидно-сульфатных системах [6, 10]



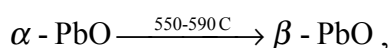
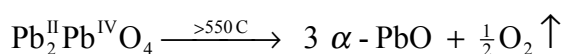
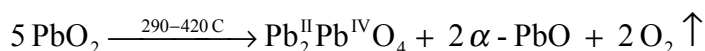
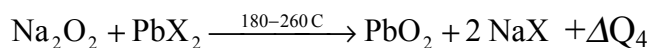
где $Me^z = Mg^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}$;



где $Me^z = Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$;



и в системах на основе галогенидов свинца PbX_2 ($X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) и Na_2O_2 [12]



тепло ($\Delta Q_1 + \Delta Q_2$, ΔQ_3 и ΔQ_4) выделяющееся в результате обменных реакций, позволяет осуществить превращения без подвода энергии извне – в режиме СРВ.

Как показывают представленные реакции, образующиеся твердые продукты состоят из растворимых в воде солей натрия и не растворимых оксидов металлов, которые можно отделить декантацией. Следует отметить, что количество кислорода в единице объема пероксидно–перхлоратных систем, в отдельных случаях, превосходит его содержание для жидкого O_2 (≈ 790 л/дм³) и соизмеримо с твердым O_2 (≈ 1047 л/дм³) [7, 8]. Поэтому эти системы представляют наибольший интерес в качестве твердофазных химических источников кислорода [9].

Для получения оксидов металлов из солей более предпочтительны реакции в сульфатных и галогенидных системах. Так, например, возможность осуществления СРВ в системах содержащих соли свинца позволила разработать способ получения оксидов свинца [11], который может быть использован в стекольной, лакокрасочной, резиновой, нефтеочистительной промышленности, для переработки отходов сульфата свинца (II) сернокислого и аккумуляторного производства.

Обычно наблюдаемые скорости перемещения фронта СРВ (U) по спрессованным (из смеси порошков исходных компонентов) цилиндрическим образцам составляют величину от десятков до сотен мм/мин. Контролируя соотношение компонентов, их дисперсность и начальную температуру, геометрию образца и режим прессования можно регулировать скорость U . Рассматриваемые

самораспространяющиеся процессы могут быть математически описаны системой дифференциальных уравнений, включающей уравнения химической кинетики и уравнение теплопроводности с внутренним источником и потерями тепла [6].

Интересная закономерность, позволяющая прогнозировать величину скорость U , установлена в системах с солями на основе SO_4^{2-} аниона [6,10], а затем подтверждена в системах с одинаковым катионом Pb^{2+} [12], при анализе экспериментальных данных, полученных примерно в одинаковых условиях (дисперсность компонентов, геометрия образца, режим прессования):

$$U = \frac{z_K \cdot T_{адб} \cdot Q}{r_K^2 \cdot T^*},$$

где Q - тепловыделение смеси, кДж/кг; $T_{адб}$ - развиваемая адиабатическая температура СРВ, с учетом плавления и фазовых переходов продуктов реакций, К; $\frac{z_K}{r_K^2}$ - соотношение заряда катиона

соли к его радиусу, характеризующего его диффузию, $\left(\frac{0}{A}\right)^{-2}$; T^* - термическая стабильность соли (температура полиморфного перехода, плавления или распада), характеризующая прочность ее кристаллической решетки, К.

Таким образом, можно ожидать, что полученные результаты позволят прогнозировать осуществление СРВ и в системах с другими солями.

Список литературы

1. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. –М.: Наука, 1980. –160с.
2. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983. –135с.
3. Пат. 2065221 Россия, МКИ G 21 F 9/32. Способ отверждения радиоактивных отходов / Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Махонин Н. С., Закоржевский В. В., Ратников В. И., Коновалов Э. Е.; Ин-т структурной макрокинетики РАН. - № 94009494/25; Заявл. 18.03.94; Оpubл. 10.08.96, Бюл. № 22.
4. Пат. 2065216 Россия, МКИ G 21 F 9/16. Способ обезвреживания радиоактивных отходов переменного состава / Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Махонин Н. С., Закоржевский В. В., Ратников В. И., Воробьев А. В., Коновалов Э. Е., Лисица Ф. Д., Старков О. В.; Ин-т структурной макрокинетики РАН. -№ 94009493/25; Заявл. 18.03.94; Оpubл. 10.8.96, Бюл. № 22.
5. Бойко В. И. Компактирование твердых радиоактивных отходов методом технологического горения // Труды Междунар. конф. ”Обращение с

- радиоактивными отходами и отработанным ядерным материалом, их утилизация и захоронение”. – Челябинск. – 1997. – С.24-25.
6. Гороховский А.Н. Автореф. ... канд. хим. наук. - Донецк, 2000.
 7. Росоловский В.Я., Никитина З.К., Синельников С.М. Взаимодействие перхлората лития и перхлората кальция с супероксидом и пероксидом натрия // Журн. неорганической химии. – 1995. - Т.40, №1. - С.6-11.
 8. Никитина З.К., Росоловский В.Я. Взаимодействие пероксидных соединений натрия с перхлоратами цинка, кадмия, марганца, кобальта и никеля // Журн. неорганической химии. – 1996. - Т.41, №7. - С.1080-1083.
 9. Пат. №5733508 США. Oxygen Generator / Logunov A.T., Smirnov I.A., Sharovalov V.V., Martyntsev P.P., Vanin V.I., Maslyayev V.S. Дата патента: 31.03.98.
 10. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Закономерности самораспространяющегося взаимодействия сульфатов металлов с пероксидными соединениями натрия // Украинский химический журнал. – 2001. – т.67, №2. – С.85-88.
 11. Пат. №2001053583 Украина. Способ получения оксида свинца (II) / Гороховский А.Н., Журило П.А. Дата патента: 28.05.2001
 12. Гороховский А.Н. Закономерности самораспространяющегося синтеза в системах $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{PbX}_{3-z}^z$ ($X^z = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$) // XV Українська конференція з неорганічної хімії за міжнародною участю. 3-7 вересня 2001, м. Київ. - с.85.
 13. Мержанов А. Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв. РАН. Сер. хим. – 1997. №1. – С.8-32.
 14. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок // АН СССР. ИСМ. –Препр. –Черноголовка, 1989. –С.7-22.