

УДК 546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАДПЕРЕКИСИ НАТРИЯ

С.Р. Артемьев, С.И. Дворецкий, Н.И. Попов, В.П. Шапорев

Исследован процесс прямого окисления Na_2O_2 кислородом в NaO_2 . Определен механизм процесса, его кинетические закономерности. Обсуждена математическая модель процесса, установлены рациональные технологические параметры. Полученные результаты экспериментальных исследований полностью подтверждают существующие теоретические положения.

1. Введение

Надперекись натрия (химическая формула NaO_2 или Na_2O_4) находит широкое применение в промышленности для различных целей, например, для обработки поверхностей металлических изделий, для отбеливания древесной массы и т.п. Одной из наиболее важных сфер применения NaO_2 есть производство композитов для регенерации воздуха в закрытых помещениях и в дыхательных аппаратах изолирующего типа [1].

Наиболее распространенным технологическим процессом производства NaO_2 является прямое окисление перекиси натрия кислородом. Впервые этот процесс был реализован в 1936 году в лаборатории член – корреспондента АН СССР И.А. Казарновского, который сделал сообщение [2] о получении NaO_2 , содержащем основное вещество NaO_2 – 94%, продукт имел ярко – желтый цвет, плотность продукта $2,18 \text{ г/см}^3$ при 293 К.

Синтез осуществлен по реакции:



при давлении кислорода в реакторе 10....15 МПа и температуре 573....623 К. Peroокись натрия NaO_2 чистотой 99% можно также получить взаимодействием между Na_2O_2 и O_2 при 673 К и давлении кислорода 12,5 МПа [3]. Но для осуществления этого процесса на тот период не оказалось нужного конструкционного материала для реактора: никель – наилучший по стойкости материал выдерживал лишь непродолжительный срок службы [4]. В работе [5] отмечается, что процесс получения NaO_2 можно осуществлять в реакторе из легированной стали при температуре 773 К и давлении 30 МПа, в патенте [6] для осуществления процесса указываются другие интервалы давлений и температур, соответственно, 10,5 МПа и 473 К. Здесь же указывается, что при 12,2 МПа и 673 К получают 100% NaO_2 .

В более поздней работе [7] для получения NaO_2 берется измельченный Na_2O_2 (95% чистоты с размером частиц менее 90 мкм) и обрабатывается

газообразным кислородом при 573 – 633 К под давлением 8 – 14 МПа. Во всех работах [1–7], посвященных получению NaO_2 в результате прямого окисления Na_2O_2 , среднее время обработки кислородом оценивается в пределах $(15 \dots 20) \cdot 10^3$ с. Известны и другие технологические процессы получения надперекиси натрия, например, NaO_2 получают сжиганием металлического натрия при 473 К и давлении 17,5 МПа [8], который в жидком состоянии распыляется в объем реактора с помощью форсунки. Однако из [8] видно, что основные параметры процесса температура и давление кислорода примерно соответствуют ранее указанным.

Анализ работ [1–8], а также регламентов производства на некоторых заводах показал, что практически не исследована кинетика и механизм процесса окисления Na_2O_2 в NaO_2 , влияние физико – химических свойств перекиси натрия, примесей и добавок катализаторов на характер протекания процесса и свойства продукта. В литературе сведения о вышеотмеченных вопросах отсутствуют. Получение теоретических и экспериментальных данных по этим вопросам позволит решать задачи интенсификации процесса, получения продуктов с заданными свойствами, усовершенствования конструкции реактора и повышения надежности его эксплуатации.

Поэтому исследование процесса получения надперекиси натрия актуальны и могут представлять интерес, как для исследователей, так и для инженерной практики.

2. Методы и методики проведения исследований

Методы и методики проведения исследований процесса прямого окисления перекиси натрия в надперекись посредством кислорода вытекают из основных задач исследования, а именно выяснения механизма и кинетики процесса, а также установление влияния на интенсивность процесса предыстории исходного сырьевого компонента Na_2O_2 , примесей, добавок – катализаторов.

При определении механизма прямого окисления Na_2O_2 в NaO_2 ставилась основная задача выяснить подчиняется ли процесс известным теоретическим представлениям о топохимических реакциях, то есть реакциях с образованием реакционной поверхности раздела между Na_2O_2 и NaO_2 , продвижение этой поверхности вглубь образца и диффузионными ограничениями, или это чистый диффузионный процесс с образованием продукта реакции во всем объеме образца за счет внедрения атомов (молекул) кислорода в структуру (под решетку) Na_2O_2 . В этом случае механизм диффузии атомов кислорода в зависимости от электронной структуры кристалла и подрешеток может трактоваться как обменный механизм диффузии [12] в отличие от известных механизмов: вивансионного и междузельного.

Для установления механизма окисления Na_2O_2 в NaO_2 необходимы данные о структуре Na_2O_2 и NaO_2 , о специфике химической связи в пероксидах, а также термодинамические данные по тепловому эффекту реакций, протекающих при проведении процесса. Эти данные были заимствованы из литературных источников [9–11]. В начале было проведено физико –

химическое исследование системы надперекись–перекись–окись натрия. Исследования проводились с использованием дериватографа Q – 1500 фирмы МОМ (Венгрия), съемка проводилась в токе кислорода в температурном интервале 283–973 К при скорости нагрева (0,08–0,16) град/с, использовались тарельчатые тигли из плавленной MgO, эталоном служил кварцевый песок. Кроме того навески препаратов помещались в сосуды Степанова в таком количестве, чтобы пол – объема сосуда были свободны от образца, сосуды запаивались после вакуумирования, нагревались до различных температур от 423 до 838 К и резко охлаждались. Содержимое сосудов после охлаждения подвергалось рентгено – фазовому и химическому анализам.

Целью этих экспериментов было установление влияния катализаторов на положение термического эффекта и интенсивность выделения кислорода.

Кинетические исследования процесса проводились на стендовой установке, которая представлена на рисунке 1.

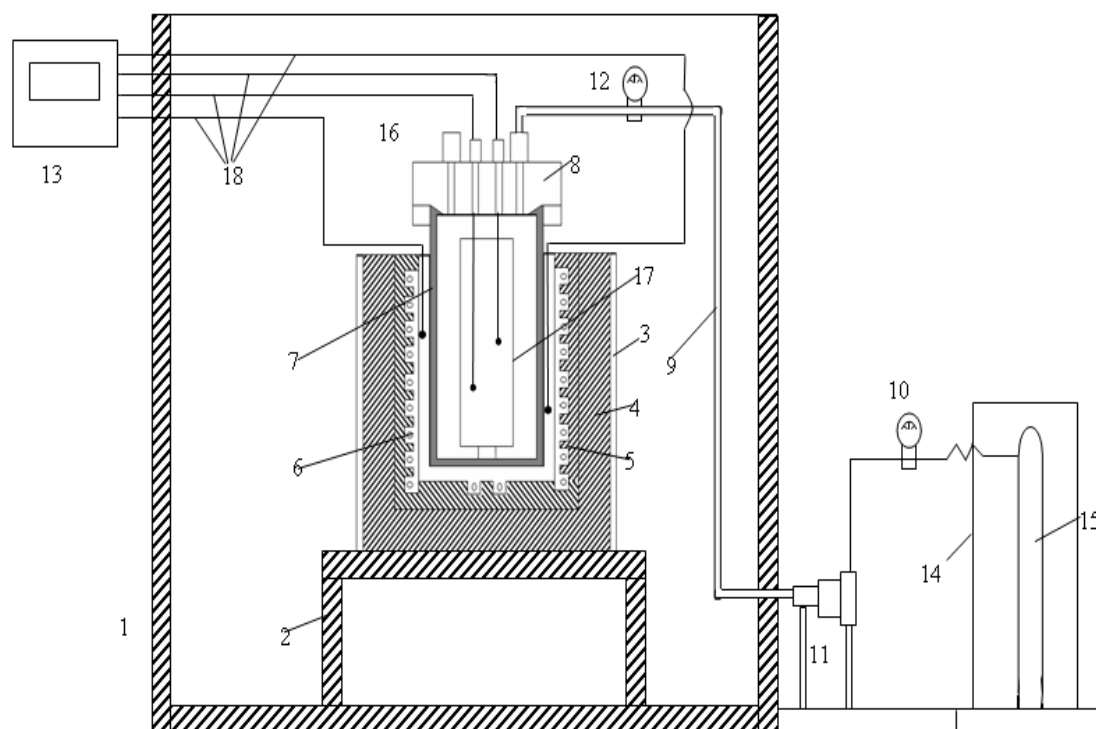


Рис.1 Принципиальная схема установки

1 – металлический бокс из толстого листового металла ($\delta = 15$) с металлическими дверями и смотровыми окнами из прочного стекла на дверях; 2 – подставка для реактора и печи; 3 – металлический корпус печи; 4 – шамотная кладка; 5 – огнеупорная керамика; 6 – электроспираль для нагрева; 7 – корпус реактора, нержавеющая сталь 45ХНМФА, толщина стенки 30 мм; 8 – крышка реактора с уплотнением; 9 – трубопровод для подачи кислорода; 10,12 – манометры высокого давления с дифференциальной шкалой; 11 – поршневой компрессор для дожатия кислорода до требуемого давления; 13 –

многоканальный прибор–самописец, фиксирующий температуру; 14 – металлический шкаф для баллона с кислородом; 15 – баллон с кислородом (давление в баллоне не менее 10 МПа); 16 – клапан сброса давления; 17 – перфорированная корзина из чистого никеля для загрузки Na_2O_2 ; 18 – термопары.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН–2, трубке с медным анодом 22 кВ или тока 12 мА. При химическом анализе определялось: содержание общей щелочности в пересчете на Na_2O методом титрования 0,1 NHCl с метилоранжем; содержание общего активного кислорода волюмометрическим методом при разложении навески водой в присутствии сернокислой меди, как катализатора; содержание перекисного кислорода методом титрования на холоде 0,1 N раствором KMgO_4 в присутствии борной кислоты, как стабилизатора. Давление в сосуде Степанова после нагрева до заданной температуры рассчитывалось с учетом свободного объема и количества выделенного кислорода при нагревании образца.

Позиции 8 и 17 более подробно представлены на рисунке 2.

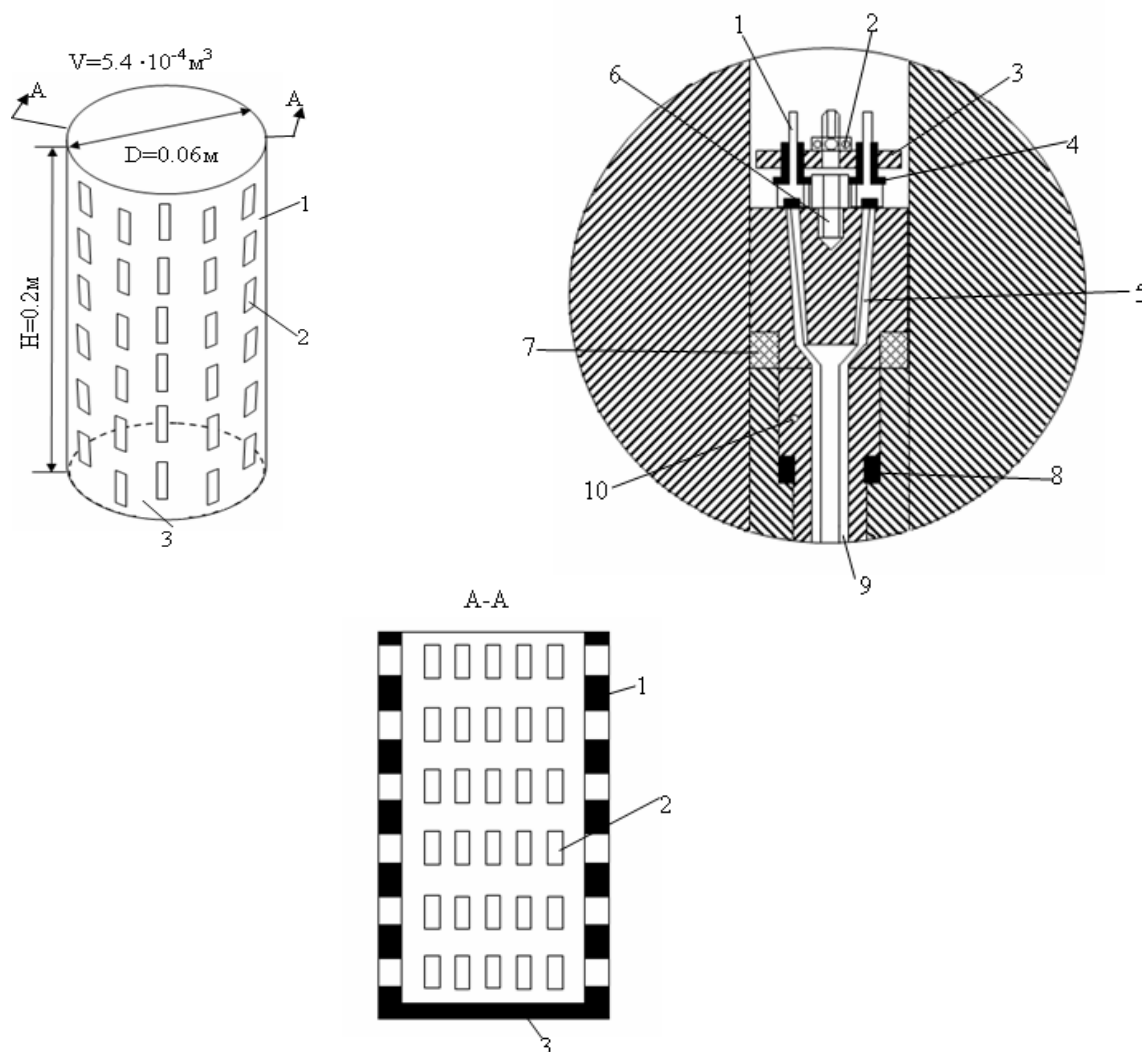


Рис.2 Узлы рисунка 1

Поз. 17., реакционная корзина: 1 – корпус из никеля, $\delta = 2$ мм; 2 – щели;

3 – днище;

Поз. 8., многопроводный электрод высокого давления: 1 – стойка; 2 – гайки; 3 – прижимное кольцо; 4 – изоляция; 5 – каналы диаметром 0,8 мм под углом 12° , количество – 8; 6 – шпилька; 7,8 – уплотнительные кольца; 9 – термопара; 10 – обтюратор.

Все препараты и навески препаратов для исследований находились и отбирались в герметичном боксе из стекла, в котором воздух был очищен от влаги и углекислоты соответствующими поглотителями (P_2O_5 и KO_2). В процессе работы и анализов навески также были изолированы от влияния влаги и CO_2 воздуха. По результатам этих исследований строилась диаграмма состояния $NaO_2 - Na_2O$ и определялись температурные интервалы устойчивости той или иной фазы. Кроме того, при проведении дериватографических исследований в навески в ряде экспериментов добавлялись катализаторы: различные оксиды металлов в количествах до 1% масс.

В качестве катализаторов использованы оксиды: NiO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Ag_2O , CdO , PbO , TiO_2 , CuO_2 , MnO_2 , Cr_2O_7 , а также оксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

При исследованиях в качестве исходных образцов Na_2O_2 использовались 2 образца. Первый образец Na_2O_2 имел состав, % масс: $Na_2O_2 - 97\%$; $Na_2O - 1,5\%$; $NaOH - 1\%$; $Na_2CO_3 - 0,5\%$; насыпная масса (M) – 800 кг/м^3 , средний размер частиц (r) – 700 мкм . Образец получен в форсуночном аппарате с использованием сухого воздуха с концентрацией кислорода 21% масс при соотношении $Na/O_2 - 1/4$.

Второй образец Na_2O_2 имел состав, % масс: $Na_2O_2 - 98,5\%$; $Na_2O - 0,8\%$; $NaOH - 0,5\%$; $Na_2CO_3 - 0,2\%$, насыпная масса (M) – 200 кг/м^3 , средний размер частиц (r) – 80 мкм . Образец получен в форсуночном аппарате с использованием сухого воздуха, обогащенного кислородом с концентрацией кислорода 50% масс при соотношении $Na/O_2 - 1/6$.

При исследованиях на дериватографе с использованием сосудов Степанова в качестве NaO_2 использовался препарат следующего состава, % масс: $NaO_2 - 97\%$; $Na_2O_2 - 1,5\%$; $NaOH - 1\%$; $Na_2CO_3 - 0,5\%$, средний размер частиц (r) – $6 \cdot 10^{-4} \text{ м}$.

3. Результаты исследований и их анализ

Пероксид Na (Na_2O_2) [13] имеет элементарную ячейку гексагонального типа (искаженная) с числом молекулярных групп $Z = 3$, пространственная группа D_{3h}^3 . Длина связи $O - O$ составляет примерно $\sim 1,5 \text{ \AA}$, что характерно для ординарной связи между атомами кислорода. Плотность Na_2O_2 равна $2,6 \text{ г/см}^3$, рентгеновская плотность – $2,62 \text{ г/см}^3$, молекулярный объем – 30 см^3 , энергия решетки $2229,08 \text{ кДж/моль}$, удельная теплоемкость $C_{p243} = 89,456 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$.

Термографические исследования показали, что исследуемые в работе образцы Na_2O_2 при нагревании в интервале температур $358 - 373 \text{ К}$ имеют экзоэффекты, связанные с укрупнением кристаллов и «лечением» дефектов, при этом спекание общей массы образца не происходит. При дальнейшем

нагревании до 653 К Na_2O_2 устойчива и только в интервале температур 653.....673 К наблюдается незначительное разложение твердой перекиси с выделением O_2 , примерно 0,02 атома кислорода на 1 молекулу.

В интервале 783 – 813 К наблюдается бурное выделение O_2 . При 909 К и $P_{\text{O}_2}=0,1$ МПа Na_2O_2 полностью теряет активный кислород ~ 20,5% масс.

В литературе считается, что термоэффект при 783 К связан с плавлением Na_2O_2 , однако анализ содержимого сосудов Степанова, нагретых до этой температуры, показал, что образец хотя и имеет укрупненные кристаллы, но остается в виде порошка. Можно предположить, что в этом случае термоэффект при 783 К обязан превращению искаженной гексагональной решетки Na_2O_2 в модификацию Na_2O_2 со стабильной гексагональной решеткой и параметрами

$$a = 6,207 \text{ \AA}, c = 4,47 \text{ \AA}.$$

Плавление наблюдается позже при температуре 569 К. Рентгеновские исследования показали, что в интервале температур 288 – 723 К наблюдается термическое расширение решетки Na_2O_2 (разрыхление) с коэффициентом n , который оценивается, как $n = \frac{(2,84 \pm 0,4)10^{-5}}{\text{град}}$.

При исследованиях было показано, что введение добавок в Na_2O_2 по-разному влияет на термическую стойкость Na_2O_2 . Было установлено, что оксиды металлов IV–VII групп периодической таблицы Менделеева, которые имеют яркую окраску от желтого до черного цвета заметно снижают температуру эффекта, связанного с бурным выделением кислорода, и вместо ранее установленного интервала температур 783 – 813 К этот процесс наблюдается в интервале 683 – 713, то есть на 100 градусов ниже. Оксиды щелочных, щелочноземельных металлов белого цвета, например, CaO , BaO в ряде случаев повышают устойчивость Na_2O_2 на 50 – 80 градусов. При этом, нами не установлено какой – либо корреляции между типами решеток Na_2O_2 и добавок, их ионными радиусами, размерами элементарных ячеек и т.п. По – видимому, это связано с глубиной окраски и окраской вещества добавки.

Как известно, глубина и окраска вещества обусловлены электронными переходами с последнего занятого уровня энергии в первый свободный уровень. Обычно, различие между верхним и нижним уровнем лежит в интервале 1,2 – 2.4 eV [14]. Значительная интенсивность окраски означает, что в этот интервал попало большое число отдельных электронов, которые согласно теоретическим представлениям [15] могут разрыхлять связи кислорода в подрешетках Na_2O_2 и снижать энергию активации разрыва этих связей.

По – видимому, влияние белых оксидов, которые повышают термическую стойкость, также связано с перестройкой электронной структуры Na_2O_2 . По крайней мере, эти утверждения не противоречат электронной теории катализа, представленной в работах Рогинского и Волькенштейна [15–16].

По данным работы [17] надперекись натрия NaO_2 при 293 К имеет кубическую гранцентрированную решетку типа NaCl с периодом – $5,44 \text{ \AA}$, в

которой ион O_2^- обладает сферической симметрией. В решетке ионы O_2^- не занимают строго фиксированного положения, а узлы решетки обладают сферической симметрией. Межатомные расстояния составляют $1,31 \pm 0,03 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с межатомными расстояниями в ионе O_2^- для суммарной одинарной и трехэлектронной связи (O...O) равной $1,24 \text{ \AA}$ [17].

Как показали рентгеноструктурные исследования при нагреве (термическом сжатии) происходит уменьшение сферического радиуса O_2^- от $1,77 \text{ \AA}$ при 293 К до $1,71 \text{ \AA}$ при 523 К, период решетки изменяется от 5,44 до $5,33 \text{ \AA}$, что, возможно, связано с образованием твердых растворов $NaO_2 - Na_2O_2$ и спеканием образца.

Результаты термографических исследований в некоторой степени подтверждают это.

При нагревании образца NaO_2 при температуре 373 К наблюдается экзоэффект, который связан с лечением дефектов в структуре NaO_2 . Начиная с температуры 393 К наблюдается диссоциация NaO_2 с образованием непрерывного ряда твердых растворов до состава соответствующего валовой молекулярной формуле $Na_2O_{3,6}$. Начиная от 523 К наблюдается второй экзоэффект, который отвечает диссоциации образующегося предельного твердого раствора до Na_2O_2 . После 653 К начинается медленная диссоциация Na_2O_2 со значительным экзоэффектом. При 783 К наблюдается экзоэффект, связанный с переходом одной модификации Na_2O_2 в более термостойкую.

Между 783 и 868 К происходит плавление Na_2O_2 и дальнейшая ее диссоциация. При 820 К наблюдается экзоэффект, связанный с бурным выделением O_2 из Na_2O_2 с образованием твердого Na_2O .

Диаграмма «Состав – температура в системе $NaO_2 - Na_2O$ » приведена в таблице 1.

Таблица 1

Диаграмма «Состав – температура в системе $NaO_2 - Na_2O$ »

Т,К	Состав	Т,К	Состав	Т,К	Состав
373	$Na_2O_{3,99}$	539	$Na_2O_{2,98}$	761	$Na_2O_{1,88}$
395	$Na_2O_{3,97}$	545	$Na_2O_{2,64}$	783	$Na_2O_{1,84}$
416	$Na_2O_{3,94}$	547	$Na_2O_{2,44}$	799	$Na_2O_{1,74}$
425	$Na_2O_{3,90}$	553	$Na_2O_{2,21}$	819	$Na_2O_{1,73}$
437	$Na_2O_{3,87}$	557	$Na_2O_{2,05}$	827	$Na_2O_{1,71}$
463	$Na_2O_{3,84}$	567	Na_2O_2	831	$Na_2O_{1,68}$
481	$Na_2O_{3,79}$	577	Na_2O_2	841	$Na_2O_{1,58}$
494	$Na_2O_{3,76}$	627	Na_2O_2	845	$Na_2O_{1,97}$
503	$Na_2O_{3,7}$	659	$Na_2O_{1,98}$	856	$Na_2O_{1,03}$
517	$Na_2O_{3,66}$	737	$Na_2O_{1,97}$	865	Na_2O
527	$Na_2O_{3,6}$	761	$Na_2O_{1,96}$	900	Na_2O

535	Na ₂ O _{3,32}	781	Na ₂ O _{1,94}		
-----	-----------------------------------	-----	-----------------------------------	--	--

Как следует из термографических исследований, рентгенофазового анализа и данных таблицы 1 тип кристаллической решетки NaO₂ сохраняется практически до температур 535 К несмотря на то, что потеряно 0,68 атома кислорода. Затем в интервале 539 – 557 К идет перестройка структуры в гексагональный тип, который стабилен в интервале температур 567 – 627 К.

Введение добавок – катализаторов на процесс диссоциации NaO₂ оказывает точно такое же воздействие, как и на термическую устойчивость Na₂O₂. Важно отметить, что, как и в первом случае, так и во втором, добавки в исходные реагенты продуктов реакции, соответственно, Na₂O₂ и Na₂O не оказывает каталитического действия, то есть отсутствует автокатализ.

Исследования нагрева образцов под давлением P_{O₂} в интервале 0.1...10 МПа позволило установить, что Na₂O₂ в интервале температур 567 – 800 К при давлении P_{O₂} = 7,03 МПа практически не изменяет своего состава, который оценивается формулой Na₂O_{1,985}. Для образца Na₂O₄ в интервале температур 373 – 535 К при давлении P_{O₂} = 10,72 МПа наблюдалась аналогичная картина, состав оценивался как Na₂O_{3,96}.

Таким образом, проведенные исследования показали, что известные из литературы [1–7] режимы получения NaO₂ характеризуются температурным интервалом 573 – 773 К, в котором исходный компонент Na₂O₂ находится в порошкообразном состоянии.

Параметр давления, соответствующий указанному интервалу температур, и пористость слоя материала позволяет считать, что каждая частица Na₂O₂ (или ансамбль частиц) окружена атмосферой кислорода с заданным давлением.

Следовательно, до начала интенсивного спекания продукта реакции (NaO₂) можно рассматривать процесс окисления частиц Na₂O₂, как процесс образования пористого слоя NaO₂, который не препятствует доступу кислорода к непрореагировавшему Na₂O₂.

Исходя из вышеизложенного, очевидно, что процесс окисления Na₂O₂ в NaO₂ связан с диффузией ионов в решетке Na₂O₂ и внедрением в решетку ионов O₂⁻.

Если сравнить рентгеновскую и пикнометрическую плотность Na₂O₂, то согласно [18] можно прийти к выводу, что в атмосфере кислорода преимущественными дефектами в кристаллической решетке Na₂O₂ являются катионные вакансии.

Это косвенно подтверждается расчетами по уравнению [19]:

$$\Delta H_{O_2} = R \frac{\Delta \ln P_{O_2}}{\Delta(1/T)}, \quad (2)$$

где ΔH_{O₂} – тепловой эффект при растворении одного моля O₂ в большом количестве Na₂O₂; ΔH_{O₂} – является суммой энергетических вкладов всех изменений, происходящих в системе, когда 1 моль O₂ из газовой фазы

переходит в кристаллическую решетку Na_2O_2 ; R – газовая постоянная ($8,3144 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$); Δ – приращение величин относительно равновесных значений.

Согласно [19], если ΔH_{O_2} увеличивается по мере отклонения от стехиометрии, это свидетельствует о том, что переход O_2 из газовой фазы в кристаллическую решетку Na_2O_2 является процессом внедрения с образованием фазы внедрения.

Качественные расчеты по уравнению (2) для Na_2O_2 показали, что ΔH_{O_2} при увеличении давления и температуры увеличивается. Степень увеличения ΔH_{O_2} коррелируется с коэффициентом n , характеризующем термическое расширение решетки Na_2O_2 .

Согласно [18] ионный поток \dot{I} по всему реакционному объему частицы при внедрении в кристаллическую решетку, выраженный в грамм – экв. за единицу времени можно найти из соотношения:

$$\frac{\partial \Delta X}{\partial \tau} = \frac{\dot{I}}{V} \quad (3)$$

где ΔX – толщина частицы обрабатываемого материала с поперечным сечением S ; V – увеличение объема продукта реакции при переходе одного грамм – экв. ионов; τ – продолжительность реакции.

В свою очередь, \dot{I} оценивается как:

$$\dot{I} = k_1 P_{\text{O}_2}^{1/n_A}, \quad (4)$$

где k_1 – константа, пропорциональная проводимости Na_2O_2 при $P_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ МПа}$; n_A – коэффициент, характеризующий тип разупорядочения структуры Na_2O_2 .

Используя общую теорию окисления Вагнера [20] можно записать уравнение:

$$X^2 = 2 k_{\text{ок}} \tau \quad (5)$$

где $k_{\text{ок}}$ – константа скорости окисления, которая с учетом уравнений (3), (4) определяется по уравнению:

$$k_{\text{ок}} = k_1 2V(k_B T/\ell) \Delta P_{\text{O}_2} \quad (6)$$

где ℓ – заряд электрона; k_B – константа Больцмана; $\Delta P_{\text{O}_2} = [P_{\text{O}_2} (\text{O}_2/\text{X})]^a - [P_{\text{O}_2} (\text{O}_2/\text{O})]^a$, где $P_{\text{O}_2} (\text{O}_2/\text{X})$ – фактическое давление кислорода; $P_{\text{O}_2} (\text{O}_2/\text{O})$ – равновесное давление кислорода в реакции $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NaO}_2$; a – показатель степени;

$P_{\text{O}_2} (\text{O}_2/\text{O})$ определяется из уравнения:

$$k_B T \ln P_{\text{O}_2} (\text{O}_2/\text{O}) = 2 \Delta G_{\text{ок}} \quad (7)$$

где $\Delta G_{\text{ок}}$ – стандартная свободная энергия окисления, показатель (a) согласно теории Вагнера [20] может колебаться в пределах от 0,125 до 0,143.

Степенной показатель (a) получен в работе [20] для вакансионного механизма диффузии O_2 в металлах и низших оксидах при протекании процесса окисления.

Таким образом, исходя из уравнений (3) – (7) кинетика процесса окисления Na_2O_2 в NaO_2 может быть описана уравнением:

$$\tau = \frac{X^2}{2K_{\text{ок}}} \quad (8)$$

При этом исходя из (6) с учетом ΔP_{O_2} , $k_{\text{ок}}$ должна быть линейной функцией корня a – й степени из P_{O_2} .

Анализ процессов также показывает, что энергия активации процессов диффузии ионов O_2^- и окисления сходны между собой, что также подтверждается в [18]. Отсюда следует, что $\ln k_{\text{ок}}$ и $\ln O_2^-$ от $1/T$ представляются в виде линейных функций.

Ниже представлены результаты экспериментальных исследований на установке (рис.1) по процессу получения NaO_2 путем окисления Na_2O_2 при $P_{O_2} > P_{O_2 \text{ рав}}$. Процедура проведения экспериментов на установке была следующей. Навеска Na_2O_2 помещалась в никелевый стакан (рис.2).

В стакане навеска путем встряхивания уплотнялась, затем помещалась в реактор (поз.7, рис.1), который герметично закрывался крышкой, крышка затягивалась шпильками.

Реактор помещался в печь и устанавливался на подставке (рис.1, поз. 2,3) и подсоединялся к линии кислорода от баллона (поз. 15, рис. 1).

Посредством компрессора (поз. 11, рис. 1) в реакторе поднималось давление до рабочего, реактор и его содержимое нагревалось в электропечи.

Скорость нагрева регулировалась посредством латра и в процессе экспериментов скорость нагрева изменялась от 0,084 до 0,167 град/с.

При нагревании до заданной температуры P_{O_2} поддерживалось в соответствии с заданием. При достижении требуемой температуры производилась выдержка образца при постоянной температуре и постоянном давлении от $3,6 \cdot 10^3$ до $15 \cdot 10^3$ С.

После этого печь отключалась и охлаждалась в свободном режиме при поддержании рабочего давления.

При достижении температуры образца 373 К, рабочее давление сбрасывалось через клапаны (поз.16, рис.1), реактор вскрывался и никелевый стакан переносился в сухой бокс.

В сухом боксе стакан взвешивался на аналитических весах, содержимое стакана взвешивалось, отбиралась средняя проба, и определялся перекисный кислород.

При обработке результатов исследований $k_{\text{ок}}$ определялась исходя из размеров частиц и экспериментального времени превращения Na_2O_2 в NaO_2 – τ .

Энергия активизации процесса определялась стандартным методом с учетом тангенса угла наклона (v) прямой в координатах $\ln k_{ок} - 1/T$, $\ln D_{O_2} - 1/T$ по уравнению: $v = E/4,575$.

Основные результаты экспериментов представлены в таблицах 2,3.

Таблица 2

Результаты экспериментов по прямому окислению Na_2O_2 в NaO_2 на стендовой установке (влияние P_{O_2}), $W_n = 6$ гр./мин.

Рабочее давление, Мпа	Температура, К	Длительность процесса, С	Количество O_2 , акт., кг, % масс	Степень превращения
Образец Na_2O_2 с насыпной массой – 200 кг/м ³				
10	613	4800	28,5	0,68
10	613	8400	33,0	0,789
10	613	14400	38,0	0,916
13,5	613	4800	30,0	0,72
13,5	613	8400	34,5	0,832
13,5	613	14400	38,5	0,9277
15,0	613	4800	30,0	0,72
15,0	613	8400	36,0	0,8674
15,0	613	14400	39,8	0,959
30,0	613	4800	30,5	0,7349
30,0	613	8400	36,8	0,886
30,0	613	14400	40,0	0,9638
Образец Na_2O_2 с насыпной массой – 800 кг/м ³				
10	613	4800	26,5	0,6385
10	613	8400	31,0	0,7469
10	613	14400	36,5	0,8795
13,5	613	4800	28,5	0,68
13,5	613	8400	32,5	0,7832
13,5	613	14400	37,5	0,9036
15,0	613	4800	28,5	0,68
15,0	613	8400	34,8	0,8385

15,0	613	14400	38,2	0,9205
30,0	613	4800	30,0	0,72
30,0	613	8400	36,0	0,8674

Таблица 3

Результаты экспериментов по прямому окислению Na_2O_2 в NaO_2 на стендовой установке (влияние T и добавок), $W_H = 6$ гр./мин.

Рабочее давление, Мпа	Температура, К	Тип и количество добавки, %	Длительность процесса, С	Количество O_2 , акт., кг, % масс	Степень превращения
Образец Na_2O_2 с насыпной массой – 200 кг/м ³					
14,0	673	б/д	14000	39,95	0,963
14,0	673	$\text{Cr}_2\text{O}_7 - 1,0$	14000	38,95	0,9385
14,0	773	б/д	14000	40,8	0,9832
14,0	773	$\text{Cr}_2\text{O}_7 - 1,0$	14000	38,9	0,9374
14,0	973	б/д	14000	37,0	0,8916
Образец Na_2O_2 с насыпной массой – 800 кг/м ³					
14,0	673	б/д	14000	40,8	0,9832
14,0	673	$\text{Cr}_2\text{O}_7 - 1,0$	14000	39,5	0,9518
14,0	773	б/д	14000	40,85	0,9844
14,0	773	$\text{Cr}_2\text{O}_7 - 1,0$	14000	38,85	0,9362
14,0	973	б/д	14000	35,5	0,8554

Как следует из данных, приведенных в таблице 2, определяющее значение на степень превращения Na_2O_2 в NaO_2 оказывает рабочее давление P_{O_2} и величина частиц Na_2O_2 . Особенно это влияние наглядно проявляется в интервале давлений 10...15 МПа. При давлении $P_{\text{O}_2} = 30$ МПа и выше

величины частиц и насыпной массы практически не оказывают влияния, что, в общем, подтверждает диффузионный механизм процесса окисления.

Из данных таблицы 3 следует, что при повышении температуры процесса на 60 и 160 градусов для образцов с насыпной массой 200 кг/м³ значительного повышения степени превращения Na₂O₂ в NaO₂ не наблюдается, а при повышении температуры процесса до 973 К степень превращения резко уменьшается.

Это свидетельствует о том, что более реакционно – способная Na₂O₂ при повышении температуры спекается более интенсивно, а в интервале температур до 973 К плавится, что резко уменьшает коэффициент диффузии D_{O₂} в решетку Na₂O₂ за счет рекристаллизации и уменьшения пористости частиц и слоя. После частичного плавления образец в стакане реактора становится практически монолитом, в то время как при завершении процесса в интервале температур 613.....673 К образец представляет пористый монолит, легко разрушаемый.

При повышении температуры процесса на 60....160 градусов при использовании образца с насыпной массой 800 кг/м³ наблюдается существенное повышение степени превращения, что, по – видимому, свидетельствует о существенном разрыхлении решетки Na₂O₂, которая менее реакционноспособна по сравнению с предыдущим случаем. При этом при температуре 973 К степень превращения резко снижается. Это является следствием тех же причин, что и ранее указывались.

В таблице 3 для примера приведено влияние добавок резко окрашенного оксида Cr₂O₇ (черно – зеленый) на интенсивность процесса. Очевидно, что для обоих образцов Na₂O₂ добавка оксида подавляет процесс, снижая степень превращения, что объясняется снижением термической стойкости Na₂O₂ и интенсивным спеканием реакционной массы. На рисунке 3 приведены зависимости константы скорости окисления Na₂O₂ до NaO₂ при разных температурах от корня а – й степени из давления кислорода.

Как следует из рисунка 3 наблюдаются линейные зависимости k_{ок} от P_{O₂}^{1/55}, что согласуется с теорией параболического окисления Вагнера [20]. Отличие состоит в том, что теория предсказывает [20] показатель степени 1/7–1/8, то есть согласно теории процесс должен протекать более медленно с показателями k_{ок} = 10¹⁷ и энергией активации близкой к 209,5 кДж/моль (50 ккал/моль).

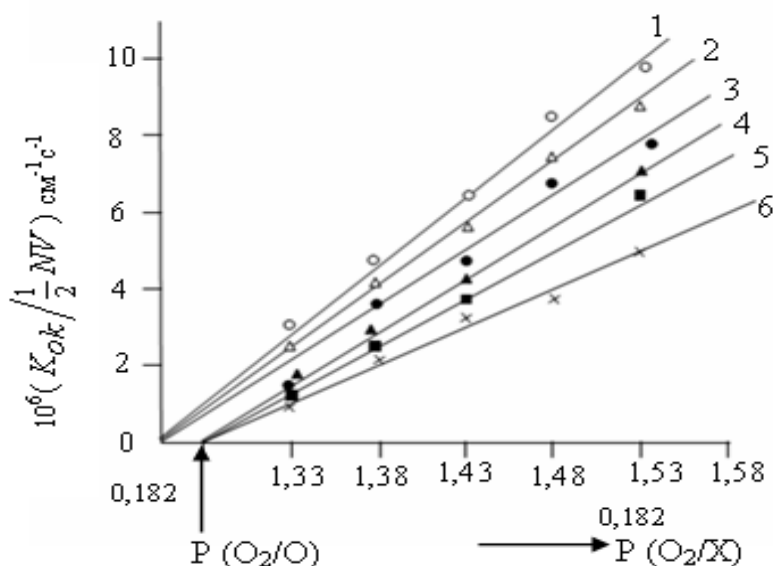


Рис.3 Зависимость $k_{ок}$ от корня a – й степени из Po_2 ; $a = 5.5$; кривые 1,4 при $T = 773$ К, 2 – 5 при $T = 673$ К, 3 – 6 при $T = 633$ К. Кривые 1,2,3 – образец с насыпной массой – 200 кг/м^3 , 3,4,5 – образец с насыпной массой – 800 кг/м^3 .

Обработка результатов эксперимента, приведенная в таблицах 2,3 показала, что зависимость $\ln k_{ок}$ от $1/T$ является линейной, тангенс угла наклона прямой равен 6,029, это соответствует энергии активации процесса $\sim 120 \text{ кДж/моль}$ ($28,63 \text{ ккал/моль}$), для образцов с насыпной массой 200 кг/м^3 .

Такое снижение энергии активации процесса, по-видимому, связано с несколько иным механизмом диффузии ионов O_2^- в решетку Na_2O_2 . Как уже отмечалось, этот механизм является обменным механизмом [12], [18].

Суть механизма заключается в том, что два иона, меняющиеся местами при внедрении третьего одноименного иона, согласовано разворачиваются по отношению к своим соседям, образуя жесткую гантель.

Гантель проворачивается вокруг двух осей так, что в промежуточных положениях количество разорванных связей минимально.

При некоторых критических углах поворота возникает активированный комплекс с максимально избыточной энергией активации.

При дальнейшем повороте избыточная энергия снижается и достигает нуля, когда атомы гантели оказываются в новых равновесных положениях.

Согласно расчетов проведенных [12], было показано, что этот механизм диффузии для процессов аналогичных исследуемому энергетически более выгоден, а энергия активации процесса меньше чем при вакансионном механизме диффузии, положенным в основу теории Вагнера [20].

Таким образом, не отрицая теории Вагнера можно считать, что в основе механизма прямого окисления Na_2O_2 в NaO_2 лежит процесс обменной диффузии.

Для образцов Na_2O_2 с насыпной массой 800 кг/м^3 энергия активации процесса составляет около $160,9 \text{ кДж/моль}$ ($38,4 \text{ ккал/моль}$), что также значительно ниже значений энергий активации, предсказываемой теорией Вагнера [20].

Из анализа приведенных данных следует, что скорость исследуемой реакции окисления изменяется по параболическому закону независимо от природы диффундирующих ионов в решетке Na_2O_2 , лимитирующих процесс массопереноса.

При этом наиболее вероятен обменный механизм диффузии, о чем свидетельствует значения энергии активации процесса.

4. Выводы

– В данном сообщении приведены результаты по исследованию процесса прямого окисления Na_2O_2 в NaO_2 кислородом. Сведения о кинетике и

механизме исследуемого процесса в литературе отсутствуют, да и опубликованы достаточно скудные данные о режимах проведения процесса. Поэтому, полученные в работе экспериментальные результаты имеют определенный теоретический и практический интерес;

– В работе теоретически и экспериментально обоснованы механизм процесса окисления и кинетическая модель, которая, в принципе, подтверждает теорию параболического окисления Вагнера. В основе механизма процесса лежит процесс обменной диффузии;

– Установлены наиболее рациональные режимы процесса прямого окисления Na_2O_2 в NaO_2 кислородом для Na_2O_2 с различной предысторией (различной насыпной массой);

– Показано, что при рациональных режимах процесса (P_{O_2} , T) длительность изотермической выдержки может быть сокращена до $10,8 \cdot 10^3$ с.

Литература

1. *И.А. Казарновский*. Новый метод регенерации воздуха. ФХИ им. Карпова, 1940.
2. *И.А. Казарновский*. О получении NaO_2 методом прямого окисления кислородом // Изв. АН СССР. ОХН, 1949, с. 222.
3. *Schechter W.H.* Paper before Symposium on Inorganic Peroxides, Phila Pa Sept. 1953, с. 14 – 15.
4. *Schechter W.H.* Синтез NaO_2 . // J.Chem. Educ. 1997, 24 p. 302 – 303.
5. *S.E. Stephanov, W.I. Sduchterw and all.* // J. Amer. Chem. Soc., 1949.71. N5, p.1819.
6. *Schechter W.H.* Пат.США 2.642596, 1953, опубл. Ch. Avstr. 1953/47/21(116776).
7. Пат. СРР 75245 Procedeu de obtinere a superoxidului de sodium. Заяв. 22.11.1978 № 95732, опубл. 30.09.1980.
8. Получение NaO_2 при сжигании Na // Chem. End. News. 1953, 31. N39, p.4012.
9. *Вольнов И.И.* Перекисные соединения щелочных металлов.–М:Наука, 1980.
10. *Т.В. Роде, Г.А. Гольдер* Физико – химическое изучение системы $\text{NaO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ // Изв. АН СССР. ОХН, 1956. №3, с. 299.
11. *Marriott J., Capotosto A.* The effect of catalysts on the mol decomposition of sodium superoxide // Analyt. Chem.. acta, 1968, 41.N1, p.121 – 129.
12. *K. Pandey* Обменный механизм диффузии ионов // Physical Review Letter., 1986. v. 57. N18. p. 2287 – 2290.
13. *Ю.Н. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной* Применение метода подрешеток к анализу химических связей в пероксидах щелочных металлов // Теорет.и экспер. Химия. 2003. т. 39. №2 с.72 –76.
14. *Д.Ж. Блейктор* Физика твердого состояния. М. Металлургия, 1972, 487 с.
15. *Волькеништейн Ф.Ф.* Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматтиз, М.1960.
16. *Рогинский С.З.* Электронные явления в гетерогенном катализе. М. Наука, 1975, 269 с.

17. Г.С. Жданов, З.В. Звонкова Кристаллическое строение высших окислов металлов I группы периодической системы // ДАН СССР. 1952, 82. с.773.
18. Ю.Д. Третьяков Твердофазные реакции. М. изд. Химия, 1978, 360 с.
19. Комаров В.Ф., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. // Изв. АН СССР Неорганич. Материалы, 1967. т.3. №6. с. 1064 – 1072.
20. Химия твердого состояния (под ред. В. Гарнера). М. изд. ИЛ, 1961, 544 с.

Артемьев Сергей Робленович

Старший преподаватель кафедры экологической безопасности и средств защиты факультета РХБ защиты и экологии института танковых войск Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”, аспирант кафедры химической техники и промышленной экологии НТУ “ХПИ”, Полтавский шлях, 192, г. Харьков, Украина, 61000.

Круг научных интересов: Проблемы промышленной экологии и экологии военной деятельности.

Контактный телефон: (057) 372 – 61 – 67.

Дворецкий Станислав Иванович, доктор технических наук, профессор.

Директор научно – образовательного центра “ТГТУ – Тамбов НИХИ”, Маршанское шоссе, 19, г. Тамбов, Россия, 392000.

Круг научных интересов: Проблемы промышленной экологии и утилизации отходов.

Контактный телефон: (1074752) 56 – 06 – 69.

Попов Николай Сергеевич, доктор технических наук, профессор.

Проректор Тамбовского Государственного Технического университета по международным связям, ул. Советская, 106, г. Тамбов, Россия, 392000.

Круг научных интересов: Проблемы промышленной экологии и утилизации отходов.

Контактный телефон: (1074752) 72 – 10 – 19.

Шапорев Валерий Павлович, доктор технических наук, профессор.

Заведующий кафедрой химической техники и промышленной экологии Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”, ул. Фрунзе, 21., г. Харьков, Украина, 61002.

Круг научных интересов: Проблемы промышленной экологии и утилизации отходов.

Контактный телефон: (057) 707 – 66 – 81.