

Розглянуто загальні питання відносно актуальності розвитку досліджень надперекисних сполук натрію на території України на підставі існуючих програм сумісного наукового співробітництва

Ключові слова: надперекисні сполуки натрію, наукове співробітництво

Рассмотрены общие вопросы относительно актуальности развития научных исследований в области надперекисных соединений натрия в Украине на основании совместных программ научного сотрудничества

Ключевые слова: надперекисные соединения натрия, научное сотрудничество

General questions are considered in relation to actuality of development of scientific researches in area of overperoxide connections of natrum in Ukraine on account of the joint programs of scientific cooperation

Key words: overperoxide connections of natrum, scientific cooperation

ОБ АКТУАЛЬНОСТИ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НАДПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАТРИЯ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

С.Р. Артемьев

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра охраны труда и техногенно-экологической
безопасности*

Контактный тел. (057) 742-04-92, 067-928-75-59

E-mail: sergey.artemev.1967@mail.ru

В.В. Барбашин

Кандидат технических наук, доцент, начальник кафедры*

Кафедра пиротехнической и специальной подготовки

Контактный тел. (057) 707-34-83, 067-711-52-24

E-mail: barbachyn@mail.ru

*Национальный университет гражданской защиты Украины
ул. Чернышевского, 94, г. Харьков, Украина, 61023

1. Введение

В настоящее время прогрессивные технологии во многих отраслях промышленности, в том числе и химической, требуют создания и использования новых катализаторов, ингредиентов, наполнителей и адсорбентов. Эти проблемы актуальны и в Украине.

В большинстве случаев в процессе производства этих продуктов к ним предъявляются особые требования по чистоте, дисперсности, структуре, удельной поверхности и др. К этим продуктам относят высокодисперсные оксиды металлов. Основы успеха в получении качественного продукта должны быть заложены до начала процесса – в оптимальном выборе реагирующих компонентов, условий создания факела и горения.

Одним из распространенных и важных оксидов, широко применяемых в различных отраслях химической, металлургической, деревообрабатывающей и текстильной промышленности, является надперекись натрия. Однако ее применение в композитах, генерирующих кислород и (или) регенерирующих воздух из продуктов жизнедеятельности, как эффективный обеззараживатель в автономных системах жизнеобеспечения, а также как один из компонентов

твердого ракетного топлива переводят именно этот продукт в продукт достаточно ценного значения.

Синтез данного соединения осуществляется за счет двухстадийного процесса: на первой стадии – технологическое горение металлического натрия с образованием перекиси натрия, на второй – прямое окисление перекиси натрия чистым кислородом в надперекись.

Анализ литературных данных показал, что сведения об этих процессах с точки зрения механизмов, кинетики, макрокинетических моделей, а также регламентных параметров проведения процесса практически отсутствуют.

В частности, для первой стадии не выяснены вопросы эффективности смешения реагирующих компонентов и их влияние на свойства продуктов, неточны сведения о механизме процесса образования продукта, отсутствуют макрокинетические модели технологического горения, не выяснены причины потери тепловой устойчивости пламенного реактора.

Что касается второй стадии, то здесь практически отсутствуют регламентные сведения о процессе, кроме информации о том, что процесс должен протекать при высоких температурах и высоком давлении кислорода.

Таким образом, исследования, направленные на научное обоснование и усовершенствование процессов

производства и дальнейшего применения надперекиси натрия экономически и экологически необходимы и актуальны.

Учитывая практическое отсутствие подобных производств на территории Украины, нельзя не отметить, что результаты проведенных исследований могут быть использованы, в частности, при организации процессов технологического горения в производстве оксидов кремния, цинка, магния, титана, а также при организации процессов обезвреживания различных отходов в пламенных реакторах.

Также следует учитывать тот факт, что исследования в области надперекисных соединений натрия можно и нужно успешно проводить в Украине на основании совместных программ научно-творческого сотрудничества между странами.

2. Изложение основного материала

Если вести речь о надперекиси натрия, то следует отметить, что в 1949 г. И.А. Казарновский [1] сообщил об открытии в его лаборатории надперекиси натрия, получаемой по реакции $\text{NaO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NaO}_2$.

Однако возможность образования NaO_2 была высказана еще в конце прошлого века Э.Б. Шёне [2] при исследовании продуктов распада соединения $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ Р. де Форкраном [2], который оценил ее теплоту образования из элементов, и, позже, Ф. Габером [3] – на основании изучения кинетики окисления паров натрия атомарным кислородом.

Способ Шёне был воспроизведен и показал [2], что при вакуум-сушке $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ при температуре 70 – 120 °С и остаточном давлении 10 мм рт. ст. можно получить смеси Na_2O_2 , NaOH и NaO_2 с содержанием последней до 30 вес. %. При температуре 40 °С в вакууме только 20 % $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ превращается в NaO_2 .

При распаде вышеуказанного соединения при температуре 60 °С и таком же остаточном давлении полученная смесь содержит 25 вес. % NaO_2 , а процент превращения – ниже 50. При температуре 80 °С, если прекратить реакцию, когда содержание NaO_2 в смеси достигает 10 вес. %, – процент превращения равен 90.

Начиная с 1948 г., Я. Клейнберг с сотрудниками выполнили ряд работ по синтезу, анализу и изучению некоторых свойств надперекиси натрия [4,5]. Результаты этих работ были обобщены в [6]. Но, по-видимому, наиболее эффективным способом получения NaO_2 есть способ, предложенный И.А. Казарновским. Продукт, содержащий примерно 96 % NaO_2 , получают окислением перекиси натрия кислородом при температуре 450 – 475 °С и давлении 280 атм.

Следует отметить, что относительно времени протекания реакции данные весьма противоречивы. В [6] утверждается, что процесс заканчивается через 100 часов, а в [4] – что достаточно и 6 часов. Последний способ был усовершенствован. Выяснено [6], что образование надперекиси натрия идет при температуре не ниже 200 °С под давлением не ниже 105 атм. и что при температуре 400 °С и давлении 122 атм. можно получить почти 100 %-ную NaO_2 .

Реакция может быть ускорена добавлением к перекиси натрия металлических оксидов, например, CdO и TiO_2 . Наилучший коэффициент превращения пере-

киси натрия в надперекись достигается, если исходить из перекиси натрия, полученной окислением расплавленного и распыленного натрия, так как такая перекись обладает наибольшей степенью дисперсности.

Согласно [5], надперекись натрия могла бы быть получена и прямым окислением металлического натрия кислородом при температуре выше 200 °С и давлении в 175 атм., но пока не удалось подобрать материала для реакторов, достаточно устойчивого для проведения этой реакции.

Согласно [2], синтез NaO_2 из простых веществ удалось осуществить при давлении $10 \sim 10^{-4}$ мм рт. ст. и температуре 0 °С. Интересно отметить, что натриевое облако, создаваемое для определения траектории ракет распылением металлического натрия в высокие слои атмосферы, состоит, в основном, из паров надперекиси натрия.

Надперекись натрия, по данным патента [7], можно получить и окислением окиси натрия кислородом при температуре 300 – 500 °С и давлении 130 атм.

Надперекись натрия по содержанию активного кислорода (43,6 вес. %) превосходит все известные твердые перекисные соединения за исключением малоустойчивых озонидов натрия NaO_3 и калия KO_3 . Она желтого цвета и парамагнитная. Ее эффективный магнитный момент равен 2,07 Боровского магнетона, что соответствует структуре с одним неспаренным электроном, как и следует из ее электронной формулы и подтверждается спектром парамагнитного резонанса.

В смесях перекиси и надперекиси натрия парамагнетизм NaO_2 линейно возрастает с увеличением ее содержания. Измерение магнитной восприимчивости этих смесей может служить в качестве метода анализа NaO_2 с точностью до ± 3 %. Инфракрасный спектр твердой надперекиси натрия не дал особых указаний относительно строения этого вещества, так как ион O_2 гомеополярен и, следовательно, неактивен в инфракрасной области.

Надперекись натрия устойчива при хранении в герметически закрытой таре до температуры 65 °С и начинает разлагаться с выделением кислорода при температуре 100 °С. Термическое разложение надперекиси натрия начинается при температуре 100 – 120 °С с образованием непрерывного ряда твердых растворов.

Предельный твердый раствор состава $\text{Na}_2\text{O}_{3,6}$ разлагается до перекиси натрия при температуре 250 °С. Незначительное разложение перекиси натрия наблюдается уже в твердом состоянии, начиная от температуры 400 °С. Затем перекись натрия плавится и при температуре 540 °С бурно разлагается с образованием окиси натрия. Взаимодействуя с водой при комнатной температуре, надперекись натрия выделяет полностью свой активный кислород по истечении 100 секунд.

Теплота реакции NaO_2 с H_2O равна $15,9 \pm 0,7$ ккал/моль. Взаимодействие с водяным паром при комнатной температуре сопровождается выделением всего активного кислорода и образованием моногидрата гидроокиси натрия, а при отрицательных температурах –5–10 °С, – выделением лишь надперекисного кислорода и образованием кристаллогидратов перекиси натрия.

Определение активного кислорода (перекисного и надперекисного) надперекиси натрия и других надперекисей щелочных металлов проводится газометрически разложением навески смесью 2М HCl и 1М раствора FeCl_3 [8] или 0,5 % - ным водным раствором сернокислой меди [9].

Раздельное определение перекисного и надперекисного кислорода в надперекисях можно осуществить как из двух, так и из одной навески. В первой навеске определяют сначала суммарный активный кислород газометрически, а во второй – находят содержание перекисного кислорода титрованием 0,1 N раствором перманганата калия на холоде, в кислой среде и в присутствии борной кислоты. По разности между этими двумя определениями узнают содержание надперекисного кислорода.

Взаимодействие надперекиси натрия с углекислым газом в присутствии водяного пара при температуре 25 °C приводит к образованию углекислого натрия и выделению всего активного кислорода. При температуре ниже 10 °C процесс идет только с выделением надперекисного кислорода с сохранением перекисного кислорода в составе образующегося пероксодикарбоната натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Надперекись натрия реагирует с

сухой окисью углерода при температуре выше 100 °C, а в присутствии водяного пара – при температуре 95 °C с образованием карбоната натрия.

Основное применение надперекиси натрия – это создание композитов, употребляемых при разработке систем для регенерации воздуха в закрытых помещениях и дыхательных аппаратах изолирующего типа [10,11]. Надперекись натрия, как за рубежом, так и в странах СНГ, считается достаточно ценным продуктом.

3. Выводы

Таким образом, проведение исследований на Украине, направленных на научное обоснование и усовершенствование процессов производства надперекисных соединений натрия, в современных условиях экономически и экологически необходимо и достаточно актуально. Помимо достаточно широкого спектра применения данного класса соединений, налицо и стратегический оборонный аспект, что достаточно немаловажно.

Література

1. Казарновский И.А. Надперекись натрия / И.А. Казарновский // Известия АН СССР. Органическая химия. – 1962. – № 18. – С. 221 – 244.
2. Шене Э.Б. Опытные исследования над перекисью водорода / Шене Э.Б. – М.: Госхимиздат, 1962. – 131 с.
3. Haber F., Sachsse H. Получение NaO_2 / *Naturists*. – 1931. – № 19. – P. 450.
4. Gumsoner S. Progress in Chemistry / S. Gumsoner // Inters Public. – 1962. – v. 4. – P. 137 – 149.
5. Производство NaO_2 . Рекламный проспект. Dn. Point. At Niagara Falls // Industrial al Chemicals, Ashtabula, Ohio. 1957.
6. Kleinberg J. Unfamiliar oxidation states and their stabilization / J. Kleinberg // Lawrence (Kansas). – 1950. – № 2. – P. 25 – 33.
7. Пат. 75245 Румыния С 01 D 1/02. Proudren de obtainers a super oxidant de sodium. – № 95732; заявл. 22.11.1978; опубл. 30.03.1980.
8. Seyb E. Аналитическое определение перекисного и надперекисного кислорода / E. Seyb // Anal. Chem. – 1951. – № 23. – P. 115.
9. Мельников А.Х. Аналитическое определение перекисного и надперекисного кислорода разложением раствором CuSO_4 / А.Х. Мельников // Журнал неорганической химии. – 1961. – № 6. – С. 2230.
10. Заявка 1103902 Япония, МКИ С 01 В 13/02. Пакет, выделяющий кислород / Фудзимото Такэо, Нотужи Масафуми, Дайва Касэйпоте; № 62 – 260553; заявл. 15.10.1987; опубл. 21.04.1989.
11. Пат. 4508700 Соединенные штаты Америки, МКИ С 01 В 13/00. Method of generating oxygen for emergency's / Hoshiko Yoshinere; № 488606; заявл. 25.04.1983; опубл. 2.04.1985.