

РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.233: 547.789.

РЕАКЦИОННАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин

Методами одновременного дифференциального термического анализа и термогравиметрического анализа исследован самораспространяющийся высокотемпературный синтез карбоната натрия по реакции нитрита натрия и мочевины с детонационными наноалмазами (ДНА) с нулевым кислородным балансом. Взаимодействие компонентов между собой изучали в условиях динамического нагревания образца смеси массой 1 мг со скоростью 10 °С/мин до температуры 600 °С на ДТА-ТГА-анализаторе «Shimadzu-60» в атмосфере азота. Реакция синтеза карбоната натрия с детонационными наноалмазами прошла количественно. А в случае с активированным углем – на 80%. Из анализа полученных данных следует, что начинающий разлагаться жидкий нитрит натрия вступает в реакцию с АУ при температуре 348 °С в трехстадийном процессе, в то время как ДНА – при - 481 °С в одну стадию. Установлено, что реакция горения с ДНА по сравнению с активированным углеродом сопровождается диспергированием продуктов сгорания. Такой характер горения можно объяснить и выделением дополнительного количества газов, находящихся внутри ДНА при повышенном давлении. В процессе горения ДНА толщина сжимающей внешней кристаллической оболочки уменьшается, достигая критической величины, и в результате чего происходит нанофизический взрыв ДНА, приводящий к выбросу реакционной массы. Необходимы дополнительные исследования для выяснения механизма взрывного разрушения ДНА в процессе горения.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, активированный углерод, физический взрыв, реакционная способность, СВС, ДТА/ТГА.

ВВЕДЕНИЕ

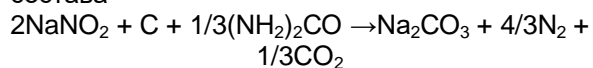
Реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) протекают при температурах не менее чем при 1500 – 1700 °С, что ограничивает возможности стандартных инструментальных методов для изучения механизма и термодинамики этих процессов. В связи с этим для изучения классических высокотемпературных безгазовых процессов СВС был разработан специальный метод электротеплового взрыва [1]. Для изучения механизма низкотемпературных реакций применялись стандартные методы термического анализа. Так, исследование тепловыделения реакции титана с органическими веществами проводилось методом калориметрии [2]. Однако, проведение реакции при атмосферном давлении не обеспечило полноту протекания реакции, что показало ограниченность этого метода. Изучение механизма азотирования ферросилиция в режиме горения изучали в условиях динамического нагрева до температуры 1100 °С на ДТА/ТГ анализаторе [3]. Для исследования СВС процессов с участием водорода, протекающих при температуре 600 °С, применялись методы ДСК [4] и ТГА [5]. Для изучения горения смесей нитратов и нитритов щелочных и щелочноземельных металлов с углем использо-

вали дериватограф МОМ при нагревании образцов до 900 °С [6]

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Детонационные наноалмазы (ДНА) реакционноспособны – вступают в реакции окисления, замещения, присоединения, карбидообразования [7]. Однако, на настоящее время не описаны их реакции в самораспространяющемся режиме. Целью настоящей работы является изучение возможности исследования реакции СВС с участием ДНА.

Экспериментальная часть. В качестве модельной реакции была выбрана СВС реакция образования карбоната натрия [8]. Выбор был обоснован тем, что карбонат натрия плавится без разложения при 851 °С [9], а смесь состава



с нулевым кислородным балансом устойчиво горит при атмосферном давлении с количественным выходом карбоната. Расчетная температура горения этой смеси составляет 1840 °С, а расчетное удельное тепловыделение – 3,28 кДж/г [8], причем температура кипения карбоната натрия оценивается 2200 °С. Это, вместе взятое, позволяет рассчиты-

вать на использование данной реакции в аналитических целях, сопоставляя процесс с ДНА и углеродом.

Для приготовления смесей использовали NaNO_2 «хч» ГОСТ 4197-74 (содержание основного вещества не менее 99%), уголь активированный марки БАУ-2 ГОСТ 6217-74 (АУ), мочевины ГОСТ 2081-2010 марка Б (содержание основного вещества 99,7%), детонационный наноалмаз – продукт марки УДА Г-ВО (ТУ 84-1124-87), высушенный до постоянной массы при температуре 110 °С (содержание алмазной фазы – не менее 99%).

Перед сжиганием исходные компоненты измельчались до дисперсности менее 50 мкм и перемешивались в заданном массовом соотношении. Порошкообразная смесь массой около 1 мг помещалась в алюминиевую чашечку и помещалась в ячейку прибора.

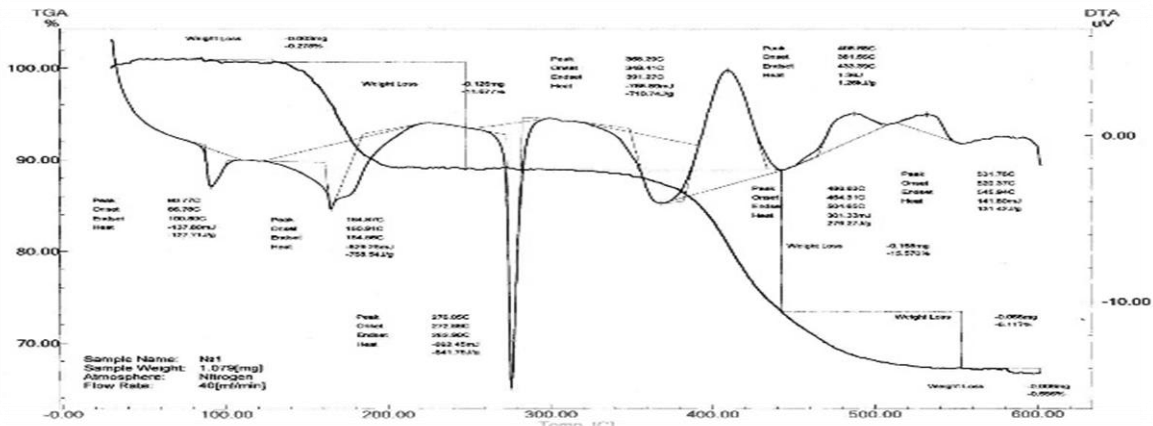
Взаимодействие компонентов между собой изучали в условиях динамического нагревания со скоростью 10 °С/мин до температуры 600 °С на ДТА-ТГА-анализаторе «Shimadzu-60» в атмосфере азота. Использовался азот 99.9% степени чистоты и пропускался со

скоростью ~40 см³/мин. Прибор был прокальброван по индию (температура плавления 156,6°С, теплота плавления 28,45 Дж/г). Для обработки получаемых данных использовалось стандартное программное обеспечение прибора.

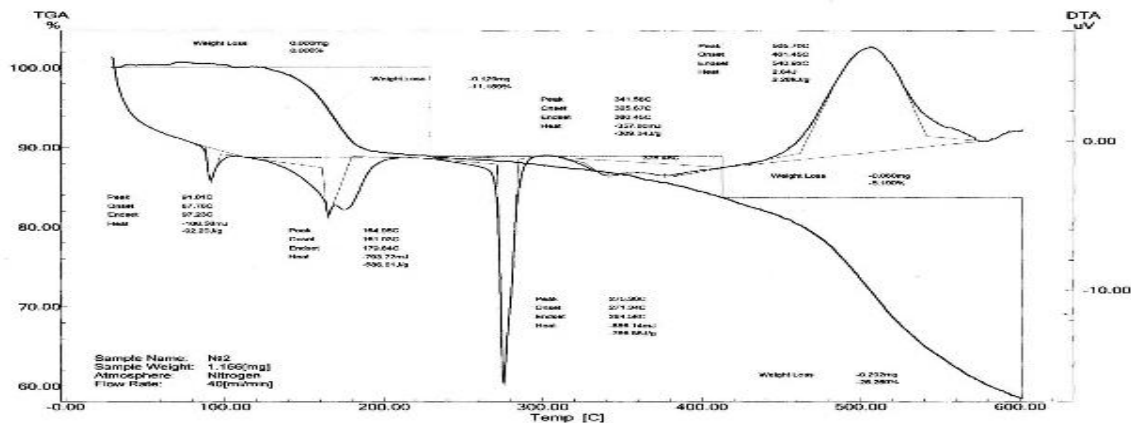
ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ

Сравнение кривых ДТА/ТГА образцов представлено на рисунке 1.

При проведении этих опытов предполагалось протекание реакции $2\text{NaNO}_2 + \text{C} + 1/3(\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4/3\text{N}_2 + 1/3\text{CO}_2$, расчетная потеря массы при 100%-ном протекании реакции составляет 41,1 %. В случае смеси с АУ потеря массы составила 33,4%, а в случае с ДНА – 41,6%. На основании этих данных можно предположить, что по формальному признаку реакция в случае смеси с ДНА прошла количественно, а в случае АУ – на 80%. Следует отметить, что условия сжигания (атмосферное давление) и масса смеси 1 мг а priori не предполагает 100% выхода вследствие тепловых потерь.



а) кривые ДТА/ТГА смеси нитрита натрия, АУ и мочевины



б) кривые ДТА/ТГА смеси нитрита натрия, ДНА и мочевины

Рисунок 1 – Кривые ДТА/ТГА нагревания смесей синтеза карбоната натрия

При осмотре алюминиевых тиглей, где протекала реакция горения, было обнаружено – рисунок 2 – отличия в их цвете и характере протекания процесса.



Рисунок 2 – Внешний вид алюминиевых тиглей после опыта: слева – опыт с АУ; справа – с ДНА.

Из сравнения изображений следует, что реакция в случае ДНА прошла в большей степени (продукты белого цвета) и с диспергированием жидких продуктов сгорания. Такой характер горения можно объяснить и выделением дополнительного количества газов, находящихся внутри ДНА при повышенном давлении [7]. В процессе горения ДНА толщина их сжимающей внешней кристаллической оболочки уменьшается, достигая критической величины, и в результате чего происходит нанозифический взрыв ДНА, приводящий к диспергированию реакционной массы, что иллюстрирует рисунок 2. О возможности протекания такого процесса сообщалось в предыдущей работе [10].

Как следует из представленных выше данных, поведение образцов отличается при температурах свыше 300 °С. Для идентификации происхождения наблюдавшихся тепловых эффектов реакционной смеси был проведен термический анализ ДТА/ТГА индивидуальных компонентов и бинарных смесей окислителя нитрита натрия с горючими компонентами – мочевиной и углем, взятых в тех же соотношениях как в исходной смеси – рисунок 3.

Анализируя представленные кривые можно прийти к следующим выводам.

А. Нитрит натрия характеризуется эндоэффектом без потери массы при температуре 165 °С и значением 118 Дж/г (фазовый переход). При температуре 283,5 °С нитрит натрия плавится (теплота плавления 775 Дж/г), а при температуре свыше 320 °С начи-

нает разлагаться.

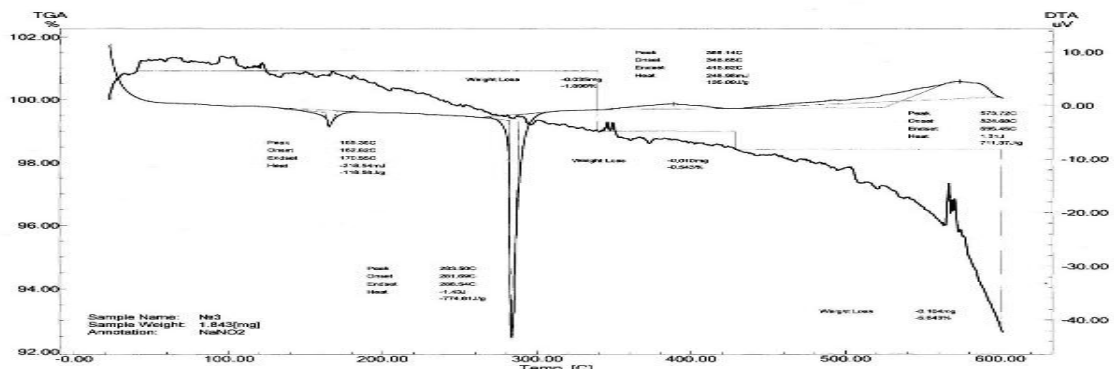
Б. Процесс нагревания мочевины характеризуется эндоэффектами в области 20 – 200 °С, что связано с плавлением и последующим термолизом [11] с образованием биурета и последующей цепочки превращений.

В. Поведение смеси мочевины и нитрита натрия при нагревании указывает на стабилизирующее взаимодействие нитрита натрия после фазового перехода с мочевиной до температуры 417 °С, причем интенсивное разложение смеси происходит при 508 °С. Возможный механизм стабилизации мочевино-нитритной смеси связан с общеизвестным применением производных мочевины для стабилизации порохов, например, [12].

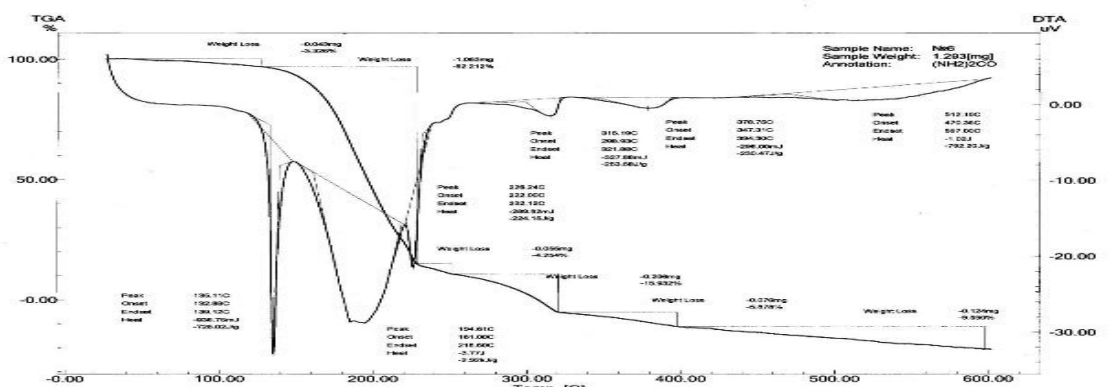
Г. Нитрит натрия и АУ начинают взаимодействовать после окончания плавления нитрита натрия с продуктами его разложения, начиная с температуры 410 °С. Причем разложение протекает в две стадии. Возможно, это связано с тем, что гидрофобная поверхность угля препятствует гомогенизации компонентов смеси в расплаве, и последующее окисление происходит после повышения активности щелочной среды расплава.

Таким образом, из анализа данных, представленных на рисунке 2, следует, что начинающий разлагаться жидкий нитрит натрия вступает в реакцию с АУ (рисунок 1, а – температура начала окисления 348 °С, три стадии) и ДНА (рисунок 1, б - 481 °С, одна стадия). Отметим, что температура начала окисления ДНА на воздухе составляет 430 °С [7]. Различие в характере окисления, возможно, связана с тем, что поверхность АУ гидрофобна, а плотность ДНА (3,1 г/см³) выше плотности нитрита натрия (2,1 г/см³), а его плотность выше плотности АУ (0,4-1,0 г/см³) [13]. Вследствие этого реакция ДНА с окислителем должна протекать в конденсированной фазе, а с АУ – на границе жидкой и газовой фаз.

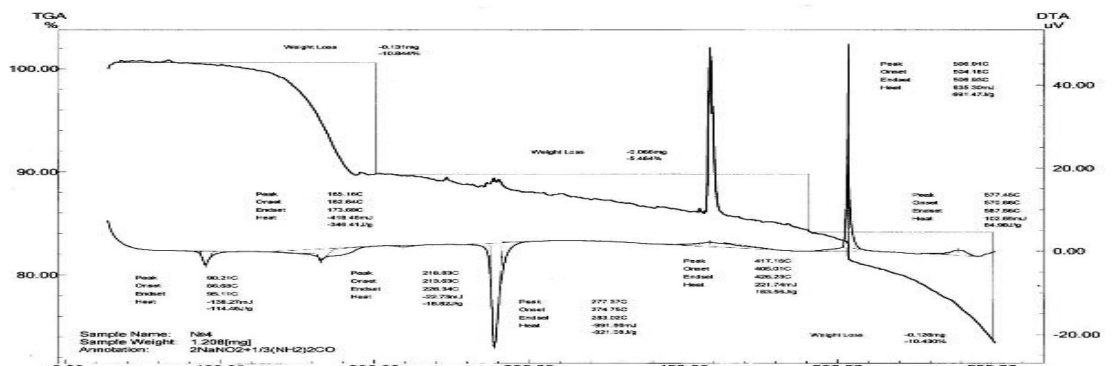
Тепловые эффекты окисления ДНА и АУ продуктами разложения нитрита из данных кривых Рисунок 1, а (три стадии) и ДНА (одна стадия) составляют соответственно 1,67 и 2,28 кДж/г смеси (расчетное тепловыделение - 3,28 кДж/г для реакции с углеродом), что можно связать с неравновесным характером протекания процесса.



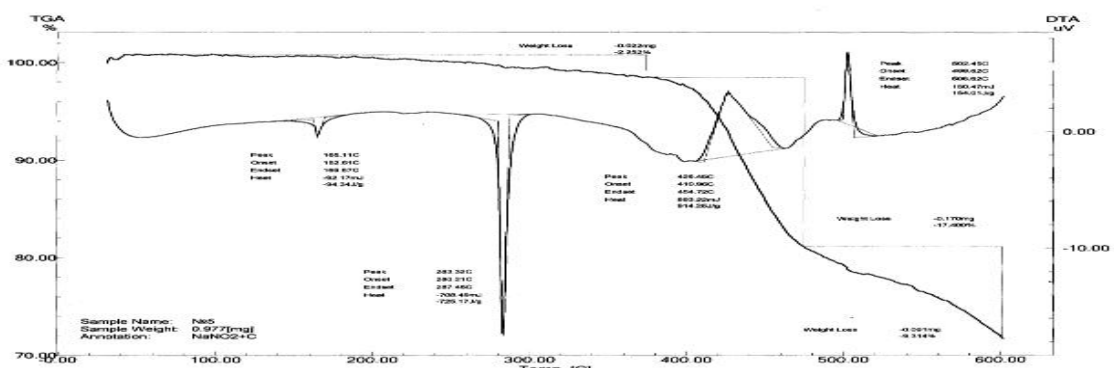
а) нитрит натрия



б) мочеви́на



в) нитрит натрия + мочеви́на



г) нитрит натрия + Au

Рисунок 3 – Кривые ДТА/ТГА бинарных смесей и индивидуальных компонентов.

Увеличение массы образца для снижения теплотеря при проведении опыта на данном оборудовании нецелесообразно из-за диспергирования продуктов реакции. Разницу в теплоте окисления можно было бы отнести (при прочих равных условиях) к разнице в энтальпиях образования изучавшихся аллотропных модификаций углерода.

Однако, условия проведения опыта не обеспечивают полноту протекания реакции и проводить оценку энтальпии образования ДНА по разнице в теплоте реакции с расплавленным нитритом натрия пока не представляется возможным. Тем не менее, полученные данные достоверно свидетельствуют о более высоком значении стандартной энтальпии образования ДНА по сравнению с АУ.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что при горении состава с ДНА в реакции СВС образования карбоната натрия, ДНА окисляются с диспергированием реакционной массы, что может быть объяснено их физическим взрывом при уменьшении толщины сжимающей кристаллической фазы за счет ее окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Попов К.В., Князик В.А., Штейнберг А.С. Исследование высокотемпературного взаимодействия Ti с В методом электротеплового взрыва // Физика горения и взрыва. – 1993. – Т.29, № 1 – С. 82-87.
2. Перов Э.И., Новоженев В.А. Калориметрическое исследование взаимодействия титана с органическими веществами // сырья. – 1997. – № 1 - С. 29-33.
3. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Китлер В.Д., Витушкина О.Г. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения // ФГВ. – 2006. – Т.42, №3. – С.71-78
4. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Jun-ichiro Yagi Reaction mechanism of hydriding combustion synthesis of Mg₂NiH₄ // Intermetallics.– 1999.– 7. P.671-677.
5. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Toshiki Kabutomori, Jun-ichiro Yagi Effects of Hydrogen Pressure and Cooling Rate on the Hydriding Combustion Synthesis of Mg₂NiH₄ Studied by Thermogravimetry and X-ray Diffraction // Materials Transactions, JIM.– 1999.–V.40, №10. –P. 1079-1083
6. Глазкова А.П., Казарова Ю.А., Савельев А.В. Об окислении угля нитритами и нитратами // ФГВ. – 1983. – Т.19, №3.–С.65-73.
7. Верещагин А.Л. Свойства детонационных наноалмазов. – Барнаул, изд-во АлтГТУ, 2005
8. Верещагин А.Л. Препаративный самораспространяющийся синтез оксидов. – Бийск. – изд-во АлтГТУ, 2013.
9. Lide, David R., ed. (2009). CRC Handbook of Chemistry and Physics (90th ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press.
10. Верещагин А.Л. Условия механического разрушения детонационных наноалмазов при их выделении и переработке // Ползуновский вестник. –2017, №1, С.72-76.
11. Агафонова Е.В., Мощенский Ю.В., Ткаченко М.Л. Определение термодинамических параметров плавления сульфаметоксазола, триметопропила, карбамида, никодина и их двойных эвтектик методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Журнал физической химии. – 2013. – Т.87, №8.–С.1291-1294.
12. Matteo Gallidabino, Francesco S. Romolo, Celine Weyermann Characterization of volatile organic gunshot residues in fired handgun cartridges by headspace sorptive extraction // Anal. Bioanal. Chem. –2015. – V.407, №23 –P.7123–7134.
13. Бекиров М. Первичная переработка природных газов. М.; Химия, 1987.

Верещагин А.Л. – д.х.н., профессор, ведущий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО АлтГТУ, 659305, г. Бийск, ул. Героя Советского Союза Трофимова, дом 27, тел. (3854)435318, e-mail: val@bti.secna.ru.

Бычин Н.В. – ведущий инженер кафедры общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО АлтГТУ, 659305, г. Бийск, ул. Героя Советского Союза Трофимова, дом 27, тел. (3854)435318, e-mail: val@bti.secna.ru.