

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗИДА НАТРИЯ С ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

В. В. Алёшин, Ю. М. Михайлов

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черногловка, vva@icp.ac.ru

В результате термодинамического анализа системы «азид натрия — оксид алюминия» обнаружена возможность восстановления алюминия в таких смесях через цепь последовательных сопряженных реакций. Экспериментально показано, что в присутствии малых количеств диоксида кремния происходит экзотермическое взаимодействие оксида алюминия с азидом натрия, протекающее в режиме горения с выделением азота и образованием соответствующих нитридов и алюмосиликатов. В трехкомпонентной системе «азид натрия — оксид алюминия — оксид кремния» установлен верхний концентрационный предел горения (по содержанию азидов натрия) при нормальных условиях.

Ключевые слова: азид, оксид алюминия, оксид кремния, азот, горение.

ВВЕДЕНИЕ

Существующие пиротехнические составы для генерации чистого азота на основе азидов натрия, как правило, обладают относительно высокими температурами и скоростями горения, что приводит к образованию посторонних газов и аэрозоля натрия [1]. Снижения энергии таких смесей обычно добиваются за счет применения балластирующих добавок различных инертных наполнителей. Однако наличие балласта в газогенерирующем составе приводит к уменьшению выхода газа и соответственно к ухудшению его массогабаритных характеристик. Для более эффективного решения поставленной задачи необходим подбор реагентов, способных взаимодействовать с азидом натрия с малым выделением энергии при сохранении способности связывать образующийся натрий.

Известно, что в качестве балластирующего наполнителя в различных пиротехнических системах часто применяют оксид алюминия, обладающий большой термодинамической устойчивостью и высокой температурой плавления [2]. Его также используют в качестве инертного разбавителя при исследовании термических реакций азидов натрия методом дифференциального термического анализа [3]. Анализ литературных источников не выявил сведений о возможности существования каких-либо химических реакций между оксидом алю-

миния и азидом натрия. Тем не менее в результате предварительных исследований нами были обнаружены признаки протекания таких реакций. Целью настоящей работы было изучение особенностей термического взаимодействия азидов натрия с оксидом алюминия в режиме горения.

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали азид натрия технический с содержанием основного вещества не менее 99 %. При необходимости его очищали перекристаллизацией из воды с добавлением спирта [4]. Оксид алюминия для хроматографии в γ -форме прокаливали при 1400 °С в течение 4 ч до получения четкой рентгеновской дифрактограммы его α -модификации. Оксид кремния в виде аэросила марки А-300 дополнительно высушивали при 120 °С.

Содержание азид-иона в азиде натрия определяли методом обратного периметрического титрования [5]. Содержание нитридного азота в продуктах реакции определяли в виде аммиака по методу Кьельдаля. Количество натрия в продуктах реакции вычисляли по объему водорода, выделяющегося при добавлении воды [6]. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-2М. Линейный нагрев образцов для термографических исследований проводили в программно-нагревательном устройстве ПРТ-1000М в стеклянных сосудах Степанова. Термограммы записывали на фоторегистраторе НТР-64. Эталоном сравнения служил про-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33133а).

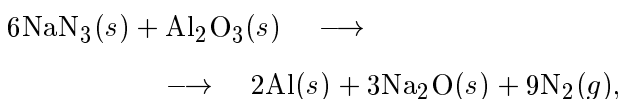
каленный оксид алюминия. Для исследования процесса горения измельченные порошки компоненты исходной смеси в заданном соотношении перемешивали в механическом смесителе и прессовали в пресс-форме бокового прессования под давлением 100 МПа. Спрессованные образцы в виде цилиндрических блоков диаметром 15 мм, высотой $50 \div 75$ мм и плотностью ≈ 1.6 г/см³ помещали в герметичное устройство для сжигания с цилиндрическим корпусом из кварцевого стекла.

Горение инициировали подачей теплового импульса от спирали накаливания на торец блока. Температуру в зоне реакции измеряли хромель-алюмелевой термопарой диаметром 0.2 мм, помещенной в углубление на нижнем торце блока. Текущий объем выделившегося при горении газа измеряли модифицированным газовым счетчиком ГСБ-400 с выводом электрического сигнала. Сигналы от термопары и газового счетчика регистрировали на самопишущем двухканальном потенциометре КСПП-4. Точность измерения температуры составляла ± 5 °С, объема газа — ± 50 мл, времени — ± 0.2 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система азид натрия — оксид алюминия

На первый взгляд, химическое взаимодействие между оксидом алюминия и азидом натрия по схеме

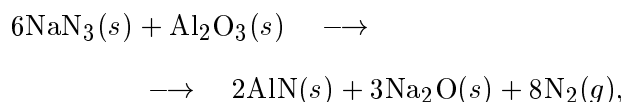


$$\Delta H_{298} = +528 \text{ кДж}/(\text{кг смеси})$$

должно проходить с поглощением энергии, так как энтальпия образования оксида алюминия значительно меньше, чем у оксида натрия.

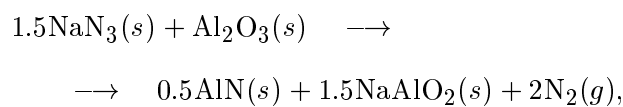
При термографическом исследовании смесей азид натрия с оксидом алюминия [3] показано, что температура начала быстрого термического распада азид натрия в присутствии оксида алюминия почти не меняется и признаков протекания химической реакции между ее компонентами не замечено. Однако более детальное рассмотрение данной системы позволило обнаружить возможность протекания цепи сопряженных химических реакций с

суммарным экзотермическим эффектом. Одним из источников энергии может служить процесс последующего экзотермического окисления восстанавливаемого алюминия азотом, образующимся при распаде азид натрия с образованием нитрида:



$$\Delta H_{298} = -506 \text{ кДж}/(\text{кг смеси}).$$

С другой стороны, если в рассматриваемой системе имеется избыток оксида алюминия, возможно его экзотермическое взаимодействие с имеющимся в системе оксидом натрия с образованием алюмината. В этом случае суммарный процесс становится еще более экзотермичным:



$$\Delta H_{298} = -1029 \text{ кДж}/(\text{кг смеси}).$$

Достаточно большая величина общего экзотермического эффекта позволяла надеяться на возможность организации этого процесса в режиме горения. Предполагалось, что при интенсивном тепло- и массообмене во фронте горения такой смеси будут созданы условия для протекания перечисленных выше сопряженных реакций.

Предварительные эксперименты, однако, показали, что прессованные смеси оксида алюминия с азидом натрия при обычных условиях не способны самостоятельно гореть ни при каких соотношениях исходных компонентов. В месте подачи инициирующего теплового импульса происходит разложение только азид натрия, причем образовавшиеся конденсированные продукты отслаиваются от исходного состава.

На основе полученных результатов был сделан вывод, что выделяющейся в данной системе энергии все же недостаточно для поддержания горения при выбранных условиях проведения эксперимента. Самостоятельное горение этих смесей, по-видимому, будет возможно, если ввести в систему более активный окислитель азид натрия, например, оксид кремния.

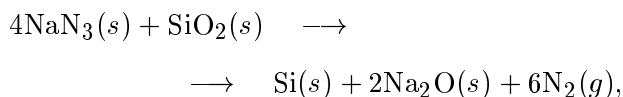
Параметры горения смесей азидов натрия с диоксидом кремния

Номер образца	C_{SiO_2} , %	ρ , г/см ³	u , мм/с	T , °С	Выход азота	
					л/кг состава	моль газа/моль NaN ₃
1	7.0	1.55	Не горит	—	—	—
2	8.0	1.46	1.50	571	472	1.49
3	9.0	1.64	1.52	623	469	1.50
4	10.0	1.55	1.80	653	453	1.46
5	18.7	1.40	6.70	730	413	1.34

Примечание. C_{SiO_2} — содержание диоксида кремния, ρ — плотность смеси, u — скорость горения, T — температура горения.

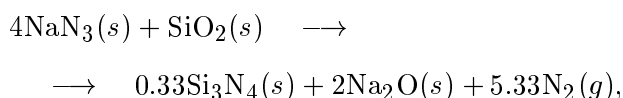
Система азид натрия — оксид кремния

В зависимости от соотношения компонентов взаимодействие диоксида кремния с азидом натрия может начаться с восстановления кремния натрием, образующимся при распаде азидов. Эта реакция слабоэндотермична, но энергия распада самого азидов делает суммарный процесс экзотермичным:



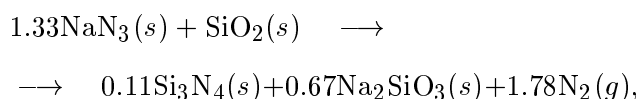
$$\Delta H_{298} = -159.0 \text{ кДж/(кг смеси)}.$$

В свою очередь, окисление восстанавливаемого кремния в азоте с образованием нитрида кремния также дает дополнительную энергию:



$$\Delta H_{298} = -941.3 \text{ кДж/(кг смеси)},$$

а последующее образование силиката натрия приводит к еще большему увеличению экзотермичности процесса в целом:



$$\Delta H_{298} = -1759.8 \text{ кДж/(кг смеси)}.$$

Известно [7], что стехиометрическая смесь этих компонентов способна быстро гореть с образованием нитрида кремния, силиката натрия и выделением азота.

В результате предварительных экспериментов обнаружено, что смеси азидов натрия с диоксидом кремния приобретают способность устойчиво гореть при содержании оксида не менее 8 % (таблица). В этом случае линейная скорость горения составляет 1.5 мм/с, а температура в зоне реакции — 550 °С. Неожиданным оказалось сохранение конденсированными продуктами реакции размеров и формы исходного блока, несмотря на присутствие в них большого количества расплавленного натрия. Дополнительные исследования показали, что образующиеся при горении силикаты создают пространственную губчатую структуру, удерживающую жидкий натрий в своих порах. При увеличении содержания диоксида в исходных смесях до стехиометрического соотношения соответственно возрастают и линейная скорость — до 6.7 мм/с, и температура процесса — до 730 °С.

Система азид натрия — оксид алюминия — оксид кремния

Рассмотрение трехкомпонентной системы «азид натрия — оксид алюминия — диоксид кремния» показало, что в ней должна существовать широкая область стехиометрических составов, ограниченная на треугольнике Гиббса (рисунок) линиями BC , DE . Линия BC отвечает стехиометрическим составам с образованием оксида натрия и нитридов алюминия и кремния, а линия DE — составам с образованием алюминатов и силикатов.

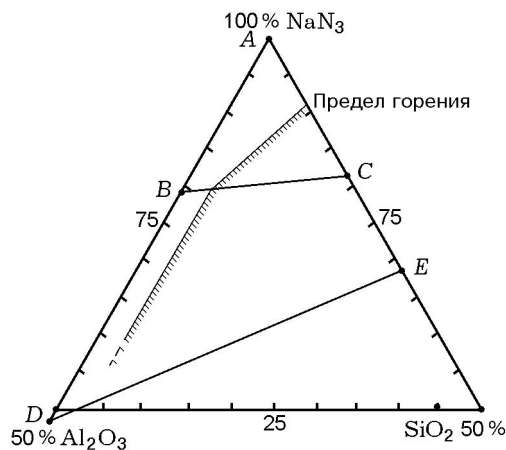
Экспериментальное определение верхнего (по содержанию азидов натрия) предела горения в этой системе показало, что на треугольнике Гиббса он ограничивается двумя прямыми линиями. В области составов с избыточным

содержанием азидов в смеси (ABC) этот предел практически совпадает с изотермическими составами на уровне 145 ккал/кг и включает ранее определенный предел горения для двухкомпонентной системы «азид натрия — оксид кремния». В области же стехиометрических составов ($BCED$) было обнаружено, что для поддержания устойчивого горения обязательно наличие в смеси не менее 3.5 % оксида алюминия, несмотря на увеличение энтальпии составов с ростом в них содержания оксида алюминия. На пределе горения линейная скорость процесса составляла $1.3 \div 1.7$ мм/с, а температура в зоне реакции — $550 \div 600$ °С. При этом наблюдаются заметные автоколебания скорости и температуры горения. Увеличение содержания диоксида кремния в исходных смесях стабилизирует процесс горения, его скорость возрастает, а температура в реакционной зоне остается на уровне $600 \div 700$ °С.

Конденсированные продукты горения исследуемых смесей спекаются в темную пористую массу, сохраняющую форму исходного блока. Их рентгеноаморфность указывает на отсутствие исходной α -модификации оксида алюминия, но затрудняет идентификацию остальных продуктов реакции.

По результатам химического анализа обнаружено, что некоторая часть азота, содержащегося в исходной смеси, остается связанной в твердом остатке в форме нитридов (до 8 %). Если твердый пористый остаток от горения обработать водой, образуется вязкий гель продуктов гидролиза алюмосиликатов натрия и небольшое количество темного плотного осадка. Отфильтрованный темный осадок медленно гидролизуетеся водой с выделением аммиака, что характерно для мелкодисперсных нитридов кремния и алюминия. Содержание нитридного азота в нем составляет 36.4 % (AlN — 34.15 %, Si_3N_4 — 39.93 %), что также указывает на присутствие в этом осадке нитридов алюминия и кремния.

При содержании азидов натрия в исходной смеси меньше 60 % количество свободного металлического натрия в конденсированных продуктах горения не превышает 0.2 %, что свидетельствует о полноте его связывания исходными оксидами алюминия и кремния. Поскольку то же самое имеет место и при относительно малом содержании оксида кремния в исходной смеси, это подтверждает гипотезу о возмож-



Верхний предел горения по содержанию азидов натрия в системе «азид натрия — оксид алюминия — оксид кремния»

ности экзотермического взаимодействия азидов натрия с оксидом алюминия через цепь последовательных сопряженных реакций. Вероятно, в этом процессе оксид кремния играет роль своеобразного катализатора, запускающего сложный механизм переработки образующегося натрия в алюминат. Дальнейшие опыты показали, что аналогичное действие на эту систему оказывают оксид бора, бура, бихромат и перманганат калия, т. е. соединения, содержащие кислород в более активной форме, чем в оксиде алюминия.

Обнаружение химической активности оксида алюминия по отношению к азиду натрия позволяет использовать его в качестве малоэнергетического реагента пиротехнических составов для генерации низкотемпературного азота, достаточно эффективно связывающего образующийся металлический натрий.

ВЫВОДЫ

Экспериментально показано, что при нормальных условиях горение смесей азидов натрия с оксидами алюминия и кремния происходит с образованием соответствующих нитридов и алюмосиликатов и выделением газообразного азота. Обнаружено химическое взаимодействие азидов натрия с оксидом алюминия в присутствии диоксида кремния, протекающее в режиме горения. Полученные результаты проясня-

ют роль оксида алюминия в существующих пиротехнических составах для генерации чистого азота на основе азидов натрия и позволяют существенно расширить возможности создания новых источников чистого низкотемпературного азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Алешин В. В., Широкова Г. Н., Росоловский В. Я.** Пиротехнические составы для получения азота на основе азидов // Хим. физика. 1999. Т. 18, № 2. С. 71–79.
2. **Lechoslaw A. M.** Gas generating material: Pat. USA N 4376002. 1983.
3. **Potvin H., Back M. N.** A study of the decomposition of sodium azide using differential thermal analysis // Can. J. Chem. 1973. V. 51, N 2. P. 183–186.
4. **Неорганические синтезы** / Под ред. Д. И. Рябчикова. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. Т. 1. С. 81.
5. **Шарло Г.** Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. Т. 2.
6. **Ситтинг М.** Натрий, его производство, свойства и применение. М.: Госатомиздат, 1961.
7. **Amosov A. P., Vichurov G. V., Bolshova N. F., et al.** Azides as reagents in SHS processes // J. of Self-Propagating, High-Temperature Synthesis. 1992. V. 1, N 2. P. 239.

Поступила в редакцию 9/IX 2005 г.
