

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРАТА И ПЕРХЛОРАТА НАТРИЯ

Н. Ю. Ящишин^{1,2}, Е. В. Соломоненко², С. В. Матвеев²✉

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов» (1),
ФГБОУ ВО «ТГТУ»; АО «Росхимзащита» (2), mail@rhz.ru; Тамбов, Россия*

Ключевые слова: перхлорат натрия; рентгенофазовый анализ; СЭМ-изображение; термическое разложение; хлорат натрия.

Аннотация: Проведены исследования морфологии образцов хлората натрия разных производителей и особенности термического разложения хлората и перхлората натрия с разным размером частиц для разработки технологии производства термохимического генератора кислорода. Показано, что фракционный состав и морфология кристаллов хлората натрия разных производителей имеют отличия. Выявлено, что в исследуемых условиях фракционный состав и морфология кристаллов хлората натрия не влияют на процесс разложения. Отмечено, что фракционный состав перхлората натрия также не влияет на процесс разложения, поэтому стадию отсева данных компонентов при подготовке сырья для термохимических генераторов кислорода можно исключить.

Введение

В различных системах жизнеобеспечения основным элементом искусственной атмосферы является кислород, необходимый для дыхания [1, 2]. Кислород может храниться и подаваться из баллона или «производиться» непосредственно в системе. Кислород в химически связанном состоянии позволяет обеспечить отсутствие потерь при хранении и малые габаритные размеры системы. При этом химические источники кислорода должны удовлетворять ряду требований: легкость получения кислорода, устойчивость при хранении, высокая чистота получаемого кислорода, безопасность и надежность в эксплуатации, выделение большого количества кислорода из единицы объема химического источника кислорода. Этим требованиям удовлетворяют две группы веществ: хлораты и перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, пероксиды, супероксиды и озониды металлов [3].

Из этих групп в основном используют хлорат натрия NaClO_3 и перхлорат натрия NaClO_4 , содержащие соответственно 45 и 52 % кислорода. Преимущественно используют хлорат натрия как более безопасный при разложении. Из хлората или перхлората изготавливаются шашки или свечи, при нагревании которых происходит выделение кислорода. Для обеспечения горения свечи, связывания образующегося хлора в свечу добавляются различные компоненты. Все компоненты тщательно перемешиваются, и из полученной смеси либо прессуют, либо отливают шашку или свечу.

Хлорат натрия разных производителей (хлорат натрия производства А и хлорат натрия производства Б) по технической документации и химическому анализу соответствует предъявляемым к нему требованиям по химическому со-

ставу, однако отличается по внешнему виду, один более однородный по фракционному составу, без крупных кристаллов и мелкой пыли, второй – мелкая пыль с крупными кристаллами. Перхлорат натрия более однородный по фракционному составу.

Проведены исследования термохимических свойств перхлората натрия и хлората натрия двух производителей для определения влияния отличий фракционного состава хлората натрия на качество конечной продукции и разработки технологии производства брикетов термохимических генераторов кислорода [4].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследовали морфологию образцов хлората натрия двух производителей на сканирующем электронном микроскопе JSM-7000 (Jeol, Япония), снабженном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (рис. 1). Сканирование проводилось на разгоняющем напряжении 15 кВ в режиме сканирования вторичных и обратно рассеянных электронов. Области сканирования выбирались случайным образом (не менее 6). В каждой области проводили серию снимков для изучения морфологии и топологии, а также рельефа образцов.

Распределение элементного состава от контраста (в режиме обратно рассеянных электронов) показано на рис. 1, а, б. Образцы хлоратов натрия представляют собой частицы неправильной формы различного размера от 100 до 1000 мкм.

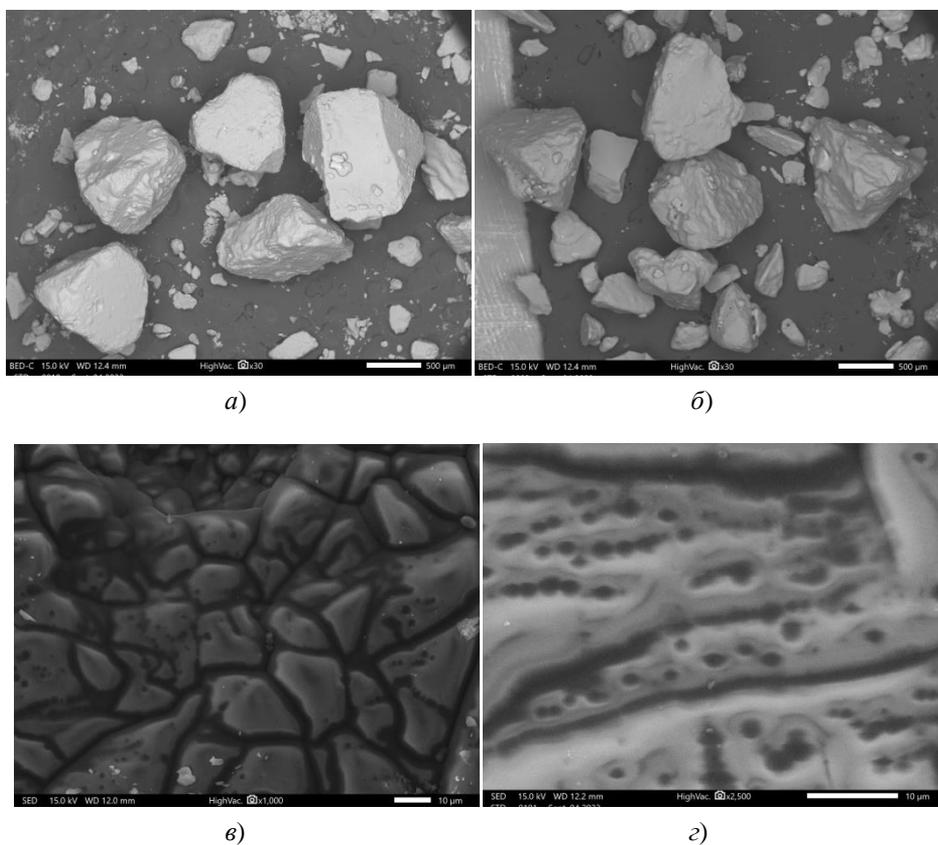


Рис. 1. СЭМ-изображения хлората натрия (а, б) и поверхности его кристалла (в, г) производств А (а, в) и Б (б, г)

В хлорате натрия производства А отсутствуют очаги скопления элементов и распределение равномерное (см. рис. 1, а). Образец характеризуется выраженным рельефом частиц (см. рис. 1, в). На краях образца присутствуют вкрапления зернистой структуры. На рисунке 1, б, СЭМ также демонстрирует отсутствие в хлорате натрия производства Б очагов скопления элементов и равномерное распределение. Однако разброс по размеру частиц больше, по сравнению с хлоратом натрия производства А. Образец можно характеризовать гладким рельефом без резко выраженных перепадов с микропорами на поверхности частиц (см. рис. 1, з).

Исследование особенностей термического разложения хлората и перхлората натрия с разным размером частиц проводили в муфельной печи параллельно на трех образцах каждой фракции одинаковой массы.

Хлорат и перхлорат натрия рассеивали на ситах с отверстиями диаметром 1,0; 0,5; 0,25 (сетка), 0,1 мм (сетка).

Подъем температуры в муфельной печи вели поэтапно:

– нагрев от комнатной до температуры 120 °С и выдержка при этой температуре 10 мин;

– 120...200 °С, выдержка – 10 мин;

– 200...300 °С, выдержка – 25 мин;

– 300...420 °С, выдержка – 3,5 часа.

При температуре 300 °С в бюксах с хлоратом натрия наблюдали расплав, прозрачную жидкость, в бюксах с перхлоратом натрия – белый порошок, визуальных изменений не было.

После выдержки образцов в течение 3,5 часов при температуре 420 °С образцы охладили в эксикаторе, взвесили и отобрали по одному образцу на анализ состава. Остальные образцы вернули в муфельную печь и нагрели от комнатной температуры до 500 °С (поэтапно как описано выше, выдержка при 420 °С – 10 мин) и выдержали при ней 1,5 часа. После чего образцы охладили, взвесили и по одному образцу отобрали на анализ состава. Во всех бюксах при температуре 500 °С наблюдали белый сухой твердый плавл.

На рисунке 2 представлены усредненные значения убыли массы образцов хлората натрия каждого производителя. Исследования показали, что потеря массы у хлората натрия производства А при температуре 420 °С для всех фракций составила около 3 %, при температуре 500 °С – 45 %; у хлората натрия производства Б

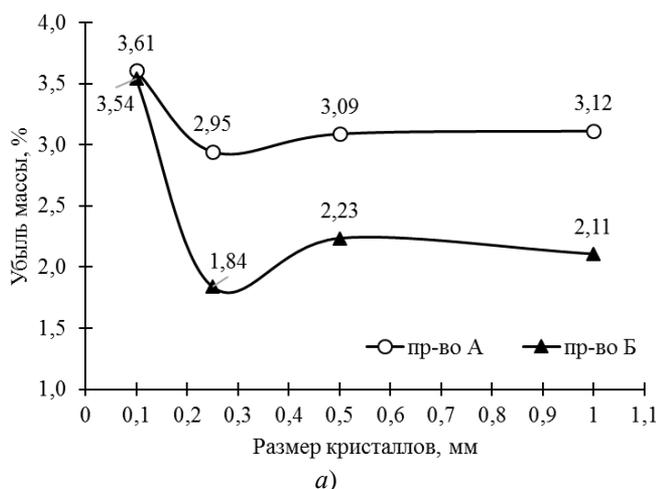


Рис. 2. Убыль массы, %, образцов хлората натрия разного фракционного состава при нагревании и выдержке при температуре 420 °С в течение 3,5 ч (а) и температуре 500 °С в течение 1,5 ч (б) (начало)

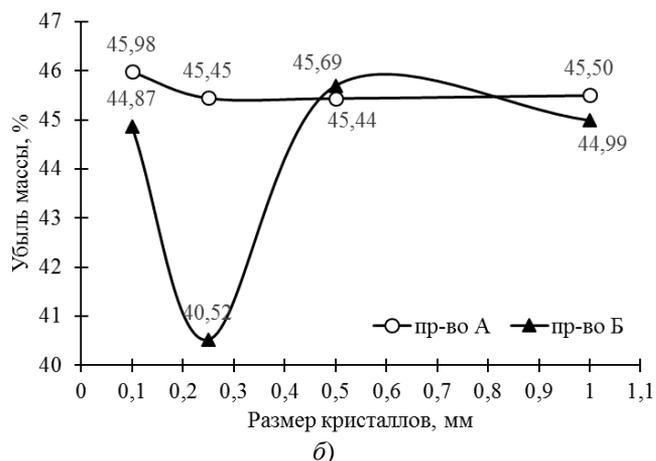
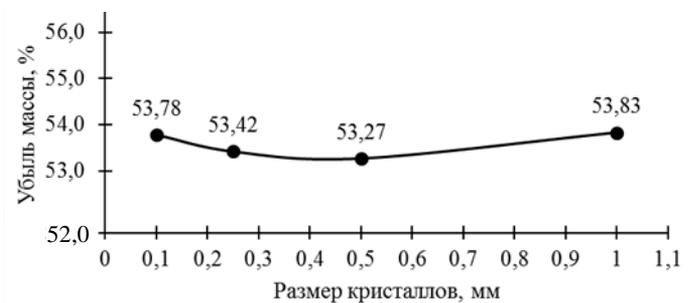


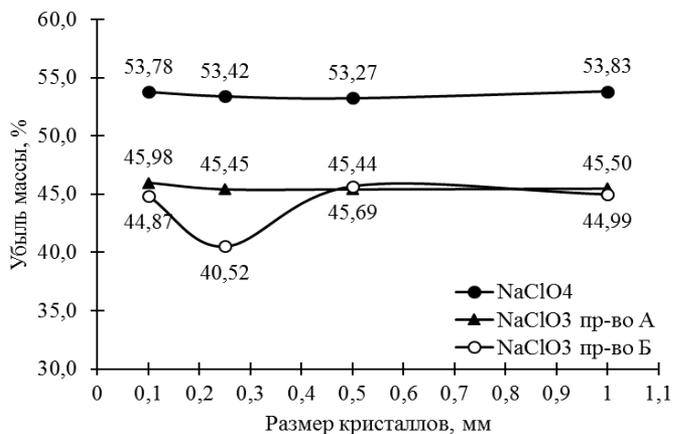
Рис. 2. Окончание

при 420 °С для всех фракций составила около 2 %, при температуре 500 °С для фракций с размером кристаллов до 0,25 мм и больше 0,5 мм – около 45 %, для фракции от 0,15 до 0,45 мм – около 40 %.

На рисунке 3, а, представлены усредненные данные убыли массы образцов перхлората натрия каждой фракции при нагревании и выдержке в течение 1,5 ч при



а)



б)

Рис. 3. Убыль массы, %, образцов перхлората натрия (а) и хлоратов и перхлората натрия (б) разного фракционного состава при нагревании и выдержке при температуре 500 °С в течение 1,5 ч

температуре 500 °С. На рисунке 3, б, для наглядности представлены результаты разложения хлората и перхлората натрия разных фракций при нагревании и выдержке при 500 °С в течение 1,5 ч.

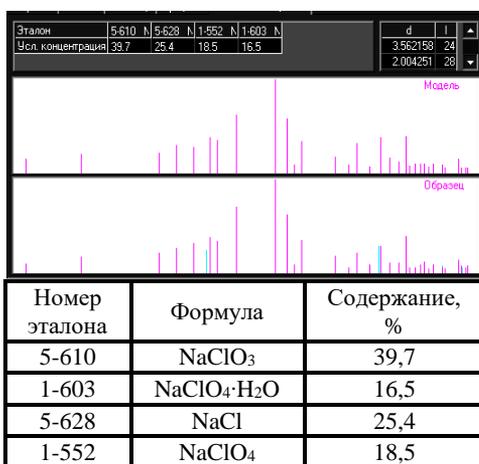
Разложение (диспропорционирование) хлората натрия при нагревании в температурном интервале 390...420 °С идет по следующей реакции:



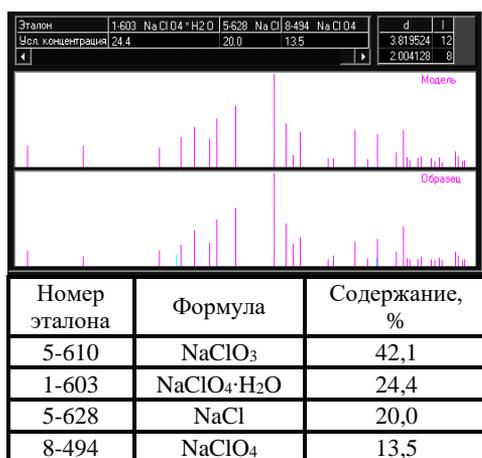
разложение перхлората натрия в температурном интервале 420...500 °С по реакции



Рентгенофазовый анализ (использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-6) образцов хлората натрия фракционного состава от 0,25 до 0,5 мм, после нагревания и выдержки при температуре 420 °С в течение 3,5 ч (рис. 4), показал наличие кристаллогидрата перхлората натрия в равном количестве с образовавшимся перхлоратом натрия.



а)



б)

Рис. 4. Условный состав образцов хлората натрия производств А (а) и Б (б) после нагревания и выдержки при температуре 420 °С в течение 3,5 ч



a)



б)

Рис. 5. Условный состав образцов хлората натрия, исследованного при 420 °С (а) и вновь взятого из упаковки (б), после нагревания и выдержки при температуре 500 °С в течение 1,5 ч

После нагревания и выдержки в течение 1,5 ч при температуре 500 °С образцов хлората натрия, взятых после исследования при 420 °С, и образца хлората натрия, взятого из упаковки, рентгенофазовый анализ показал наличие только хлорида натрия (рис. 5).

Заключение

Показано, что фракционный состав и морфология кристаллов хлората натрия разных производителей имеют отличия. Влияние фракционного состава и морфологии кристаллов хлората натрия на процесс разложения в исследуемых условиях не выявлено. Разложение разных фракций хлората натрия различных производителей имеет одинаковый характер. Убыль массы составила для всех образцов порядка 45 %. Размер фракции перхлората натрия не влияет на процесс его разложения. Исходя из того, что фракционный состав хлората и перхлората натрия не влияет на процесс их разложения, можно исключить стадию рассева данных компонентов при подготовке сырья для термохимических генераторов кислорода.

Для реализации процесса получения кислорода на разных энергетических уровнях для термохимических генераторов кислорода предпочтительнее использовать смесь хлората и перхлората натрия. Процесс выделения кислорода начина-

ется при более низкой температуре в процессе диспропорционирования хлората натрия, с постепенным нагревом количество выделяемого кислорода увеличивается, достигая максимума при температуре разложения перхлората натрия.

Список литературы

1. Гладышев, Н. Ф. Системы и средства регенерации и очистки воздуха обитаемых герметичных объектов / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, С. И. Дворецкий. – М. : Спектр, 2016. – 204 с.
2. ГОСТ 5583–78 (ИСО 2046-73). Кислород газообразный технический медицинский. Технические условия. – Введ. 1980-01-01. – М. : Стандартинформ, 2005. – 15 с.
3. Неорганические окислители и перекисные соединения : учеб. пособие / О. Ф. Булатова, Е. В. Ключарева, М. Н. Назаров, Л. Г. Сергеева ; под общ. ред. С. С. Злотского. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2015. – 51 с.
4. Генераторы кислорода. – Текст : электрон. – URL : <http://www.energokomplet.eu/produkcija/tehnologicheskie-sredy/generatory-chistykh-gazov/hidrogenics-belgija/> (дата обращения: 02.10.2023 г.)

A Study of Thermochemical Properties of Sodium Chlorate and Perchlorate

N. Yu. Yashchishin^{1,2}, E. V. Solomonenko², S. V. Matveyev²✉

Department of Technology and Methods for the Manufacture of Nanoproducts (1), mail@rhz.ru; TSTU, Tambov, Russia; AO Roskhimzashchita (2), Tambov, Russia

Keywords: sodium perchlorate; X-ray phase analysis; SEM image; thermal decomposition; sodium chlorate.

Abstract: In isolated objects, oxygen sources are usually inorganic superoxides, chlorates and metal perchlorates. Chemical oxygen generators are made from them, mainly in the form of chlorate candles, which release oxygen when burning. The morphology of sodium chlorate samples from different manufacturers and the features of thermal decomposition of sodium chlorate and perchlorate with different particle sizes were studied to develop a technology for the production of a thermochemical oxygen generator.

References

1. Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Dvoretzkiy S.I. *Sistemy i sredstva regeneratsii i ochistki vozdukha obitayemykh germetichnykh ob"yektov* [Systems and means of regeneration and purification of air in inhabited sealed objects], Moscow: Spektr, 2016, 204 p. (In Russ.)
2. GOST 5583-78 (ISO 2046-73). *Kislород gazoobraznyy tekhnicheskiy meditsinskiy. Tekhnicheskiye usloviya* [Gaseous oxygen for industrial use. Specifications], Moscow, Standartinform, 2005, 15 p. (In Russ.)
3. Bulatova O.F., Klyuchareva Ye.V., Nazarov M.N., Sergeyeva L.G.; Zlotskii S.S. (Ed.) *Neorganicheskiye okisliteli i perekisnyye soyedineniya* [Inorganic oxidizers and peroxide compounds: a textbook], Ufa: Izdatel'stvo UGNTU, 2015, 51 p. (In Russ.)
4. Available at: <http://www.energokomplet.eu/produkcija/tehnologicheskie-sredy/generatory-chistykh-gazov/hidrogenics-belgija/> (accessed 02 October 2023).

Untersuchung der thermochemischen Eigenschaften von Natriumchlorat und Natriumperchlorat

Zusammenfassung: Es sind Untersuchungen zur Morphologie von Natriumchloratproben verschiedener Hersteller und zu den Besonderheiten der thermischen Zersetzung von Natriumchlorat und Natriumperchlorat mit unterschiedlichen Partikelgrößen für die Entwicklung der Technologie zur Herstellung des thermochemischen Sauerstoffgenerators durchgeführt. Es ist gezeigt, dass die fraktionelle Zusammensetzung und die Morphologie der Natriumchloratkristalle verschiedener Hersteller Unterschiede aufweisen. Es hat sich gezeigt, dass unter den untersuchten Bedingungen die fraktionelle Zusammensetzung und die Morphologie der Natriumchloratkristalle den Zersetzungsprozess nicht beeinflussen. Es ist festgestellt, dass die fraktionierte Zusammensetzung von Natriumperchlorat ebenfalls keinen Einfluss auf den Zersetzungsprozess hat, so dass die Stufe der Siebung dieser Komponenten bei der Herstellung von Rohstoffen für thermochemische Sauerstoffgeneratoren ausgeschlossen werden kann.

Étude des propriétés thermochimiques du chlorate et du perchlorate de sodium

Résumé: Sont effectuées des études sur la morphologie d'échantillons de chlorate de sodium de différents fabricants et sur les caractéristiques de décomposition thermique du chlorate de sodium et du perchlorate de sodium de différentes tailles de particules pour élaborer la technologie de production d'un générateur d'oxygène thermochimique. Est démontré que la composition fractionnée et la morphologie des cristaux de chlorate de sodium de différents fabricants présentent des différences. Est constaté que dans les conditions étudiées la composition fractionnelle et la morphologie des cristaux de chlorate de sodium n'affectent pas le processus de décomposition. Est noté que la composition fractionnée du perchlorate de sodium n'affecte pas non plus le processus de décomposition, de sorte que l'étape de tamisage de ces composants dans la préparation des matières premières pour les générateurs d'oxygène thermochimiques peut être exclue.

Авторы: *Яцишин Николай Юрьевич* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», ведущий инженер отдела химии и новых химических технологий, АО «Росхимзащита»; *Соломоненко Екатерина Владимировна* – старший научный сотрудник отдела химии и новых химических технологий, АО «Росхимзащита», *Матвеев Сергей Витальевич* – кандидат технических наук, заместитель генерального директора АО «Росхимзащита», Тамбов, Россия.