

УДК 542.06:544.452

РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО БЕСПЛАМЕННОМУ ГОРЕНИЮ В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ, ПОРОЖДАЮЩЕМУ ДИСПЕРСНЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ ВНЕДРЕНИЯ В СТУДЕНЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ В ТЕХНИЧЕСКОМ ВУЗЕ

Гордеев Н.Е., Лебедев Ю.А., Болдырев В.С.

ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва, e-mail: veniamin_bk@mail.ru

Настоящая статья посвящена обзору метода производства органических и неорганических веществ, известного как «самораспространяющийся высокотемпературный синтез» (СВС) в модификации «синтез при горении растворов» (СГР). В ходе работы была подтверждена возможность практического применения данного метода в демонстрационных экспериментах в условиях химических лабораторий в технических вузах. Введение демонстраций методов «самораспространяющийся высокотемпературный синтез» и «синтез при горении растворов» в лабораторный практикум по химии в техническом вузе позволит наглядно показать студентам процесс твердо- и жидкофазного горения и подтвердить эффективность методов при последующем изучении продуктов горения. Также были проведены эксперименты, направленные на определение температур плавления системы «гексагидрат нитрата никеля – диамид угольной кислоты» при различных соотношениях компонентов, которые выявили интересные физико-химические особенности данной системы, требующие дальнейшего изучения в рамках научно-исследовательской работы студентов на кафедре химии. С целью привлечения внимания к изложенному методу и улучшения качества подготовки специалистов необходимо ввести демонстрационные эксперименты в студенческий лабораторный практикум для студентов технических специальностей изучающих химию в «нехимическом» вузе. В рамках проведенной работы коллектив авторов показывает и наглядно иллюстрирует, что реализация методов «СВС» и «СГР» возможна в условиях учебной лаборатории.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, горение, демонстрационный опыт, точка эвтектики, растворы

THE DEVELOPMENT OF FLAMELESS COMBUSTION THAT PRODUCES DISPERSE METAL OXIDES IN LIQUID SYSTEMS EXPERIMENTS WHICH CAN BE IMPLEMENTED IN STUDENT'S PRACTICES ON CHEMISTRY IN TECHNICAL HIGHER EDUCATION

Gordeev N.E., Lebedev Yu.A., Boldyrev V.S.

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, e-mail: veniamin_bk@mail.ru

The article reviews the method for producing both organic and inorganic substances, known as «self-propagating high-temperature synthesis» (SHS). Much attention is given to the special case of this method known as «synthesis at burning solutions» (SBS). In a study, the possibility of practical application of this method in demonstration experiments in the conditions of chemical laboratories in technical universities was confirmed. Implement of such demonstrations of methods of «self-propagating high-temperature synthesis» and «synthesis at burning solutions» into laboratory practice in chemistry will make it possible to demonstrate vividly to students the process of solid- and liquid-phase combustion and to confirm the effectiveness of methods in the subsequent study of combustion products. Were carried out experiments to determine the melting points of the system «nickel (II) nitrate hexahydrate-carbon monoxide diamide» at various component ratios, which revealed interesting physicochemical features of this system, that require further study in the research work of students at the Department of Chemistry. In order to draw attention to the method and improve the quality of the training of specialists, it is necessary to introduce demonstration experiments in the student laboratory practice for students of technical specialties studying chemistry in a «non-chemical» university. As part of this work, the team of authors show and graphically illustrates that the implementation of the methods of «SHS» and «SGR» is possible in the conditions of the training laboratory.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, combustion, demonstration experiment, eutectic point, solutions

Настоящая работа имеет целью повышение качества учебного процесса в курсе «Химия» технических вузов за счёт введения в рассмотрение современных методов синтеза неорганических веществ.

Общепринятым является использование термина «пламя» по отношению к процессу газового горения, в котором, как известно, происходит сложная экзотермическая химическая реакция окисления (обычно

окислителем служит кислород) некоторых горючих веществ, подавляющее большинство которых содержат углерод и водород. Данный процесс обычно сопровождается выделением энергии через излучение и переходом топлива в газовую фазу в дисперсной форме.

В 1967 г. Александр Григорьевич Мержанов с коллегами обнаружили особый тип горения твердых веществ, первая публика-

ция о котором состоялась в 1972 г. [1]. Он получил название самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) или «твердого пламени», так как и исходные реагенты и конечные продукты реакции, несмотря на высокие температуры процесса, находились в твердом состоянии. Обнаруженное явление было признано научным открытием [2].

При использовании химически чистых исходных веществ, выделение реагентов в газовую фазу при горении практически не наблюдается, и с этой точки зрения следует говорить о практической реализации процесса беспламенного горения.

Использование СВС позволяет под другим углом взглянуть на сам процесс горения. Конечным продуктом будут являться не энергия, выделяющаяся во время реакции, а продукты горения, которые обычно считаются отработанным материалом, требующим утилизации: В пиротехнике – создание безгазовых тепловыделяющих элементов, в производственной сфере – создание так называемых неравновесных материалов, приходящих в равновесное состояние в процессе эксплуатации, в электротехнике – высокотеплопроводные керамические материалы, нагревательные элементы, в химическом производстве – нанокатализаторы, в металлургии – создание композиционных жаростойких материалов и твердых сплавов на основе карбидов и боридов металлов с интерметаллидными матрицами. Обзор технологических методов и новых областей применения СВС дан в коллективной монографии [3].

В твердой среде реакция инициируется воздействием на поверхность спрессованной смеси реагентов короткого теплового импульса (например, путем прикосновения электроспирали). Формируется волна горения, которая распространяется по не нагретому исходному веществу.

В середине 1980-х гг. был изобретен новый необычный метод осуществления беспламенного горения для синтеза наноразмерных материалов, который был назван синтезом при горении растворов (СГР) [4, 5].

Синтез материалов горением растворов является универсальным, простым и быстрым процессом, с помощью которого появляется возможность синтезировать различные виды дисперсных (в том числе и наноразмерных) материалов на основе оксидов (начиная от простых бинарных соединений (например, оксиды железа) до сложных легированных фаз, с различными физическими и химическими свойствами).

Данный процесс включает самоподдерживающуюся реакцию в гомогенном растворе различных окислителей (например, нитратов металлов) и органических восстановителей (например, мочевины, глицин, гидразин). Важным является то, что окисление происходит в отсутствие кислорода из окружающей среды, но за счет топлива в растворе. Данный процесс позволяет получать не только наноразмерные оксидные материалы, но и проводить однородное (гомогенное) легирование таких материалов небольшим количеством примесных ионов (например, редкоземельных металлов) за один шаг, что позволяет получить эффективные катализаторы важных химических процессов [6].

Метод СГР позволяет, по данным С.И. Рослякова, получить низкотемпературные катализаторы (до 200 °С) для реакции разложения этанола с получением водорода с высокой селективностью и активностью [7].

Тот же автор сообщает, что магнитные порошки оксида железа (III) проявили более высокие магнитные свойства, чем полученные гидротермальными методами [7].

Наноразмерные суперпарамагнитные порошки оксидных кубических ферритов со структурой шпинели, полученные методом СГР, представляют большой интерес для создания магнитных жидкостей, поглотителей электромагнитного излучения и т.д. [8].

Одновременно они позволяют решать задачи, связанные с разделением и очисткой биологических субстанций, фармакокинетическими исследованиями, целевой доставкой в организм лекарств и генов, усилением контраста магнито-резонансных изображений и др.

Широкая область применения методов СВС и СГР позволяет использовать представления о сущности этих методов в различных разделах курса общей химии, что может иметь важное методическое значение.

Целью настоящей работы являлась демонстрация возможности проведения исследований СГР в условиях неспециализированной лаборатории технического вуза и постановка лабораторных опытов для практикума по курсу «Химия».

Для выполнения поставленной задачи были выбраны системы, в которых в качестве окислителей выступали гексагидраты нитратов никеля, кобальта и железа с общей формулой $[Me(H_2O)_6](NO_3)_2$, а в качестве восстановителей – диамид угольной кислоты $CO(NH_2)_2$ (мочевина) и аминокислотная кислота H_2NCH_2COOH (глицин).

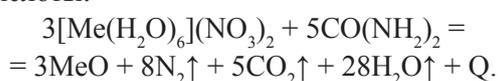


Рис. 1. Горение системы «гексагидрат нитрата железа (III) – диамид угольной кислоты»



Рис. 2. Фронт горения в реакции системы «гексагидрат нитрата никеля – аминокусусная кислота»

Возможность осуществления СГС в этих системах описана в обзоре [6]. Предварительно были рассчитаны тепловые эффекты реакций образования оксидов металлов по реакции с диамидом уксусной кислоты:



Все реакции демонстрируют значительный экзотермический эффект, зависящий от соотношения масс нитрата и диамида карбоновой кислоты, но в среднем составляющий несколько килоджоулей на грамм нитрата.

Это обеспечивает выразительность демонстрационных лабораторных опытов с гексагидратами нитратов никеля, железа и кобальта и диамидом угольной кислоты, которые могут быть поставлены в практикуме по общей и неорганической химии (рис. 1).

Не менее эффектными являются и демонстрационные опыты с гексагидратом нитрата никеля и аминокусусной кислотой (рис. 2).

Показано, что в лабораторных условиях студенческого практикума технического вуза возможно получение методом СГР оксидов никеля, железа и кобальта (рис. 3).

Полученный в ходе работы оксид железа проявляет хорошие магнитные свойства и был использован для приготовления магнитной жидкости.

В ходе работы было обнаружено, что при некоторых соотношениях компонентов смесей гексагидрата нитрата никеля с диамидом угольной кислоты образуются системы, которые могут быть отнесены к классу глубоко эвтектичных сольвентов (DES), новому типу ионных жидкостей. Как указано в фундаментальном обзоре свойств DES, «термин DES относится к жидкостям, близким по составу к эвтектическим смесям, имеющим низкую температуру плавления» [9].



Рис. 3. Продукт горения системы «нитрат кобальта – диамид угольной кислоты» – оксид кобальта (II)

В связи с этим была предпринята попытка построить фазовую диаграмму «температура плавления – мольный состав» (диаграмму состояния) для системы «гексагидрат нитрата никеля – диамид угольной кислоты».

Предварительный анализ показал, что в данной системе возможно существование нескольких комплексных соединений комплексообразователя Ni^{2+} с конкурирующими лигандами H_2O и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Известно, что оба лиганда являются, как правило, монодентатными [10], поэтому в системе возможно существование комплексных катионов с координационным числом иона никеля равным 6 состава $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\cdot\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\cdot 5\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Ni}\cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, а также комплексов с координационным числом 4 – $[\text{Ni}\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$ [11]. В системе также возможно образование комплексов, в которых $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ входит в состав как внутренней, так и внешней сфер [12]. Обычно координирование $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ происходит через атом кислорода, «но имеется информация и о координации через атомы азота» [13].

Всё это затрудняет детальное изучение состава и свойств этой системы. Тем не менее в учебных целях целесообразно рассмотреть структуру связей лиганда диамида угольной кислоты с комплексообразователем ионом никеля (II) как со связями через орбитали кислорода, так и со связями через орбитали азота с помощью метода валентных схем (МВС) по методике, изложенной в учебнике [14].

Экспериментально удалось изучить несколько составов в интервале мольного содержания $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$, 0,5–0,8. Результаты приведены на диаграмме (рис. 4).

Системы с более высоким содержанием диамида угольной кислоты, как правило, переходят в жидкое состояние в процессе их приготовления при комнатной температуре.

В связи с этим для построения полного вида диаграммы плавкости в системе $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ эксперименты по построению диаграмм плавкости систем, компонентами которых являются комплексные соединения, содержащие комплексные ионы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\cdot 5\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{Ni}\cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$ и, возможно, комплекс с координационным числом 4 – $[\text{Ni}\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)]^{2+}$, необходимо проводить при пониженных температурах (существенно ниже стандартной 298 К). Соответственно, и приготовление твёрдых исходных компонентов этих систем должно проводиться при рабочих температурах ниже 273 К.

Разработка аппаратного оформления для такого рода экспериментов является отдельной задачей, выходящей за рамки целей настоящей работы, поскольку контингент учащихся в студенческом практикуме по общей химии не обладает необходимыми навыками работы при низких температурах.

При попытке получить кривую плавления для состава, содержащего 0,65 молей гексагидрата нитрата никеля, наблюдалось следующее.

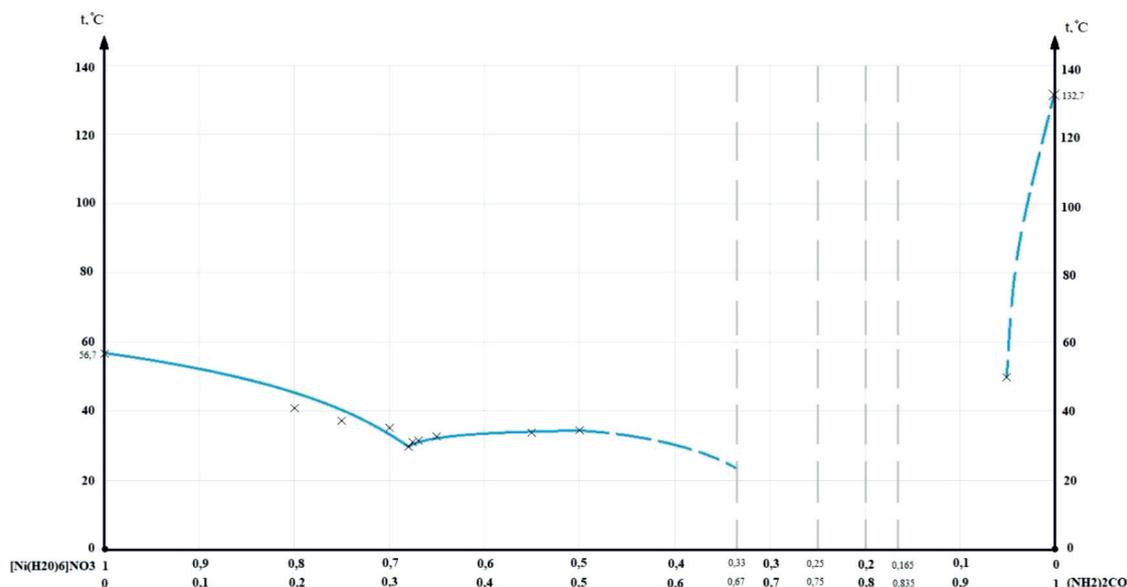


Рис. 4. Фазовая диаграмма «температура плавления – мольный состав» системы «гексагидрат нитрата никеля – диамид угольной кислоты»

Замороженная до -20°C смесь при нагревании до температуры $+14^{\circ}\text{C}$ – $+16^{\circ}\text{C}$ начинает размягчаться, и при дальнейшем нагревании последовательно меняет свою консистенцию от состояния «воска» через «пластилин» до «сметаны» при $+25^{\circ}\text{C}$. Последующий нагрев в водяной бане приводит к тому, что при $+85^{\circ}\text{C}$ жидкая фаза в пробирке «закипает» – идёт интенсивное выделение бесцветного газа, вероятно, азота из-за реакции нитрат-иона и аминогрупп мочевины. И даже при $+100^{\circ}\text{C}$ не происходит полного растворения твёрдой фазы.

Очевидно, что всё это является следствием сложных перегруппировок во внутренней сфере комплекса иона Ni^{2+} с заменой воды на мочевины, образованием фазы жидкой воды, вытесненной из внутренней сферы комплекса, растворением в ней образующихся продуктов с различным составом координационной сферы и различными реакциями между компонентами системы.

Выводы

Модификация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в форме СГР является перспективным направлением разработки технологий получения оксидных материалов широкого диапазона дисперсности, вплоть до наноразмерных оксидных порошков. Использование СГР позволяет удешевить и упростить методику получения таких материалов.

Практическое использование метода СГР требует проведения комплекса теоре-

тических исследований и лабораторных экспериментов, которые должны осуществлять подготовленные специалисты.

С целью привлечения внимания к этому методу и улучшения качества подготовки таких специалистов необходимо ввести демонстрационные эксперименты в студенческий лабораторный практикум.

Изложенные в настоящей работе литературные данные и проведённые эксперименты показывают, что педагогическая задача по рассмотрению методов СВС и СГР в курсе «Химия» с организацией лабораторной работы в химическом практикуме вполне осуществима в условиях учебных лабораторий технических вузов.

Авторы выражают благодарность за помощь в подготовке работы и деятельное участие в осуществлении экспериментов сотрудникам кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана: ведущему инженеру Н.О. Лебедевой, инженеру Н.Н. Кузнецову и лаборанту В.А. Коржову.

Список литературы

1. Мержанов А.Г., Боровицкая И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Доклады Академии наук СССР. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 366–369.
2. Писклов А.В. Моделирование высокотемпературного синтеза слоистых безгазовых композиций: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2009. – 95 с.
3. Амосов А.П., Боровицкая И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 471 с.

4. Ravindranathan P., Patil K., Preparation C. Characterization and Thermal Analysis of Metal Hydrazinocarboxylate Derivatives // *Proc. Indian Acad. Sci.* – 1985. – V. 95. № 4. – P. 345–356.
5. Ravindranathan P., Patil K.C. One-Step Process for the Preparation of γ -Fe₂O₃ // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1986. – № 2. – P. 221–222.
6. Varma Arvind, Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan Khachatur V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. № 23. – P. 14493–14586.
7. Росляков С.И. Получение нанокристаллических порошков Ni и Fe₂O₃ методом СВС в растворах и исследование их каталитических и магнитных свойств: дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2016. – 146 с.
8. Минин Р.В., Найден Е.П., Итин В.И. Синтез наноразмерных порошков кубических феррошпинелей методом золь-гель-горения и исследование их фундаментальных магнитных свойств // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2013. – Т. 56, № 8/2. – С. 249–251.
9. Smith Emma L., Abbott Andrew P., Ryder Karl S. Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 11060–11082.
10. Гуров А.А., Слитиков П.В., Медных Ж.Н. Комплексные соединения: учебное пособие по курсу «Общая и неорганическая химия». – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 56 с.
11. Туленбаева М.А., Камалов Ж.К., Исмаилова Ч.Ш. Комплексные ионы никеля с карбамидом [Ni·4CO(NH₂)₂]²⁺ и [Ni·6CO(NH₂)₂]²⁺ // *Вестник ИГУ.* – 2009. – № 24. URL: http://nbisu.moy.su/load/24_2010/tulenbaeva_m_a_kamalov_zh_k_ismailova_ch_sh_kompleksnye_ionny_nikelja_s_karbami-dom_ni_4co_nh2_2_2_i_ni_6co_nh2_2_2/32-1-0-712 (дата обращения: 15.03.2018).
12. Химия: учеб. для вузов / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 777 с.
13. Нетреба Е.Е. Синтез, структура и свойства комплексных соединений спирокарбона с d- и f-металлами: дис. ... канд. хим. наук. – Симферополь, 2014. – С. 14.
14. Лебедев Ю.А., Фадеев Г.Н., Голубев А.М., Шаповал В.Н. Химия: учебник академического бакалавриата. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во Юрайт, 2016. – 431 с.