

Анализ процесса образования феррита цинка при твердофазном обмене в системе $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$ в условиях динамического нагрева

В.В. Шаповалов, А.А. Берестовая

НИИ «Реактивэлектрон», Донецк

Метод твердофазного обмена является перспективным направлением в синтезе функциональных материалов, в том числе микро- и наноразмерных. Механизм и энергетика реакций определяются обменом частей молекул участвующих во взаимодействии. В качестве объекта исследования рассмотрен твердофазный обмен с образованием феррита цинка в системе $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$. Термодинамические расчеты показывают, что температура саморазогрева в системе достигает 1300 К достаточной для образования $ZnFe_2O_4$. Образующиеся сульфат натрия и кислород препятствуют агломерации частиц феррита. Численный анализ предложенной математической модели процесса, включающей дифференциальные уравнения твердофазной химической кинетики и энергетического баланса в неизотермических условиях, показал существенное влияние на процесс образования феррита теплофизических параметров системы и сопутствующих реакций. Увеличение размеров образца и уменьшение теплопотерь способствуют образованию феррита цинка. Выводы анализа модели подтверждены данными рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: Твердофазный обмен, феррит цинка, синтез, математическая модель процесса, твердофазная кинетика, энергетический баланс, сульфат железа (III), сульфат цинка, пероксид натрия.

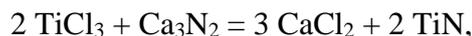
Смешанные оксиды металлов типа $M^{II}O \cdot M^{III}_2O_3$ обладают самыми разными свойствами, вследствие чего являются предметом многочисленных исследований. Высокая термическая устойчивость шпинелей на основе MgO и Al_2O_3 лежит в основе огнеупоров [1], композиционных материалов [2], защитных материалов космической техники [3]. Частицы шпинели $MgAl_2O_4$ позволяют удалять медь из расплавленной стали [4]. Отмечается [5], что шпинели содержащие d -металлы, представляют собой “неисчерпаемый объект для создания новых функциональных материалов”. Использование в шпинелях d -металлов позволяет получить на их основе пигменты практически любого цвета [6], в том числе используемых для 3D-печати [7]. Особое значение имеют ферриты типа $M^{II}O \cdot Fe_2O_3$, где M^{II} отдельный ион

двухвалентного металла или комбинация ионов. Благодаря магнитным свойствам и низкой электропроводимости они давно нашли широкое применение в микроэлектронике и высокочастотной технике. Наночастицы ферритов интересны для современных информационных и энергетических технологий, включая магнитные жидкости, высокоплотные магнитные носители информации, высокочастотную электронику, высокопроизводительные постоянные магниты, магнитные хладагенты и т. д. [8, 9]. Особое внимание уделяется использованию магнитных наночастиц в медицине [10] и биохимических исследованиях [11]. Ожидается, что наноматериалы на основе $MnFe_2O_4$ значительно улучшат существующие методы обнаружения и терапии раковых клеток [10]. Феррит цинка $ZnFe_2O_4$ и системы $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ эффективны при фотокаталитическом разложении воды [12], как катализаторы окислительно-восстановительных реакций [13] и фотокатализаторы разрушения органических веществ видимым светом [14, 15]. $ZnFe_2O_4$ является хорошим сенсором для восстановительных газов [16].

Синтез ферритов всегда в итоге сводится к термической обработке исходных материалов. Традиционный метод синтеза относится к керамической технологии и заключается в спекании оксидов или легкорастворяющихся солей соответствующих металлов при высоких температурах [17, 18]. Для получения субмикронных частиц перспективны различные варианты золь-гель-синтеза [19]. Синтез золь-гель методом с последующим горением в растворе (SCS), основанный на реакциях между окислителями, обычно нитратами металлов, и органическими компонентами [20], в настоящее время очень широко применяется для синтеза наноматериалов, особенно оксидов, из-за его простоты, энергоэффективности и низкой стоимости. Главная трудность, возникающая при SCS, заключается в управляемости фазами и морфологией продуктов, что возникает из-за быстрого и неконтролируемого процесса горения [21].

Горение давно используется для получения широкого круга материалов после открытия А.Г.Мержановым с коллегами явления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС, SHS) [22]. Получение микро- и наноразмерных материалов методом СВС требует особых условий синтеза, препятствующих процессам рекристаллизации и агломерации [23]. Важнейшим моментом синтеза наноразмерных частиц является их разделение газовыми или конденсированными промежуточными слоями побочного продукта или разбавителя [22, 24]. Перечисленным требованиям в значительной степени удовлетворяет метод твердофазного обмена [25]. Механизм и энергетика процесса обусловлены обменом частями молекул реагирующих веществ [26, 27] и протекают при относительно невысоких температурах по сравнению с СВС. При твердофазном обмене образуются вещества препятствующие агломерации целевого продукта.

Например, реакция обмена между $TiCl_3$ и Ca_3N_2 , протекающая по схеме [27]:



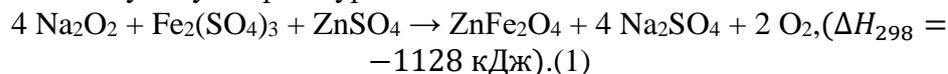
после отмывания частиц TiN от соли $CaCl_2$ дает фазово-чистый нитрид титана TiN с размером частиц ~ 200 нм. В присутствии газообразующего компонента NH_4Cl температуру реакции снижается с 1665 °С до 965 °С, что приводит к уменьшению размера частиц до 30 нм. Обменные реакции с получением функциональных материалов предложено использовать для утилизации пероксидных соединений шахтных самоспасателей [28].

Постановка задачи

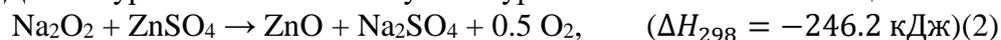
При многообещающем подходе синтеза функциональных материалов, в том числе наноразмерных, методом твердофазного обмена в литературе отсутствуют теоретические модели, позволяющие систематически выявлять закономерности процессов. Задача усложняется тем, что помимо термодинамически обоснованных уравнений химических процессов необходимо учитывать неизоэнтальпическую кинетику реакций, а также теплофизические характеристики теплообменных процессов между реакционной химической системой и окружающей средой. Следовательно, теоретическая модель обменного твердофазного взаимодействия должна содержать как уравнения химической кинетики, так и уравнения энергетических балансов. При этом практически все переменные вследствие изменения состава системы и температуры являются функциями этих параметров. В настоящем исследовании проводится анализ процесса образования феррита цинка в результате твердофазного обмена в системе $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$. Для упрощения задачи в первом приближении можно принять, что критерий Био примерно равен 0 ($Bi \rightarrow 0$) и существенных градиентов температуры по объему образца нет.

Термодинамика обменных реакций образования ферритов.

Образованию феррита цинка в системе $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$ соответствует суммарное уравнение:



Данное уравнение является суммой уравнений его составляющих:



(3)



Образование Na_2SO_4 , разделяющего частицы феррита от агломерации и выделение кислорода из Na_2O_2 диспергирующего систему, вполне соответствует условиям образования микронных и наноразмерных

частиц феррита. Растворимость сульфата натрия в воде позволяет отмыть целевой продукт от нерастворимых частиц оксидов или феррита. В табл. 1 приведены тепловые эффекты ряда реакций сульфатов цинка и железа с оксидными соединениями натрия и соответствующие им адиабатические температуры. Для сравнения приведены термодинамические характеристики реакций с другими солями цинка. Расчет тепловых эффектов произведен на основе данных [29], а для солей цинка использовались результаты, приведенные в [26]. Расчет теоретической температуры, развиваемой при протекании экзотермических реакций в изобарных условиях, проводился из условия равенства энтальпии нагретых до T_{\max} продуктов реакции и энтальпии исходных веществ при начальной температуре T_0 . Исходя из этого положения, тепло реакции при стехиометрическом соотношении компонентов направлено как на разогрев продуктов реакции от начальной до некоторой максимальной температуры, так и на осуществление в продуктах фазовых превращений. Данное условие в многокомпонентной системе соответствует уравнениям (термохимическая система):

$$Q_{\text{реакции}} = \sum_{i=1}^u \nu_i \int_{T_0}^T (C_p^i(T) dT) + \sum_{i=1}^u \sum_{j=1}^m \nu_i \varphi_j^i \Delta Q_{\varphi j}^i, \quad (5)$$

где $C_{p(i)}(T) = a_i + b_i T + d_i/T^2$ – теплоемкость i -го продукта реакции как функция температуры и его фазового состояния, $\text{кДж/моль}\cdot\text{К}$;

$\Delta Q_{\varphi j}^i$ – теплота j -го фазового превращения i -го продукта реакции, кДж/моль ;

φ_j^i – степень j -го фазового превращения i -го продукта реакции;

m – количество фазовых превращений в i -м продукте реакции;

u – число химических соединений в продуктах реакции;

ν_i – стехиометрические коэффициенты у продуктов реакции;

T_0 – исходная температура, (обычно 298 К);

T – максимальная температура реакции, К.

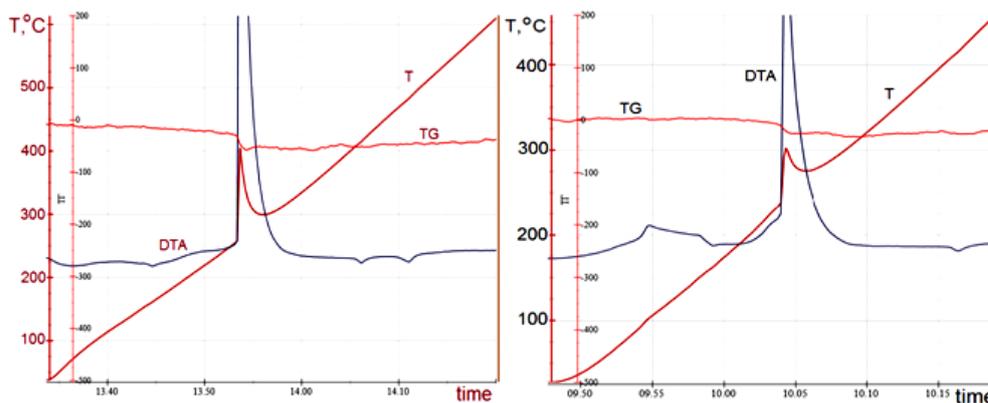
Таблица 1

Термодинамические характеристики реакций твердофазного обмена солей цинка и железа(III) с оксидными соединениями натрия (термохимическая шкала тепловых эффектов)

Соль	Na ₂ O		Na ₂ O ₂		NaO ₂	
	Q, кДж/моль	T, К	Q, кДж/моль	T, К	Q, кДж/моль	T, К
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1166.4	~1702	873.3	1320	846.9	1257
ZnSO ₄	343.9	1592	246.2	1157	237.4	1112
FeCl ₃	1247.8	~1738	954.7	1625	928.4	1410
ZnCl ₂	343.5	1890	245.8	1290	237.1	1120
Zn(NO ₃) ₂	384.1	1312	288.7	1016	–	–
Zn ₃ (PO ₄) ₂	243,5	1560	148,1	1033	–	–

Fe ₂ (SO ₄) ₃ + ZnSO ₄	1519.0	1590	1128.2	1245	–	–
---	--------	------	--------	------	---	---

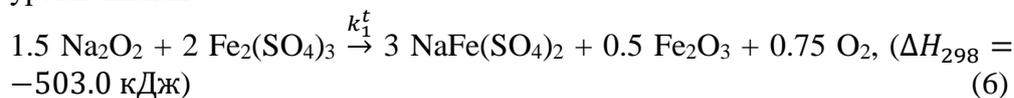
Результаты расчета показывают, что, изменяя в исходной системе ZnSO₄–Fe₂(SO₄)₃–Na₂O₂ типы солей и оксиды натрия, можно в широком интервале варьировать температурой твердофазного обмена, количеством газообразной фазы и типом соединений разделяющих целевой продукт. Так введение в систему Zn(NO₃)₂ позволяет увеличивать в реакционной системе жидкой фазы вследствие образования NaNO₃ (T_{пл.} 579 К), а Zn₃(PO₄)₂ увеличивает содержания тугоплавкой фазы Na₃PO₄ (T_{пл.} 1785 К). Достигаемые в твердофазном обмене температуры находятся в диапазоне температур образования феррита цинка из оксидов цинка и железа. Термодинамические расчеты подтверждаются данными термического анализа. В условиях динамического нагрева приведенные реакции сопровождаются мощным экзотермическим эффектом в режиме теплового взрыва (рис.1). Методами термического анализа и рентгенофазового анализа нами установлено, что реакции 2 и 3 протекают через стадии образования солей Na₂Zn(SO₄)₂ и NaFe(SO₄)₂.

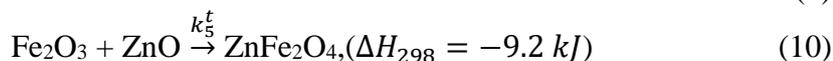
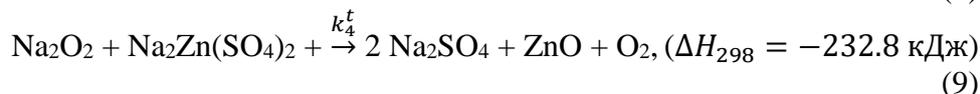
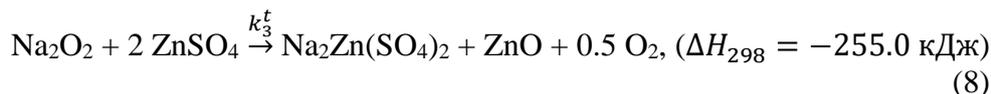


Р и с . 1 . Термограммы взаимодействия Fe₂(SO₄)₃–Na₂O₂ и ZnSO₄–Fe₂(SO₄)₃–Na₂O₂

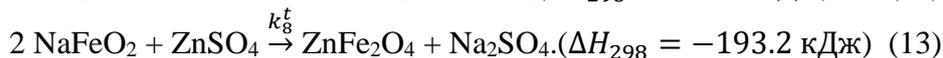
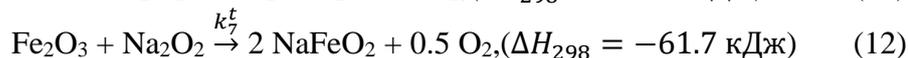
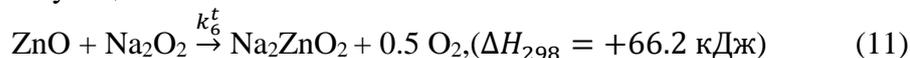
Теоретическая модель взаимодействия в системе ZnSO₄–Fe₂(SO₄)₃–Na₂O₂

Взаимодействие в рассматриваемой системе можно представить следующими термодинамически обоснованными основными уравнениями:

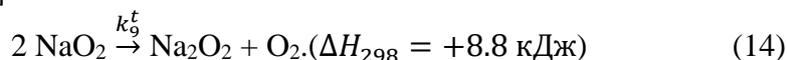




и сопутствующими:



При наличии в системе супероксида натрия протекает реакция его разложения [30]:



Изменение энергии Гиббса показывает, что реакция 11 возможна при нагреве выше 800 К. Для упрощения модели и контроля соблюдения материального баланса в реакционной системе целесообразно принять ее массу равной 1 (1 кг). При этом мольные стехиометрические коэффициенты будут трансформированы в массовые через соотношения молярных масс (табл.2). Количество O_2 определяется из разности исходной доли Na_2O_2 и прореагировавшей. Для контроля тепловых балансов в реакционной системе и согласования тепловых эффектов реакций с теплофизическими параметрами для расчета использовалась термодинамическая система.

Таблица 2

Массовые стехиометрические коэффициенты реакций в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ –
 ZnSO_4 – Na_2O_2

Уравнение реакции	v_i		v_i		v_i	
$1 \text{Na}_2\text{O}_2 + v_1 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{k_1^t} v_2 \text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 + v_3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	v_1	6.84	v_2	6.95	v_3	0.69
$1 \text{Na}_2\text{O}_2 + v_4 \text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 \xrightarrow{k_2^t} v_5 \text{Na}_2\text{SO}_4 + v_6 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	v_4	2.32	v_5	2.43	v_6	0.68
$1 \text{Na}_2\text{O}_2 + v_7 \text{ZnSO}_4 \xrightarrow{k_3^t} v_8 \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + v_9 \text{ZnO} + \text{O}_2$	v_7	4.14	v_8	3.89	v_9	1.04
$v_{10} \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_4^t} v_{11} \text{Na}_2\text{SO}_4 + v_{12} \text{ZnO} + \text{O}_2$	v_{10}	3.89	v_{11}	3.64	v_{12}	1.04
$v_{13} \text{Fe}_2\text{O}_3 + v_{14} \text{ZnO} \xrightarrow{k_5^t} \text{ZnFe}_2\text{O}_4$	v_{13}	0.66	v_{14}	0.34		
$v_{15} \text{ZnO} + v_{16} \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_6^t} \text{Na}_2\text{ZnO}_2$	v_{15}	0.57	v_{16}	.54		
$v_{17} \text{Fe}_2\text{O}_3 + v_{18} \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_7^t} \text{NaFeO}_2 + 0.5 \text{O}_2$	v_{17}	0.72	v_{18}	.35		
$v_{19} \text{NaFeO}_2 + v_{20} \text{ZnSO}_4 \xrightarrow{k_8^t} \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + v_{21} \text{Na}_2\text{SO}_4$	v_{19}	0.92	v_{20}	.67	v_{21}	0.59
$1 \text{NaO}_2 \xrightarrow{k_9^t} v_{22} \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	v_{22}	0.71				

Уравнениям химических реакций, приведенным в табл.2 соответствует система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dm_{Fe_2(SO_4)_3}}{d\tau} = -m_{Fe_2(SO_4)_3}^0 k_1^t \cdot f(\alpha_{Fe_2(SO_4)_3}) \cdot C_{Na_2O_2}, (15)$$

$$\frac{dm_{NaFe(SO_4)_2}}{d\tau} = \frac{v_2}{v_1} m_{Fe_2(SO_4)_3}^0 k_1^t \cdot f(\alpha_{Fe_2(SO_4)_3}) \cdot C_{Na_2O_2} - v_4 k_2^t \cdot$$

$$m_{NaFe(SO_4)_2} \cdot C_{Na_2O_2}, (16)$$

$$\frac{dm_{ZnSO_4}}{d\tau} = -m_{ZnSO_4}^0 k_3^t f(\alpha_{ZnSO_4}) \cdot C_{Na_2O_2} - v_{20} k_8^t f(\alpha_{ZnSO_4}) m_{NaFeO_2}, (17)$$

$$\frac{dm_{Na_2Zn(SO_4)_2}}{d\tau} = \frac{v_8}{v_7} m_{ZnSO_4}^0 k_3^t \cdot f(\alpha_{ZnSO_4}) \cdot$$

$$C_{Na_2O_2} - v_{10} k_4^t f(\alpha_{Na_2Zn(SO_4)_2}) C_{Na_2O_2}, (18)$$

$$\frac{dm_{Na_2O_2}}{d\tau} = -v_{22} \frac{dm_{NaO_2}}{d\tau} - v_{16} k_6^t m_{ZnO} \cdot C_{Na_2O_2} -$$

$$\frac{m_{Fe_2(SO_4)_3}^0}{v_1} k_1^t f(\alpha_{Fe_2(SO_4)_3}) C_{Na_2O_2} - \frac{m_{ZnSO_4}^0}{v_7} k_3^t f(\alpha_{ZnSO_4}) C_{Na_2O_2} -$$

$$k_2^t f(\alpha_{NaFe(SO_4)_2}) C_{Na_2O_2} - k_4^t f(\alpha_{Na_2Zn(SO_4)_2}) C_{Na_2O_2} - v_{18} k_7^t m_{Fe_2O_3} \cdot$$

$$C_{Na_2O_2}, (19)$$

$$\frac{dm_{Fe_2O_3}}{d\tau} = \frac{v_3 m_{Fe_2(SO_4)_3}^0}{v_1} k_1^t f(\alpha_{Fe_2(SO_4)_3}) C_{Na_2O_2} - v_{13} k_5^t m_{ZnO} m_{Fe_2O_3} -$$

$$v_{17} k_7^t m_{Fe_2O_3} C_{Na_2O_2} + v_6 k_2^t m_{NaFe(SO_4)_2} C_{Na_2O_2}, (20)$$

$$\frac{dm_{ZnO}}{d\tau} = \frac{v_9 m_{ZnSO_4}^0}{v_7} k_3^t f(\alpha_{ZnSO_4}) C_{Na_2O_2} - v_{15} k_6^t m_{ZnO} C_{Na_2O_2} -$$

$$v_{14} k_5^t m_{ZnO} m_{Fe_2O_3} + v_{12} k_4^t m_{Na_2Zn(SO_4)_2} \cdot C_{Na_2O_2}, (21)$$

$$\frac{dm_{NaFeO_2}}{d\tau} = k_7^t \cdot m_{Fe_2O_3} \cdot C_{Na_2O_2} - v_{19} k_8^t f(\alpha_{ZnSO_4}) m_{NaFeO_2}, (22)$$

$$\frac{dm_{Na_2ZnO_2}}{d\tau} = k_6^t \cdot m_{ZnO} \cdot C_{Na_2O_2}, (23)$$

$$\frac{dm_{Na_2SO_4}}{d\tau} = v_{11} k_4^t m_{Na_2Zn(SO_4)_2} C_{Na_2O_2} + v_{21} k_8^t f(\alpha_{ZnSO_4}) m_{NaFeO_2} +$$

$$v_5 k_2^t m_{NaFe(SO_4)_2} C_{Na_2O_2}, (24)$$

$$\frac{dm_{ZnFe_2O_4}}{d\tau} = k_5^t \cdot m_{ZnO} \cdot m_{Fe_2O_3} + k_8^t \cdot f(\alpha_{ZnSO_4}) \cdot m_{NaFeO_2}, (25)$$

$$\frac{dm_{NaO_2}}{d\tau} = -m_{NaO_2}^0 k_9^t f(\alpha_{NaO_2}). (26)$$

где m_i^0 и m_i – исходная и текущая массовые доли компонентов системы, кг/кг;

$k_i^t = k_{0i} \cdot \exp(-\frac{\theta_i}{T})$; для $ZnSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ $k_i^t = k_{0i}/D_i \cdot \exp(-\frac{\theta_i}{T})$, где D_i – исходный диаметр частиц $ZnSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$; $\theta_i = E_i/R$ – характеристическая температура реакции; $C_{Na_2O_2}$ – мольная доля Na_2O_2 в продуктах взаимодействия.

Для твердофазного взаимодействия исходных веществ выбрана модель сжимающейся сферы с кинетической функцией:

$$f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^{2/3},$$

где α_i : $\alpha_{Fe_2(SO_4)_3} = 1 - \frac{m_{Fe_2(SO_4)_3}}{m_{Fe_2(SO_4)_3}^0}$, $\alpha_{ZnSO_4} = 1 - \frac{m_{ZnSO_4}}{m_{ZnSO_4}^0}$, $\alpha_{NaO_2} = 1 - \frac{m_{NaO_2}}{m_{NaO_2}^0}$. Для промежуточных веществ принято, что $f(\alpha_i) = m_i$.

Уравнение энергетического баланса в неизотермических условиях в режиме динамического нагрева со скоростью b , будет иметь вид

$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{1-h}{C} \sum_{i=1}^9 dQ_i - \frac{2}{C\rho r} [\beta(T - T_s) + \sigma_0 \varepsilon(T^4 - T_s^4)], \quad (27)$$

где ρ , r – плотность и радиус образца, β – коэффициент конвективного теплообмена, σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана, ε – степень черноты; T – текущая температура образца; $T_s = b \cdot \tau$ – текущая температура среды; h – фактор тигля, снижающий температуру саморазогрева системы;

$$dQ_1 = q_{Fe_2(SO_4)_3} \cdot (dm_{Fe_2(SO_4)_3}/d\tau), \quad (28)$$

$$dQ_2 = q_{Fe_2O_3} [v_6 k_2^t \cdot m_{NaFe(SO_4)_2} \cdot C_{Na_2O_2}], \quad (29)$$

$$dQ_3 = q_{ZnSO_4} [-m_{ZnSO_4}^0 k_3^t f(\alpha_{ZnSO_4}) \cdot C_{Na_2O_2}], \quad (30)$$

$$dQ_4 = q_{ZnO} [v_{10} k_4^t \cdot m_{Na_2Zn(SO_4)_2} \cdot C_{Na_2O_2}], \quad (31)$$

$$dQ_5 = q_{ZnFe_2O_4} [k_5^t \cdot m_{ZnO} \cdot m_{Fe_2O_3}], \quad (32)$$

$$dQ_6 = q_{Na_2ZnO_2} [k_6^t \cdot m_{ZnO} \cdot C_{Na_2O_2}], \quad (33)$$

$$dQ_7 = q_{NaFeO_2} [k_7^t \cdot m_{Fe_2O_3} \cdot C_{Na_2O_2}], \quad (34)$$

$$dQ_8 = q'_{ZnFe_2O_4} [k_8^t \cdot f(\alpha_{ZnSO_4}) \cdot m_{NaFeO_2}], \quad (35)$$

$$dQ_9 = q_{NaO_2} \cdot (dm_{NaO_2}/d\tau), \quad (36)$$

где q_i – тепловые эффекты на одну массовую долю i -го компонента в соответствующей реакции, кДж/кг.

Вследствие изменения температуры образца и его состава средняя удельная теплоемкость системы определялась как функция числа компонентов в системе, их теплоемкости и температуры:

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \int_{T_0}^T \frac{C_i(T) dT}{M_i}}{T - T_0}, \quad (37)$$

где $C_i(T)$ – молярная теплоемкость i -го компонента, M_i – молярная масса компонента, T_0 – исходная температура образца, n – количество компонентов в системе при текущей температуре T .

Анализ результатов численного эксперимента взаимодействия в системе $ZnSO_4$ – $Fe_2(SO_4)_3$ – Na_2O_2

Решение системы уравнений 15-37 осуществлялось по программе блок-схема которой приведена в [31]. Вследствие сложности системы уравнений в процессе решения для предотвращения ошибок осуществлялась проверка сохранения материального баланса между исходными реагентами и продуктами взаимодействия по условию:

$$\sum_{i=1}^n m_{i(\text{reagents})} = \sum_{j=1}^u m_{j(\text{products})}.$$

Проверялись также сохранение материальных балансов химических элементов (Fe, Zn, Na, S) в реагентах и продуктах реакций, а также соответствие удельного суммарного теплового эффекта реакций, протекающих в системе, теоретическим расчетным значениям. Пример расчета представлен на рис.3. В расчете использовались данные приведенные в табл.3. Удельные тепловые эффекты отдельных реакций q_i (табл.3) рассчитаны из данных приведенных в схеме (6)-(14).

Температурный диапазон взаимодействия в системе $\text{ZnSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{O}_2$ можно разделить на три зоны (рис.3). Первая зона (I) может быть охарактеризована как зона прогрева. Кроме повышения температуры в этой зоне могут протекать процессы, предшествующие непосредственному взаимодействию веществ, например фазовые превращения или процессы разупорядочивания кристаллических решеток компонентов. При наличии в системе супероксида натрия протекает его разложение [30] с частичной потерей O_2 без непосредственного взаимодействия с другими компонентами системы. Вторая зона (II) определяется обменными экзотермическими реакциями и определена как зона твердофазного обмена. В этой зоне выделяется основное тепло химических реакций. В зависимости от кинетических параметров реагентов и теплофизических условий твердофазный обмен может протекать как в виде обычной экзотермической реакции с медленным разогревом системы, так и в режиме теплового взрыва. В зоне III осуществляются остаточное взаимодействие между веществами, образовавшимися в зоне II. Эту зону можно определить как область послереагирования. Тепловыделение в этой зоне незначительное, а степень превращения определяется температурой разогрева печи.

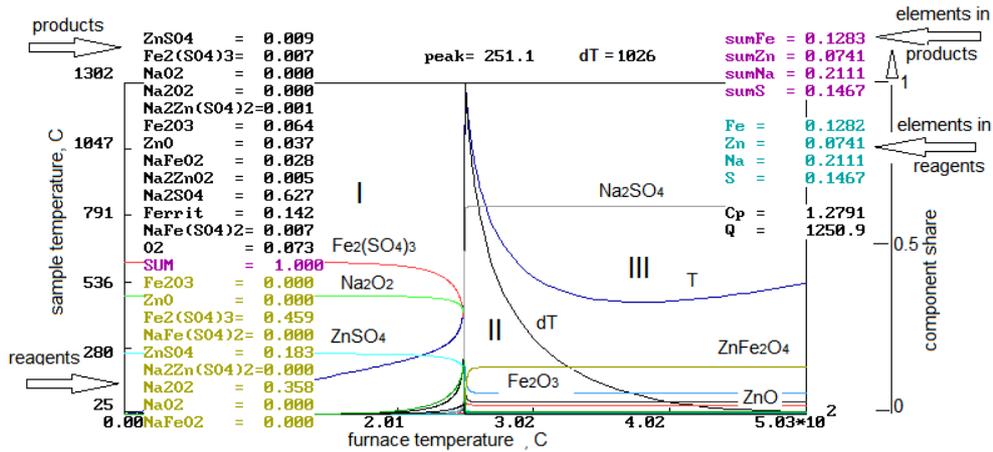


Рис. 3. Пример расчета взаимодействия в системе $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$ при мольном стехиометрическом соотношении компонентов 1:1:4 и нагревании со скоростью 15 К/мин. Коэффициент конвективного теплообмена $\beta=5$ Вт/м²К, $h=0$. Для размера образца 2 см

Влияние кинетических параметров

Вследствие компенсационного эффекта одному значению k_i^t при некоторой заданной постоянной температуре соответствует множество значений характеристической температуры Θ и предэкспоненциального фактора k_{oi} , и наоборот. Из-за невозможности чисто теоретически определить значения кинетических параметров k_{oi} и Θ_i конкретной реакции, для численного решения и анализа рассматриваемой системы в качестве основы выбраны сочетания k_{oi} и Θ_i для констант k_i^t (табл.3), при которых рассчитанные температурные области превращений существенно не противоречат эксперименту (рис.4).

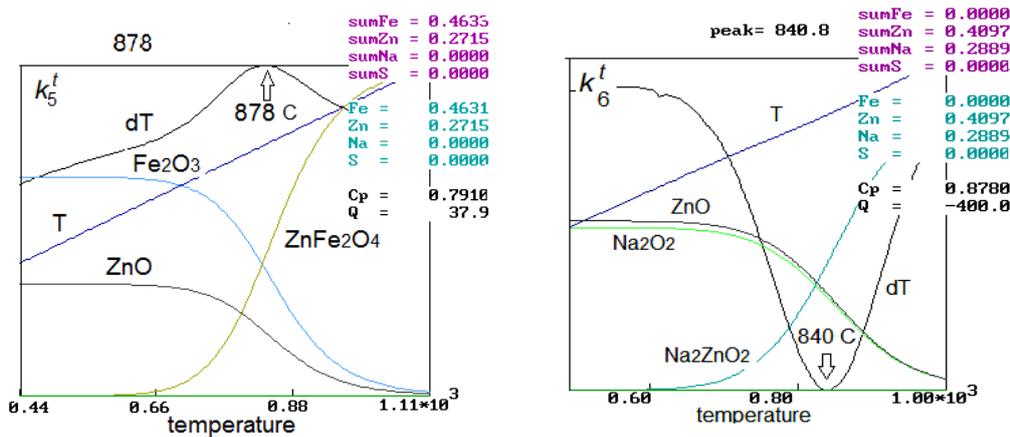


Рис. 4. Пример расчета взаимодействия в системах $ZnO-Fe_2O_3$ и $ZnO-Na_2O_2$ при мольном соотношении компонентов 1:1 и нагревании со скоростью 15 К/мин. $\beta=5$ Вт/м²К. Для размера образца 1 см.

Приведенные в табл. 3 значения кинетических параметров k_{oi} и Θ_i являлись исходными и в процессе численного эксперимента значения k_{oi} и Θ_i варьировались таким образом, чтобы расчетные температурные диапазоны протекания реакций оставались практически постоянными. Для реакций твердофазного обмена в системах $ZnSO_4-Na_2O_2$ и $Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$ начало взаимодействия находится в диапазоне температур 250 ± 15 °C (рис.1, 3), смещаясь в данном диапазоне зависимости от скорости нагрева.

Таблица 3
Исходные данные для численного моделирования системы $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$. $k_i^t = k_{oi} \exp(-\frac{\Theta_i}{T})$

k_i^t	k_1^t	k_2^t	k_3^t	k_4^t	k_5^t	k_6^t	k_7^t	k_8^t	k_9^t
k_{oi}	$5.1 \cdot 10^3$	$6.6 \cdot 10^4$	$8.1 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^5$	$4.7 \cdot 10^6$	$8.1 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^9$	$9.5 \cdot 10^9$
Θ_i, K	8390	10740	8500	11500	23000	23500	6000	30000	13400
T_{max}, C	252	256	256	266	878	840(-Q)	280	880	240(-Q)
q_i кДж/кг	628	5191	792	2110	39	-477	280	802	-79

Влияние температуры

На рис.5 представлен расчет взаимодействия в системе $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$ при нагреве до температуры 1100°C. При температуре 253°C наблюдается мощный экзотермический эффект реакций обмена 6-10 с разогревом продуктов до 1270°C с последующим их охлаждением за счет теплотерь. В зоне II кроме Na_2SO_4 , Fe_2O_3 и ZnO вследствие высоких температур образуется часть цинкового феррита.

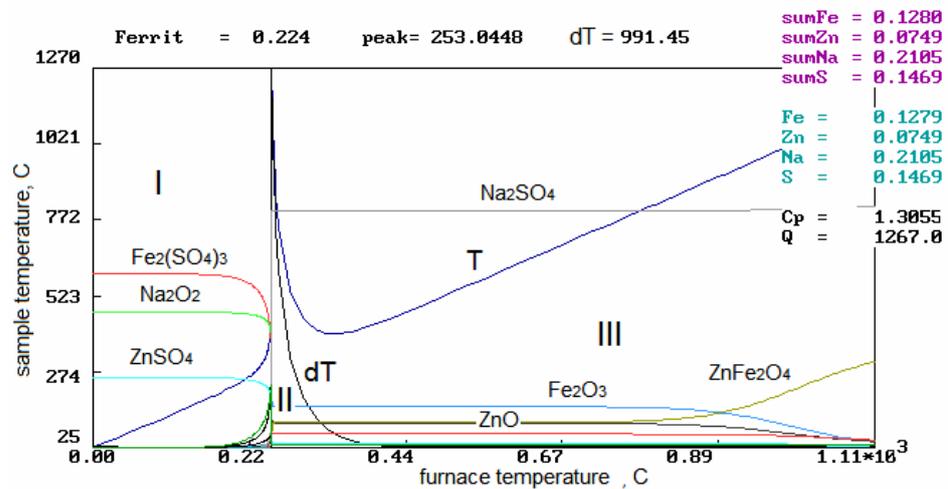
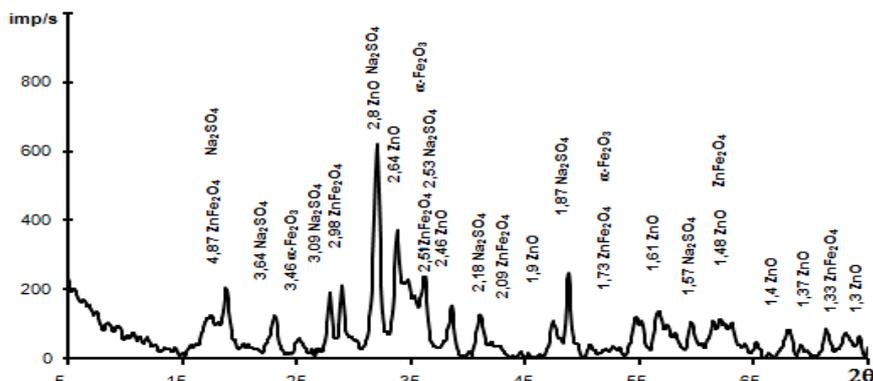


Рис. 5. Пример расчета взаимодействия в системе $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$ при мольном стехиометрическом соотношении компонентов 1:1:4 и нагревании со скоростью 15 К/мин при нагреве до 1100°C. Коэффициент конвективного теплообмена $\beta=5$ Вт/м²К, $h=0$. Для размера образца 1 см

Расчетные данные качественно согласуются с данными рентгенофазового анализа продукта после зоны II (рис.6).подтверждающего, что в образцах кроме $ZnFe_2O_4$ содержится значительное количество Na_2SO_4 , ZnO и Fe_2O_3 . Отмечается, что композиционный материал $ZnO-Fe_2O_3-ZnFe_2O_4$ представляет большой интерес благодаря широкому спектру применения [32].



Р и с . 6 . Рентгенограмма продуктов взаимодействия в системе $ZnSO_4:Fe_2(SO_4)_3:Na_2O_2 = 1:1:4$ в зоне II

Как следует из расчета, при нагревании образующихся в зоне II продуктов, происходит дальнейшее образование феррита по реакции 10. Таким образом, образование феррита распределяется между зоной II и высокотемпературной частью зоны III. Разогрев системы в зоне II за счет реакций твердофазного обмена существенно зависит от соотношения скорости тепловыделения химических реакций и скорости отвода тепла. При введении в систему инертного вещества удельное тепловыделение уменьшается, температура понижается, и образование феррита не осуществляется. Такой же эффект вызывает использование массивных тиглей при малой массе образца (фактор тигля).

Влияние кинетических параметров реакций твердофазного обмена. В табл. 4 приведены результаты расчета степени образования феррита и изменения температуры в результате твердофазного обмена в зоне II от характеристической температуры для реакции 6. Значения k_{01} для значений θ_1 приведенных в таблице, рассчитаны из условия $k_1^{250} = 5.9 \cdot 10^{-4}$. Кинетические характеристики реакции образования феррита по реакции 10 приняты равными: $k_{05} = 8.1 \cdot 10^6$, $\theta_5 = 23000$ К.

Т а б л и ц а 4

Расчетная зависимость степени образования феррита в зоне II от характеристической температуры при $k_1^{250} = 5.9 \cdot 10^{-4}$, $\beta = 5$ Вт/м²К

θ_1, K	6000	7000	8000	9000	10000
dT, K	748	889	974	1021	1028
Степень образования феррита, %	4.4	16.6	30.9	37.9	39.3

Как следует из приведенных данных, с ростом характеристической температуры, и соответственно, энергии активации реакции ($\Theta = E/R$), увеличивается как скорость роста температуры в системе, так и ее температура из-за превышения скорости тепловыделения над скоростью теплопотерь. Это вызывает увеличение скорости образования $ZnFe_2O_4$ из образующихся оксидов Fe_2O_3 и ZnO . Аналогичная ситуация наблюдается при увеличении Θ_5 при условии $k_5^t = const$. Если при этом температурный диапазон образования $ZnFe_2O_4$ не превышает температуру твердофазного обмена, то увеличение Θ_5 также повышает степень образования феррита в зоне II. Можно сделать вывод, что процессы образования феррита по реакции 10 в зонах II и III взаимосвязаны и определяются кинетическими параметрами как реакций обмена, так и реакцией ферритизации 10.

Влияние скорости нагрева, размера и плотности образца

Из анализа уравнения энергетического баланса 27 следует, увеличение скорости нагрева, размера и плотности образца благоприятствуют образованию феррита.

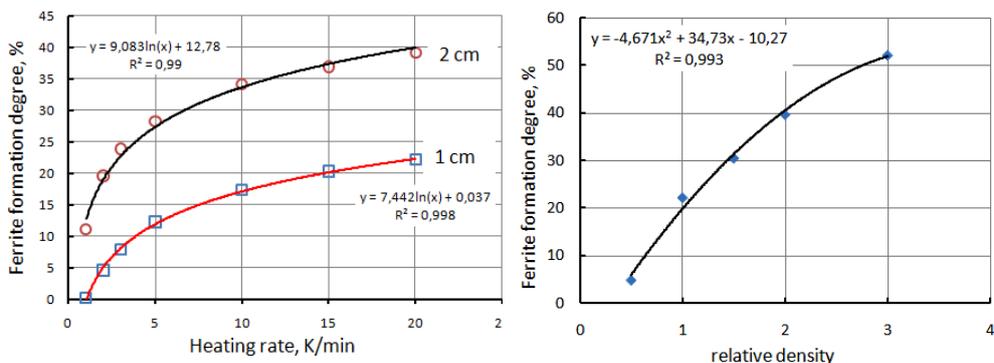


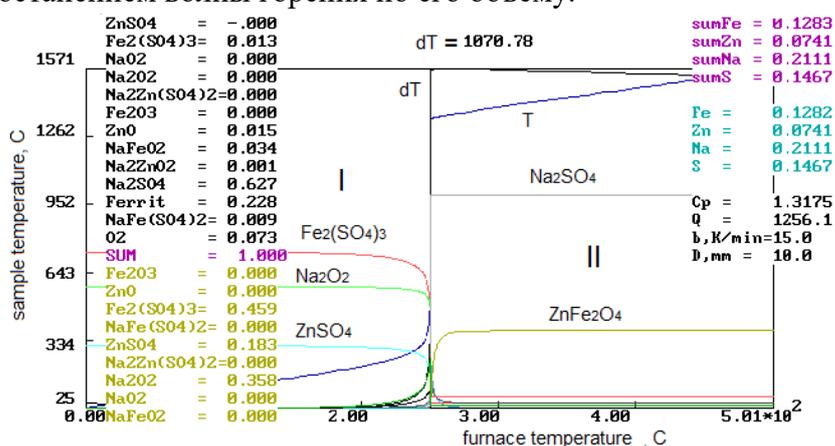
Рис. 7. Расчетные зависимости степени образования феррита от скорости нагрева, размера образца и его плотности. Нагрев ограничен зоной II и температурой нагрева печи до 500°C . $h=0$

Однако если скорость нагрева увеличивает скорость роста теплосодержания системы и, соответственно, температуру, то увеличение размера и плотности образца уменьшают долю теплопотерь в окружающую систему среду, что также увеличивает теплосодержание системы. Приведенные аргументы подтверждаются результатами расчета (рис.7).

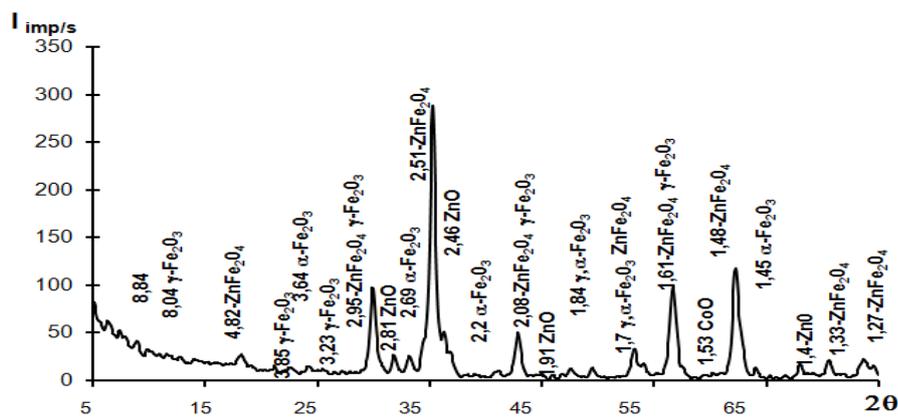
При малой скорости нагрева, составляющей доли градусов в минуту, как показывает расчет, реакция обмена протекает с небольшим разогревом и образования феррита в зоне II не происходит.

В адиабатических условиях вследствие отсутствия потерь тепла в окружающую среду зоны II и III сливаются, и образование феррита

протекает с высокой степенью одновременно с реакциями обмена 6-9 (рис.8). На рис. 9 представлена рентгенограмма образца продукта взаимодействия в системе $ZnSO_4:Fe_2(SO_4)_3:Na_2O_2$ в условиях минимизации теплопотерь после промывки его водой для удаления Na_2SO_4 . Практической реализации таких условий способствуют увеличение размера образца и его плотности с одновременным разогревом образца с его центра при изоляции внешней поверхности. При определенных условиях нагрева возможно зажигание образца с распространением волны горения по его объему.



Р и с . 8. Пример расчета взаимодействия в системе $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$ в отсутствии теплопотерь.



Р и с . 9. Рентгенограмма продукта взаимодействия в изолированном образце системы $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2O_2$

Выводы

Процессы твердофазного обмена являются перспективными для получения микронных и наноразмерных частиц. Многие из них являются высокоэнергетическими и могут протекать с высокой скоростью в режиме теплового взрыва или горения, что затрудняет их экспериментальное исследование и трактовку полученных результатов.

Использование математических моделей позволяет прогнозировать результаты и выбирать оптимальные условия проведения процесса. Анализ приведенной в настоящем исследовании многофакторной теоретической модели на примере образования феррита цинка при твердофазном обмене в системе $\text{ZnSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ показывает, что полученные закономерности подтверждаются экспериментом и облегчают трактовку эксперимента и имеют предсказательную силу. Количественная же оценка результатов зависит от использования в модели входящих в нее параметров.

Список литературы

1. Radishevskaya N., Lepakova O., Karakchieva N., Nazarova A., Afanasiev N., Godymchuk A., Gusev A. Self-Propagating High Temperature Synthesis of $\text{TiB}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ Composites // *Metals*. 2017. V. 7. P.295
2. Афанасьев Н.И., Радишевская Н.И., Лепакова О.К., Назарова А.Ю., Китлер В.Д. СВ-синтез $\text{TiB}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ композитов для жаростойких покрытий // *Новые материалы и технологии в космической технике*. 2018. Т. 2, № 3 (25). С. 157-163.
3. Vekinis G., Xanthopoulou G. Hybrid TPS: A Novel Hybrid Thermal Protection System for Atmospheric Entry Space Probes Based on SHS-Produced MgO/Spinel Refractories // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2010. V. 19, No. 4. P. 258–275.
4. Burtsev V.T., Anuchkin S.N., Samokhin A.V. Interaction of Exogenous Nanoparticles Al_2O_3 and MgAl_2O_4 with Copper, Dissolved in Iron Melts // *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*. 2019. V. 7. No.1. P. 3-8.
5. Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Шерстобитова Е.А., Бамбуров В.Г. Новые никель-кобальт-марганцевые шпинели // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2021, Т. 496. № 1. С. 21-24.
6. Lvov O.V., Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu. The influence of mechanochemical activation on high-temperature synthesis and phase formation in the system $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ // *Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2022)*. Tomsk. Russia. С. 1249-1259
7. Xanthopoulou G. Atomic lattice spacing as a predictive parameter for functional performance of spinels made by combustion synthesis // *Proceedings of the XII International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis*. 2013. P. 44-47.
8. Lu An-Hui, Salabas E. L., Schuth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**. V. 46. P. 1222-1244.
9. *Magnetic Nanoparticles*. Edited by Sergey P. Gubin. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009. 466 P.
10. Chandunika R. Kalaiselvan, Suvra S. Laha, Sandeep B. Somvanshi, Tanveer A. Tabish, Nanasaheb D. Thorat, Niroj Kumar Sahu . Manganese ferrite

- (MnFe₂O₄) nanostructures for cancer theranostics // *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. V.473. P. 1-32.
11. Сульман А.М., Гребенникова О.В., Филатова А.Е. Магнитные наночастицы в биокатализе. // *Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия»*. 2021. № 3 (45). С. 66–72.
 12. Dillert R., Taffa D.H., Wark M., Bredow T., Bahnemann D.W. Research Update: Photoelectrochemical water splitting and photocatalytic hydrogen production using ferrites (MFe₂O₄) under visible light irradiation // *APL Mater*. 2015. V. 3. 104001. 15 P.
 13. Semchenko V.V., Shabelskaya N.P., Kuzmina Ya.A. The synthesis and catalytic properties of the nanosized zinc ferrite // *Advances in current natural sciences. Chemical sciences*. 2018. № 4. С. 36-41.
 14. Arjun Behera, Debasmitta Kandi, Sanjit Manohar Majhi et al. Facile synthesis of ZnFe₂O₄ photocatalysts for decolourization of organic dyes under solar irradiation. // *Beilstein J. Nanotechnol*. 2018. V. 9. P. 436–446
 15. Jang J.S., Borse P.H., Lee J.S., et al. Synthesis of nanocrystalline ZnFe₂O₄ by polymerized complex method for its visible light photocatalytic application: An efficient photo-oxidant // *Bull. Korean Chem. Soc*. 2009. V. 30. P. 1738-1742.
 16. Wu, Kaidi, Jianzhi Li, Chao Zhang. Zinc ferrite based gas sensors: A review. // *Ceramics International*. 2019. V. 45 (9). P. 11143-11157.
 17. Шабельская Н.П., Кузьмина Я.А., Миющ Е.В. Особенности формирования ферритов и хромитов переходных элементов в присутствии галогенидов щелочных металлов // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 9 (часть 2). С. 386-390.
 18. Shan S., Li J., Li P., Wang Y., Pi S., Zhao X. Structure, Morphology, and Magnetic Properties of M-type Nb-doped Ferrite Prepared via Solid-state Sintering // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2023. V. 36. P. 1737–1750.
 19. Винник Д.А., Гудкова С.А., Живулин В.Е., Трофимов Е.А.. Твердые растворы на основе ферритов: типы структур, получение, свойства, перспективы применения // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57. № 11. С. 1174–1184.
 20. Sontu, U.B.; Yelasani, V.; Musugu, V.R.R. Structural, Electrical and Magnetic Characteristics of Nickel Substituted Cobalt Ferrite Nano Particles, Synthesized by Self Combustion Method // *J. Magn. Magn. Mater*. 2015. V. 374. P. 376–380.
 21. Wena W., and Wu Jin-Ming. Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability. *RSC Adv*. 2014. V. 4. 58090. DOI: 10.1039/c4ra10145f
 22. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. Под научной редакцией В.Н. Анциферова. Машиностроение. Москва. 2007. 471 с.
 23. Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф., Лецко А. И., Баринова А. П., Витязь П. А., Ляхов Н.З. Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанокomпозиционных порошков

- интерметаллид/оксид с использованием механокомпозитов-прекурсоров // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45. № 5. С. 51-59.
24. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. ФИЗМАТЛИТ, Москва, 2005. 416 с.
 25. Meyer H.-J. Solid state metathesis reactions as a conceptual tool in the synthesis of new materials // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 5973–5982.
 26. Берестовая А.А., Шаповалов В.В. Термодинамический анализ процесса горения в оксидных и пероксидных солевых системах // Научный вестник НИИГД «Респиратор». 2022. № 2 (59). С. 26-33.
 27. Janes R.A., Aldissi M., Kaner R.B. Controlling Surface Area of Titanium Nitride Using Metathesis Reactions // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 4431–4435.
 28. Берестовая А.А., Шаповалов В.В. Использование отработанных компонентов перекисных средств регенерации воздуха в технологии получения функциональных материалов // Вестник Донецкого национального университета. Серия Г: Технические науки. 2022. № 3. С. 57-64.
 29. Thermal constants of substances // Database. Institute of Thermophysics of Extreme States RAS; Moscow State University. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.htm>
 30. Шаповалов В. В., Ванин В.И., Мнускина Ю.В. Кинетика термического разложения надпероксида натрия // Вопросы химии и химической технологии. 2002. № 2. С. 23-26.
 31. Садовая И.В., Шаповалов В.В., Алехов Ю.А., Афанасьев В.В. Математическая модель процесса синтеза интерметаллидов в системе Ni–Al // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2024. Т. 2 (56)
 32. Choudhary S., Bisht A., Mohapatra S. Microwave-assisted synthesis of α -Fe₂O₃/ZnFe₂O₄/ZnO ternary hybrid nanostructures for photocatalytic applications // Ceramics International. 2020. V. 47. P. 3833-3841.

Об авторах:

ШАПОВАЛОВ Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий отделом синтеза неорганических веществ ФГБОУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). e-mail: wwshapovalov@gmail.com

БЕРЕСТОВАЯ Алина Анатольевна – научный сотрудник отдела синтеза неорганических веществ ФГБОУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). e-mail: alina865@yandex.ru

Analysis of the process of zinc ferrite formation during solid-phase exchange in the $\text{ZnSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ system under dynamic heating conditions

V.V. Shapovalov, A.A. Berestovaya

Research Institute "Reaktivelektron", Donetsk

The solid-phase exchange method is a promising direction in the synthesis of micron and nanoscale materials. The mechanism and energy of reactions are determined by the exchange of parts of molecules involved in the interaction. The solid-phase synthesis of zinc ferrite in the $\text{ZnSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ system is considered as an object of research. Thermodynamic calculations show that the temperature in the reaction system reaches 1300 K, which is sufficient for the formation of ferrite. The sodium sulfate and oxygen formed in the reaction prevent the agglomeration of ferrite particles. A mathematical model of the process is proposed, including differential equations of solid-phase chemical kinetics and energy balance under non-isothermal conditions. The software of the model has been developed. Numerical analysis has established that the thermophysical parameters of the system and side reactions have a significant effect on the process of ferrite formation. An increase in sample size and a decrease in heat loss contribute to the formation of zinc ferrite. Zinc ferrite powders were obtained and their magnetic characteristics were determined.

Keywords: *Solid-phase exchange, zinc ferrite, synthesis, mathematical model of the process, solid-phase kinetics, energy balance, iron(III) sulfate, zinc sulfate, sodium peroxide.*

Дата поступления в редакцию: 15.08.2024.

Дата принятия в печать: 19.08.2024.