

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №3–4, 2008** Химический журнал Армении

УДК 541.128.13 + 541.127 + 661.491 + 541.49

**ХИМИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС СУЛЬФИДА ЦИНКА СМЕСЬЮ ПАРОВ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ВОДЫ**

Г. Л. ГРИГОРЯН и Л. Г. ТАДЕВОСЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0049, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: garnikg@ysu.am

Поступило 18 III 2008

Впервые изучен процесс химического переноса сульфида цинка смесью паров пероксида водорода и воды при различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ в области температур 273–373 К. Установлено, что максимальная скорость накопления промежуточного соединения в газовой фазе с повышением температуры уменьшается. Показано, что кривая зависимости скорости переноса вещества от парциального давления паров воды проходит через максимум. Максимальная скорость соответствует давлению паров воды ~50 Па при давлении пероксида 8 Па.

Рис. 6, библиографических ссылок 14.

При решении многих прикладных задач успешно используется химический перенос вещества [1–4]. При изучении гетерогенной реакции паров пероксида водорода с некоторыми кристаллическими соединениями – солями, оксидами и халькогенидами, наблюдается химический перенос твердого соединения при низких температурах [5–12]. Установлено, что эти процессы являются химическими транспортными реакциями (ХТР) [13]. В отличие от известных ХТР они протекают и при низких температурах, в некоторых случаях начиная от 273 К и выше [8–12]. Будучи новыми реакциями, они требуют детального изучения. В связи с этим становится важным изучение этих процессов с использованием различных твердых соединений. В настоящей работе изучены закономерности химического переноса ZnS смесью паров пероксида водорода и воды в различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на стеклянной вакуумно-проточной установке по методике, описанной в работе [8]. Схема реактора представлена на рис. 1. Реактор представляет из себя пирексовую трубку (1) диаметром 1.5 см и длиной 2 см, в центре которой коаксиально вставлена другая пирексовая трубка (2) диаметром 1 см. В ложкообразном кончике (3), объем которого составляет ~1 см³, помещается ZnS (4) в виде кусков. Смесь паров пероксида водорода и воды, проходя с заданной скоростью через (5), реагирует с транспортируемым веществом (4), образуя на поверхности промежуточное соединение (ПС), которое частично переходит в газовую фазу и с потоком газа выходит из реактора. Рабочая температура твердого образца поддерживается постоянной с помощью терморегулятора, датчиком которого является хромель-алюмелевая термопара (6).

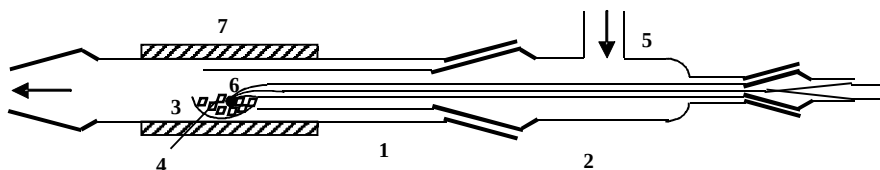


Рис. 1. Схема реактора: 1, 2 – пирексовые трубки, 3 – ложкообразный кончик, 4 – таблетированный образец, 5 – вход смеси паров пероксида и воды, 6 – термопара, 7 – электрическая печь. Стрелками обозначены пути прохождения потока газов.

Реактор такой конструкции позволяет проводить не только кинетические исследования, но и получить данные о состоянии поверхности образца до и после реакции с помощью физических методов анализа.

В качестве источника пероксида водорода и воды использовали водный раствор H_2O_2 марки “ос.ч.”. Определенное соотношение паров пероксида водорода и воды в газовом потоке обеспечивалось с помощью выбора известной концентрации водного раствора пероксида водорода. В ходе эксперимента ампула с пероксидом термостатировалась при 273 К. В качестве твердого контакта использовали образцы сульфида цинка (99.99% чистоты компании Aldrich) в двух состояниях: в первом случае ZnS был в виде кусков, а во втором – в виде суспензии, нанесенной на поверхность реактора. Перед использованием суспензия была высушена под вакуумом. В обоих случаях общая геометрическая поверхность составляла $S \approx 2 \text{ см}^2$, объем реактора $V \approx 1 \text{ см}^3$.

Анализ цинксодержащего соединения в конденсате, полученном при вымораживании газового потока при температуре жидкого азота, осуществляли на атомно-абсорбционном спектрометре “ААС-30” по методике, описанной в работе [8]. Рентгеноструктурный анализ твердых образцов проводили на дифрактометре “Дрон-3”.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что при комнатной температуре под влиянием смеси паров $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ происходит химический перенос ZnS . Кинетические кривые накопления ПС в газовой фазе для обоих образцов (в виде кусков и суспензии) существенно не отличаются друг от друга. На рис. 2 представлена кинетическая кривая накопления ПС в газовой фазе при 298 К, давлении паров H_2O_2 16 Па ($P_{\text{общ}} = 26.7$ Па), соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1.5$. Как видно из этих данных, концентрация ПС по мере увеличения времени контакта увеличивается с убывающей скоростью. Процесс протекает с максимальной скоростью при коротких временах контакта. В условиях наших экспериментов оно составляет примерно $1 \cdot 10^{-2}$ с. При больших временах контакта ($> 6 \cdot 10^{-1}$ с) скорость накопления стремится к нулю, концентрация ПС достигает своего максимального значения $(\text{ПС})_{\text{макс}}$.

Величина концентрации ПС в реакционной зоне определяется конкуренцией процессов перехода его с поверхности в газовую фазу и дальнейшим гетерогенным разложением. В соответствии с этим скорость накопления (W) будет:

$$W = \frac{d[\text{ПС}]}{dt} = W_{\text{ген}} - W_{\text{разл}}, \quad (1)$$

где $[\text{ПС}]$ – концентрация ПС в газовой фазе, $W_{\text{ген}}$ – скорость генерации, а $W_{\text{разл}}$ – скорость гетерогенного разложения ПС. С учетом литературных [11] и полученных в настоящей работе данных уравнение (1) можно написать в таком виде:

$$W = \frac{d[\text{ПС}]}{dt} = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \frac{k_{\text{ген}}}{k_{\text{разл}}} \left[(k + k_{\text{разл}}) e^{-(k+k_{\text{разл}})t} - k e^{-k \cdot t} \right], \quad (2)$$

где $k_{\text{ген}}$, $k_{\text{разл}}$ и k – константы скоростей генерации ПС, гетерогенного разложения ПС и пероксида водорода, соответственно, а $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ – исходная концентрация пероксида.

Температурная зависимость максимальной скорости переноса ($W_{\text{макс}}$) в области 273–373 К, определенная при малых временах контакта ($t \approx 1 \cdot 10^{-2}$ с) и при давлении паров H_2O_2 16 Па ($P_{\text{общ}} = 26.7$ Па), представлена на рис. 3. Как видно из этих данных, по мере увеличения температуры скорость накопления ПС в газовой фазе уменьшается. Согласно данным работ [9,11], в случае ZnO такое уменьшение скорости наблюдается при температуре выше 283 К. До этой температуры скорость химического переноса оксида цинка с повышением температуры увеличивается, т.е. кривая накопления ПС для ZnO имеет максимум при 283 К. По-видимому, и в случае ZnS кинетическая кривая имеет максимум, однако он смещен в сторону более низких температур, где процесс химического переноса ZnS не изучен из-за методических трудностей.

Интересно, что максимальная скорость накопления ПС в газовой фазе, рассчитанная по выражению (2) при $t = 1 \cdot 10^{-2}$ с и при любых значениях кинетических констант, входящих в это выражение, по мере повышения температуры неуклонно растет. А как следует из данных рис. 3, экспериментально полученные данные не подчиняются описанной зависимости. Такое несовпадение расчета с экспериментом, по-видимому, связано с тем, что значения предэкспоненциальных членов кинетических констант $k_{ген}$, $k_{разл}$ и k имеют температурную зависимость. Это может иметь место в гетерогенных реакциях только в том случае, если состояние поверхности будет разное при различных температурах. В пользу последнего предположения свидетельствуют также данные, полученные с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии поверхности образцов до и после реакции.

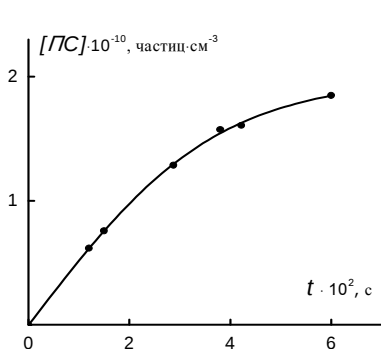


Рис. 2. Кинетическая кривая накопления ПС в газовой фазе.

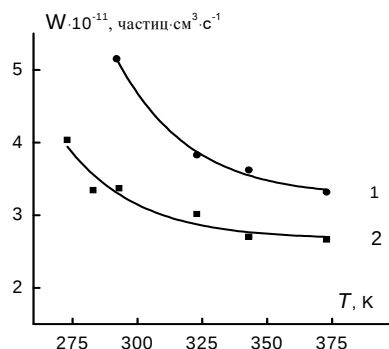
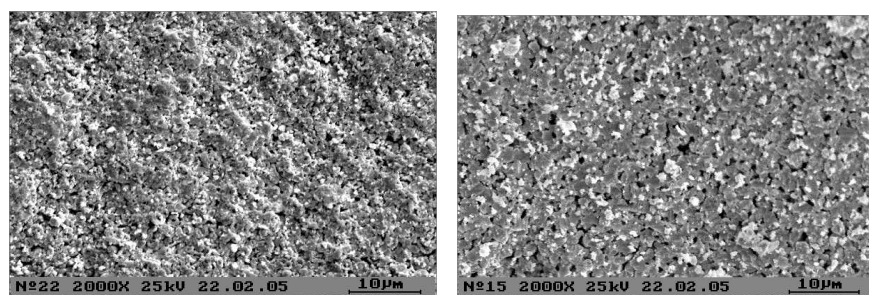


Рис. 3. Температурная зависимость скорости накопления ПС в газовой фазе для кусков ZnS (1) и для ее суспензии (2).

На рис. 4 представлены снимки микроструктуры поверхности ZnS до и после реакции. Наглядно видно изменение поверхности под влиянием реакции. А на рис. 5 приведены дифрактограммы образцов ZnS до и после реакции. Из этих данных видно, что значения 2θ основных пиков дифрактограмм ZnS не меняются, новые пики тоже не наблюдаются, однако сильно уменьшаются интенсивности пиков.

По-видимому, ZnS в поверхностном слое под влиянием реакции покрывается новообразованиями в аморфном состоянии, что и является причиной уменьшения как интенсивностей пиков дифрактограммы, так и изменения микроструктуры поверхности, в итоге приводящие к уменьшению скорости переноса вещества (рис. 4).



а

б

Рис. 4. Микроструктура поверхности образца ZnS: (а) – исходное состояние, (б) – после взаимодействия со смесью паров H_2O_2 и H_2O .

Как показано в работе [12], в реакции химического переноса ZnO парами H_2O_2 вода влияет на скорость процесса. В связи с этим в настоящей работе изучено влияние парциального давления паров воды на скорость переноса ZnS в условиях постоянного давления паров H_2O_2 ($P_{\text{H}_2\text{O}_2} = 8 \text{ Па}$) и температуры ($T = 273 \text{ К}$). Полученные данные представлены на рис. 6. Из этих данных видно, что при увеличении парциального давления паров воды скорость процесса сначала увеличивается, проходя через максимум, затем уменьшается, т.е. большие значения давления паров воды действуют на процесс отрицательно. Максимальное значение скорости переноса наблюдается при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 \approx 6$. Эти закономерности по влиянию воды на процесс можно объяснить с точки зрения свойств наноструктурной пленки воды [14], образующейся на поверхности ZnS в ходе процесса. Такая нанопленка воды, по-видимому, играет существенную роль в процессе выхода фрагментов кристаллической решетки на поверхностный слой образца. Так как структурирование воды происходит тонким слоем только на поверхности, то можно полагать, что дальнейшее увеличение количества воды приводит к увеличению толщины слоя «чистой» воды и, как следствие, ограничению выхода фрагментов кристаллической решетки на поверхность пленки. В результате уменьшается скорость процесса химического переноса соединений, что и наблюдается в наших экспериментах.

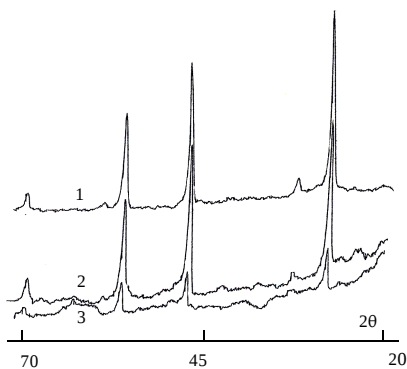


Рис. 5. Дифрактограмма образца ZnS: 1 (исходное состояние, 2,3 (после взаимодействия со смесью паров H_2O_2 и H_2O в течение 1 и 30 ч, соответственно.

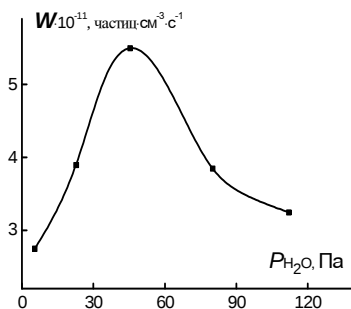


Рис. 6. Зависимость скорости накопления ПС в газовой фазе от давления паров воды.

Таким образом, впервые показано, что сульфид цинка подвергается химическому переносу смесью паров пероксида водорода и воды начиная с 273 К. Скорость переноса вещества с повышением температуры уменьшается, а ее зависимость от парциального давления воды проходит через максимум.

ՑԻՆԿԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՄԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՋՐԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Գ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Առաջին անգամ ուսումնասիրվել է ZnS-ի քիմիական տեղափոխությունը ջրածնի պերօքսիդի և ջրի գոլորշիների տարբեր հարաբերությամբ խառնուրդի միջոցով, 273 փ 373 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում: Ցույց է տրվել, որ զագային ֆագում միջանկյալ միացության կուտակման արագությունը ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց նվազում է: Ջրի գոլորշու պարզիալ ճնշումից նյութի տեղափոխության արագության կախվածության կորը անցնում է մաքսիմումով: Արագության մեծագույն արժեքը H_2O_2 -ի 8 Պա ճնշման դեպքում համապատասխանում է ջրի գոլորշու 50 Պա ճնշմանը:

CHEMICAL TRANSPORTATION OF ZINC SULFIDE BY MEANS OF HYDROGEN PEROXIDE AND WATER VAPORS MIXTURE

G.L. GRIGORYAN and L.G. TADEVOSYAN

Yerevan State University
Armenia, 0049, Yerevan, A.Manoukian str., 1
E-mail: garnikg@ysu.am

For the first time it was shown that ZnS chemical transportation takes place by means of a mixture of hydrogen peroxide and water vapors in different ratios.

The kinetic curve of the Intermediate Compound (IC) accumulation, formed by hydrogen peroxide vapors and ZnS interaction, was investigated at 298 K temperature, water pressure 26,7 Pa and ratio $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,5$. It was shown that IC concentration increases with increase of the contact time - reaching its maximum value. The process goes fast in case of short contact time. In case of our experiment it is approximately $1 \cdot 10^{-2}$ s.

The dependence of ZnS chemical transportation rate on temperature was investigated in the range of 273-373 K, short contact time ($1 \cdot 10^{-2}$ s), and in condition of 16 Pa pressure of H_2O_2 vapors ($P_{\text{total}} = 26,7$ Pa). It was shown that material transportation rate decreases parallel to temperature increase. According to x-ray analysis the reason for that is the modification of surface state at different temperatures.

ZnS chemical transportation in case of a mixture of hydrogen peroxide and water vapors in different ratios was investigated. It was shown that the curve of material transportation rate dependence on water vapors partial pressure passes through the maximum. In case of 8 Pa pressure of H_2O_2 the maximum rate value corresponds to 50 Pa pressure of water vapors. The positive influence of H_2O is explained by the formation of a structured water layer with unique properties on ZnS surface, due to which the tearing off of material molecules from the crystal-lattice becomes easier, and the negative influence - by the formation of an ordinary water layer.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ntep J.M., Hassani S.S., Lusson A., Carli A.T., Ballutard D., Didier G., Triboulet R.* // J. Crystal Growth, 1999, v. 207, issues 1-2, p. 30.
- [2] *Mikami M., Sato T., Wang J., Masa Y., Isshiki M.* // J. of Crystal Growth, 2006, v. 286, p. 213.
- [3] *Sebastian P.J., Narvaez J., Sanchez A.* // J. Phys., D: Appl. Phys., 1996, v. 29, p. 1356.
- [4] *Jiang J., Ozaki T., Machida K., Adachi G.* // J. Alloys and Compounds, 1998, v. 264, №1, p. 157.
- [5] *Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
- [6] *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* // ЖФХ, 1990, т. 64, с. 2548.
- [7] *Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №3-4, с.240.
- [8] *Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л.* // Информационные технологии и управление, 2006, №1, с.152.
- [9] *Бегларян А.А., Оганнисян Г.Р., Григорян Г.Л.* // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, № 3, с.375.
- [10] *Григорян Г.Л., Гукасян П.С., Мартирян А.И., Бегларян А.А., Григорян Г.С.* // ЖФХ, 2007, № 8, с.1379. [Grigoryan G.L., Gukasyan P.S., Martiryan A.I., Beglaryan A.A. and Grigoryan G.S. // Russ. J. Phys. Chem. A, 2007, v. 81, №8, p. 1212.
- [11] *Григорян Г.Л.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с.636.
- [12] *Григорян Г.Л., Тадевосян Л.Г., Гукасян П.С.* // ЖФХ, 2006, №8, с.2241. [Grigoryan G.L., Tadevosyan L.G. and Gukasyan P.S. // Russ. J. Phys. Chem., 2006, v. 80, №12, p. 1999.
- [13] *Шефер Г.* Химические транспортные реакции. М., Мир, 1964, 189 с.
- [14] *Бадалян Г.Г., Григорян Г.Л.* // Химическая физика, 2006, т.25, с.27.