

ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕГО ВОДОРОДА НА ПРОЦЕСС КИПЕНИЯ ВОДЫ

А.П. Астанкова, А.П. Ильин, А.Ю. Годымчук

Научно-исследовательский институт высоких напряжений ТПУ, г. Томск
E-mail: astankova@rambler.ru

Показано влияние дисперсности и содержания порошков алюминия в водной суспензии на окисление алюминия жидкой водой. Установлено, что после нагревания водной суспензии электровзрывного нанопорошка алюминия до 64...66 °С процесс окисления алюминия характеризуется последующим индукционным периодом и возможным саморазогревом суспензии с выделением тепла и водорода. Показано, что при саморазогреве водной суспензии, температура кипения не превышает 94 °С. Описан механизм кипения воды.

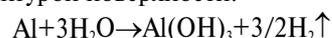
Введение

В настоящее время накоплены значительные экспериментальные результаты, показывающие, что наночастицы и нанопорошки являются новым состоянием вещества, характеризующимся одновременно свойствами твердого тела, жидкости и макромолекул [1]. Благодаря своему структурно-энергетическому состоянию они проявляют ряд необычных свойств [2].

Известно, что каждое вещество в жидком состоянии при определенных температуре и внешнем давлении кипит. Кипением называется процесс испарения жидкости не только с открытой поверхности, но и в ее толще, где начинают образовываться пузырьки пара. Обычно в жидкости, или в стенках сосуда, в который она помещена, имеется растворенный или поглощенный воздух. Образовавшийся небольшой пузырек газа наполняется насыщенным паром окружающей жидкости. Упругость пара в нем определяется температурой жидкости. Если температура жидкости такова, что давление насыщенного пара в пузырьке меньше внешнего давления над жидкостью, пузырек не растет. Этому препятствует и гидростатическое давление столба жидкости над ним, и внешнее давление, под которым находится жидкость.

Внешнее давление определяет равновесное состояние пузырька. Если внешнее давление увеличивать, то пузырек будет сжиматься. Если уменьшить, то объем пузырька увеличится. Пусть внешнее давление не меняется, но увеличивается температура. Когда температура жидкости достигает значения, при котором упругость ее насыщенного пара станет равна внешнему давлению, то давление пара внутри пузырька также будет равно внешнему. Дальнейшее повышение температуры приведет к тому, что давление пара внутри пузырька превысит внешнее, пузырек начнет расти, всплывать и по достижении поверхности лопнет, выпустив пар. Жидкость начинает испаряться не только с поверхности, но и с поверхности пузырьков внутри жидкости: жидкость кипит. Таким образом, для того, чтобы жидкость закипела, необходимо довести ее температуру до величины, при которой упругость ее насыщенных паров равна внешнему давлению, точнее несколько больше [3].

При взаимодействии нанопорошка алюминия (НПА) с водой наблюдается кипение суспензии. Таким образом можно получать молекулярный водород и оксиды-гидроксиды алюминия с развитой микроструктурой поверхности:



Реакция взаимодействия Al с водой является экзотермической, ее стандартная энтальпия составляет $-459,1$ кДж/моль. Прямым результатом тепловыделения является повышение температуры воды. При определенной температуре возможно протекание реакции окисления алюминия с самопроизвольным разогревом суспензии и последующим повышением температуры окружающей среды (воды) до кипения.

Целью настоящей работы являлось установление условий парообразования при температуре ниже 100 °С, исследование зависимости температуры кипения суспензии от содержания в ней нанопорошка и его дисперсности.

1. Методика и техника эксперимента

В работе исследовались электровзрывные нанопорошки Al, полученные в разных условиях, и промышленный порошок алюминия АСД-1 (табл. 1).

Нанопорошок, обозначенный как НПА-М (рис. 1, а), получали с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП) в среде газообразного аргона с добавкой водорода (10 % об.) при избыточном давлении $1,52 \cdot 10^5$ Па, зарядном напряжении емкостного накопителя 24 кВ (диаметр алюминиевого проводника 0,3 мм, длина – 75 мм). Для придания устойчивости электровзрывному нанопорошку в воздухе после его получения проводили пассивирование при медленном окислении его воздухом [4].

Нанопорошки обозначенные: НПА-18, НПА-22, НПА-28 получали также с помощью электрического взрыва проводников, при тех же электрических параметрах и зарядном напряжении емкостного накопителя, соответственно, 18, 22, 28 кВ [4].

Анализ микроструктуры поверхности нанопорошка Al показал, что частицы имеют сферическую форму (рис. 1, а), при этом диаметр большинства частиц не превышал 100 нм.

Промышленный порошок алюминия АСД-1 получен распылением расплава Al в среде аргона. Форма частиц сферическая ~100 мкм.

Параметры химической активности определяли по данным термического анализа (термоанализатор Q-600 Научно-аналитического центра ТПУ). Содержание металлического Al определяли волюмометрическим методом. Площадь удельной поверхности определяли по методу БЭТ.

Таблица 1. Параметры химической активности порошков алюминия

Образец	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, м ² /г	Температура начала окисления $t_{но}$, °С	Приведенный тепловой эффект окисления $S/\Delta m$, отн. ед.	Содержание металлического Al, мас. %
НПА-М	12±0,5	450	4,9	85,5
НПА-18	7,7±0,25	550	2,9	85,7
НПА-22	8,8±0,25	550	3,3	84,1
НПА-28	9,9±0,3	530	5,5	85,8
АСД-1	0,15±0,03	680	2,1	99,5

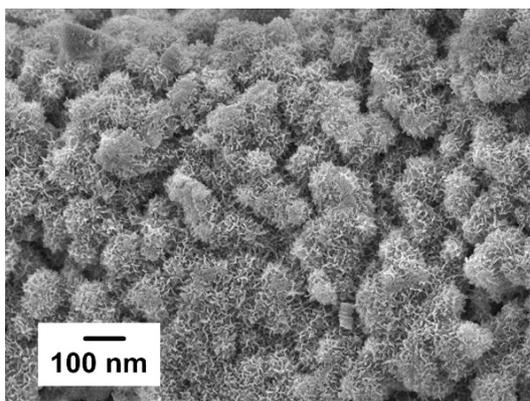
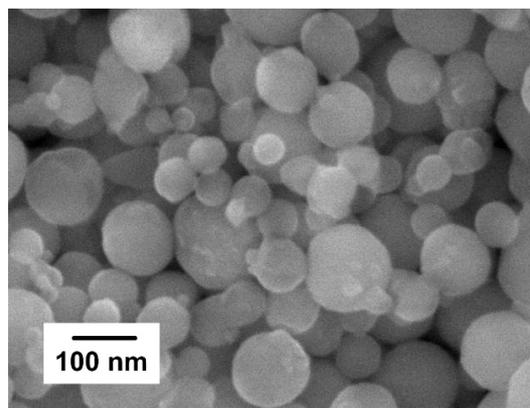


Рис. 1. Микрофотографии нанопорошка Al: а) исходного; б) продукта его взаимодействия с водой

На основе порошков Al и подогретой дистиллированной воды (50 °С) приготавливали образцы водных суспензий при массовом соотношении H₂O:Al=100:1...6:1. Непрерывно перемешиваемая суспензия в термостойком стакане подогревалась до 64...66 °С (магнитная мешалка с подогревом), после чего перемешивание суспензии продолжалось без нагревания (магнитная мешалка без подо-

грева). В качестве датчика температуры, регистрируемой с помощью электронного самопишущего потенциометра «КСП-4», использовали хромель-алюмелевую термопару (диаметр проводников 0,3 мм). Температуру контролировали также с помощью образцового ртутного термометра с точностью ±0,1 °С. Измерение температуры проводили от начала нагрева (~50 °С) до остывания (~25 °С) суспензии. После реакции избыток воды удалялся методом декантации, а продукты (рис. 1, б) высушивались на воздухе при 25 °С. Для определения фазового состава продуктов гидротермического взаимодействия использовался дифрактометр Rigaku D-MAX/V. Запись рентгенограмм выполнялась с использованием CuK_α-излучения в диапазоне углов 2θ от 20 до 100°.

2. Обсуждение результатов

В результате проведения экспериментов было установлено, что при непрерывном перемешивании нагретой до 64...66 °С суспензии нанопорошка Al (рис. 2, область 1) и отсутствии источника внешнего нагрева (рис. 2, область 2) тепловой процесс характеризовался определенным индукционным периодом τ и относительно резким увеличением температуры суспензии с достижением максимального значения (рис. 2, T_{max}).

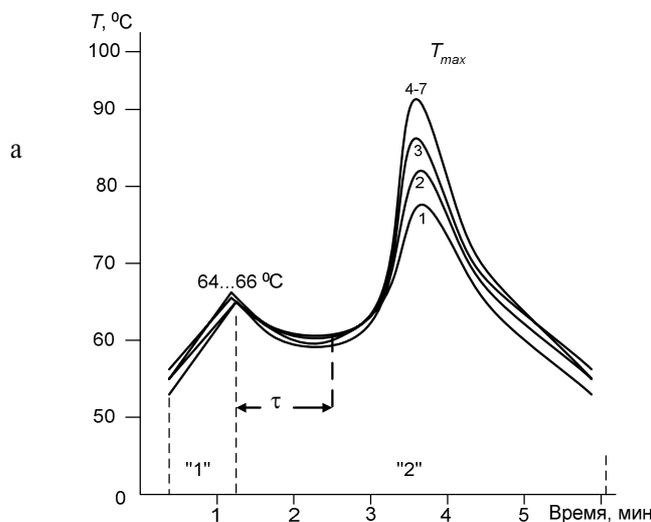


Рис. 2. Изменение температуры во времени при взаимодействии нанопорошка Al с водой при различном соотношении. Перемешивание суспензии: "1" – с подогревом; "2" – без подогрева; τ – индукционный период; T_{max} – максимальная температура суспензии, °С; 1, 2–7 – номера суспензий (см. табл. 2)

Максимальная температура суспензии заметно зависела от содержания в ней нанопорошка алюминия (рис. 2). На основе экспериментальных данных было установлено, что для суспензий с содержанием Al (H₂O:Al=50:1...33:1) характерен саморазогрев с достижением максимальной температуры суспензии 78...87 °С. При увеличении содержания Al (H₂O:Al=8:1) характерен саморазогрев с интенсивным тепловыделением (рис. 2, табл. 2, обр. 4) и

образованием твердых продуктов окисления алюминия (рис. 1, б) – оксигидроксида и гидроксида Al с очень малым содержанием алюминия, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (рис. 3) [5]. В то же время зарегистрирован предел соотношения НПА и воды ($H_2O:Al=8:1...25:1$), при котором максимальная температура суспензии за счет самопроизвольного разогрева суспензии начинается повышаться с образованием пара и выделением молекулярного водорода, достигая в итоге $92\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 2, обр. 4–7).

Таблица 2. Параметры протекания процесса взаимодействия нанопорошка Al с водой

Образец суспензии	Соотношение $H_2O:Al$ ($\pm 0,5$ мас. %)	Максимальная скорость роста температуры V_{max} , $^\circ\text{C}/\text{с}$	Максимальная температура суспензии, T_{max} , $^\circ\text{C}$	Содержание Al $^\circ$, ($\pm 0,5$ мас. %)
1	50:1	0,42	78	1,80
2	42:1	0,53	83	1,66
3	33:1	0,68	87	1,44
4	25:1	0,83	92	1,43
5	16:1	0,83	92	1,43
6	13:1	0,84	92	1,42
7	8:1	0,85	92	1,42

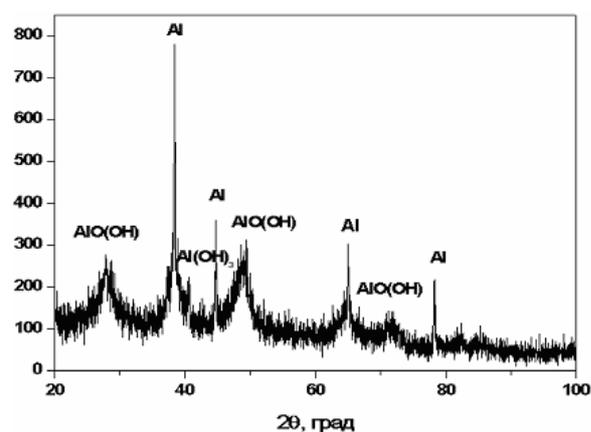
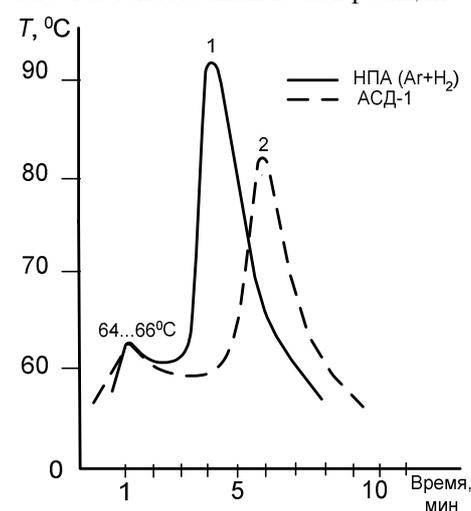


Рис. 3. Типичная рентгенограмма продукта взаимодействия нанопорошка Al и воды

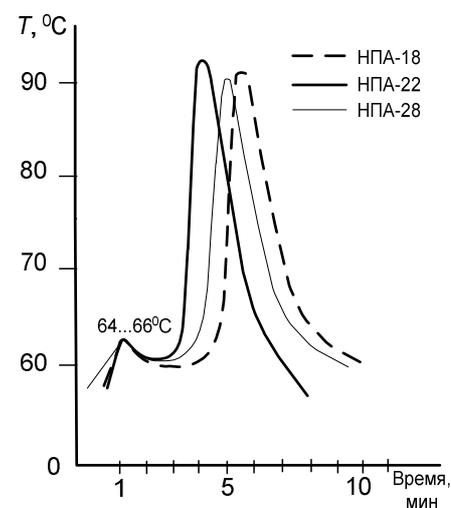
Площадь удельной поверхности порошков алюминия также повлияла на максимальную температуру суспензии. На рис. 4 представлены зависимости изменения температуры во времени для электровзрывных нанопорошков Al, и промышленного порошка АСД-1. Для АСД-1 характерен саморазогрев суспензии с достижением максимальной температуры равной $82\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4, а), при этом кипение не наблюдалось. Это связано с малой величиной площади удельной поверхности (табл. 1) и большим диаметром частиц, т. е. с невозможностью получения «горячего» водорода в этих условиях. На отсутствие существенного саморазогрева указывает состав продуктов взаимодействия: образуются только гидроксиды алюминия. В отличие от АСД-1, электровзрывные нанопорошки Al, имея высокую площадь удельной поверхности и дефектное состояние поверхности частиц, обладают вы-

сокой реакционной способностью (табл. 2). Максимальная температура суспензии с содержанием нанопорошков Al достигает $92...94\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4, б).

Связь между температурой частицы T и температурой окружающей среды T_0 описывается в рамках модели, предполагающей постоянное значение температуры во все объеме частицы, квазистационарность процессов тепло- и массопереноса в окружающей частицу среде и неизменность размеров физических свойств частицы в процессе взаимодействия со средой [6]. Последнее предположение справедливо вследствие того, что для достижения максимальной температуры T_{max} при саморазогреве требуется химическое превращение нескольких монослоев вещества на поверхности частицы. В отличие от более общего описания саморазогрева металлов при высоких температурах, рассматриваемая модель, описывающая саморазогрев при относительно низких температурах ($<500\text{ }^\circ\text{C}$), более соответствует поведению частиц нанопорошков в выбранных нами химических реакциях. При этом единственным источником саморазогрева предполагается теплота химической реакции.



а



б

Рис. 4. Изменение температуры суспензии во времени при взаимодействии с водой: а) НПА-М и АСД-1; б) НПА-18, НПА-22, НПА-28

Обозначим тепловой эффект химической реакции как ΔH . Скорость тепловыделения в результате химической реакции будет равна:

$$-\frac{dH_1}{dt} = V \cdot \Delta H \cdot U, \quad (1)$$

где V – скорость реакции; U – объем реагирующего слоя (граничный слой между металлом и оксидно-гидроксидной оболочкой).

Скорость отвода тепла от реагирующего слоя через оксидно-гидроксидную оболочку пропорциональна разности температур в объеме реагирующего слоя T и в окружающей среде T_0 :

$$\frac{dH_2}{dt} = \alpha \cdot S \cdot (T - T_0), \quad (2)$$

где α – коэффициент теплоотдачи оксидно-гидроксидной оболочки; S – поверхность теплоотвода.

Для реализации саморазогрева необходимо выполнение условия:

$$\left| \frac{dH_1}{dt} \right| > \left| \frac{dH_2}{dt} \right|,$$

Рост температуры в промежуточном слое будет продолжаться до достижения максимальной температуры T_{\max} , т. е. до установления теплового равновесия:

$$\left| \frac{dH_1}{dt} \right| = \left| \frac{dH_2}{dt} \right|,$$

Приравнивая правые части уравнений (1) и (2) получаем:

$$V |\Delta H| U = \alpha S (T_{\max} - T_0),$$

откуда:

$$T_{\max} = V |\Delta H| \frac{U}{\alpha S} + T_0.$$

Качественный анализ полученного выражения показывает, что с повышением скорости и теплового эффекта реакции, а также с увеличением реакционного объема величина T_{\max} растет, тогда как увеличение коэффициента теплоотдачи α и поверхности теплоотвода снижают T_{\max} . Температура окружающей среды T_0 входит как аддитивная составляющая в значение T_{\max} . Оценить максимально достигаемую температуру T_{\max} можно по фазовому и химическому составу образующихся в объеме реагирующего слоя продуктов реакции [6].

Согласно механизму окисления наночастиц алюминия с водой окислителем является H^+ , процесс окисления происходит на границе раздела оксида-гидроксида алюминия. Температура водорода равна температуре в зоне реакции. Тестом на температуру является фазовый состав продуктов окисления.

При температуре 20...25 °С скорость молекул водорода высока, и при столкновении с молекулами

воды молекулы водорода могут повышать свою скорость и энергию. В тоже время, если молекулы водорода имеют высокую скорость, то они могут ее передавать молекулам воды. При столкновении молекул воды с молекулами «горячего» водорода, образовавшегося в зоне реакции нанопорошка алюминия с водой (250...300 °С), они могут получить энергию, достаточную для перехода в парообразное состояние. Молекулы «горячего» водорода могут пронизывать воду аналогично элементарным частицам и формировать цепочки зародышевых пузырьков вдоль своего трека (следа). Внутри трека возможно образование водяного пара и, соответственно, пузырька пара также (стадия зарождения пузырька).

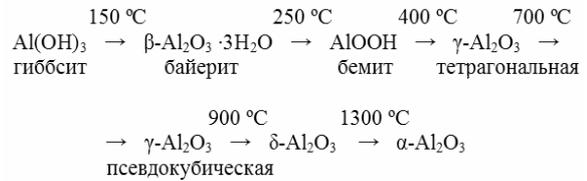


Рис. 5. Последовательность превращений гидроксида алюминия при нагревании

Молекулы водорода, попадая на границу пузырька и воды, могут способствовать парообразованию на поверхности пузырька и его росту. Образовавшийся небольшой пузырек газа наполняется насыщенным паром окружающей жидкости (воды). Повышение температуры воды и пара, за счет теплоты химической реакции, приведет к тому, что давление пара внутри пузырька превысит внешнее, пузырек начнет расти, всплывать и по достижении поверхности выбросит пар в окружающую атмосферу. Таким образом, происходит кипение (парообразование) при температуры воды ниже 100 °С – неравновесное кипение за счет передачи энергии «горячим» водородом парам воды, что наблюдалось экспериментально: кипение воды при 92...94 °С.

Выводы

1. Показано, что при саморазогреве суспензий нанопорошков Al в жидкой воде температура кипения суспензии не превышает 94 °С. Описан механизм кипения воды.
2. Процесс окисления нанопорошка Al жидкой водой в суспензии, нагретой до 64...66 °С, сопровождается индукционным периодом и последующим саморазогревом с выделением молекулярного водорода.
3. Максимальная температура суспензии при саморазогреве зависит от содержания и дисперсности порошков Al. Полное окисление порошков Al происходит при соотношении $H_2O:Al=8:1...25:1$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-08-00707.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
2. Пуин А.Р., Tikhonov D.V., Tolbanova L.O., An V.V. Threshold phenomena in nanopowders // Известия вузов. Физика. – 2006. – № 8 (Приложение). – С. 550–552.
3. Химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
4. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском по-

- литехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133–139.
5. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 1. – С.102–104.
6. Ильин А.П., Громов А.А. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора. – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – 131 с.

Поступила 27.12.2006 г.

УДК 546.791.6'161

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДЕСУБЛИМАЦИИ ЛЕТУЧИХ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

П.А. Смолкин, А.С. Буйновский, В.В. Лазарчук, А.А. Матвеев, В.Л. Софронов

Северская государственная технологическая академия
E-mail: spa-net@mail.ru, sofronov@ssti.ru

Разработана математическая модель для расчета оптимальных температур десублимации фторидов металлов и числа ступеней десублимации, что позволяет довести степень извлечения целевого продукта из парогазовой смеси практически до 100 %. Опытная проверка результатов моделирования при десублимации гексафторида урана показала на хорошую сходимость с теоретическими данными.

Введение

В технологии получения ряда чистых веществ и полупродуктов, в том числе и технологии ядерного горючего, особое значение имеет сублимационно-десублимационный передел, являющийся рафинировочной операцией.

Все существующие десублиматоры по способу выделения твердой фазы из газового потока можно условно разделить на три группы: поверхностные, объемные и смешанные [1]. Однако все эти аппараты имеют существенный недостаток – невысокий выход в десублимат основного продукта (80...90 %), причиной которого является образование аэрозолей при сильном переохлаждении пара десублимирующегося вещества и их унос из системы.

В промышленности процессы десублимации ZrF_4 , TiF_4 , UF_6 , WF_6 , ReF_6 и других летучих фторидов металлов обычно ведут при температурах, которые значительно ниже истинных температур десублимации. Последнее вызывает образование центров кристаллизации в объеме аппарата и, как следствие, потерю продукта в виде аэрозолей.

Ранее проведенные нами исследования влияния температуры поверхности аппарата на процесс десублимации тетрафторида титана показали [2], что при уменьшении температуры десублимации ниже истинной на 250 °С образуется рыхлый, игольчатого типа десублимат; на 150 °С – слой сыпучего продукта; на 100 °С – твердый стекловидный продукт по всему слою. При этом потери продукта на выходе из десублиматора составили 27, 12 и 5 мас. %, соответственно.

Наиболее эффективным способом организации процесса десублимации явился бы такой, при котором в условиях изменяющегося теплового режима удалось бы подавить процесс появления аэрозолей и контролировать нарастание слоя десублимата, обеспечивая максимальное заполнение аппарата и его проходимость.

1. Образование аэрозолей при пересыщении пара

Сущность процесса десублимации заключается в доставке газообразных молекул продукта из объема парогазовой смеси к холодной поверхности десублиматора. Поскольку десублимация может протекать с высокой скоростью только при выполнении условия [1]

$$S = \frac{P}{P_{\infty(T)}} \leq S_{кр}, \quad (1)$$

где S – степень пересыщения парогазовой смеси; $S_{кр}$ – критическая степень пересыщения, выше которой начинается процесс образования зародышей твердой фазы в объеме аппарата; P , $P_{\infty(T)}$ – текущее давление газа в системе и давление пара вещества над его десублиматором при данной температуре, то в зависимости от того, каким образом организован процесс десублимации, возможны различные пути его протекания.

Если $S_{кр}$ достигается только на поверхности десублиматора, то весь продукт осядет на ней. При этом, чем ниже ее температура, тем выше скорость процесса десублимации. Однако экспериментально установлено [2], что выход продукта в десублимат