

рее и определяется только суммированием показаний верхней и боковой шкал:

$$\rho_{III}(t_{CT}) + \rho_{Sm}(t_{раб.}) = \\ = -0,242 - 0,258 = -0,5\%.$$

#### Заключение

Предложена новая номограмма для определения отравления самарием  $^{149}_{62}\text{Sm}$  в режимах пуска свежего реактора и его останова.

Точность номограммы можно улучшить, разбив ее на несколько интервалов по времени. Наиболее практически значимыми и удобными, на наш взгляд, шкалами  $t$  являются: интервалы времени – 0...12 и 0...60 суток. Первая номограмма со шкалой

времени 0...12 суток (рис. 3) обеспечивает наиболее высокую точность в расчетах прометиевого провала, вторая – со шкалой 0...60 (рис. 5) – расширяет диапазон расчетов установления равновесного отравления самарием.

Кроме того, номограмма, представленная на рис. 5, более наглядна в сравнении динамики развития обоих эффектов и может быть применена для расчетов графоаналитическим методом других режимов отравления.

Получаемые номограммным методом значения параметров отравления отличаются достаточной точностью, а использование номограмм является для обучения оперативного персонала более удобным с точки зрения наглядности методом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисов А.А., Пучков В.Н. Физические основы эксплуатации ядерных паропроизводящих установок. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 504 с., ил.
2. Владимиров В.И. Практические задачи по эксплуатации ядерных реакторов. Изд. 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Атомиздат, 1986. – 304 с., ил.
3. Валуев И.Б., Горлов Р.П., Кузьмин А.В. Изменение отравления условного теплового реактора самарием на переменных режимах // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Том 306. – № 2. – С. 67–71.
4. Горлов Р.П., Кузьмин А.В. Номограммы для расчета отравления самарием в режимах пуска свежего реактора и останова // Энергетика: экология, надежность, безопасность. Матер. VI Всеросс. научно-техн. конф. – Томск, 2000. – Т. 1. – С. 194–196.
5. Горлов Р.П., Кузьмин А.В. Номограммный метод расчета отравления самарием в режимах пуска свежего реактора и останова // Современные техника и технологии: Труды VII Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых. – Томск, 2001. – Т. 1. – С. 69–71.

УДК 532.6

## МИКРОПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

В.А. Мамаева\*, А.И. Мамаев\*\*

\*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. г. Томск

\*\*ООО «Техника и технология электрохимии». г. Томск

E-mail: aim@galore.tomsk.ru, atte@mail.tomsknet.ru

*Обнаружено новое явление – возникновение микроплазменных процессов на границе раздела двух жидких фаз. Проведено теоретическое моделирование начальных стадий возникновения микроплазменных процессов за счет изменения концентраций реагирующих веществ и напряженности электрического поля вблизи и на границе раздела двух жидких фаз в потенциостатическом режиме при высоковольтной поляризации границы раздела фаз.*

Высоковольтные электрохимические и микроплазменные процессы, протекающие на границе металлический электрод-электролит, находят все более широкое применение для получения многофункциональных оксидных керамических покрытий, обработки медицинских препаратов, изделий и инструментов. Теоретические и технологические вопросы для этих процессов достаточно развиты [1–4].

Внешние электрические поля оказывают существенное воздействие на физико-химические процессы в жидкостях. Особое влияние внешние электрические поля высокого напряжения оказывают на

границу раздела фаз. Физические процессы в жидкости проявляются как поляризационные в ее объеме и на границе раздела фаз, поляризация влияет на скорость химических реакций и фазовые превращения [5].

Обнаружено новое явление при высоковольтной поляризации границы двух жидких фаз – возникновение микроплазменных процессов [6].

Теоретическое описание сложных гетерогенных систем, и математическое моделирование кинетики сложных гетерогенных химических, электрохимических и микроплазменных процессов на грани-

це двух жидких фаз при высоковольтной поляризации представляет научный интерес. Актуально математическое моделирование и изучение строения границы раздела, описывающее состояние границы раздела под током, гидродинамику, напряженность электрического поля, концентрационные распределения реагирующих веществ.

Высоковольтная поляризация границы раздела и реализация условий протекания микроплазменных процессов позволит решать многие практические и технологические задачи, такие как интенсификация процессов экстракции, синтез новых материалов, очистка и стерилизация растворов.

Целью данной работы является теоретическое моделирование начальных стадий возникновения микроплазменных процессов, изменения концентраций реагирующих веществ, напряженности электрического поля вблизи и на границе раздела двух жидких фаз при высоковольтной поляризации ее в потенциостатическом режиме.

При прохождении электрического тока через границу раздела двух жидких фаз, сама граница раздела фаз поляризуется. Это приводит к тому, что величина поверхностного натяжения изменяется, граница раздела начинает двигаться, изменяется ее кривизна. Интенсивность движения границы раздела фаз зависит от величины поляризующего напряжения. Подобные явления наблюдались при поляризации жидких металлов (ртуть) и описаны в работе [7].

При постановке задач сделаны следующие допущения:

1. Поляризация границы раздела приводит к изменению поверхностного натяжения на ней. Тангенциальные составляющие силы приводят к движению самой границы раздела, это движение в математической модели при постоянной температуре

учтено линейной скоростью течения жидкости  $V$ . Поскольку жидкость имеет внутреннее трение (вязкость), то полагаем, что скорость перемешивания жидкости линейно уменьшается с увеличением расстояния от границы раздела фаз вглубь раствора.

2. На границе раздела двух жидких фаз протекают электрохимические реакции, в результате которых изменяются концентрации реагирующих ионов в приграничном слое. Считаем, что электрохимические и химические реакции являются быстрыми, процесс лимитируется доставкой ионов к поверхности.

3. Концентрации ионов в объеме водной и органической фаз принимаем равными 1 г/мл. Коэффициенты диффузии ионов в водной и органической фазах упрощенно считаем равными  $1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.

На границе раздела фаз протекает электрохимическая реакция. В потенциостатических условиях концентрация ионов на границе раздела фаз постоянна.

Концентрационные изменения с учетом перемешивания за счет движения границы раздела фаз определяются соотношением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

В стационарных условиях

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0. \quad (2)$$

тогда

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

Граничные условия:

$$C(\infty) = C_0, C(0) = C_s, V_x = V_0 - ax. \quad (4)$$

Величина скорости движения жидкости изменится линейно в зависимости от расстояния до гра-

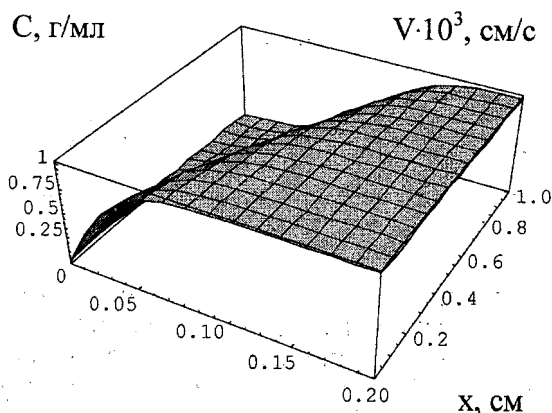


Рис. 1. Распределение концентрации ионов в зависимости от расстояния до границы раздела фаз и скорости ее движения. Концентрация ионов в объеме  $C_0=1$  г/мл, коэффициент диффузии  $D = 1,10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, объемная концентрация ионов вблизи поверхности раздела фаз  $C_s = 0,01$  г/мл,  $a = 0,01$  с<sup>-1</sup>

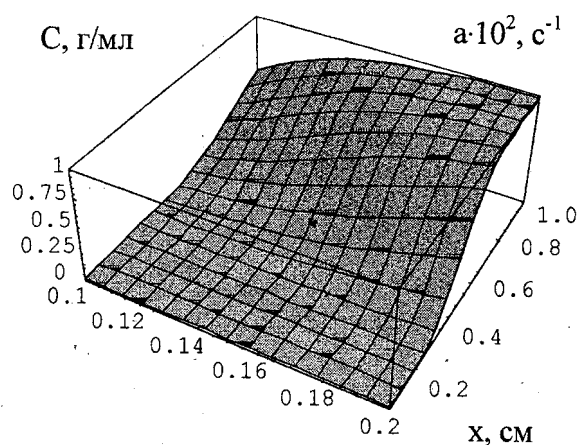


Рис. 2. Концентрационное распределение ионов в зависимости от расстояния до границы раздела фаз и коэффициента  $a$  при  $C_0=1$  г/мл,  $D = 1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $C_s = 0,01$  г/мл

ницы раздела  $x$ , тогда решение уравнения с учетом условий (2-4), полученное с помощью преобразования Лапласа, имеет вид:

$$C(x) = C_0 - \frac{C_0 - C_s}{1 - \operatorname{erf}\left[\frac{-V_0}{2aD}\right]} + \frac{(C_0 - C_s) \cdot \operatorname{erf}\left[\frac{-V_0 + ax}{\sqrt{2aD}}\right]}{1 - \operatorname{erf}\left[\frac{-V_0}{\sqrt{2aD}}\right]} \quad (5)$$

Результаты математического анализа полученного уравнения представлены на рис. 1, 2.

На рис. 1 приведены концентрационные распределения ионов в зависимости от расстояния до границы раздела фаз и скорости движения границы раздела. С увеличением скорости движения жидкости зона низких концентраций распространяется на большие слои жидкости, примыкающие к границе раздела фаз. Коэффициент  $a$  косвенно характеризует вязкость жидкости. Чем больше величина  $a$ , тем менее вязкая жидкость. Чем больше вязкость жидкости, тем более широкие слои жидкости вступают в движение, рис. 2.

Плотность тока определяется соотношением:

$$i = ZDF \frac{\sqrt{a}(C_0 - C_s) \exp\left(-\frac{(-V_0 + ax)^2}{2aD}\right) \sqrt{\frac{2}{\pi}}}{\sqrt{D}\left(1 + \operatorname{erf}\left[\frac{V_0}{\sqrt{2aD}}\right]\right)} \quad (6)$$

Напряженность электрического поля на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей в потенциостатическом режиме определяется соотношением

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial(IR)}{\partial x} = R \frac{\partial I}{\partial x} + I \frac{\partial R}{\partial x}, \quad (7)$$

где  $U$  – поляризующее напряжение,  $I$  – величина тока,  $R$  – сопротивление.

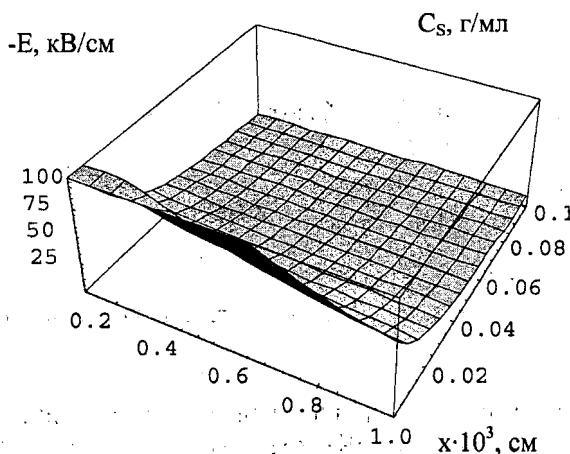


Рис. 3. Зависимость напряженности электрического поля от поверхностной концентрации реагирующих ионов и от расстояния до границы раздела фаз.

С учетом поверхности границы раздела  $S$  и зависимости сопротивления раствора от его концентрации

$$I = iS. \quad (8)$$

$$R = \int_0^x \frac{dl}{SkC(l)}, \quad (9)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности,

Значение величины  $k$  рассчитаны на основе данных по удельной электропроводности для растворов NaOH, KOH, NaCl, NaF [8]. Величина  $k$  изменяется от 0,05 до 0,015 Ом·см·л/г.

Тогда уравнение (7) упрощается:

$$-E = \frac{dU}{dx} = i \frac{d}{dx} \left[ \int_0^l \frac{dl}{kC(l)} \right] + \int_0^l \frac{dl}{kC(x)} \frac{di}{dx} \quad (10)$$

Если плотность тока не зависит от расстояния, то напряженность электрического поля определяется соотношением:

$$-E = \frac{dU}{dx} = i \frac{1}{kC(x)}. \quad (11)$$

Зная концентрацию реагирующих ионов в объеме фазы, уравнение (5) и подставляя ее в уравнение для напряженности электрического поля (11), получаем, что напряженность электрического поля определяется следующим уравнением:

$$-E = zFD\sqrt{a} \frac{(C_0 - C_s) \exp\left(\frac{(V_0 - ax)^2}{2aD}\right)}{\sqrt{D}\left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{V_0}{\sqrt{2aD}}\right)\right)} \sqrt{\frac{2}{D}} \left[ k(C_0 - \frac{C_0 - C_s}{1 - \operatorname{erf}\left[\frac{-V_0}{2aD}\right]} + \frac{(C_0 - C_s) \cdot \operatorname{erf}\left[\frac{-V_0 + ax}{\sqrt{2aD}}\right]}{1 - \operatorname{erf}\left[\frac{-V_0}{\sqrt{2aD}}\right]}\right)^{-1} \right]. \quad (12)$$

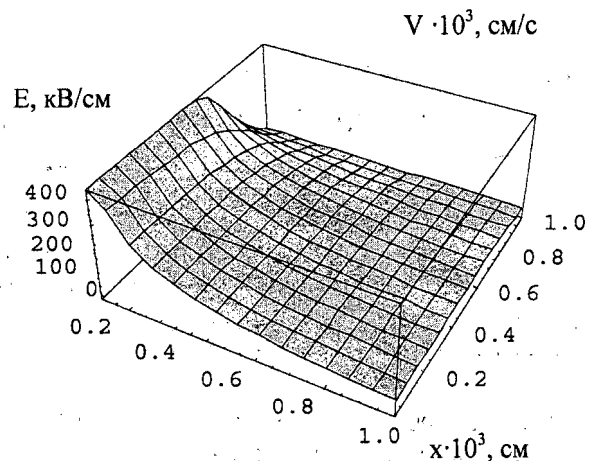


Рис. 4. Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до границы раздела фаз и скорости движения границы раздела фаз.  $C_0 = 1$  г/мл,  $D = 1,10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $C_s = 0,0001$  г/мл,  $k = 0,015$  Ом·см·л/г,  $a = 0,01$  с<sup>-1</sup>

Зависимости напряженности электрического поля от расстояния до границы раздела двух несмешивающихся жидкостей и поверхностной концентрации  $C_s$  представлены на рис. 3 при условии, что концентрация ионов в объеме  $C_0$  равна 1 г/мл, коэффициент диффузии  $D = 1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, объемная концентрация ионов вблизи поверхности раздела фаз изменяется от  $C_s = 0,01$  до  $0,1 C_0$ , коэффициент пропорциональности  $k = 0,015$  Ом·см·л/г (это соответствует растворам NaCl),  $a = 0,01$  с<sup>-1</sup>,  $V_0 = 0,0001$  см/с.

Максимальная напряженность электрического поля наблюдается на границе раздела фаз при истощении приэлектродного слоя по реагирующим ионам и формировании за счет этого истощения барьерного слоя. Особый интерес представляет вопрос о том, как зависит напряженность электрического поля от расстояния и скорости движения гра-

ницы раздела фаз. Поскольку скорость движения границы раздела фаз минимальна в начальный момент времени, то для достижения пробоя следует использовать импульсный потенциостатический режим. С уменьшением скорости движения границы раздела фаз (рис. 4) и уменьшением расстояния до границы раздела, напряженность электрического поля возрастает. Максимальное значение напряженности электрического поля достигает величин  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  В/см, что достаточно для пробоя образованного барьерного слоя.

Таким образом, предложенная модель объясняет возникновение барьерного слоя за счет концентрационных изменений ионов в процессе прохождения тока через границу раздела фаз в потенциостатическом режиме, возникновение напряженности поля достаточной для получения микроплазменных разрядов на границе раздела двух жидких фаз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамаев А.И. Физико-химические закономерности сильноточковых импульсных процессов в растворах при нанесении оксидных покрытий и модифицировании поверхности. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Томск, 1999. – 36 с.
2. Рамазанова Ж.М., Мамаев А.И. Получение износостойких покрытий на сплавах алюминия методом микродугового оксидирования // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 2. – С. 67–69.
3. Мамаев А.И., Чеканова Ю.Ю., Рамазанова Ж.М. Получение анодно-оксидных декоративных покрытий на сплавы алюминия методом микродугового оксидирования // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – № 4. – С. 41–44.
4. Будницкая Ю.Ю., Мамаев А.И., Мамаева В.А., Выборнова С.Н. Исследование влияния режимов формирования анодно-оксидных покрытий на их пористость // Перспективные материалы. – 2002. – № 3. – С. 48–55.
5. Красиков Н.Н. Влияние электрического поля на ионный состав водных растворов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76. – № 3. – С. 567–568.
6. Пат. 2198025 Россия. МКИ<sup>7</sup> В01J 19/18, G01N 27/26. Способ возбуждения микроплазменных разрядов на границе раздела двух жидких фаз // А.И. Мамаев, В.А. Мамаева. Заявлено 05.07.2001; Оpubл. 10.02.2003, БИПМ № 4. – С. 337.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1975. – 416 с.
8. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 836.

УДК 547.495.2:547.539.4

### НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МЕТИЛЕНБИСМОЧЕВИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕНИЛИДОЗОТРИФТОРАЦЕТАТА

Е.А. Мамаева, А.А. Бакибаев

Томский политехнический университет  
E-mail: eam@anchem.chtd.tpu.ru

На основе реакции 1-монозамещенных мочеви́н с фенилидозотрифторацетатом в метанольном растворе предложен новый метод синтеза 1,7-дизамещенных метиленбисмочевин

Мочевина обладает широким спектром полезных свойств, а ее производные являются структурными фрагментами многих лекарственных препаратов, обладающих выраженными противосудорожными, антигипоксическими, ферментиндуцирующими и другими фармакологически ценными свойствами [1]. Поскольку, литературные сведения о

превращениях мочеви́н под действием арилидозокарбоксилатов (АИК) ограничены сообщениями о применении мочеви́н в качестве вторичных субстратов в реакциях азаетероциклизации [2–7], на наш взгляд, существенный вклад как в химию карбамидов, так и в химию АИК вносят исследования их взаимной реакционной способности.