

4. Образцы исследованных нанопорошков алюминия в зависимости от продолжительности индукционного периода можно разделить на две группы: первую – с высокой стабильностью ($\tau_{\text{инд}} > 110$ сут.) и вторую – с низкой стабильностью ($\tau_{\text{инд}} < 40$ сут.).
5. Параметры активности исследованных нанопорошков алюминия: температура начала окисления, степень окисленности и др. не связаны определенной зависимостью с дисперсностью образцов. Активность нанопорошков по отношению к газообразной воде также имеет неоднозначный характер в зависимости от их дисперсности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрунин В.Ф. Тенденции развития научно-технического направления "Ультрадисперсные (нано-) материалы и нанотехнологии" // Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем: Матер. VI Всерос. (Междунар.) конф. – Томск. – М.: МИФИ, 2002. – С. 19–23.
2. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1988. – 178 с.
3. Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия водой в жидкой фазе // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 57–61.
4. Иванов В.Г., Гаврилюк О.В. Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 53–60.
5. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–74.
6. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 237 с.
7. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
8. Буланов В.Я., Кватер Л.И. и др. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 278 с.
9. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности нанопорошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
10. Котов Ю.А., Яворовский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки металлов. – 1978. – № 4. – С. 24–28.
11. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

УДК 532.6

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

В.А. Мамаева, А.И. Мамаев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. г. Томск
E-mail: aim@galare.tomsk.ru, atte@mail.tomsknet.ru
ООО "Техника и технология электрохимии"

Рассмотрено 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 гальваностатическом режиме при высоковольтной поляризации границы раздела фаз.

Возникновение микроплазменных процессов на границе раздела двух жидких фаз при высоковольтной поляризации обнаружено совсем недавно [1]. Микроплазменные процессы – это сложные многостадийные процессы, состоящие из химических, электрохимических реакций, стадии микроплазменных разрядов, а также стадий массопереноса за счет диффузии, миграции, конвекции и концентрационной поляризации, усиливающихся при высоковольтной поляризации границы раздела жидких фаз. Всестороннее исследование сложных многостадийных процессов актуально как с теоретической, так и с практической точек зрения [2–5].

Принципиально новым в электрохимии является моделирование и изучение строения границы

раздела двух жидких фаз при ее высоковольтной поляризации, описывающее состояние границы раздела под током, гидродинамику, концентрационные распределения реагирующих веществ, изменения напряженности электрического поля вблизи границы раздела и возбуждение на ней микроплазменных разрядов.

Для возбуждения микроплазменных процессов на границе раздела жидкость/жидкость необходимо выполнение, по крайней мере, трех условий:

- падение напряжения на границе раздела фаз должно быть достаточным для поляризации границы раздела фаз и протекания на ней электрохимических реакций;

- наличие барьерного слоя, то есть слоя вещества, находящегося или сформированного на границе раздела фаз и обладающего большим электрическим сопротивлением;
- напряженность электрического поля на границе раздела фаз, должна быть соизмерима с электрической прочностью барьерного слоя.

Рассмотрим распределение напряжения, подводимого к двум электродам, находящимся в разных не смешивающихся между собой жидкостях:

$$U = U_0 + U_V + IR_0 + IR_V + U_E, \quad (1)$$

где U_0 – поляризация электрода в органической фазе, U_V – поляризация электрода в водной фазе, IR_0 – падение напряжения в органической фазе, IR_V – падение напряжения в водной фазе, U_E – поляризация границы раздела двух несмешивающихся жидкостей.

Если величины поляризации электродов U_0 и U_V малы, а это достигается при использовании электродов с большой поверхностью, и электроды располагаются вблизи поверхности раздела жидкостей, то основное падение напряжения от источника питания локализуется на границе раздела двух жидких фаз.

Экспериментально показано, что высоковольтная поляризация границы раздела двух жидких фаз приводит к движению поверхности раздела, протеканию химических и электрохимических реакций, как на электродах, так и на границе раздела жидких фаз, в результате которых изменяются концентрации реагирующих веществ $C(x)$ вблизи границы раздела фаз. Происходит истощение слоя по ионам, вступающим в химические или электрохимические реакции, или обогащение слоя вблизи границы раздела фаз за счет накопления продуктов реакции, что приводит к созданию барьерного слоя и, следовательно, возможности возбуждения микроплазменных процессов на границе раздела двух жидких фаз.

В данной работе представлена математическая модель высоковольтной поляризации границы раздела двух жидких фаз в условиях полубесконечной диффузии в гальваностатическом режиме.

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \text{const}. \quad (2)$$

При высоковольтной поляризации граница раздела двух несмешивающихся фаз находится в движении. На границе протекают электрохимические реакции, в гальваностатическом режиме ток на границе раздела постоянен.

В стационарном режиме:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0; \quad (3)$$

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial C}{\partial x} = 0; \quad (4)$$

Граничные условия:

$$-SzFD \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = i = \text{const}; \quad (5)$$

$$C(\infty) = C^0. \quad (6)$$

Поляризация границы раздела приводит к изменению поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Тангенциальные составляющие силы приводят к движению самой границы раздела. Движение границы раздела в модели 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 и максимальна на границе раздела:

$$V_x = V_0 - ax; \quad x \leq \frac{V}{a}. \quad (7)$$

Решение уравнения для распределения концентрации $C(x)$ реагирующих ионов вблизи границы раздела двух жидких фаз, полученное с использованием преобразования Лапласа с учетом условий (2–7), имеет вид:

$$C(x) = C_0 + \frac{i}{SzFD} \cdot \sqrt{\frac{D\pi}{2a}} \cdot \exp\left[\frac{V_0^2}{2aD}\right] + \\ + \frac{-i}{SzFD} \cdot \sqrt{\frac{D\pi}{2a}} \cdot \exp\left[\frac{V_0^2}{2aD}\right] \cdot \text{erf}\left[\frac{-V_0 + ax}{2aD}\right]. \quad (8)$$

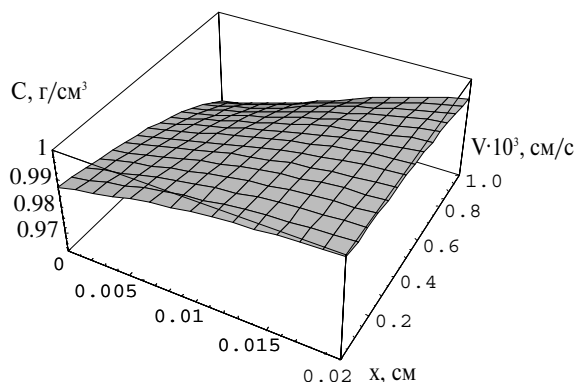


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации реагирующих ионов от расстояния до границы раздела фаз и скорости ее движения при условии, что концентрация ионов в объеме $C_0 = 1$ г/мл, коэффициент диффузии $D = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, плотность тока $i = -1$ А/см², $S = 1$ см², $F = 96500$, $z = 1$, $a = 0,1$, $k = 1$

Математический анализ полученного уравнения показывает, что при высоковольтной поляризации границы раздела жидких фаз наблюдается уменьшение концентрации реагирующих ионов (истощение) вблизи границы раздела фаз, то есть чем меньше расстояние до границы раздела, тем меньше концентрация. С увеличением скорости движения границы раздела фаз область низких концентраций реагирующих веществ распространяется на более широкие слои жидкости вблизи границы раздела фаз (рис. 1). Напряженность электрического поля E в гальваностатическом режиме определяется соотношением:

$$-E = \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{i}{k} \left\{ C_0 + \frac{i}{SzFD} \cdot \sqrt{\frac{D\pi}{2a}} \cdot \exp\left[\frac{V_0^2}{2aD}\right] + \frac{-i}{SzFD} \cdot \sqrt{\frac{D\pi}{2a}} \cdot \exp\left[\frac{V_0^2}{2aD}\right] \cdot \operatorname{erf}\left[\frac{-V_0 + ax}{2aD}\right] \right\}. \quad (9)$$

На рис. 2 представлены расчеты для напряженности электрического поля вблизи границы раздела фаз в зависимости от скорости движения жидкости и расстояния от границы раздела фаз при условии, что концентрация ионов в объеме $C_0 = 1$ г/мл, коэффициент диффузии $D = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, плотность тока $i = 100$ А/см², $S = 1$ см², $F = 96500$, $z = 2$, $a = 0,01$, $k = 0,015$.

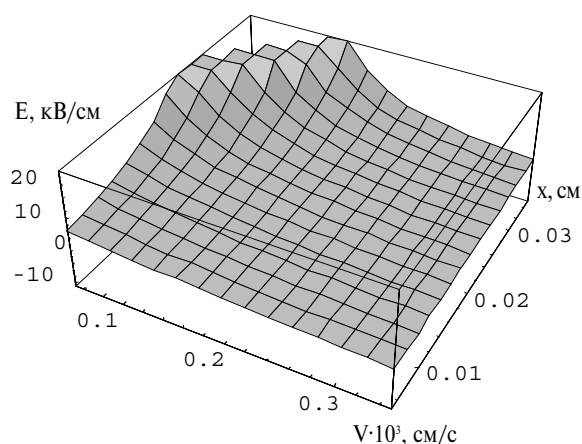


Рис. 2. Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до границы раздела двух жидких фаз и скорости ее движения

Напряженность электрического поля увеличивается с уменьшением скорости движения границы раздела фаз и с увеличением расстояния от границы раздела фаз, при этом максимум напряженности электрического поля находится не на границе раздела фаз, а в объеме раствора вблизи границы раздела фаз, что подтверждается данными рис. 3.

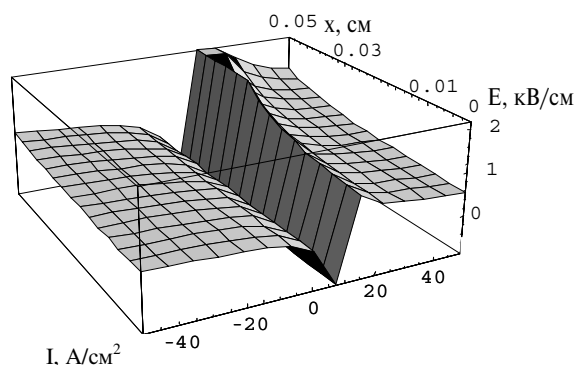


Рис. 3. Зависимость напряженности электрического поля от плотности тока и расстояния от границы раздела фаз. Расчеты проведены при условии: $C_0 = 1$ г/мл, $D = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $S = 1$ см², $F = 96500$, $z = 2$, $a = 0,01$, $k = 0,015$, $V_0 = 0,0005$ см/с

На рис. 4 представлены результаты расчетов напряженности электрического поля в зависимости от плотности тока и вязкости жидкости, которую косвенно характеризует коэффициент "a" (чем больше вязкость жидкости, тем меньше величина коэффициента a).

Напряженность электрического поля тем выше, чем выше плотность тока и чем меньше вязкость жидкости, то есть чем выше коэффициент a. Величина максимума напряженности электрического поля уменьшается с увеличением вязкости.

С увеличением скорости движения границы раздела фаз область с высокой напряженностью электрического поля захватывает большие слои около границы раздела фаз. С увеличением вязкости (с уменьшением величины a) высокая напряженность электрического поля распространяется на более широкие слои жидкости.

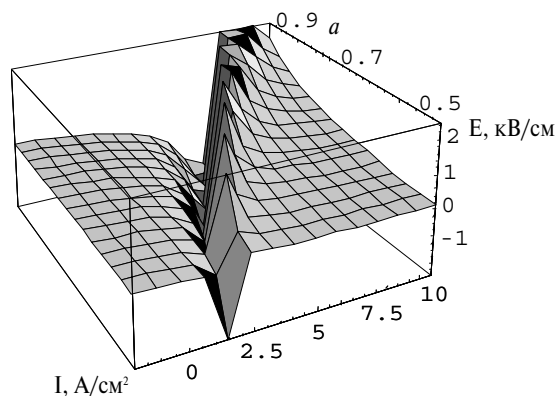


Рис. 4. Зависимость напряженности электрического поля от плотности тока и вязкости жидкости при: $C_0 = 1$ г/мл, $D = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $S = 1$ см², $F = 96500$, $z = 2$, $k = 0,015$, $V_0 = 0,0005$ см/с

Величина напряженности электрического поля на границе раздела фаз сильно отличается от напряженности электрического поля в растворе.

Выводы

Предложенная модель объясняет возникновение барьерного слоя за счет изменений концентраций реагирующих веществ в процессе прохождения тока через границу раздела жидких фаз при высоковольтной поляризации ее в гальваностатическом режиме.

Максимальная напряженность электрического поля, достаточная для возбуждения микроплазменных разрядов, возникает не на самой границе раздела двух жидких фаз, как показывают расчеты, а в объеме раствора вблизи этой границы.

Таким образом, теоретически обосновано возбуждение микроплазменных процессов при высоковольтной поляризации границы раздела двух жидких фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2198025 Россия. МКИ G01N 27/26. Способ возбуждения микроплазменных разрядов на границе раздела двух жидких фаз / А.И. Мамаев, В.А. Мамаева. Заявлено 05.07.2001; Опубл. 10.02.2003, БИПМ № 4. — 11 с.: 5 ил.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. — М: Высшая школа, 1975. — 416 с.
3. Красиков Н.Н. Влияние электрического поля на ионный состав водных растворов // Журнал физической химии. — 2002. — Т. 76. — № 3. — С. 567–568.
4. Мамаев А.И. Физико-химические закономерности сильнооточных импульсных процессов в растворах при нанесении оксидных покрытий и модифицировании поверхности. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — Томск, 1999. — 36 с.
5. Мамаева В.А., Мамаев А.И. Микроплазменные процессы на границе раздела жидкость/жидкость в потенциостатическом режиме // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 1. — С. 81–84.

УДК 669.28:54

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ ВОДОРОДОМ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРА

Т.И. Гузеева

Томский политехнический университет

E-mail: guzeeva@phtd.tpu.edu.ru

Представлены экспериментальные данные исследования кинетики восстановления парамolibдата аммония водородом, содержащим фтороводород, в зависимости от температуры и концентрации HF, определена энергии активации и лимитирующая стадия процесса.

Введение

Роль тугоплавких металлов трудно переоценить по важности и широте использования их в современной технике. Совершенствование технологии этих металлов связано с развитием газотриодной металлургии. Известно, что получение тугоплавких металлов методом восстановления высших галогенидов, в частности, фторидов тугоплавких металлов в газовой фазе водородом, имеет целый ряд преимуществ перед традиционной порошковой металлургией [1]. Эти преимущества заключаются в универсальности данной технологии, позволяющей получать порошки, пленки и компактные изделия из тугоплавких металлов, варьируя условия газотриодного восстановления, причем температуры формирования компактных изделий на 1500...3000 °C ниже температур плавления Mo, W и Re, соответственно. Одним из достоинств газотриодной схемы является возможность создания малостадийной схемы переработки концентратов и металлических отходов тугоплавких металлов в рамках разрабатываемой технологии.

При разработке газотриодной технологии получения изделий из тугоплавких металлов, включающей стадии: восстановление аммонийных солей Mo, W и Re водородом; получение гексафторидов этих металлов; восстановление гексафторидов Mo, W и Re водородом — предлагается на стадиях восстановления солей, оксидов и гексафторидов соответствующих металлов использовать водород из электролизера для производства фтора. Обычно — водород, образующийся в катодном пространстве электролизера для производства фтора и содержа-

щий H₂ — 91...93; HF — 5...8 об. %; инертные примеси — остальное, после очистки от HF сжигается.

При получении изделий из тугоплавких металлов методом порошковой металлургии к исходным порошкам предъявляются высокие требования по их чистоте и дисперсности. Наличие в водороде 4...8 % об. паров воды приводит к увеличению крупности порошка и делает его непригодным для прессования изделий. Поэтому обычно восстановление аммонийных солей Mo, W и Re проводят водородом, осушенным до точки росы (–40)...(–50) °C [2, 3].

Весьма вероятно, что присутствие HF в водороде может привести к образованию крупнодисперсной фракции и загрязнению Mo фтором. Однако, при последующем фторировании порошков Mo, W и Re элементарным фтором дисперсный состав порошка не является определяющим параметром, а наличие фтора не только нивелируется, но и может оказать благоприятное воздействие на процесс. Фтор, содержащийся в порошке молибдена, в хемосорбированном состоянии или в виде соединений способствует плавному развитию процесса фторирования и устраняет локальные перегревы порошка металла, его спекание.

Не смотря на большое количество работ, в том числе и монографий [2, 3], в литературе отсутствуют данные по использованию в качестве восстановителя солей, оксидов и фторидов Mo, W и Re водорода из электролизера по производству фтора, и, соответственно, не рассматривались вопросы, посвященные физико-химическим основам этого процесса: термодинамики и кинетики.