

6. Верещагин Ю.П., Гриневский В.В., Туляков Г.А. Роль структурного фактора при распространении трещин ползучести в перлитной стали // Теплоэнергетика. – 1990. – № 12. – С. 57.
7. Шубадеева Л.И., Ревякина О.К., Макачук Т.Б., Гурвич Л.Я. Влияние нагревов на коррозионную стойкость нержавеющей стали 12Х18Н10Т // Защита металлов. – 1996. – № 2. – С. 133.
8. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
9. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
10. Рентгенография в физическом металловедении / Под ред. Ю.А. Багаряцкого. – М.: Гос. научно-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1961. – 368 с.
11. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М.-Л.: Гос. изд-во технико-теоретической лит., 1952. – 588 с.

УДК 532.13:546.3

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЗКОСТИ СИСТЕМЫ ГАЛЛИЙ-ЛИТИЙ

И.А. Тихомиров, А.А. Орлов, Д.Г. Видяев

Томский политехнический университет
E-mail: chair23@phtd.tpu.edu.ru

Исследована зависимость вязкости галламы лития от температуры и концентрации в ней лития. С учетом полученных данных по вязкости галламы лития определены условия проведения процесса обмена щелочных металлов в галламно-обменных системах.

Введение

Формально, организация противотока галламы лития и раствора гидроксида щелочного металла в колоннах с насадкой не вызывает сомнения, так как различие плотностей противопоставляемых фаз довольно большое (примерно 6:1). Но, как известно, на создание противотока накладывает ограничение вязкость интерметаллического соединения. Так, например, при концентрациях амальгамы лития больше 1,0 моль/л и $T=20^\circ\text{C}$ величина вязкости резко возрастает, амальгама затвердевает, и её передвижение по колоннам каскада становится невозможным [1]. Поэтому, для обоснования возможности организации противотока при разделении щелочных металлов галламно-обменным методом в колоннах с насадкой необходимо исследовать зависимость вязкости галламы лития от температуры и концентрации в ней лития.

Анализ литературных данных [2–6] показал, что для изучения вязкости жидких металлических соединений наиболее перспективным и точным является низкочастотный вибрационный метод измерения вязкости. Суть метода заключается в определении затухания механических колебаний пробного тела (зонда), погруженного в объем жидкости. Другие известные методы изучения вязкости оказались либо непригодными для нашего соединения (галламы лития), либо уступают по ряду параметров выбранному методу.

Анализ вариантов низкочастотного вибрационного метода сделан в работе [2]. В ней показано, что для исследования вязкости жидких металлических соединений, обладающих вязкостью от 10^{-3} до 10^{-2} Па·с, наиболее приемлемым является амплитудно-амплитудный вариант метода. Он проще в аппаратном оформлении, имеет наименьшую погрешность по сравнению с другими вариантами и позволяет проводить измерения в автоматическом режиме. В нашем случае вязкость компонентов (лития и галлия) мала, поэтому можно предположить, что вязкость их соединения по величине будет подходить для измерения амплитудно-амплитудным вариантом низкочастотного вибрационного метода.

Описание методики и установки для проведения экспериментов

Для измерений вязкости нами была использована одна из наиболее удобных конструкций вибрационных вискозиметров – конструкция электродинамического вибрационного вискозиметра продольных колебаний с двумя катушками (возбуждающей и измерительной) [7]. В этом случае механическое сопротивление, функция которого учитывает влияние среды на движение помещённого в нее тела (зонда), легко выражается через ток – в возбуждающей и напряжение – в измерительной катушках. Имея несколько жидкостей с известной зависимостью изменения вязкости и плотности от температу-

ры, можно построить калибровочный график в координатах $\sqrt{\rho_{ж} \cdot \mu_{ж}}$ от Δ , где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости, кг/м³; $\mu_{ж}$ – вязкость жидкости, сПз;

$\Delta = \frac{I_{ж}}{U_{ж}} - \frac{I_0}{U_0}$ – разность механических сопротивлений в исследуемой жидкости и на воздухе.

Зная Δ для исследуемой жидкости, можно найти значение $\sqrt{\rho_{ж} \cdot \mu_{ж}}$, а, зная плотность исследуемой жидкости, определить её вязкость.

В качестве калибровочных жидкостей использовались декан, дистиллированная вода, растворы глицерина в воде. Электрическая блок-схема измерительной установки приведена на рис. 1.

Кроме собственно датчика, установка включала: штатив и юстировочное устройство для точной ориентации направления колебаний по нормали к поверхности; автоматическое подъемное устройство для плавного перемещения ячейки с исследуемой жидкостью; схемы генерации, контроля тока и автоматической регистрации; термостатируемые ячейки (внутренний диаметр 16 мм, емкость 10 мл); зонд, представляющий собой полый цилиндр с тонкими стенками диаметром 12 мм и высотой 30 мм.

Крепление зонда к штоку колебательной системы осуществлялось с помощью резьбы. Для исключения конденсации паров на деталях колебательной системы нами были выбраны калибровочные жидкости с температурой кипения заведомо выше 80 °С. Жидкая галлама лития в интервале температур 40...80 °С практически не образует паров.

Перед началом измерений готовились необходимые жидкости. Ячейки и зонд тщательно промывались сначала водой, затем спирто-толуольной смесью. Зонд прикреплялся к штоку колебательной системы, в ячейки заливались исследуемые жидкости. После установления необходимой температуры в ячейке, в течение 10...15 мин производилась выдержка с тем, чтобы процессы внутренней перестройки жидкости закончились.

Измерения начинались с записи показания цифрового вольтметра при колебаниях зонда в воздухе

U_0 , одновременно самопишущий потенциометр фиксировал амплитуду колебаний на воздухе. Затем включалось подъемное устройство, которое, поднимаясь вверх с постоянной скоростью, надвигало ячейку с жидкостью на зонд до погружения зонда в исследуемую жидкость на установленную глубину. После погружения зонда записывались показания вольтметра в жидкости $U_{ж}$. Затем подъемное устройство опускали и наблюдали при этом за показаниями приборов. Если показания цифрового вольтметра после измерения в жидкости не совпадали с показаниями воздушного фона до измерений, то зонд промывали; в противном случае продолжали измерения, не принимая никаких дополнительных мер.

Таким образом, при заданной температуре производились измерения для каждой жидкости. Затем устанавливалась следующая температура, и измерения повторялись. Шаг температуры составлял 10 °С.

Кроме записей значений тока и напряжения с приборов, на самопишущем потенциометре получали картину изменения амплитуды сигнала при погружении зонда в жидкость. По окончании измерений рассчитывали Δ для всех калибровочных жидкостей и строили калибровочные графики для каждой температуры. По ним определяли вязкость исследуемой галламы лития. Для набора статистических данных такие серии опытов проводили пять-семь раз.

Результаты исследований

Первоначально исследования по определению вязкости галламы лития планировалось провести в интервале температур 20...80 °С. Однако выяснилось, что при концентрации галламы лития выше 0,5 моль/л, температуре ниже 40 °С и воздействии вибрации зонда (перемешивании) галлама лития становится твердой. Переход галламы лития в твердое состояние при указанных выше условиях ограничивает температурную область использования всей галламно-обменной системы интервалом температур 40...80 °С, что учтено нами при проведении дальнейших исследований.

Галламу лития для опытов получали прямым растворением металлического лития марки ЛЭ-1 в галлии квалификации "х.ч." при температуре выше температуры плавления металлического лития.

Проведено три серии опытов по измерению вязкости галламы с различным содержанием лития (0,6; 0,8; 1,0 моль/л), в которых получено 15 значений вязкости (табл. 1). Каждое значение является результатом усреднения 5–7 замеров. Относительная ошибка измерений составила 1,5 %.

Из табл. 1 видно, что вязкость галламы лития отличается от вязкости жидкого галлия [2]. С ростом температуры значение вязкости галламы лития уменьшается. Причем, чем выше содержание лития в галламе, тем в большей степени ее вязкость зависит от температуры.

Анализ зависимости вязкости галламы от концентрации в ней лития при постоянной температу-

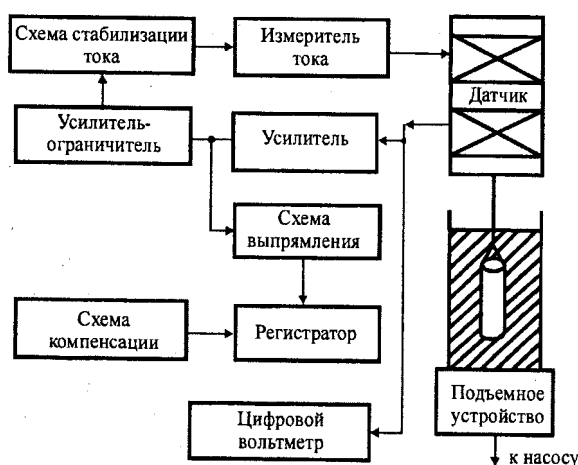


Рис. 1. Электрическая блок-схема измерительной установки

Таблица 1. Вязкость галламы лития μ , 10^{-3} Па·с

C_{Li} , г-экв/л	Температура, °С				
	40	50	60	70	80
0,6	3,947	3,636	3,352	3,088	2,844
0,8	4,923	4,531	4,160	3,752	3,443
1,0	6,673	6,092	5,564	5,068	4,658

ре, рис. 2, показывает, что до концентрации $C_{Li} = 0,6$ моль/л вязкость галламы практически линейно растет с увеличением концентрации в ней лития. В дальнейшем, кривые вязкости более круто отклоняются вверх, что, по нашему мнению, может быть связано с началом образования твердой фазы. Наблюдения показали, что при концентрациях выше 1,5 моль/л галлама лития переходит в "кашеобразное" состояние, а затем в твердое. Следовательно, образование твердой фазы с ростом концентрации лития в галламе действительно имеет место. Поэтому, для обеспечения противотока в обменной насадочной колонне не следует использовать галламу с концентрацией по литию выше 1,5 моль/л, т.к. это может привести к "закупорке" коммуникаций разделительного каскада колонн и послужить причиной аварийного состояния.

Сходная зависимость вязкости от концентрации натрия в амальгаме для различных значений температуры получена в работах [8, 9], рис. 3. Ход кривых в данном случае более пологий, так как вязкость однородных жидких амальгам мало отличается от вязкости ртути ($\mu_{ам} = 1,558 \cdot 10^{-3}$ Па·с при $T = 20^\circ\text{C}$) [2].

С точки зрения кинетической теории вязкого течения жидкостей Френкеля-Эйринга температурная зависимость вязкости описывается [10] формулой:

$$\mu = A \cdot e^{\frac{W}{kT}},$$

где W – энергия активации вязкого течения; A – предэкспоненциальный множитель; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

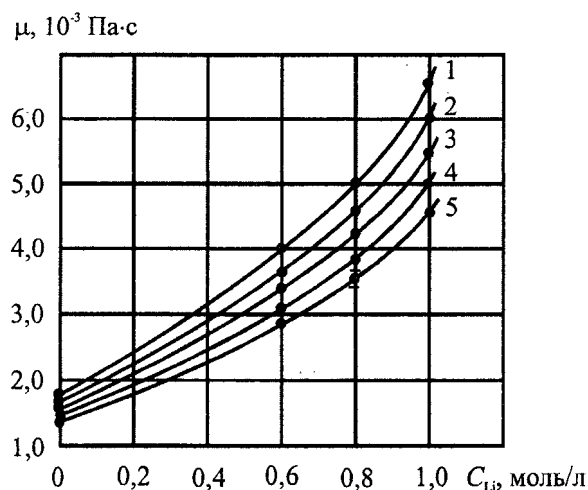


Рис. 2. Зависимость вязкости галламы μ от концентрации в ней лития C_{Li} при температуре: 1) 40; 2) 50; 3) 60; 4) 70; 5) 80 °С

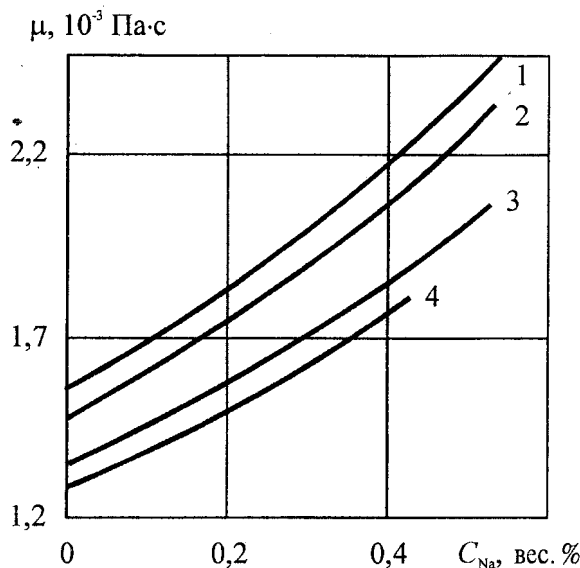


Рис. 3. Зависимость вязкости амальгамы μ от концентрации в ней натрия C_{Na} при температуре: 1) 20; 2) 40; 3) 60; 4) 80 °С

По теории, переход атома жидкости (расплавленного металла) из одного, временного, положения равновесия в соседнее, можно рассматривать как последовательность двух актов: "испарения" из исходного положения в промежуточное, связанного с увеличением потенциальной или, точнее говоря, свободной энергии всего комплекса, состоящего из самого атома и атомов, окружающих его, на некоторую величину $\Delta U = W$, и "конденсации" из промежуточного положения в новое положение равновесия с практически мгновенным сбрасыванием избыточной кинетической энергии, в которую при этом переходит энергия активации [10] (исключая возможность возвращения в исходное положение).

Исследования проводились нами в узком температурном интервале, поэтому при обработке результатов использовали указанную выше экспоненциальную формулу.

Для нахождения W нами были построены графики в координатах $\ln \mu - 10^3/T$, рис. 4.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что с увеличением содержания лития в галламе значения энергии активации вязкого течения и предэкспоненциаль-

Таблица 2. Значения W и A для расчета вязкости галламы лития

	Концентрация лития в галламе, C_{Li} , моль/л			
	0,0	0,6	0,8	1,0
Предэкспоненциальный множитель, A , 10^{-3} Па·с	0,305	0,346	0,404	0,451
Энергия активации вязкого течения, W , 10^{20} Дж	0,738	1,045	1,070	1,156

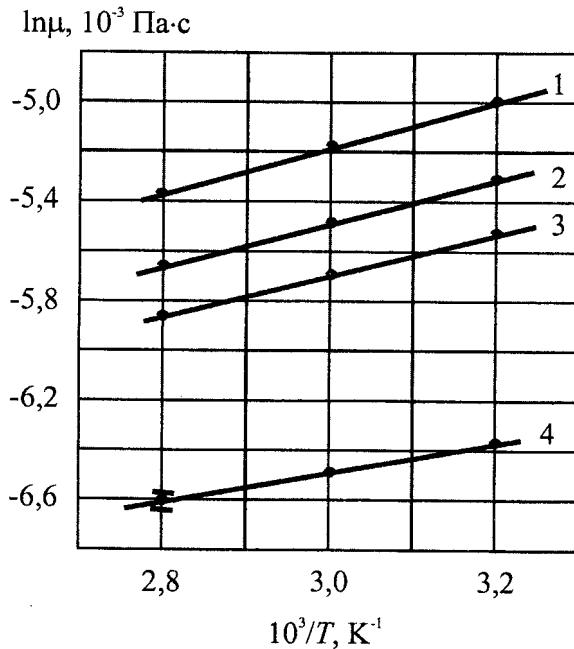


Рис. 4. Зависимость вязкости галламы лития от обратной температуры при концентрации в ней лития: 1) 1,0; 2) 0,8; 3) 0,6; 4) 0 моль/л

ного множителя возрастают. Вязкость галламы лития подчиняется уравнению Френкеля-Эйринга в исследованном интервале температур. Сравнение полученных нами результатов по определению вязкости галламы лития с данными по вязкости амальгамы лития тех же концентраций [1] показывает, что вязкость галламы выше, следовательно, двигаться по

насадочной колонне галлама лития будет несколько медленнее.

В реальных условиях проведения разделительного процесса в галламно-обменных системах, с учетом влияния всех факторов, выявленных в ходе исследований, нами рекомендовано использовать галламу с концентрацией по литию 0,8...1,0 моль/л [11].

Галлама при данных концентрациях в ней лития будет заведомо жидкой, следовательно, будет обеспечено противоточное движение галламы и раствора через насадку обменной колонны.

Выводы

На основе проведенных нами исследований по изучению вязкости галламы лития показано, что при температуре не ниже 40 °С и концентрации лития в галламе не выше 1,5 моль/л организация противоточного движения галламы лития и раствора гидроксида щелочного металла в обменных насадочных колоннах возможна. Для разделения щелочных металлов в галламно-обменных системах рекомендовано использовать галламу с концентрацией по литию 0,8...1,0 моль/л. Установлено, что вязкость галламы лития подчиняется уравнению Френкеля-Эйринга в исследованном интервале температур. Показано, что галлама лития будет двигаться по насадочной колонне медленнее, чем амальгама лития.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант ГО-07.2-692).

Список литературы

1. Тихомиров И.А., Орлов А.А., Видяев Д.Г. Влияние примесей на вязкость амальгамы лития // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Тез. докл. Междунар. конф. – Томск: Томск. политех. ун-т, 1998. – С. 88–99.
2. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. – Новосибирск: Наука, 1970. – 140 с.
3. Исследования в области измерения вязкости, плотности, массы / Под ред. П.П. Кремлевского // Тр. ин-тов Комитета. – М.-Л.: Стандартгиз, 1962. – Вып. 62. – 76 с.
4. Вибрационная вискозиметрия / Под ред. С.С. Кутателадзе. – Новосибирск: Наука, 1976. – 178 с.
5. Крутин В.Н. Колебательные вискозиметры и пути их совершенствования // Вибрационная вискозиметрия. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 55–59.
6. Богословский А.В., Алтунина Л.К. Низкочастотный вибрационный метод исследования несмешивающихся жидкостей и границы их раздела // Межмолекулярные взаимодействия и электродные процессы в растворах. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 55–59.
7. Алексеев А.Н., Богословский А.В. Комплект функциональных блоков для измерения вязкости и плотности жидкостей // Межмолекулярные взаимодействия и электродные процессы в растворах. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 59–63.
8. Волков Г.И. Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутного катода. – М.: Химия, 1968. – 220 с.
9. Schmidt H., Holzinger F. // Chem. Ing. Techn. – 1963. – P. 35, 37.
10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
11. Тихомиров И.А., Орлов А.А. // Изв. вузов. Физика (приложение). – 2000. – Т. 43. – № 5. – С. 111–115.