

# MATHEMATICAL MODELLING OF MOLECULAR PROCESS OF INTERPLAY OF GALLIUM WITH LITHIUM

I.A. Tikhomirov, A.A. Orlov, D.G. Vidyaev

*Tomsk polytechnic university*

The original physico-mathematical model of process of continuous dropwise obtaining of lithium gallium was designed. The main specifications of the installation for obtaining of lithium gallium of given concentration  $0,8 \div 1,0$  mol/l are counted. Comparison outcomes of calculation with the data of experimental researches was conducted

УДК 669.871.5

## ХИМОБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

*Томский политехнический университет*

Определены значения коэффициента разделения ( $\alpha$ ) пар щелочных металлов Li-Na, Li-K, K-Na в галламно-обменных системах. Для систем LiGa-NaOH, LiGa-KOH изучена зависимость  $\alpha$  от температуры и концентрации обменивающихся фаз. Определены кинетические параметры элементного обмена лития, натрия и калия в системах LiGa-NaOH, LiGa-KOH, KGa-NaOH. Проведено сравнение с характеристиками амальгамно-обменных систем.

В настоящее время промышленное разделение щелочных элементов осуществляют амальгамно-обменным методом [1, 2]. Основным его недостатком является использование в больших количествах высокотоксичной ртути, что приводит к загрязнению окружающей среды, усложнению средств и техники безопасности данного производства. В связи с этим приобрели актуальность работы направленные на создание эффективных и экологически безопасных методов разделения щелочных металлов.

Нами разработан экологически безопасный галламно-обменный способ разделения щелочных металлов [3]. В нем вместо амальгамы используется соединение галлия со щелочным металлом - галлама.

Данная работа была посвящена изучению обмена в системах LiGa – NaOH, LiGa – KOH, KGa – NaOH. Задачей проводимых исследований являлось определение значений коэффициента разделения указанных пар щелочных металлов и кинетических параметров элементного обмена.

Отдельными опытами было показано, что равновесное состояние в исследуемых системах наступает примерно через 15 минут.

Коэффициент разделения  $\alpha$  вычислялся для всех систем по результатам опытов, проведенных при различных начальных условиях. Зависимость значения  $\alpha$  от концентрации галламы, водного раствора гидроксида и температуры в системах LiGa – NaOH и LiGa – KOH представлена на рис. 1-3. Установлено, что с ростом температуры значение коэффициента разделения в исследованных системах уменьшается, а увеличение концентрации реагирующих фаз приводит к увеличению значения  $\alpha$ .

Для системы KGa – NaOH опыты проводились только при следующих начальных условиях: концентрации галламы калия 0,92 г-экв/л, концентрации водного рас-

твора гидроксида лития 4,0 г-экв/л и температуре 40 °С. Значение  $\alpha$  при указанных условиях было равно 1,7.

Для всех систем по известной методике [2, 4, 5] были рассчитаны кинетические параметры процесса обмена щелочных элементов (лития, натрия, калия) – константа скорости обменной реакции ( $K_o$ ) и плотность обменного тока ( $J_o$ ).

Экспериментальные значения кинетических параметров процесса обмена для систем LiGa – NaOH, LiGa – KOH сведены в табл. 1.

Таблица 1

**Кинетические параметры процесса обмена между галламой лития и водным раствором гидроксида натрия (калия)**

| Система     | Обозначение | Размерность           | Температура, °С |       |       |       |       |
|-------------|-------------|-----------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
|             |             |                       | 40              | 50    | 60    | 70    | 80    |
| LiGa – NaOH | $J_o$       | кА/м <sup>2</sup>     | 35,74           | 40,58 | 46,97 | 57,89 | 69,31 |
|             | $K_o$       | 10 <sup>-2</sup> см/с | 1,83            | 2,08  | 2,41  | 2,97  | 3,55  |
| LiGa – KOH  | $J_o$       | кА/м <sup>2</sup>     | 37,58           | 42,46 | 50,35 | 62,68 | 74,10 |
|             | $K_o$       | 10 <sup>-2</sup> см/с | 1,90            | 2,15  | 2,55  | 3,18  | 3,76  |

Для системы KGa – NaOH получены следующие значения кинетических параметров:  $J_o = 30,22$  кА/м<sup>2</sup>,  $K_o = 1,51 \cdot 10^{-2}$  см/с.

Полученная зависимость констант скорости обмена от температуры для систем LiGa – NaOH и LiGa – KOH приведена на рис. 4. Графики (рис. 4) линейны, следовательно, константа скорости реакции обмена описывается уравнением Аррениуса:

$$\ln K_o = -\frac{E_o}{RT} + K'_o ,$$

где  $E_o$  – энергия активации реакции элементного обмена, Дж/моль;

$R$  – газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$K_o$  – константа скорости обмена, см/с;

$K'_o$  – предэкспоненциальный множитель, см/с.

Для систем LiGa – NaOH и LiGa – KOH нами определены значения энергии активации реакции обмена и предэкспоненциального множителя, которые соответственно равны:  $E_o = 13,44 \pm 0,76$  кДж/моль;  $K'_o = 1,18$  см/с и  $E_o = 14,13 \pm 1,10$  Дж/моль;  $K'_o = 1,48$  см/с.

Сопоставление полученных нами констант скоростей элементного обмена в системах LiGa – NaOH, LiGa – KOH и KGa – NaOH позволяет сделать вывод, что при температуре 40°С скорость обмена во всех системах приблизительно одинакова. Кроме того, плотность обменного тока во всех исследованных системах довольно большая и достигает десятки кА/м<sup>2</sup>.

Анализ полученных данных показал, что в системах LiGa – NaOH, LiGa – KOH и KGa - NaOH в исследованном интервале температур скорость процесса обмена значительно превышает скорость процесса разложения [3], и можно утверждать, что в них возможно многократное умножение однократного эффекта разделения.

Сравнение кинетических параметров обмена щелочных металлов в галламно-обменных системах LiGa – NaOH, LiGa – KOH, KGa – NaOH и аналогичных амальгамно-обменных системах [1, 2] показало, что скорость элементного обмена в галламных и соответствующих амальгамных системах примерно одинакова.

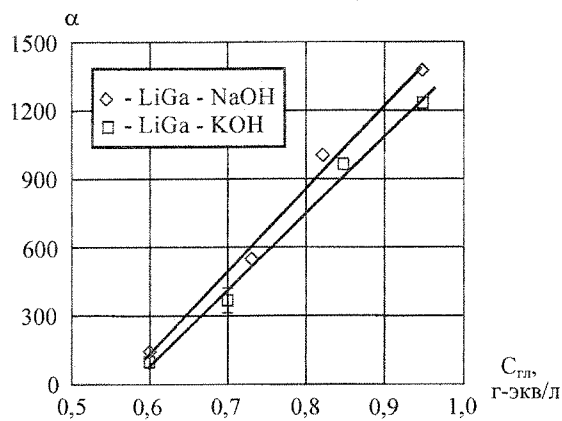


Рис. 1. Зависимость коэффициента разделения  $\alpha$  от концентрации галлы лития:

$C_{NaOH} = C_{KOH} = 4,0$  г-экв/л,  $t = 40$  °C

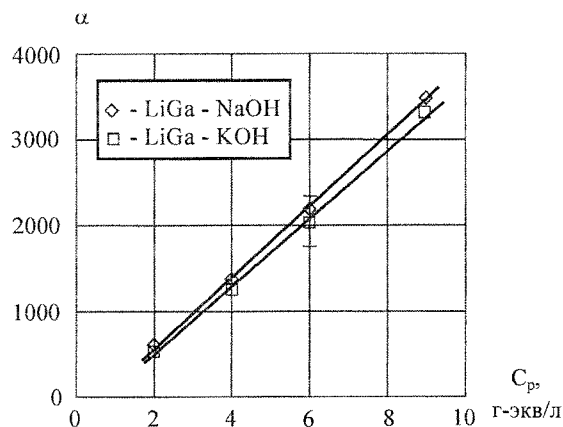


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения  $\alpha$  от концентрации раствора гидроксида:

$C_{LiGa} = 0,95$  г-экв/л,  $t = 40$  °C

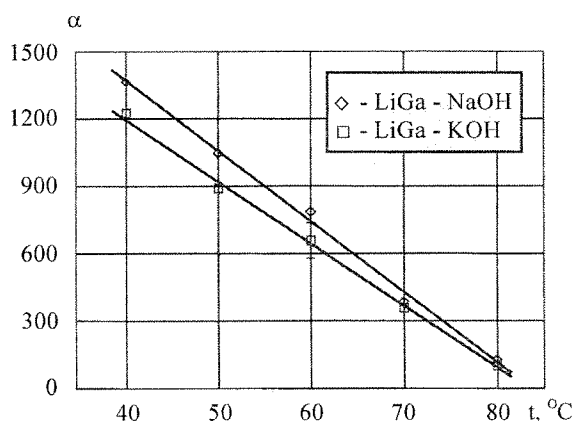


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения  $\alpha$  от температуры:

$C_{LiGa} = 0,95$  г-экв/л,

$C_{NaOH} = C_{KOH} = 4,0$  г-экв/л

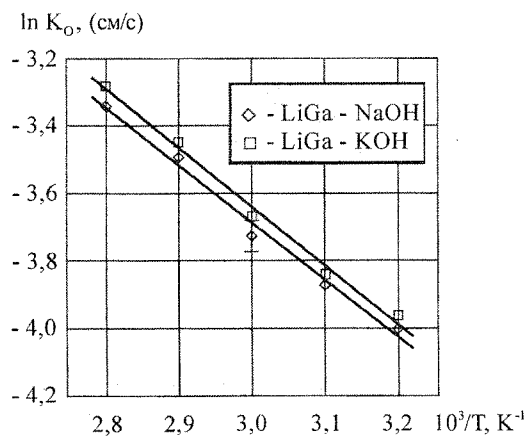


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости обмена от обратной температуры:

$C_{LiGa} = 0,95$  г-экв/л,

$C_{NaOH} = C_{KOH} = 4,0$  г-экв/л

В галламных системах LiGa – NaOH и LiGa – KOH значения  $\alpha$  при 40 °C почти на порядок ниже, чем в аналогичных амальгамных системах при 20 °C [1]. Несмотря на это, высокие значения коэффициентов разделения в галламных системах позволяют получить существенную очистку щелочных металлов друг от друга (95÷99%) уже при однократном проведении обмена.

Для галламной системы KGa – NaOH при температуре 40 °C значение коэффициента разделения примерно вдвое ниже, чем в соответствующей амальгамной системе при 20 °C [2]. Однако скорость элементарного обмена в данной системе значительно превышает скорость разложения галлы калия [3], что позволяет многократно умножить однократный эффект разделения в данной системе.

В целом, хорошая кинетика элементарного обмена, высокие значения коэффициента разделения щелочных металлов (лития, калия, натрия) в исследованных галламно-обменных системах и экологическая чистота галламного метода указывают на перспективность его использования для разделения и очистки щелочных металлов (лития, натрия, калия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ - грант ТОО-7.4-897.

#### Литература

1. Константинов Б.П., Алимова И.А. Амальгамный обмен между Li – K, Li – Na, Li – Ca // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35. Вып. 10. С. 2266-2271.
2. Константинов Б.П., Алимова И.А. Амальгамный обмен между K – Na // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35. Вып. 9. С. 1908-1916.
3. Тихомиров И.А., Орлов А.А., Видяев Д.Г., Чумаков Д.Н. Разделение щелочных металлов в галлам-но-обменных системах / Томск. политехн. ун-т. Томск, 1999. 30 с.: ил. Библиогр.: 21 назв. Рус. Деп. в ВИНТИ 9.03.99, № 669 – В99.
4. Константинов Б.П., Киселев Б.П., Скребцов Г.П. Разделение радия и бария при обмене между амальгамой и раствором // Радиохимия. 1960. Т. 2. № 1. С. 44-49.
5. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Князев Д.А., Клинский Г.Д. Разложение амальгамы в апротонных диполярных растворителях // Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32. Вып. 7. С. 1757-1758.

### SEPARATION OF ALCALI METALS BY CHEMICAL EXCHANGE

I.A. Tikhomirov, A.A. Orlov, D.G. Vidyayev

*Tomsk polytechnic university*

The values of a factor of separation of alcali metals pairs ( $\alpha$ ) Li-Na, Li-K, K-Na in gallam-exchange systems were determined. For systems LiGa-NaOH, LiGa-KOH the dependence of  $\alpha$  from temperature and concentration of exchanging phases was studied. The kinetic parameters of element exchange of lithium, natrium and potassium in systems LiGa-NaOH, LiGa-KOH, KGa-NaOH are determined. The comparison with the characteristics of amalgam-exchange systems was conducted.

УДК 523.62-726, 533.933

### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОЛНЕЧНОГО ВЕТРА

И.М. Васенин, Н.Р. Минькова

*Томский государственный университет*

В настоящей работе для описания солнечного ветра предлагается кинетическая модель потока бесстолкновительной квазинейтральной плазмы, построенная в приближении, позволяющем исключить из рассмотрения электрическое взаимодействие частиц плазмы. На основе этой модели находятся приближенные зависимости для средних параметров потока (его плотности и скорости) от гелиоцентрического расстояния. Полученные результаты согласуются с данными наблюдений.

Солнечный ветер представляет собой поток плазмы, испускаемый Солнцем и состоящий в основном из электронов и протонов. Широко распространены гидродинамические модели этого явления [1,2]. Их общим недостатком является то, что при задании реальных значений параметров в короне солнца эти модели дают заниженные значения скорости солнечного ветра на уровне орбиты Земли. Использование кинетических подходов в этой области исследований носит по большей части подчиненный характер: его применяют для расчета коэффициентов переноса в гидродинамических моделях. Исключение составляет работа [3], в которой проведены оценки скорости солнечного ветра, исходя из уравнения для функции распределения вероятности в солнечной короне.

Рассмотрим задачу о солнечном ветре как о распространении полностью ионизованной водородной квазинейтральной плазмы в гравитационном поле солнца. Влиянием магнитного поля, электростатического поля солнца и столкновений час-