

ЭЛЕКТРОФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ В ИНСТИТУТЕ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ АН МОЛДОВЫ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Сорокалетие Института является знаменательной вехой, позволяющей окинуть ретроспективным взглядом пройденный путь, оценить достигнутые высоты и попытаться увидеть ближайшие перспективы. С чувством исполненного долга и законной гордости попытаюсь ознакомить читателя с результатами исследований и разработок новых эффективных электротехнологических процессов и технических средств для их реализации, которые, надеемся, послужат толчком к разработкам в приоритетных областях, реализации важных и многообещающих результатов как традиционных работ, так и новых начинаний коллектива Центра электрофизических проблем. Речь пойдет об исследованиях электрических воздействий с целью совершенствования и разработки эффективных методов обработки материалов, управления процессами тепло- и массопереноса, обосновании новых электротехнологий и возможностей их реализации в различных областях с позиций не только традиционных подходов, но и новых технологических и технических решений. Это представляется тем более уместным, что материал излагается на основании опыта накопленного автором на протяжении пройденного научного пути – сначала аспирантом (1958) Молдавского филиала АН СССР при Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского АН СССР (г. Москва) и пройдя в Институте энергетики и автоматики (1961), преобразованном в Институт электрофизических проблем, а затем в Институт прикладной физики Академии наук Молдовы (1964) все научные и руководящие должности. Более того, несмотря на многие предложения о переходе на высокие и порой весьма почетные должности автор остался верным Институту прикладной физики (ИПФ), который является единственной записью в его трудовой биографии, а работу в этом приоритетном научном центре всегда считал целью и смыслом жизни.

Статусом Института прикладной физики определены два научных направления: экспериментальное и теоретическое исследования физических и физико-химических свойств конденсированных сред при различных внешних воздействиях, получение и изучение кристаллических и аморфных веществ с полупроводниковыми, полуметаллическими, сверхпроводящими и другими свойствами с целью создания электронных приборов; изыскание новых областей применения электричества с целью совершенствования существующих и разработки новых высокоэффективных процессов, создание и внедрение в народное хозяйство технических средств для их осуществления. Эти направления получили достойное развитие и не будет преувеличением утверждать – международное признание.

В институте сформированы научные школы по теории сверхпроводимости, физике экситонов и биекситонов, многоквантовых процессов, кристаллографии и кристаллофизике, физике и химии полупроводниковых, полуметаллических и сверхпроводящих материалов, тепло- и массопереносу, технологиям электрофизических и электрохимических методов обработки материалов. Институт ведет подготовку докторантов и постдокторантов по многим специальностям, в нем действуют специализированные советы по защите диссертаций на соискание ученой степени докторов наук и докторов хабилитат. С 1965 года издается журнал “Электронная обработка материалов”, который переводится на английский язык и переиздается в США. С 1992 года в Институте функционируют научно-исследовательские центры оптоэлектроники; материаловедения; Международная лаборатория высокотемпературной сверхпроводимости и твердотельной электроники; теоретической физики; электрофизических проблем. В структуре ИПФ создана опытно-экспериментальная база – Опытный завод (1963) и Специализированное конструкторско-технологическое бюро твердотельной электроники (1976).

Оглядываясь на пройденный путь, в юбилейные даты особенно остро ощущаем, что все мы – гости времени, однако можем гордиться тем, что на протяжении этих лет оставались верными служителями академической науки. К великому сожалению, за минувшие годы мы понесли невосполни-

мые утраты – это создатель Института, вице-президент Академии наук, академик Б.Р. Лазаренко, зав. лабораторией, академик В.А. Коварский; зам. директора института, главный ученый секретарь Президиума Академии наук, академик Т.И. Малиновский; зав. отделом, академик Ю.Н. Петров; зав. лабораторией, вице-президент Академии наук, академик С.И. Радауцан; зав. лабораторией д.хаб.ф.-м.н. Ю.С. Боярская, директор специализированного конструкторско-технологического бюро твердотельной электроники д.хаб.т.н. Ф.Г. Доница, директор Опытного завода, лауреат Государственной премии Молдовы в области науки и техники – Н.П. Коваль; зав. лабораторией, зам. директора института д.т.н. И.Б. Крепис, зав. лабораторией д.т.н. А.А. Мамаков; зав. лабораторией д.т.н. С.П. Фурсов, зав. лабораторией д.т.н. Ю.А. Щеглов.

Нельзя не вспомнить о видных ученых Молдовы, которые внесли существенный вклад и оказали большую помощь в организации Института, формировании тематики исследований, подготовке научных кадров: – это первый Президент Академии наук, академик Я.С. Гросул, вице-президент Академии наук, академик В.А. Андрунакиевич, академик А.В. Аблов, профессор М.В. Кот; вице-президент Академии наук, академик Г.В. Лазурьевский, главный ученый секретарь Президиума Академии наук, академик Ю.С. Ляликов, член-корреспондент Ю.Е. Перлин, член-корреспондент Г.В. Чалый, а также видные ученые Академии наук и вузов России: академик, лауреат Нобелевской премии А.М. Прохоров; академик, Герой Социалистического труда В.И. Попков; академик, Герой Социалистического труда Н.Д. Девятков; академик, дважды Герой Социалистического труда Н.Н. Боголюбов; академик Р.В. Хохлов; академик, Герой Социалистического труда Н.В. Белов; лауреат Государственной премии СССР Н.И. Лазаренко; профессор Г.А. Остроумов.

Путь, пройденный нами в ИПФ АН Молдовы, убедительно свидетельствует, что электричество может быть использовано как форма энергии, способная без предварительных превращений обеспечить осуществление новых процессов. Именно в этих условиях проявляются его преимущества и непосредственное применение электрической энергии в физико-химических процессах обработки материалов, процессах тепло- и массопереноса и составляет основную тенденцию разработки новых технологий. Это стремление предопределено задачами обработки материалов, улучшения их качества, обеспечения специфическими свойствами, а также проблемами интенсификации процессов переноса. Накопленный опыт свидетельствует, что посредством электрической энергии могут быть обработаны самые разные материалы, разработаны качественно новые методы и процессы в металлофизике, химии, биологии, медицине, не говоря уже о радио- и оптоэлектронике. Таким образом, становится ясным, что электричество открывает и предоставляет широкие прикладные и в то же время малоизвестные возможности.

Развитие исследований и разработок в области электрических методов обработки материалов в Академии наук РМ связано с именем академика, лауреата Государственной премии СССР, основоположника и первооткрывателя методов электроискровой обработки металлов и электроискрового легирования поверхности Бориса Романовича Лазаренко (1909–1979). С момента образования Академии наук Молдовы (1.08.1961) и вплоть до своей кончины деятельность академика Б.Р. Лазаренко связана с Институтом прикладной физики, в котором он был первым и бессменным директором.

Существенным толчком к широкому использованию электрической энергии для обработки материалов без предварительного ее превращения в другие виды энергии явилось обоснование супругами Б.Р. и Н.И. Лазаренко (в 1943 году) электроискрового способа обработки. По существу это дата открытия не только электроискрового метода как такового, но и электрофизических и электрохимических методов обработки вообще, объединенных в настоящее время в категорию нетрадиционных методов обработки материалов. И не будет преувеличением утверждать, что в настоящее время нет промышленно развитой страны мира, в которой бы не использовались различные варианты метода электроискровой (электроэрозионной) обработки.

Наибольшее развитие в ИПФ получило электроискровое легирование (ЭИЛ) металлических поверхностей. Достоинства метода – большая прочность сцепления с основой, возможность локализации процесса легирования в определенных местах поверхности, отсутствие нагрева обрабатываемой детали, приводящего к ее деформации, простота и легкость эксплуатации установок – сделали возможным его широкое внедрение в практику. На опытном заводе, созданным при Институте прикладной физики по инициативе Б.Р. Лазаренко, выпущены различные модели установок для электроискрового легирования (ЭФИ, "Элитрон"), предназначенные для повышения износостойкости поверхностей деталей машин, нанесения контактных материалов в электротехнической промышленности, повышения коррозионной стойкости материалов, ремонтно-восстановительных работ и др. Способ электроискрового легирования позволяет существенно увеличить микротвердость, в несколько раз повысить износостойкость высоколегированных материалов, деревообрабатывающего инструмента, деталей сельскохозяйственных машин, широко используется для серебрения контактных поверхностей аппаратуры.

В Лаборатории электроискровой обработки материалов разработаны различные варианты метода. Среди них – электроискровое легирование в вакууме, легирование с введением в межэлектродный промежуток порошковых материалов, которое позволяет управлять фазовым составом и структурой поверхностных слоев. Исследования физических процессов, протекающих при взаимодействии частиц порошковых материалов с каналом искрового разряда, привели к разработке новых вариантов метода, что позволило открыть новые сферы его использования. При этом значительно повышается производительность процесса, и создаются условия для получения качественных покрытий достаточно большой толщины. Проведен широкий комплекс исследований механизма явлений, сопровождающих разряд в газовой фазе. Изучены закономерности эрозии электродов, влияние природы, структуры и свойств электродных материалов на процесс их переноса и формирование упрочненного поверхностного слоя. Установлены основные закономерности процессов, происходящих на электродах и в межэлектродном пространстве, механизм ограничения толщины формируемых слоев, предложены методы устранения этого явления, позволившие на порядок и более увеличить его толщину, выяснены особенности физико-химических превращений в поверхностных слоях электродов, возможности управления этими процессами, созданы модели, описывающие диффузионные явления в твердой фазе, распределения элементов в поверхностном слое. Выявлены возможности получения покрытий высокой сплошности, проведения при электроискровом легировании микрометаллургических процессов, позволяющих создавать сложные металлические композиции из интерметаллидов, твердых растворов, чистых металлов. Институтом совместно с Опытным заводом разработаны и выпущены ряд моделей механизированных установок, которые широко используются в практике промышленного и сельскохозяйственного производства.

В настоящее время проводятся исследования и разработки, обеспечивающие расширение возможностей управления процессом с использованием новых методов регулирования электрическими характеристиками и областей применения метода. Однако повышение уровня функциональных возможностей существующих технологий и создание качественно новых моделей установок требуют поиска оригинальных решений. В этом плане традиционное ЭИЛ не всегда отвечает этим высоким требованиям, и в целях синтеза новых технологий задача состоит в умелом сочетании его преимуществ с другими методами физико-химической обработки. Полученные результаты служат основой новых вариантов процесса комбинированных методов обработки с целью получения заданных свойств. Например, при обработке электроискровых покрытий лазерным или электронным лучом обнаруживается явление аномальной диффузии элементов покрытия в основу на порядок выше, чем при обработке каждым методом в отдельности. Тем самым создаются предпосылки новых технологических процессов получения покрытий со значительным ресурсом.

Другое направление исследований и применения физико-химических методов обработки, интенсивно развиваемое в ИПФ, – электрохимико-термическая обработка или обработка металлов при анодном нагреве в электролитах. На основе проведенных исследований раскрыты механизмы переноса через парогазовую оболочку, разработаны требования к составу и свойствам электролитов, параметрам электрической цепи, обеспечивающих формирование поверхностных слоев, управление их свойствами. Показаны возможности насыщения поверхности различными элементами (азотирование, цементация и др.). Изучены кинетика процесса насыщения и состав образующихся слоев, различные физико-механические свойства поверхности, определяющие ее функциональные возможности. Разработаны различные варианты технологии упрочнения и восстановления деталей машин, которые на порядок сокращают длительность технологического цикла, облегчают проведение локального упрочнения и не требуют использования токсичных веществ. Исследованы и другие технологические применения анодного электролитного нагрева, в том числе очистка поверхностей деталей от загрязнений, окислов, обезжиривание, повышение коррозионной стойкости, электрополирование, а также размерная обработка, в частности, деталей электронной техники. Для расширения возможностей использования метода нагрева необходимо знание по возможности завершено механизма процесса (как физического, так и химического) и определение областей его рационального применения. С целью расширения возможностей и областей использования электроискрового легирования и электрохимико-термической обработки проводятся исследования комбинированного метода, объединяющего оба способа в единый технологический процесс. Полученные результаты свидетельствуют о существенно более высоких характеристиках поверхностных слоев по сравнению с достигаемыми каждым из методов, а следовательно, открывается интересная перспектива этих начинаний. Совместно с Опытным заводом разработаны и созданы установки серии УХТО для обработки широкого класса деталей.

Разработка методов описания и управления высокоинтенсивными электрохимическими процессами – важная задача не только в прикладном отношении (проблемы электрохимической размерной обработки металлов, питтинговой коррозии, электрохимической полировки металлов и др.), но и с точки зрения установления закономерностей процессов переноса через межфазную границу при значительном

удалении от состояния термодинамического растворения. В Лаборатории электрохимической размерной обработки металлов разработаны общие методы расчета полей скоростей, температур, концентраций потенциала при высоких скоростях межфазного обмена. Обнаружено и исследовано явление термокинетической неустойчивости поверхностных покрывающих слоев – резкого, нестационарного увеличения скорости электрохимического процесса в условиях взаимного влияния поверхностного тепловыделения и скорости реакций. Предложены методы описания перехода к неустойчивости в зависимости от природы кинетических ограничений скорости электродного процесса. Исследование физических явлений в межэлектродном зазоре и на границе раздела фаз дало возможность обосновать применение импульсных режимов электрохимической обработки. Разработаны новые технологические процессы электрохимической размерной обработки сложнопрофильных деталей, штампов и пресс-форм, получения искусственной шероховатости на внутренних поверхностях труб, электрохимического шлифования и др. Показано, что электрохимическая микрообработка (ЭХМО) при наличии изолирующих слоев на анодной поверхности – перспективный метод получения рисунков (форм) при изготовлении печатных плат и других изделий электронной промышленности. Преимущества ЭХМО в сравнении с химическим травлением при обработке деталей из металлов и полупроводников заключаются в возможности достижения более высоких скоростей обработки и управления ими посредством регулирования потенциала или тока растворения, предсказания формы травления. При этом экологические проблемы химического производства, связанные с применением токсичных растворов и утилизацией продуктов травления, разрешаются на уровне собственно технологии.

Современный этап развития исследований и разработок в области электрохимических методов обработки металлов и полупроводников связан с переходом от макротехнологий к микро- и нанотехнологиям. Исследование и разработка импульсных методов обработки, методов управления процессами локального нанесения покрытий и упрочнения, в том числе на микро- и наноуровне, в настоящее время проводятся в тесном сотрудничестве с коллегами из других институтов Молдовы, а также из ближнего и дальнего зарубежья.

Развитие электрохимических методов обработки в Институте прикладной физики связано с именем академика Ю.Н. Петрова (1921–1990). Под его руководством, в том числе совместно с лабораториями Аграрного госуниверситета Молдовы, разработаны электролиты и режимы электролиза, позволяющие существенно расширить возможности электроосаждения (Лаборатория гальванических покрытий) применительно к управлению функциональными свойствами поверхности, повышения долговечности и надежности деталей машин, создания новых композиционных покрытий. Разработаны композиционные покрытия с уникальными свойствами (высокой износостойкостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и др.). Установлено влияние природы, концентрации, размеров частиц на структуру, плотность дислокаций, размеры блоков мозаики композиционных электрохимических покрытий. Показано, что гидродинамические характеристики потока электролита-суспензии, обеспечивающие оптимальные концентрации дисперсных частиц в покрытии, повышают равномерность распределения дисперсной фазы и улучшают физико-химические свойства покрытий; введение в электролиты ультрадисперсных алмазов приводит к включению алмазосодержащих частиц в покрытие, что способствует увеличению ее функциональных свойств, таких как твердость, износостойкость, жаро- и коррозионная стойкость.

Перспективными представляются методы получения композиционных электрохимических покрытий с ультрадисперсными алмазами, позволяющими формировать высокодисперсные гетерогенные структуры с высоким уровнем твердости, определяющим прочностные и эксплуатационные свойства поверхностей, а также процессы нанесения тонких металлических пленок и применение их в высоких технологиях, где покрытия выполняют и роль важных конструктивных функций. Для упорядочения (синхронизации) прохождения отдельных стадий электроосаждения металлов перспективно использование индуктивно-емкостных процессов. Изменение их параметров приведет к формированию различных частотных спектров переменных составляющих, стабилизирующих систему и оказывающих воздействие на электроосаждение. К примеру, подбором параметров индуктивно-емкостных систем при хромировании производительность процесса и износостойкость покрытий увеличиваются в 1,5–2 раза. Представляют интерес теоретические и экспериментальные исследования по изучению механизма влияния электромагнитных полей на процесс электроосаждения, разработки новых методов исследования и специальных индуктивно-емкостных устройств для источников питания с учетом применения переменного и постоянного тока, особенностей регулирования мощности, технологического процесса (электроосаждение, травление, сварка и др.), а также методов расчета источников питания и разработка рекомендаций по их созданию.

В сохранении долговечности деталей машин и оборудования существенную роль играет коррозионная стойкость материалов. Сотрудниками Отдела физико-химических методов защиты металлов от

коррозии проведен комплекс исследований, позволивших определить оптимальные режимы электрофизических методов обработки материалов, обеспечивающих повышение коррозионной стойкости материалов, предложены новые составы ингибиторов коррозии. Проведена значительная работа по исследованию коррозионных особенностей природных вод Молдовы. Есть основания полагать, что в перспективе получит развитие изучение реальных процессов, протекающих в хемосорбционных слоях и пленках. От традиционных исследований, рассматривающих явление пассивности в статике и дающих сведения о наступлении пассивного состояния и вероятном составе пленки, необходимо перейти к изучению кинетики и механизмов хемосорбционных, фазообразующих, транспортных и собственно электродных актов в этих слоях и пленках, а также на их границах, поскольку именно от них зависит скорость коррозии и возможность повышения стойкости пассивного металла. Необходима разработка модельных коррозионных сред, экспресс-методов коррозионных испытаний и определение корреляционной связи с натурными. Будут изучены действия новых ингибиторов коррозии и их композиций, преимущественно экологически безопасных, в различных парах металл–электролит с целью резкого снижения коррозионных поражений.

За последние десятилетия интенсивное развитие получила проблема тепломассопереноса и наряду с классическими интенсифицирующими способами все более прочные позиции занимают физические методы, основанные на воздействии силовых полей. Эти положения далее аргументируются результатами исследований, проводимых в Лаборатории электрических методов управления тепловыми процессами, среди которых выделены следующие основные направления: конвективный теплообмен в газах, жидкостях, жидких и газожидкостных дисперсных системах, газовзвесах при естественном и вынужденном движении в постоянных и переменных электрических полях различной частоты и степени неоднородности; тепло- и массообмен при фазовых превращениях – кипении и конденсации в неоднородном и однородном электрических полях различной напряженности; особенности проявления и возможности использования магнитооживления.

Уместно отметить, что рассматриваемые эффекты и закономерности основываются на взаимодействии электрических, гидродинамических и температурных полей в диэлектрических средах (включая слабопроводящие жидкости и газы), которые выражаются в явлениях, называемых электрогидродинамическими (относящимися к электрогидродинамике – новому ответвлению физики), об актуальности изучения которых свидетельствует растущее число публикаций, интересных технических решений, международных научных форумов. Электрогидродинамические (ЭГД) взаимодействия проявляются потерей механического равновесия средой под действием поля, и она приходит в движение, именуемое электрической конвекцией, аналогичной гравитационной; приложенное электрическое поле меняет как направление движения среды, так и его интенсивность, а в некоторых случаях оно может стимулировать гидростатическое равновесие среды. Таким образом, особенности ЭГД явлений и многогранность их проявлений в зависимости от типа электрического поля и разнообразия рабочих сред открывают уникальную возможность управления тепло- и гидродинамическими полями, а следовательно, процессами тепло- и массообмена электрическими методами.

Результаты проанализированы и обобщены с позиций возникновения и развития электрической конвекции в зависимости от конкретных условий ее проявления. Изучены особенности взаимодействия электрического поля с гомогенными жидкими средами и дисперсными системами (эмульсии, суспензии, газовзвеси) с целью выяснения механизмов взаимосвязи электроконвективных явлений и интенсивности тепло- и массообмена. Установлены необходимые условия возникновения электрической конвекции; найдены движущие силы и сформулирована задача электротермической конвекции в обобщенном виде для классических симметрий распределения равновесных температурных и электрических полей в идеальных и слабопроводящих жидкостях; выявлены критерии подобия термоэлектроконвективных явлений; исследованы термоэлектрогидродинамические течения. Эти результаты могут служить основой дальнейшего развития теории электрической конвекции и находят практическое применение в целях интенсификации процессов переноса, управления пограничным слоем и создания ЭГД преобразователей энергии. Определены закономерности тепло- и массообмена в электрических полях с целью выявления оптимальных условий интенсификации процессов переноса в зависимости от конфигурации теплообменных поверхностей, температурных и гидродинамических режимов, типа и состава теплоносителя, напряженности электрических полей и степени их неоднородности. На основе этих результатов совершенствуются технологические процессы и создаются новые тепло- и массообменные аппараты.

Показано, что интенсифицирующее действие электрических полей на теплообмен в газах обусловлено возникновением коронного разряда; выяснены закономерности теплоотдачи, обобщены опытные данные, относящиеся к различным газам. Установлено, что интенсификация теплообмена в слабопроводящих жидкостях под действием внешнего электрического поля является следствием их электроконвективного перемешивания; выявлены характерные особенности механизма влияния электрических

полей на интенсивность теплообмена; обоснованы принципы подбора теплоносителей применительно к использованию воздействия электрических полей.

Экспериментально и теоретически исследовано влияние электрического поля на теплообмен газодисперсных систем в условиях естественной конвекции и вынужденного движения. Получены расчетные зависимости и обоснованы рекомендации по практическому применению результатов при создании компактных высокоэффективных устройств регулируемого теплосъема и термостатирования.

Выполнен большой цикл работ по определению локальной структуры кавитационных течений, выяснению ее связи с интенсивностью теплоотдачи и эрозионной активностью зоны кавитации как под влиянием электрического тока, так и в его отсутствие.

Заслуживают внимания исследования, выполненные в области теплообмена при наличии фазовых переходов. Выяснены основные проявления механизма взаимодействия электрического поля с двухфазными системами, изучены закономерности теплообмена и развития процесса кипения в бинарных смесях. Установлено, что наличие поля обеспечивает существенный рост критических тепловых потоков как в большом объеме, так и в стесненных условиях, а также в пленках, создаваемых диспергированием жидкости электрическим полем. Изучен механизм и закономерности ЭГД–воздействия на теплоотдачу при пленочной конденсации и гидродинамику течения пленки в условиях конденсации чистых паров и пара из парогазовых смесей. Выявлены условия обеспечения максимальной интенсификации теплообмена и специфика электрогидродинамических воздействий на процесс конденсации. Выяснено влияние свойств и состава парогазовой смеси на интенсификацию теплообмена, получены зависимости, обобщающие экспериментальные данные. Проявлением эффективного воздействия электрических полей может служить и значительная интенсификация массопереноса в режиме электрогидродинамического диспергирования жидкостной пленки в газовом потоке. Установлены, в частности, оптимальные режимы процесса ректификации. Эти результаты могут служить основой совершенствования существующих и создания новых технологических процессов и теплообменных аппаратов.

Представляют интерес возможности очистки жидкостей в электрических полях и электросепарации дисперсных систем. В этом плане центральным является вопрос формирования максимального свободного заряда и показано, что в подавляющем большинстве процессов тепло- и массопереноса, перекачки и диспергирования жидкостей доминирующую роль играют кулоновские силы. Можно отметить результаты, касающиеся изучения электрофизических параметров эмульсий и суспензий в электрическом поле, процессов релаксации, распределения и сепарации фаз гетерогенных систем, разработки модели диспергирования и гидродинамики дисперсных систем, в том числе в поле непараллельных электродов, а также расчета и создания электрофильтров для жидкостей, которые обеспечивают реализацию ЭГД течений для транспортировки содержащихся частиц и удержания их в предусмотренных ловушках. Эти эффекты достигнуты путем использования электродов с перфорированным диэлектрическим покрытием, которое интенсифицирует электризацию жидкости, а наличие ловушек способствует развитию улавливающей частицы поверхности. При этом учитывались электрические, физические, технологические параметры и конструктивные факторы электродов. Логическим продолжением этих работ следует считать углубление исследований, связанных с максимальной электризацией рабочих сред и стабилизацией электрогидродинамических процессов, разработка эффективных электротехнологий приоритетно для трансформации энергии, в том числе солнечно-ветровой, использования в энергетике, электротехнической и микроэлектронной аппаратуре, перерабатывающей промышленности.

На основе изучения закономерностей тепло- и массообмена в процессе сублимации выяснен механизм поглощения сверхвысокочастотной энергии замороженными материалами с учетом их электрических и структурных свойств; обоснованы принципы и разработана методика определения оптимальных режимов энергоподвода при сублимационной сушке.

Важными в научном и практическом аспекте в области интенсификации и управления процессами тепло- и массообмена являются работы по структурно-гидродинамическим особенностям при псевдооживлении в магнитном поле. Изучены возможности создания магнитооживленных слоев, определены их наиболее важные характеристики и структура в переменных и вращающихся магнитных полях, выяснен характер движения и взаимодействия частиц, закономерности тепло- и массопереноса. Разработаны приоритетные способы и устройства, созданы перспективные аппараты с магнитооживленным слоем для интенсификации тепломассообменных процессов, использования в медицине.

Можно констатировать, что в Институте прикладной физики успешно развивается новое направление в тепло- и электрофизике – исследование взаимодействия термически неоднородных слабопроводящих жидкостей, газов и дисперсных систем с электрическими полями высокой напряженности. В перспективном научном плане можно сформулировать проблемы электризации рабочих сред в электростатических полях с учетом разнообразия возможных механизмов; электрогидродинамической стабильности, включая гетерогенные среды; структуры и интенсивности ЭГД течений; взаимодействия

фаз гетерогенных систем в условиях смешанной конвекции (электрической и вынужденной); электрической и гидродинамической релаксации ЭГД процессов; электризации диэлектрических сред касательно ЭГД явлений. На основе этих результатов в прикладном плане могут быть выделены разветвления, касающиеся управления процессами тепло- и массопереноса, трансформации энергии (ЭГД насосы и генераторы), электронно-ионные технологии, эволюции электрических природных явлений. И есть все основания ожидать, что они внесут существенный вклад в совершенствование существующих и создание новых электрогидродинамических технологий и технических средств для их реализации.

Традиционно исследователи и практики особо учитывают вредные последствия кавитационных явлений и постоянно разрабатывают разнообразные приемы и способы их устранения или хотя бы ослабления. В то же время растущее внимание уделяется использованию кавитации в полезных целях с тем, чтобы обеспечить ее широкое технологическое применение. В Лаборатории гидродинамических процессов на протяжении ряда лет исследуются явление кавитации и эффекты ее воздействия с целью интенсификации технологических процессов.

Использование акустической кавитации позволило сделать существенный шаг вперед в решении проблем защиты металлических поверхностей от окисления в процессах нанесения покрытий. При этом интенсифицируется и упрощается нанесение покрытий, повышается производительность процесса и улучшаются характеристики продукта, которые не уступают достигаемым при существующей вакуумной технологии. Исследован процесс и разработана технология пропитки длинномерных многожильных проводов в статике и на проход, которая по существующим способам вообще невозможна.

Ведущую роль в производстве основных продуктов и материалов в пищевой, химической, текстильной, металлургической промышленности занимают эмульгирование и диспергирование. На основе исследований процессов воздействия кавитации, созданной двумя частотами, разработаны, изготовлены и внедрены технологические процессы и установки для создания высокодисперсных гомогенных эмульсий.

В производстве фруктово-ягодных соков большое значение имеет сохранение таких важных компонентов, как витамины, ароматические и вкусовые вещества, которые повышают пищевую ценность готового продукта. Для увеличения стойкости соков в процессе производства их неоднократно подвергают термической обработке с целью подавления микрофлоры и особенно дрожжей, что, безусловно, снижает их качество. После кавитационной обработки сока доля оставшейся микрофлоры снижается, наблюдается морфологическое изменение дрожжевых клеток, не повышается содержание спирта. Использование кавитации в производстве виноградного сока дает возможность вести технологическую обработку непастеризованного сока, что улучшает его вкусовые качества и пищевую ценность.

Из широкого диапазона перспективных работ следует выделить исследование воздействия кавитации на физико-химические процессы, происходящие при нанесении покрытия (в том числе на проволоочные и ленточные изделия), изучение кинетики формирования адгезионного слоя наносимого материала с целью получения износостойких покрытий; изучение воздействия многочастотной кавитации на кинетику формирования мелкодисперсных, высокоомогенных стойких эмульсий и суспензий с целью разработки новых технологических процессов на основе материалов типа жидкость–жидкость, твердое тело–жидкость. При этом главное внимание должно быть уделено экологическим аспектам, что особенно важно в текстильной промышленности, где в большом количестве применяются химические реагенты, которые в новых кавитационных технологиях будут частично или практически полностью исключены.

Перечисленные и ожидаемые результаты и технические решения свидетельствуют, что технологические процессы и их аппаратное оснащение на основе использования кавитационных явлений могут быть существенно расширены и усовершенствованы. Исследования по воздействию кавитации на различные процессы в жидкостях и накопленный в Институте опыт в отношении разработки новых технологических процессов и установок подтверждают актуальность и целесообразность использования кавитационных явлений в промышленном масштабе, что является обоснованным шагом для перехода к передовым эффективным технологиям.

Разработаны физико-химические основы электрофлотации минералов и веществ разной природы и структуры, изучены процессы выделения ценных компонентов из полиметаллических руд и технологических растворов, очистки природных, подземных и сточных вод от токсических примесей. Проведены исследования по повышению селективности и расширению диапазона флотируемых частиц на основе определения свойств минералов и разработки теории электрофлотации. Усовершенствованы процессы электрофлотационного осветления жидких пищевых продуктов, очистки промышленных растворов, выделения цветных металлов из многокомпонентных жидких систем. Разработаны научные

основы конструирования электрофлотационных аппаратов, позволяющие перейти к любой производительности без снижения технологических и качественных показателей извлечения ценных компонентов.

В результате исследований разработан ряд электрофлотационных технологий и аппаратов, позволяющих извлекать и концентрировать полезные компоненты, удалять вредные примеси, находящиеся в виде ионов, молекул, комплексных соединений из промышленных, технологических растворов, природных и сточных вод, сепарировать твердые взвешенные частицы коллоидного характера, отделять нерастворимые органические соединения от водной среды. Можно отметить технологии и установки для выделения мелких классов алмазов из песков и коры выветривания; технологию и установку для выделения золота и серебра из цианидных растворов выщелачивания, для осветления яблочного сока с использованием электрофлотации, активации природных сорбентов, удаления фтора из природных вод. Разработана технологическая схема очистки сточных вод от красителей, адсорбированных на электрогенерированном гидроксиде алюминия с использованием процессов электрокоагуляции и электрофлотации.

Особое внимание предусматривается уделить всестороннему изучению свойств природных сорбентов, что позволит создать научные принципы процесса разделения и удаления токсичных веществ из растворов, природных и сточных вод.

В перспективе заслуживают внимания исследования, направленные на совершенствование электрофлотационного метода разделения многокомпонентных систем и разработку комбинированных методов обработки дисперсий, включающие электродиализ, электрофорез, пенную сепарацию, магнитные и электрические воздействия. Применение различных сочетаний методов активации (электрические разряды, озонирование, ультразвук, термо- и электрохимические обработки) открывает широкие возможности для использования значительных запасов природных сорбентов (в том числе имеющихся на территории Молдовы: бентонит, диатомит, трепел, глауконит и др.) в процессах очистки растворов и водоподготовки, а также при обработке жидких пищевых продуктов. Данные сорбенты могут быть использованы при очистке вод различных производств (химических, гальванических, кожевенных), поскольку способны поглощать заряженные ионы. Разработка адсорбционных методов, основанных на применении природных сорбентов (натуральных и активированных электрическими и другими воздействиями), позволит в определенной степени решить проблему очистки колодезных вод от повышенного содержания нитратов, фтора, органических компонентов, токсичных ингредиентов.

Результаты электрофлотационных исследований по осветлению яблочного сока дают основание расширить в перспективе использование метода для обработки других жидких пищевых систем (виноградного, томатного, облепихового соков) с целью улучшения их качества, увеличения срока сохранности и интенсификации процессов разделения. Следует ожидать, что будут исследованы и предложены новые угольно-минеральные сорбенты на основе твердых отходов винодельческой промышленности, высокие адсорбционные свойства и селективность которых к органическим, неорганическим, токсичным соединениям позволит рекомендовать их для высокой степени очистки воды. Особого внимания заслуживает очистка водных сред от токсичных примесей мембранным методом и в первую очередь – электродиализом. Существующие методы очистки не всегда можно успешно использовать при очистке вод, содержащих малые количества токсичных ионов, а варьируя условия электродиализа (чередование ионоселективных мембран, электродов, рабочих жидкостей, плотности тока и длительности), можно существенно интенсифицировать процесс очистки вод и получать остаточные содержания ионов в пределах допустимых концентраций. Перечисленные результаты будут достигнуты на основании реализации особенностей взаимодействия фаз при электрофлотации в сочетании с другими методами обработки дисперсных систем, выяснения механизма закрепления токсичных ионов и молекул на поверхности твердых частиц и их удаления из водных сред каждым конкретным методом сепарирования. Также будут изучены и объяснены процессы, приводящие к активации твердой составляющей дисперсных систем. В конечном итоге следует ожидать разработки новых комбинированных электрических способов разделения, очистки и утилизации жидких и твердых систем, на основе которых будут созданы технологические схемы и оборудование для снижения или полного удаления примесей из воды, высокоэффективной обработки растворов и дисперсных систем.

Новые безотходные, экологически чистые технологии переработки сырья стали центральными субъектами постоянно расширяющегося круга исследователей и практиков. Преследуемые цели состоят в достижении максимальной экономии энергии при минимальных отходах производства и улучшении качества конечного продукта. Переработка биологического сырья электроплазмолизом, состоящая в разрушении клеточного строения среды под воздействием электрического тока, способствует существенному улучшению перечисленных показателей. С полным основанием электроплазмолиз может быть отнесен к современным и перспективным высоким технологиям. На протяжении последних десятилетий в Лаборатории электрических методов обработки продуктов растениеводства проведены ори-

гинальные исследования и разработки, которые послужили основанием для заключения ряда опционных и лицензионных соглашений с ведущими зарубежными фирмами. Важность исследований по этой тематике определяется в первую очередь исключительной актуальностью проблемы для перерабатывающей промышленности.

Электроплазмолиз может применяться с целью увеличения выхода сока из фруктов, овощей, ягод при последующем прессовании или центрифугировании; увеличения выхода масла или жира из биологического сырья, диффузионной экстракции красящих или ценных компонентов сырья; интенсификации процесса последующей термообработки, выпаривания или сушки сырья; исключения некоторых тепловых процессов из традиционных технологий с уменьшением энергетических и материальных затрат; ускорения мацерации тканей сырья, улучшения качества и реологических характеристик конечного продукта.

Преимущества электроплазмолиза перед другими способами обработки состоят в исключительно кратковременном и эффективном воздействии тока на сырье. Ценным свойством электроплазмолизованного сырья является увеличение коэффициентов массопереноса и теплоотдачи на уровне клеточных структур. Эти обстоятельства создают благоприятные условия для использования электроплазмолиза при интенсификации последующих процессов экстракции компонентов или тепловой обработки сырья. Установлено существенное увеличение выхода соков (до 10%) для различных видов сырья. При электроплазмолизе существенно возрастает коэффициент внутренней диффузии сахара. Практически электрообработка свекловичной стружки позволяет заменить первичное воздействие температуры до начала денатурации белков, применяемое в обычной технологии, и усилить процесс экстрагирования сахарного диффузионного раствора с повышенным качеством. Обработка током клюквенной мезги позволяет получить сок с повышенной концентрацией красящих веществ, что обеспечивает красивый цвет сока и его надлежащий товарный вид. Исследованиями оптических характеристик апельсинового сока выявлена возможность управления его качеством путем изменения режимных параметров электрообработки. Электроплазмолиз рыбного сырья позволяет увеличить выход жира, а вместе с ним и ценного витамина А. Эффективная экстракция жира из электроплазмолизованного сырья может стать основой новой технологии выработки рыбной кормовой муки с пониженным содержанием жира. Представляет интерес перспектива применения электроплазмолиза в комплексе с последующей электрофлотационной очисткой для получения осветленных плодово-ягодных соков, поскольку примеси и взвешенные вещества в соке из электроплазмолизованного сырья электрически заряжены и обладают повышенной способностью агрегировать с пузырьками газа. В частности, в производстве сахара последовательное применение лацерации и электроплазмолиза позволяет сократить длительность процесса экстракции и существенно понизить температуру экстрагента.

За последние годы разработаны и созданы электроплазмоллизаторы для электрической обработки сырья с различными коэффициентами удельной электропроводности и уровнем содержания влаги. Преимущества электроплазмолиза в технологиях переработки определяются ростом количества экстрагируемых соков; интенсификацией последующих тепловых процессов переработки; ускоренным и более полным переносом ароматических и красящих веществ в производстве вин; интенсификацией процесса ферментации и повышением выхода масел при обработке эфирно-масличных культур; существенным сокращением процесса сушки в производстве порошков из фруктов и овощей.

Перспективными аспектами применения электроплазмолиза является увеличение коэффициента диффузии компонентов электроплазмолизованного сырья, а также разработки новых технологий селективного извлечения ценных компонентов сырья, эфирных масел или компонентов для фармацевтической промышленности. Эффективность этих процессов зависит от степени предварительной обработки биологического сырья, взаимосвязанной с уровнем разрушения клеточной структуры, который в свою очередь определяет рост коэффициентов внутренней и внешней диффузии межклеточных веществ. Электроплазмолиз предусматривает их высокую селективность, оказывает существенное влияние на интенсификацию последующих процессов экстракции и сепарирования ценных веществ из сырья. Углубленное знание процесса позволит его моделирование и оптимизацию на основе электрофизических свойств сырья.

Исследования и разработки, предусматривающие совершенствование существующих и создание новых технологий производства соков, паст и тонких порошков из овощей, фруктов постоянно находятся в поле зрения исследователей и практиков. Внимание будет уделено разработке новых технологий обработки продуктов растениеводства с использованием электроплазмолиза в условиях экономии электрической и тепловой энергии, выявлению основных факторов процесса модификации клеточных мембран, в части оптимизации электроплазмолиза и его применения в технологии обработки продуктов растениеводства путем разработки электроплазмолитаторов, превосходящих существующие по своим характеристикам. Новые возможности для внедрения в перерабатывающей и пищевой промышленности открывает одновременное применение электроплазмолиза и механической лацерации. Даже это простое перечисление позволяет заключить, что ресурсосберегающие технологии переработки биологического сырья электроплазмолизом актуальны и достойны дальнейшего развития и промышленного внедрения.

Решение большинства перечисленных проблем продиктовано существующими и перспективными требованиями жизни. В то же время оно актуально и с общенаучной точки зрения, поскольку задачи решаются на должном уровне, о чем свидетельствуют приоритеты, защищенные впечатляющим числом изобретений, публикации, конференции. Учитывая научную значимость, высокую эффективность, технологические и технические аспекты, развитие этих исследований, совершенствование и разработка способов и электрофизических методов сомнения не вызывает. Остается подчеркнуть, что учитывая научное и практическое значение исследований в области процессов переноса и обработки материалов, активное и плодотворное участие в решении этой важной проблематики, Институту прикладной физики было доверено издание единственного в этом плане научно-технического журнала “Электронная обработка материалов”. Мы остаемся открытыми к научно-техническому сотрудничеству и, возможно, самые интересные и впечатляющие результаты будут получены в рамках широкого сотрудничества и кооперирования.

Надеемся, что время и обстоятельства позволят успешно продолжить эти многообещающие исследования, расширить области и формы реализации электрофизико-химических технологий, позволит вернуться на страницы журнала с обобщающими результатами и практическими решениями, раскрывающими преимущества и перспективы исследований и разработок, по-нашему убеждению, неоспоримого значения. Так же хочется верить, что перспективные исследования и разработки по раскрытию неиспользованных возможностей применительно к совершенствованию электрических методов обработки материалов, управлению тепло- и массопереноса будут и впредь успешно развиваться. Научная и практическая значимость новых изысканий являются серьезными стимулирующими факторами, своеобразным девизом для исследователей, посвятивших себя поиску в этих многообещающих областях знаний. И если подспорьем тому могут служить, хотя бы в определенной степени, результаты, с которыми мы приходим к 40-летию Института прикладной физики, то цели и стремления, с которыми была подготовлена эта информация, вполне оправдали себя.

Поступила 01.03.04

Summary

Results and some perspectives of the research related to electrical machining methods of materials and control on heat processes which are under way in the Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova have been reviewed. The data have been provided concerning novel technological processes, electrophysico-chemical technologies and their potential practical application, including the electrospark machining of materials, machining of metals by anodic heating in electrolytes, electrochemical dimensional machining of materials, deposition of galvanic coatings, metal corrosion inhibition. The results are given of the research based on the interaction of the electric field, current and discharges with liquids, gases and dispersed systems in the processes of heat and mass transfer via convection, at boiling and condensation; on characteristic features and possibilities of using electric and magnetic liquification; investigation of the mechanisms of cavitation processes; electroflotation of dispersed systems and electroplasmolysis. Some application aspects are underlined, and possible ways of targeted application of the results are proposed.

П.Г. Глоба

МИКРО- И МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ И СЕРЕБРА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОЛСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАСОК¹

*Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,
ул. Академией, 5, MD–2028, г. Кишинев, Республика Молдова*

При электроосаждении металлов, сплавов и полупроводников одной из важных характеристик покрытия является его равномерность по толщине, которая определяется в конечном счете распределением электрического поля в электролизере. Плотность тока, а стало быть, и толщина осадка на участках катода, по-разному удаленных от поверхности анода (или по-разному расположенных по отношению к аноду), оказываются различными. Эта разница зависит как от конфигурации электролизера (ячейки) и системы катод–анод, так и от свойств раствора и границы электрод–раствор. Из нескольких подходящих растворов обычно выбирают тот, который при прочих равных условиях обеспечивает лучшую равномерность распределения тока и металла.

С другой стороны, в последнее время наблюдается повышенный интерес к локализации процессов электроосаждения (растворения) металлов. Локализация электроосаждения (растворения) может быть достигнута разными способами. Одним из них, который будет рассмотрен в настоящей работе, является электроосаждение при использовании масок. Электрохимическая обработка при наличии изолирующих слоев (масок) на поверхности металла приводит к возникновению ряда проблем, основная из которых – равномерность скорости обработки. Применительно к локальному электроосаждению проблема равномерности подразделяется на две – равномерность макрораспределения средних скоростей осаждения (по всей поверхности детали) и микрораспределение – распределение локальных скоростей осаждения на “пробельных” местах, то есть тех местах, на которых осуществляется электроосаждение. В связи с этим большое значение приобретает возможность предсказания распределения скоростей осаждения и способы управления этим распределением.

Решение этой проблемы и разработка методов управления процессами микро- и макрораспределения зависят от многих факторов: толщины изолирующих слоев и их геометрии, гидродинамических условий, кинетических особенностей электроосаждения и зависящего от него типа распределения тока и др. [1]. С этой же проблемой приходится сталкиваться в варианте анодного травления при наличии масок [2 – 5].

Толщина изолирующих слоев (масок) может варьировать от нескольких до 100 и более микрометров. В настоящей работе исследовалось электроосаждение при наличии толстых масок толщиной ~ 100 мкм при безразмерной толщине маски $L_m = h/r = 0,1$ (h – толщина маски, r – радиус “пробельного” места, на котором осуществляется осаждение).

Что касается гидродинамических условий и типа распределения тока, то удобным электродным устройством, обеспечивающим контроль гидродинамических условий и тип распределения тока, является вращающийся дисковый электрод (ВДЭ). Известно, что в условиях контроля скорости электрохимической реакции скоростью ионного массопереноса (то есть при “третичном” распределении тока) поверхность ВДЭ в условиях ламинарного режима течения равнодоступна, то есть на ней наблюдается равномерное распределение скоростей электрохимической реакции [6]. Распределение тока по поверхности ВДЭ в условиях первичного и вторичного распределения также контролируемо и может быть

¹ Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов «Петровские чтения» 24 июня 2003 года.

рассчитано [7]. Поэтому в настоящей работе исследование микро- и макрораспределения скоростей локального осаждения осуществлялось с применением ВДЭ. Электроосаждение меди (из стандартного электролита) и серебра (из комплексного) использовалось в качестве модельных электрохимических процессов.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование микро- и макрораспределения скоростей локального электроосаждения вышеуказанных металлов с использованием толстых полимерных масок при различных величинах пропущенного заряда (различных толщинах электроосажденных слоев) и сравнение полученных значений с расчетными для различных типов распределения тока.

Методика эксперимента

Исследование микро- и макрораспределения проводилось при осаждении на медную подложку из следующих электролитов: электролит А: 0,5М CuSO_4 + 1М H_2SO_4 (для электроосаждения меди); электролит В: 0,25М $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + 0,2М K_2CO_3 + 2,5М KSCN (для электроосаждения серебра).

При электроосаждении из электролита А использовался медный анод, а из электролита В – серебряный (серебро, электроосажденное на медную подложку).

Исследования проводились при наличии на поверхности металла макроскопической неоднородности (полимерной маски) с $r = 1$ мм, $h = 90$ мкм, плотностью активных участков 9 отв/см² (степень заполнения изолирующей маской $\theta = 0,72$; $\theta = 1 - S/S_{\text{общ}}$, где S – общая площадь активных участков, $S_{\text{общ}}$ – общая площадь обрабатываемой поверхности). Форма и размеры участков активной поверхности ВДЭ представлены на рис. 1.

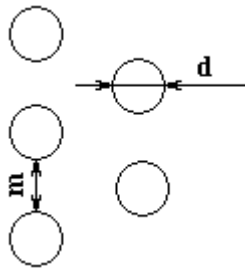
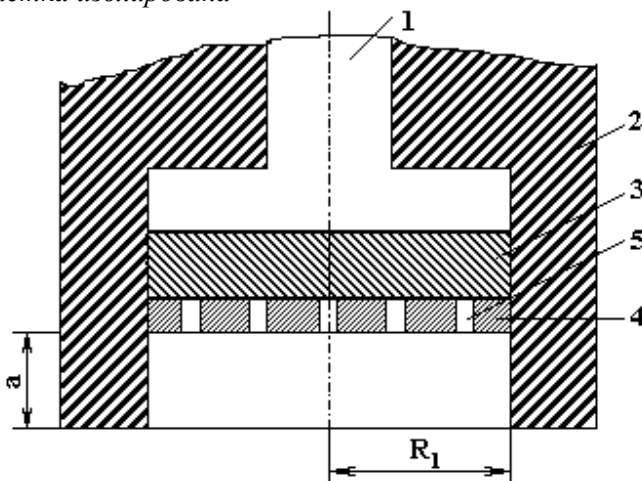


Рис. 1. Форма и расположение активных участков поверхности на исследуемых образцах из меди: $m = 2$ мм; $d = 2$ мм. Поверхность вокруг каждого активного участка изолирована



В исследовании использовался “утопленный” вращающийся дисковый электрод (УВДЭ), то есть ВДЭ, имеющий на периферии вращающегося диска изолирующий буртик высотой $a = 1,5$ мм ($a/R_1 = 0,125$, R_1 – радиус рабочей поверхности ВДЭ). Схема “утопленного” ВДЭ с макроскопически неоднородной рабочей поверхностью приведена на рис. 2. В качестве источника тока использовался потенциостат ПИ-50-1,1 с программатором ПР-8.

Рис. 2. Схема ВДЭ: 1 – токоподвод; 2 – тефлоновая насадка; 3 – ВДЭ из меди; 4 – полимерная маска; 5 – круглые отверстия активной поверхности с начальным радиусом r_0 ; R_1 – радиус ВДЭ; a – высота «буртика» насадки

Электроосаждение серебра и меди при наличии полимерной маски осуществлялось на УВДЭ при скорости вращения $\sqrt{\omega} = 12,5 \text{ с}^{-1/2}$ (ω – угловая скорость вращения), объемной температуре 25⁰С в гальваностатических условиях $I = \text{const}$. Схема электроосаждения при наличии изолирующих полимерных масок представлена на рис. 3.

Для активации поверхности перед обработкой электроды выдерживались в растворе 2М HCl в течение 2 – 3 мин, затем промывались, высушивались и взвешивались. После обработки образцы снова промывались, высушивались и взвешивались, определялся выход по току η . После электроосаждения с образцов удалялась полимерная маска и измерялась толщина осажденного металла с помощью металлографического микроскопа МИМ-7.

Определение микро- и макрораспределения. На УВДЭ эксперименты проводились в интервале безразмерных скоростей электроосаждения $i_{\text{avg}}/i_l = 0,1 - 0,75$ (i_{avg} – среднее значение плотности тока по поверхности УВДЭ, i_l – предельная плотность тока электроосаждения) при различных плотностях

пропущенного заряда Q от 10 до 30 Кл/см² – для электроосаждения серебра и от 20 до 80 Кл/см² – для электроосаждения меди.

Значения i_l для электроосаждения серебра и меди определялись экспериментально. Для определения i_l измеряли поляризационные характеристики электровосстановления из электролитов А и В в потенциодинамических условиях. В качестве электрода сравнения использован насыщенный хлорсеребряный электрод. Электрод сравнения соединялся с капилляром Лугина. Экспериментально получены следующие значения i_l (при $n = 1500$ об/мин, $\sqrt{\omega} = 12,5$ с^{-1/2}): для электроосаждения меди $i_l = 0,459$ А/см², для электроосаждения серебра $i_l = 0,046$ А/см². Значения i_l определялись по величинам достигаемых плотностей тока, при которых в широкой области потенциалов наблюдалась площадка предельного тока (от $-1,08$ до $-1,36$ В для электроосаждения меди, от $-0,3$ до $-0,52$ В для электроосаждения серебра). При $i > i_l$ для электроосаждения серебра на поверхности образовывался черный оксид серебра Ag₂O, а при электроосаждении меди при $i > i_l$ происходило образование порошкообразной меди, вследствие чего выход по току снижался до величин, меньших 100%.

Использование значений плотностей катодных предельных диффузионных токов, полученных на однородном электроде в качестве i_l для участка поверхности макроскопически неоднородного ВДЭ, безусловно, является приближением. Следует учесть, что скорость массопереноса на “утопленном” ВДЭ может отличаться от полученной на однородном. Однако соответствующие оценки (см., например, [8]) показывают, что влияние “краевых” эффектов приводит к увеличению i_l на величину, не превышающую нескольких процентов. С другой стороны, экспериментальные данные работы [9] свидетельствуют о том, что при тех значениях “утопленности” диска, которые использованы в описываемых экспериментах ($a/R_1 = 0,125$), скорость массопереноса на ВДЭ должна снижаться на ~ 10%. Таким образом, можно считать, что скорость массопереноса на неизолированном участке макроскопически неоднородного ВДЭ совпадает со скоростью массопереноса на однородном ВДЭ с точностью 3 – 5%.

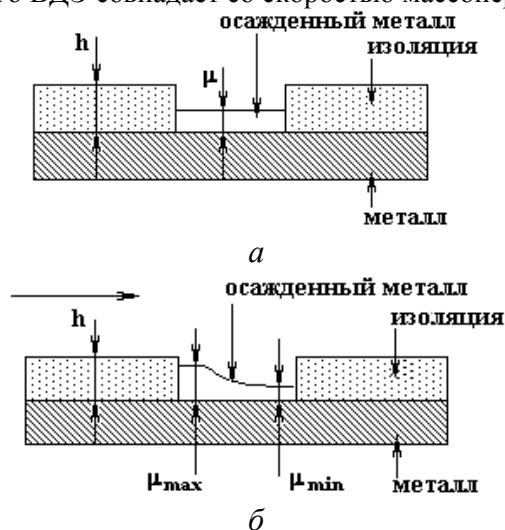


Рис. 3. Схема электроосаждения при наличии изолирующей маски: а – равномерное микрораспределение; б – неравномерное микрораспределение

Макрораспределение скорости осаждения определялось в виде отношения измеренных значений $\mu/\bar{\mu}$ (где μ – локальная толщина осадка, $\bar{\mu}$ – среднее значение толщины осадка по поверхности УВДЭ). Значение $\bar{\mu}$ определялось экспериментально как значение толщины осадка при $r_x/R_1 = 0,87$. Это значение соответствовало $i/i_{cp} = 1$ в условиях первичного распределения тока [5]. Измерения проводились при различных значениях r_x/R_1 (r_x – текущий радиус по поверхности диска, R_1 – радиус рабочей поверхности диска). Исследовалось изменение $\mu/\bar{\mu}$ от r_x/R_1 . Поскольку значения $\mu/\bar{\mu}$ изменялись не только от r_x/R_1 , но и от i_{avg}/i_l , и от μ (пропорциональной величине пропущенного заряда), определялись средние значения $(\mu/\bar{\mu})_{avg}$ и их распределение от r_x/R_1 (макрораспределение). В условиях первичного распределения тока макрораспределение для копланарного дискового электрода, то есть электрода без «буртика» радиуса R_1 имеет вид [7]:

$$\frac{i_{(r_x)}}{i_{(avg)}} = 0,5 \sqrt{\frac{1-r_x^2}{R_1^2}}$$

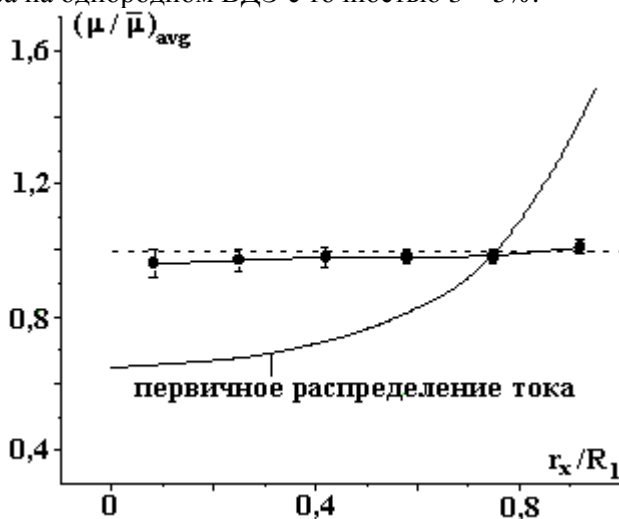


Рис. 4. Макрораспределение скоростей электроосаждения меди из стандартного электролита на вращающемся дисковом электроде: пунктирная линия – третичное распределение тока на ВДЭ

Поскольку в качестве объекта исследования выбран «утопленный» ВДЭ, первичное и вторичное распределение тока отличаются от соответствующих распределений для «копланарного» ВДЭ. УВДЭ существенно выравнивает распределение скоростей электроосаждения (растворения), которое может быть рассчитано для любой геометрии и в зависимости от плотности тока для условий отсутствия маски [9, 10]. Первичное распределение для используемого УВДЭ представлено на рис. 4.

В большинстве экспериментов величина μ внутри полости электроосаждения была постоянной (рис. 3, а). Однако в ряде экспериментов наблюдалось неравномерное микрораспределение (рис. 3, б). В этих случаях определялось μ_{\min} и μ_{\max} (значения *max* и *min* обозначают максимальную и минимальную толщину осадка внутри полости электроосаждения).

Результаты и обсуждение

Электроосаждение меди. Исследование микрораспределения скоростей электроосаждения меди из медносульфатного электролита показало, что оно равномерное (рис. 3, а). Это распределение не зависело от количества пропущенного заряда Q или L ($L = \mu/h$, где μ – толщина осадка, h – толщина изоляции). В описываемых экспериментах толщина осадков была таковой, что L изменялось от 0,13 до 0,5. Микрораспределение скоростей электроосаждения также не зависело от координаты, L и i_{avg}/i_l (рис. 4), то есть было равномерным.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что при электроосаждении меди из медносульфатного электролита и использовании толстой полимерной маски достигается равномерное микро- и макрораспределение, то есть маска является «выравнивающим агентом». Следует подчеркнуть, что этот вывод распространяется на все исследуемые толщины электроосажденных слоев ($L = 0,13 - 0,5$) и скорости обработки ($i_{\text{avg}}/i_l = 0,1 - 0,75$).

Электроосаждение серебра. В случае электроосаждения серебра микрораспределение может быть различным в зависимости от Q и L . Для малых L оно такое же равномерное, как и в случае меди, то есть и в этом случае маска является «выравнивающим агентом». Однако это имеет место только до значений $L \sim 0,15$ ($L = 0,13 - 0,15$) (рис. 5, кривая б).

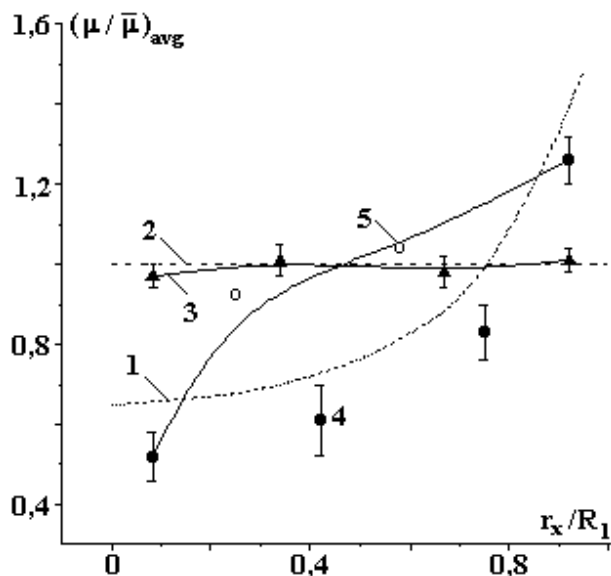


Рис. 5. Макрораспределение скоростей электроосаждения серебра из цианистого электролита на вращающемся дисковом электроде: 1 – первичное распределение тока для «утопленного» ВДЭ; 2 – третичное распределение тока на ВДЭ; 3 – экспериментальное распределение при $L = 0,13$; 4 – экспериментальное распределение при $L = 0,18 - 0,50$, рассчитанное по минимальной толщине покрытия; 5 – экспериментальное распределение при $L = 0,18 - 0,50$, рассчитанное по максимальной толщине покрытия. Данные для $r_x/R_1 = 0,08$ соответствуют равенству толщин электроосажденного слоя для всех L

При более высоких значениях $L(Q)$ наблюдается неравномерность микрораспределения (рис. 5). Условия, при которых она наблюдается (рис. 3, б), зависят от месторасположения «пробельного» места на поверхности ВДЭ (рис. 5, кривая 3). Для участка, находящегося в центре ВДЭ, микрораспределение равномерно, в том числе и при высоких L (рис. 5), значения μ_{\min} и μ_{\max} совпадают. Для участков ВДЭ, находящихся за пределами центрального участка, наблюдается разница между значениями μ_{\min} и μ_{\max} (рис. 5). Причина этого заключается в особых условиях массопереноса на ВДЭ. Известно [6], что гидродинамика ВДЭ такова, что на центральную часть вращающегося диска поступает необедненный поток (определяющую роль играет поток в нормальном направлении к поверхности диска). Для периферийных участков большую роль играет тангенциальная составляющая потока (рис. 3, б). В этом случае при больших $Q(L)$ наблюдается микрораспределение, при котором на участке, близком к центру (с необедненным и малообедненным потоком), толщина осадка большая (μ_{\max}) (рис. 3, б и 5). При этом следует подчеркнуть, что макрораспределение значений μ_{\min} близко к первичному распределению (рис. 5). (Систематическое снижение значений μ в сравнении с рассчитанными в рамках первичного распределения тока может быть обусловлено точностью определения $\bar{\mu}$).

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при электроосаждении из комплексных электролитов (на примере электроосаждения серебра) возможность равномерного микро- и макрораспределения зависит не только от толщины маски, но и от гидродинамических условий. Для достижения равномерности микро- и макрораспределения при достаточно большой толщине электроосажденного слоя необходимы такие гидродинамические условия, при которых достигается равномерность микрораспределения. Данный вывод подтверждается результатами, которые показывают отсутствие равномерности микрораспределения при больших толщинах слоев для центральной части ВДЭ.

Заключение

Исследование микро- и макрораспределения скоростей локального электроосаждения меди и серебра при использовании толстых полимерных масок показало, что равномерного микро- и макрораспределения при осаждении меди можно достичь из стандартного электролита в широком интервале значений скоростей электроосаждения ($i_{avg}/i_l = 0,1 - 0,75$) и толщин электроосажденных слоев ($L \sim 0,13 - 0,5$, где L – нормированная на толщину маски толщина электроосажденного слоя). Иными словами, во всех исследованных случаях толстая маска является “выравнивающим агентом”.

В случае электроосаждения серебра из комплексных электролитов толстая маска также может играть роль “выравнивающего агента”, обеспечивающего равномерность макрораспределения, но только для малых толщин электроосаждаемых слоев ($L \sim 0,13 - 0,15$). При больших толщинах равномерность микро- и макрораспределения определяется гидродинамическими условиями. Наличие неравномерности микрораспределения приводит к неравномерности макрораспределения, которое становится близким к первичному распределению тока. Устранение неравномерности микрораспределения (а соответственно и макрораспределения) в этом случае возможно использованием специальных гидродинамических условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mehdizadeh S., Ducovic I., Andricacos P.S., Romankiw L.T., Cheh H.I.* The Influence of Lithographic Patterning on Current Distribution in Electrodeposition: Experimental Study and Mass Transfer Effects // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V.140. № 12. P. 3497 – 3505.
2. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П. и др.* Микро- и макрораспределение тока и скоростей анодного растворения в условиях электрохимической микрообработки при наличии искусственной изоляции (масок). Современная электротехнология в машиностроении // Сб. трудов конференции. Тула. ТПИ. 4 – 5 июня 2002. С. 94 – 106.
3. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П. и др.* Локализация электрохимической микрообработки при наличии изолирующих масок на анодной поверхности: роль гидродинамики и ионного массопереноса при обработке постоянным током // *Электронная обработка материалов.* 2002. № 5. С. 4 – 13.
4. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П. и др.* Роль гидродинамических условий в распределении скоростей анодного растворения на участках травления полости при электрохимической микрообработке частично изолированной поверхности // *Электрохимия.* 2003. Т. 32. № 10. С. 1201 – 1206.
5. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П.* Макрораспределение скорости анодного растворения на вращающемся дисковом электроде с частично изолированной поверхностью // Там же. С. 1247 – 1250.
6. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М., 1972.
7. *Нюмен Дж.* Электрохимические системы. М., 1977.
8. *Филиновский В.Ю.* Предельный диффузионный ток на макроскопически неоднородный электрод // *Итоги науки и техники. Электрохимия.* М., 1989. Т. 29. С. 3.
9. *Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D.* Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Rotating Disk Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. N 10. P. 2947.
10. *West A.C., Newman J.* Current Distribution on Recessed Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. N 6. P. 1620.

Поступила 04.09.03

Summary

We have demonstrated that the micro- and macrodistribution of electrodeposition rates at plating of copper from standard electrolyte in large range of current densities and thickness of electrodeposited layers ($L \sim 0,13 - 0,5$; L – thickness of electrodeposited layer related to mask thickness) is uniform. In the case of plating of silver from complex electrolyte the uniformity of macrodistribution is observed only for small thickness of electrodeposited layers ($L \sim 0,13 - 0,15$). At high thickness of electrodeposited layers the uniformity of the micro- and macrodistribution is determined by hydrodynamic conditions. It is shown that thick mask is like “a leveling agent”, which provides uniformity of treatment rates distribution.

Г.Г. Хисамеев*, Н.И. Ишмухаметова**, И.А.Абдуллин*

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-СУСПЕНЗИЙ. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

**Казанский государственный медицинский университет,
ул. Бутлерова, 49, г. Казань, 420012, Татарстан, Россия*

***Казанская государственная сельскохозяйственная академия,
ул. Толстого, 69, г. Казань, Татарстан, Россия*

Известны различные способы получения гетерогенных композиционных материалов из электролитов-суспензий [1, 2]. Классификация композиционных материалов, некоторые их физико-химические свойства, характеристика частиц второй (дисперсной) фазы, матриц подробно изложены в [2]. Имеются сведения о получении композиционных покрытий путем добавления дисперсной фазы к фосфатным покрытиям [3 – 7].

В нашей работе изучены особенности получения, свойства и строение композиционных фосфатных покрытий (КФП). Опыты проводились с использованием фосфатирующего раствора, приготовленного разбавлением 90 мл фосфатирующего концентрата до 1 л дистиллированной водой [8]. Концентрат состоит из 15,5% (по массе) ZnO (марки “ч”), 27,3% H₃PO₄ (87% раствор), 29% HNO₃ (55% раствор), 0,5% NaNO₃ (марки “ч”) и 28,05% воды. Общая кислотность раствора 60, а свободная кислотность – 12 “точек” (объем раствора NaOH, ушедший на титрование фосфатирующего раствора) [9], pH 2,0. Перед фосфатированием стальные образцы отполировали и обезжирили в течение 8–10 мин при 65 – 75⁰С. Обезжиривающий раствор готовили растворением в 1 л воды 6 – 10 г порошка КМ-1 [10]. Фосфатирование проводили окунанием при 90 ± 2⁰С [11].

С целью получения КФП в качестве дисперсной (второй) фазы применяли следующие высокодисперсные вещества: Al₂O₃ (марки М-1, $d < 1$ мкм), графит (марки ПМ-15, $d = 0,75 - 1$ мкм), SiO₂ (марки А-300, $d = 5 - 40$ мкм), MoS₂ ($d = 1 - 3$ мкм), MgO ($d = 0,75 - 5$ мкм), CrB₂ ($d < 60$ мкм), ZrO₂ ($d < 1 - 2$ мкм), SiC (марок КЗ-3, КЗ-4 и КЗ-5), HfC ($d = 1 - 15$ мкм), TiN ($d < 20$ мкм). Для обеспечения диспергирования частиц по всему объему раствор постоянно перемешивали. Определение стойкости к истиранию проводили по методике [12] при давлении 220 кПа в течение 15 мин.

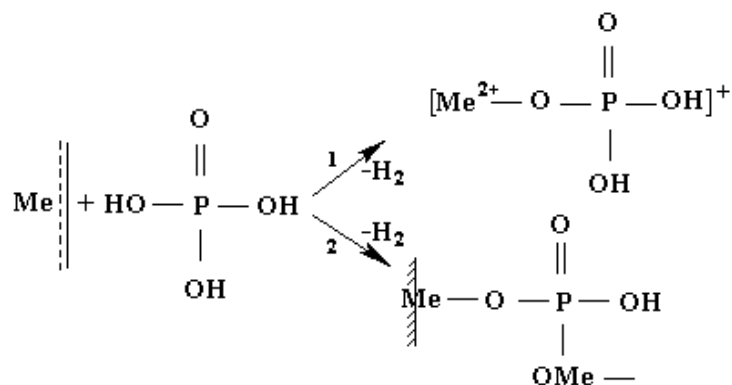
Образование на поверхности металла фосфатного слоя (КФП) можно рассматривать как взаимодействие на границе раздела фаз, то есть на границе матрица–частица, частица–раствор и матрица–раствор. В результате таких взаимодействий на поверхности металла образуется фосфатный слой (матрица) определенного состава, содержащий различные дисперсные частицы. В данном случае в отличие от электрохимических покрытий [1, 2] следует учитывать и взаимодействие материала с электролитом-суспензией.

Образование КФП можно разделить на три стадии: 1 – доставка частиц дисперсной фазы к обрабатываемой поверхности; 2 – удержание (адгезия, слипание, адсорбция) дисперсных частиц на поверхности; 3 – зарастание частиц фосфатным слоем, образующимся в результате взаимодействия металла с раствором. Первая стадия процесса протекает вследствие перемешивания, однако она не является лимитирующей стадией образования КФП. Невозможность получения КФП или незначительное включение частиц дисперсной фазы, возможно, связано со слабым удержанием их на поверхности или большим размером частиц. Поэтому следует учитывать и физико-химическую природу частиц, поведение самого фосфатного слоя. Как известно, фосфатсодержащим суспензиям характерна отрицательная выравнивающая способность [1, 2], что способствует зарастанию частиц

фосфатным слоем. На образование КФП влияет и температура фосфатирования, концентрация дисперсных частиц в растворе, перемешивание суспензии, толщина фосфатного слоя.

Удержанию частиц на поверхности, кроме факторов адгезии и адсорбции, способствуют и пузырьки водорода, возникающие в результате перемешивания и электрохимического растворения металла [11], так как частицы мигрируют по поверхности пузырьков и задерживаются на поверхности металла или фосфатного слоя в момент отрыва пузырьков газа от поверхности [2].

Формирование фосфатного слоя начинается со стадии электрохимического растворения металла. Эта стадия характеризуется двумя параллельно идущими реакциями – образованием положительно заряженных фосфат-ионов и хемосорбцией фосфатов различной степени нейтрализации:



В начале процесса скорости этих реакций различны: скорость первой реакции больше скорости хемосорбции, то есть формированию фосфатного слоя предшествует электрохимическое растворение металла (рис. 1). Этот процесс протекает до насыщения раствора фосфатами. При неперемешивании раствора, то есть задержке уноса фосфатов с поверхности металла, наблюдается неравномерный рост фосфатного слоя.

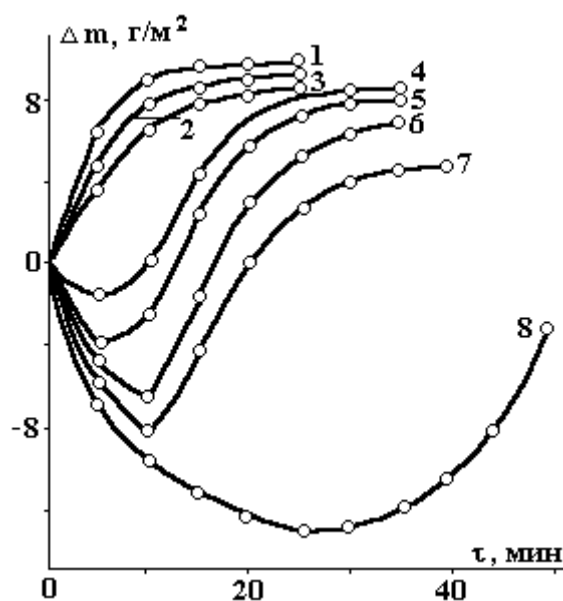


Рис.1. Кинетические кривые фосфатирования стали марки 10 при 60°C (кривые 7, 8) и 90°C (остальные): с перемешиванием (кривые 4 – 6, 8) и без него (кривые 1 – 3, 7); рН 2,5 (кривые 1, 4, 7, 8), рН 2,2 (кривые 2, 5) и рН 2 (кривые 3, 6)

Перемешивание раствора, являющееся одним из условий формирования КФП, приводит к уносу фосфатов с поверхности и продлению стадии электрохимического растворения металла (см. рис. 1). После насыщения раствора фосфатами (и роста центров кристаллизации) наблюдается хемосорбция фосфат-ионов и рост фосфатного слоя. Как видно из рис. 2, при увеличении концентрации дисперсных частиц в растворе масса КФП сначала возрастает, а затем уменьшается. Это, видимо, связано с толщиной фосфатного слоя, насыщением раствора частицами дисперсной

фазы (столкновением частиц) и их истирающим действием. Введение дисперсной фазы в состав фосфатирующего раствора существенно влияет на кинетику процесса. При этом наблюдается резкое увеличение массы покрытия (в некоторых случаях в 3 – 6 раз), изменение его цвета и строения.

На формирование КФП влияет и природа частиц. Например, при использовании частиц нитрида титана (TiN) масса КФП меньше фосфатного покрытия без дисперсной фазы. Это можно рассмотреть как ингибирующее действие частиц TiN. Масса КФП зависит и от размеров частиц. Известно, что если размер частиц меньше или соизмерим с толщиной покрытия, то частицы дисперсной фазы должны больше включаться в покрытие [2]. Однако в случае с частицами SiC наблюдается обратное. Это явление, возможно, связано с агрегацией частиц с большей поверхностной энергией и экранизацией фосфатирующей поверхности частицами, что подтверждается зависимостью масс, включенных в состав покрытия частиц, от концентрации дисперсной фазы в фосфатирующем растворе (рис. 2, б, г). Как видно из рисунка, с уменьшением размера частиц карборунда, масса включенных частиц уменьшается (рис. 2, кривые 4 – 6). В случае частиц карбида гафния HfC масса КФП увеличивается пропорционально концентрации частиц в суспензии. Максимальная масса включений наблюдается при концентрации частиц 15 г/л.

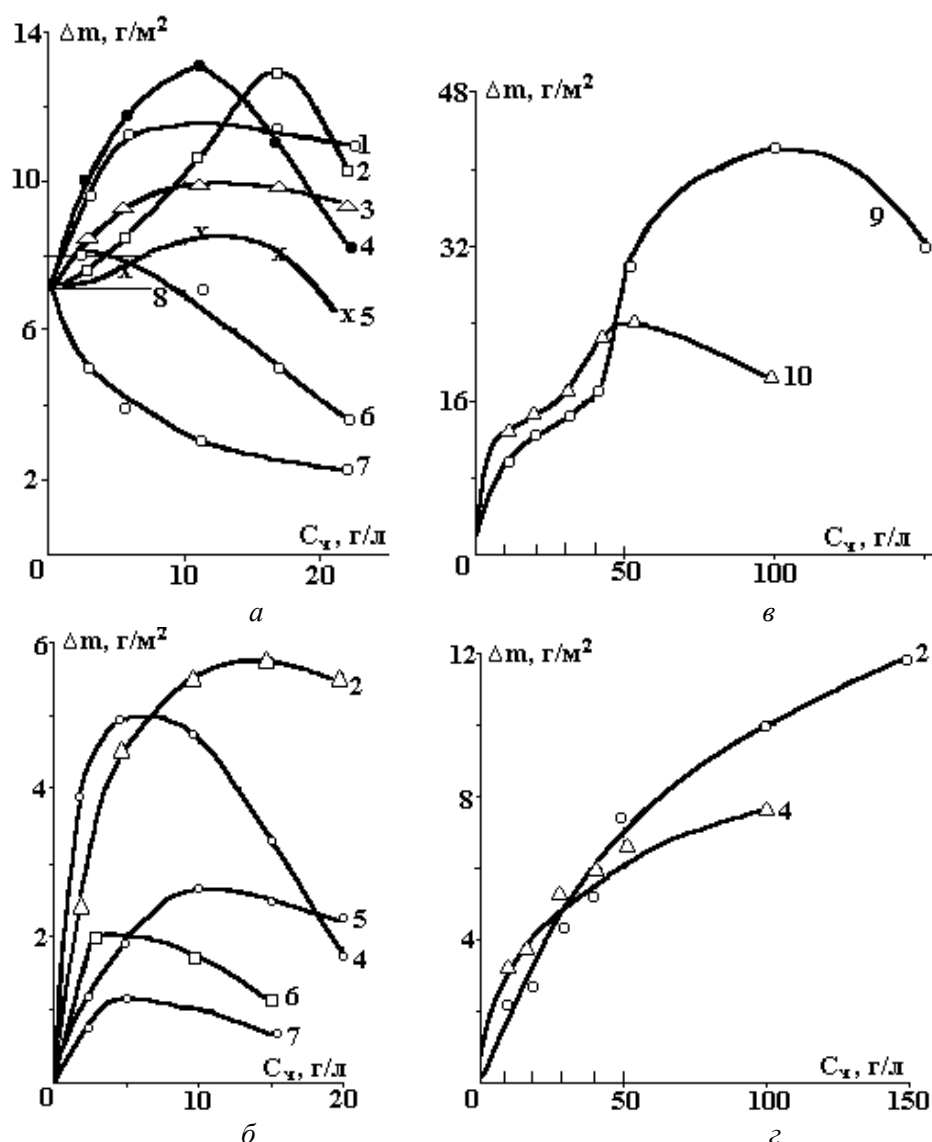


Рис. 2. Зависимость массы КФП (а, в) и массы включенных частиц (б, г) от концентрации дисперсных веществ в растворе (температура фосфатирования 90°C , 15 мин, pH 2): 1 – Al_2O_3 , 2 – HfC, 3 – SiO_2 , 4 – SiC (K3-5), 5 – SiC (K3-4), 6 – SiC (K3-3), 7 – TiN, 8 – контрольный образец (фосфатное покрытие), 9 – MoS_2 , 10 – графит

Из исследованных систем научный и практический интерес представляет фосфатирование с применением графита и дисульфида молибдена. Как показывают исследования, с увеличением концентрации указанных дисперсных веществ в электролите-суспензии масса полученных покрытий

возрастает в несколько раз (рис. 2,б). Причем содержание включенных частиц при этом остается постоянным (20 – 30% от массы покрытия). Например, при концентрации MoS_2 в электролите 100 г/л масса КФП в 6 раз больше массы фосфатного покрытия. Прирост массы фосфатного слоя и толщины покрытия (с 55 – 60 мкм до 80 – 120 мкм) при фосфатировании, возможно, объясняется каталитическим действием частиц MoS_2 . О каталитическом действии этого соединения в реакциях полимеризации и поликонденсации сообщается и в работе [2].

Ускорение роста фосфатного покрытия частицами MoS_2 подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рис. 3). Как видно из ИК-спектров покрытий, с увеличением концентрации дисперсных веществ ширина и интенсивность полос поглощения спектров, соответствующих фосфатным группам, увеличиваются. С другими частицами подобное не наблюдается.

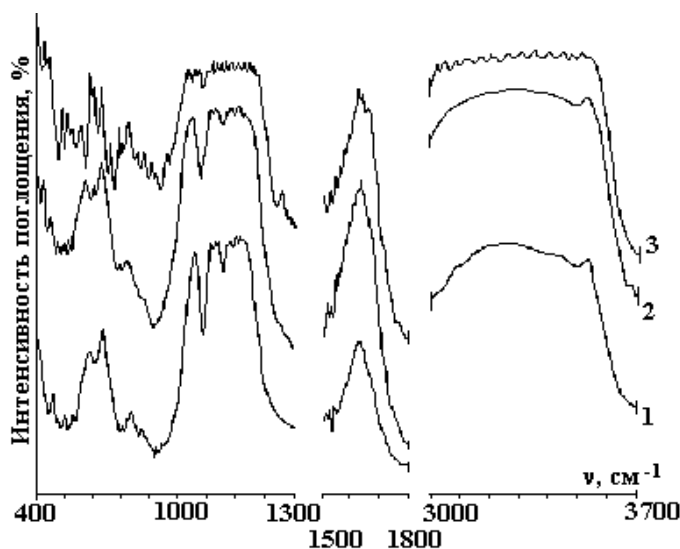


Рис.3. ИК- спектры поглощения фосфатного (1) и КФП (2, 3): 2 – при концентрации частиц 5 г/л; 3 – при концентрации 50 г/л

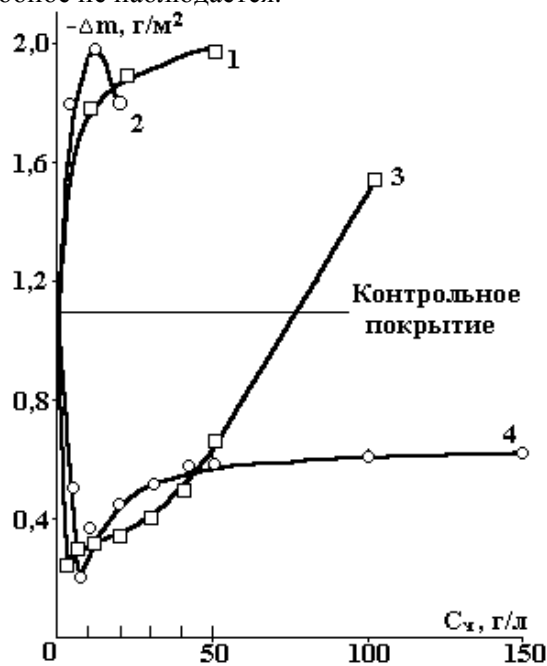


Рис. 4. Зависимость износостойкости КФП, полученных при различной концентрации дисперсных веществ (температура 90°С, 15 мин, рН 2): 1 – SiC, 2 – HfC, 3 – графит, 4 – MoS_2

Вследствие включения частиц в состав фосфатного покрытия изменяются и его другие физические свойства. Например, частицы графита (коэффициент трения 0,1 [2]) и MoS_2 (коэффициент трения 0,05 – 0,2 [2]) увеличивают износостойкость покрытий (рис. 4). В случае других веществ стойкость покрытий к истиранию ниже износостойкости фосфатного покрытия. Как видно из рисунка, если износостойкость покрытий, полученных при концентрациях частиц MoS_2 , выше износостойкости фосфатного покрытия, то в случае графита повышенная износостойкость проявляется при концентрациях меньше 50 г/л. Оптимальной с точки зрения получения износостойких покрытий для обоих порошков можно считать концентрацию 2,5–5 г/л [7].

Профилометрические исследования и микрофотографии КФП указывают на формирование гетерогенной структуры. При включении дисперсных частиц крупнокристаллическая структура фосфатных покрытий становится мелкокристаллической. Видимо, дисперсная фаза способствует равномерной кристаллизации фосфатов. Увеличение концентрации частиц в электролите выше 30 г/л приводит к увеличению шероховатости покрытий.

Изучение термостойкости покрытий по методике [9] также показало зависимость этого показателя от концентрации дисперсной фазы. Коррозионная стойкость, электрические свойства КФП также определяются концентрацией и природой частиц дисперсной фазы.

Выводы

1. Установлена возможность получения композиционных фосфатных покрытий путем добавления дисперсных химически инертных веществ (порошков оксидов, карбидов, нитридов) в фосфатирующий раствор.

2. Показана возможность посредством выбора состава электролита-суспензии и варьированием режима фосфатирования изменять различные свойства (коррозионную стойкость, термо- и износостойкость, электропроводность) и строения фосфатных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдуллин И.А.* Модификация свойств композиционных электрохимических покрытий с матрицей из железа // *Электронная обработка материалов*. 2000. № 6. С. 23–26.
2. *Сайфуллин Р.С.* Неорганические композиционные материалы. М., 1983.
3. Патент 159292 ПНР, МКИ⁴ С23 F 7/08, 48D 7/08. Способ получения покрытий с низким коэффициентом трения/ Сзаковский Андрей. Оpubл. 25.07.75. РЖ Коррозия и защита от коррозии. 1977. № 4. С. 42.
4. *Хисамеев Г.Г., Николаев В.В., Сироткин О.С., Сайфуллин Р.С.* Фосфатирование из суспензий // *Материалы III Всерос.конф. по электрохимии*. Казань, 1982.
5. *Сироткин О.С., Сайфуллин Р.С., Хисамеев Г.Г.* Получение и свойства фосфатных покрытий с включенными частицами // *Защита металлов*. 1983. № 3. С. 490 – 492.
6. *Сироткин О.С., Хисамеев Г.Г., Николаев В.В.* Анодное образование композиционных фосфатных покрытий // *Анодирование металлов*. Казань, 1984. С. 54–58.
7. Патент 2159298 РФ, МКИ⁴ 7 С 23 С22/12. Способ фосфатирования поверхности черных металлов / *Хисамеев Г.Г., Ишмухаметова Н.И., Хабибуллин И.Г.* Оpubл. 20.11.2000. Бюл. № 32.
8. *Макарова Н.А.* Металлопокрытия в автомобилестроении. М., 1977.
9. *Мачевская Р.А., Мочалова О.С.* Подготовка поверхности под окраску. М., 1972.
10. *Веденов Г.Н., Гисин П.Г., Глезер З.А.* Окраска металлических поверхностей. М., 1978.
11. *Хаин И.И.* Теория и практика фосфатирования металлов. Л., 1973.
12. *Мальшиев В.И., Сайфуллин Р.С., Зенцова Е.П., Надеева Ф.И.* Определение износа электрохимических покрытий // *Современные методы контроля свойств гальванических покрытий*. М., 1966.

Поступила 18.09.03

Summary

Some peculiarities of the metalphosphating of the electrolyte-suspensions in the presence of dispersional chemical inert substances (oxides, carbides, nitrides) as well as the wear-resistance, thermic stability, conductivity and other properties of the obtained coatings have been studied in the work. The possibility of the choice and variation of the optimal phosphating conditions is shown.

Е.С. Юрченко

СВАРКА И СНИЖЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ СВАРОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ИМПУЛЬСНЫМИ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМИ СТРУЯМИ ЖИДКОСТИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43А, г. Николаев, 54018, Украина*

При высоковольтном разряде в камерах малого объема возможно формирование высокоскоростных струй жидкости со скоростями 300 – 1700 м/с [1]. При этом развиваемое давление струей жидкости на преграду составляет 1000 МПа [2]. Подобные струи нашли применение для упрочнения режущего и штамповочного инструмента [3]. Обработка материала высокоскоростными струями жидкости не сопровождается изменением рельефа поверхности.

В связи с изложенным представляло интерес оценить возможность применения высокоскоростных струй жидкости для сварки металлов и устранения сварочных напряжений и деформаций.

2. Показана возможность посредством выбора состава электролита-суспензии и варьированием режима фосфатирования изменять различные свойства (коррозионную стойкость, термо- и износостойкость, электропроводность) и строения фосфатных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдуллин И.А.* Модификация свойств композиционных электрохимических покрытий с матрицей из железа // *Электронная обработка материалов*. 2000. № 6. С. 23–26.
2. *Сайфуллин Р.С.* Неорганические композиционные материалы. М., 1983.
3. Патент 159292 ПНР, МКИ⁴ С23 F 7/08, 48D 7/08. Способ получения покрытий с низким коэффициентом трения/ Сзаковский Андрей. Оpubл. 25.07.75. РЖ Коррозия и защита от коррозии. 1977. № 4. С. 42.
4. *Хисамеев Г.Г., Николаев В.В., Сироткин О.С., Сайфуллин Р.С.* Фосфатирование из суспензий // *Материалы III Всерос.конф. по электрохимии*. Казань, 1982.
5. *Сироткин О.С., Сайфуллин Р.С., Хисамеев Г.Г.* Получение и свойства фосфатных покрытий с включенными частицами // *Защита металлов*. 1983. № 3. С. 490 – 492.
6. *Сироткин О.С., Хисамеев Г.Г., Николаев В.В.* Анодное образование композиционных фосфатных покрытий // *Анодирование металлов*. Казань, 1984. С. 54–58.
7. Патент 2159298 РФ, МКИ⁴ 7 С 23 С22/12. Способ фосфатирования поверхности черных металлов / *Хисамеев Г.Г., Ишмухаметова Н.И., Хабибуллин И.Г.* Оpubл. 20.11.2000. Бюл. № 32.
8. *Макарова Н.А.* Металлопокрытия в автомобилестроении. М., 1977.
9. *Мачевская Р.А., Мочалова О.С.* Подготовка поверхности под окраску. М., 1972.
10. *Веденов Г.Н., Гисин П.Г., Глезер З.А.* Окраска металлических поверхностей. М., 1978.
11. *Хаин И.И.* Теория и практика фосфатирования металлов. Л., 1973.
12. *Мальшиев В.И., Сайфуллин Р.С., Зенцова Е.П., Надеева Ф.И.* Определение износа электрохимических покрытий // *Современные методы контроля свойств гальванических покрытий*. М., 1966.

Поступила 18.09.03

Summary

Some peculiarities of the metalphosphating of the electrolyte-suspensions in the presence of dispersional chemical inert substances (oxides, carbides, nitrides) as well as the wear-resistance, thermic stability, conductivity and other properties of the obtained coatings have been studied in the work. The possibility of the choice and variation of the optimal phosphating conditions is shown.

Е.С. Юрченко

СВАРКА И СНИЖЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ СВАРОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ИМПУЛЬСНЫМИ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМИ СТРУЯМИ ЖИДКОСТИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43А, г. Николаев, 54018, Украина*

При высоковольтном разряде в камерах малого объема возможно формирование высокоскоростных струй жидкости со скоростями 300 – 1700 м/с [1]. При этом развиваемое давление струей жидкости на преграду составляет 1000 МПа [2]. Подобные струи нашли применение для упрочнения режущего и штамповочного инструмента [3]. Обработка материала высокоскоростными струями жидкости не сопровождается изменением рельефа поверхности.

В связи с изложенным представляло интерес оценить возможность применения высокоскоростных струй жидкости для сварки металлов и устранения сварочных напряжений и деформаций.

Генерировали импульсные струи жидкости в камере объемом 250 см^3 с коническим насадком с углом при вершине конуса 60° и выходным отверстием диаметром 8 мм. Электрические разряды в камере осуществляли на режиме $U = 50 \text{ кВ}$, $C = 16 \text{ мкФ}$. При этом скорость струи жидкости, измеренная с помощью высокоскоростной съемки на установке ВФУ-1, достигала $1500 - 1900 \text{ м/с}$.

Оценку влияния высокоскоростных струй жидкости на напряженно-деформированное состояние сварных соединений производили на образцах из стали Ст3 и сплава АМг5.

Образцы изготовляли из пластин размером $300 \times 200 \times 6 \text{ мм}$, в которых по середине в продольном направлении выполнялась разделка под сварку. Измерение линейных деформаций и напряжений в продольном направлении производили на базах 100 мм с применением рычажного деформометра по общепринятой методике [4].

При обработке высокоскоростными струями жидкости каждое сварное соединение нагружалось 50 импульсами, равномерно распределенными по длине сварного шва. При этом струи жидкости направлялись на сварный шов со стороны усиления по нормали к обрабатываемой поверхности.

Результаты измерений остаточных напряжений показали, что после сварки уровень остаточных напряжений в сварных образцах из стали Ст3 составил 300 МПа (рис. 1), в образцах из сплава АМг5 – 90 МПа (рис. 2).

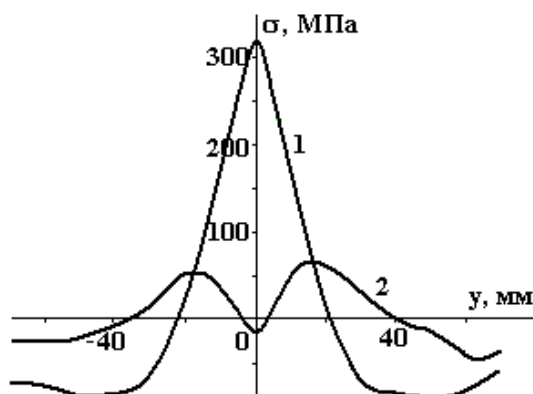


Рис. 1. Эпюры остаточных напряжений в образцах из стали Ст3:
1 – после сварки; 2 – после струйной обработки

После струйной обработки максимальные сварочные напряжения в образцах из стали Ст3 в сварном шве снизились до -15 МПа , то есть практически на 100% (рис. 1).

Струйная обработка образцов из сплава АМг5 привела к существенному изменению в них напряженного состояния. Так, растягивающие напряжения не только снизились, но и перешли в сжимающие по величине примерно равной исходным напряжениям, а в зоне сжимающих образовались растягивающие (рис. 2).

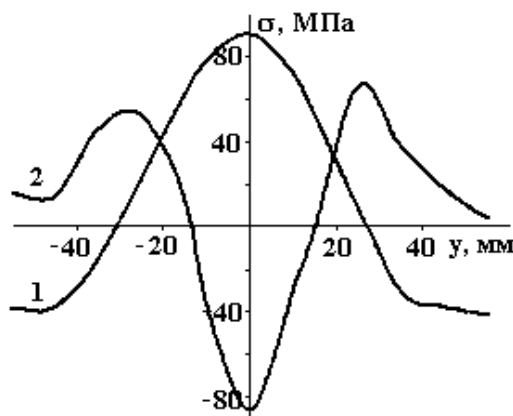


Рис.2. Эпюры продольных деформаций в сварном соединении из стали Ст3 (а) и из сплава АМг5 (б) после струйной обработки. (Стали Ст3 соответствует эпюра $\epsilon''1,5\text{Ч10-3}$ при $y = 0$, а сплаву АМг5 - $\epsilon''4,5\text{Ч10-3}$ при $y = 0$)

Показательно, что степень снижения остаточных напряжений при струйной ЭГИО существенно зависит от прочности материала обрабатываемых сварных соединений. При этом рельеф поверхности сварного шва в образцах из стали Ст3 и сплава АМг5 после струйной ЭГИО не изменился.

Измерения линейных деформаций в продольном направлении (рис.3) показали, что после струйной обработки сварные образцы получили значительные деформации удлинения. В наибольшей степени удлинились шов и околошовная зона.

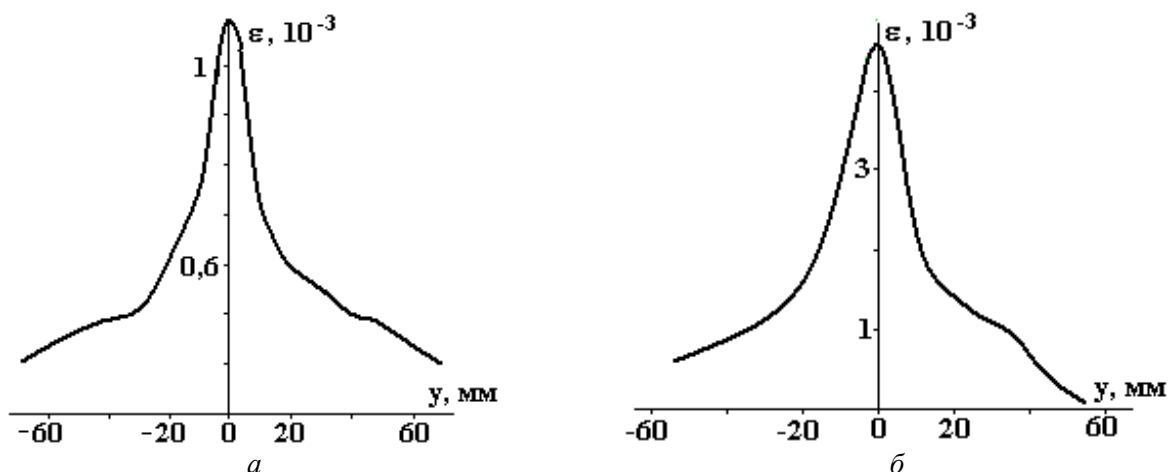


Рис.3. Эпюры продольных деформаций в сварном соединении из стали Ст3 (а) и из сплава АМг5 (б) после струйной обработки

Очевидно, что при воздействии на шов высоконапорной струей жидкости происходит его осадка по толщине сварного соединения, вследствие чего возникают деформации удлинения. Эти деформации удлинения в образцах из стали Ст3 полностью компенсировали деформацию укорочения сварного шва, возникшую в результате сварки, вследствие чего остаточные напряжения практически устранились.

В образцах из сплава АМг5 деформация удлинения, образующаяся в результате струйной обработки, значительно превысила сварочную деформацию укорочения, что привело к наведению в сварном шве сжимающих напряжений, а в основном металле – уравнивающих их реактивных растягивающих.

Следует отметить, что сплав АМг5 относится к термически разупрочняемым сплавам, то есть нагрев до высоких температур снимает наклеп, достигнутый при холодной прокатке металла. При этом предел прочности и предел текучести оказывается заметно ниже, чем у основного металла [5]. Известно, что протекание пластической деформации в зоне шва сопровождается повышением твердости металла [5, 6]. В связи с этим были проведены исследования по упрочнению сварного соединения путем замера твердости в поперечном сечении пластин. Замеры твердости в поперечном сечении пластин из сплава АМг5 показали, что после сварки произошло разупрочнение шва и зоны термического влияния. Струйная обработка сварных пластин привела не только к восстановлению прочности металла шва и околошовной зоны, но и несколько повысила ее (рис.4).

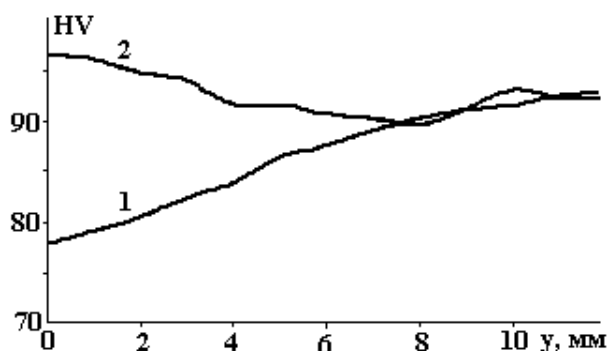


Рис. 4. Распределение твердости в поперечном сечении пластин из сплава АМг5: 1 – после сварки; 2 – после струйной обработки; у – расстояние от оси шва

Возможность получения сварного соединения давлением, создаваемым импульсной высокоскоростной струей жидкости, исследовалась на медных пластинах толщиной 0,5 и 3 мм. Пластины располагались параллельно с зазором 2 мм. Высокоскоростная струя жидкости со скоростью 1500 м/с направлялась со стороны тонкой пластины нормально к ее поверхности.

В результате действия на медные пластины импульсного давления, создаваемого высокоскоростной струей жидкости, образовалось точечное сварное соединение диаметром 8 мм. Микроструктура сварного соединения носит волнообразный характер (рис. 5) как и при сварке взрывом.

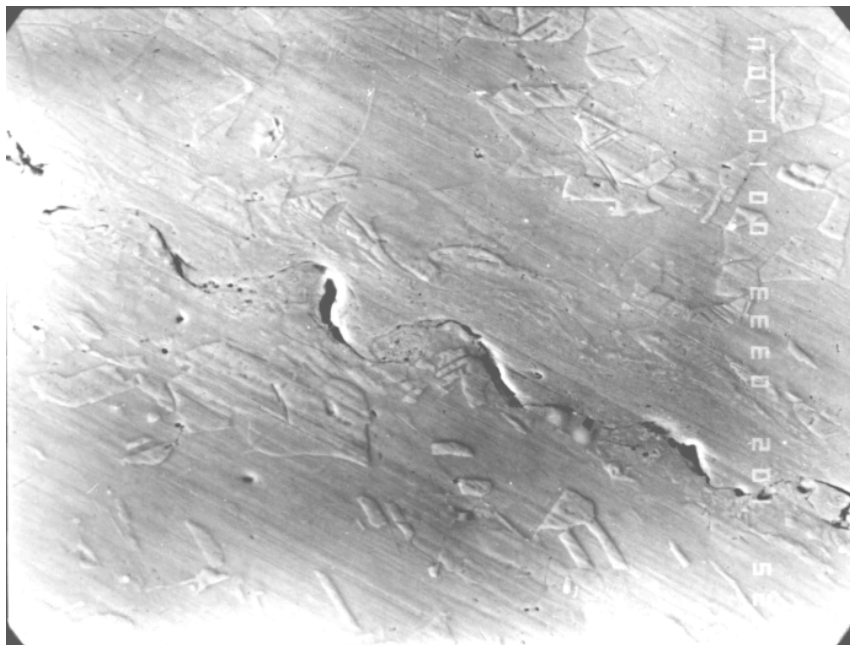


Рис. 5. Микроструктура сварного соединения медных пластин

Проведенные исследования показали возможность получения сварного соединения давлением, создаваемым импульсной высокоскоростной струей жидкости, и весьма высокую эффективность струйной обработки, позволяющую не только устранять сварочные напряжения и деформации, но и наводить в шве сжимающие напряжения, а также восстанавливать прочность сварных соединений в термически разупрочняемых сплавах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А., Малюшевский П.П. Высоковольтный разряд в силовых импульсных системах. Киев, 1977.
2. Мериш Б.В. Электрогидравлическая обработка машиностроительных изделий. Л., 1985.
3. Богоявленский К.Н., Кондратов В.М., Кропотов Г.А., Юркис А.М. Электрогидроимпульсное упрочнение водо-воздушными струями закаленных инструментальных сталей // Вестник машиностроения. 1979. № 8. С. 66 – 67.
4. Винокуров В.А., Григорьянц А.Г. Теория сварочных деформаций и напряжений. М., 1984.
5. Николаев Г.А., Куркин С.А., Винокуров В.А. Сварные конструкции. Прочность сварных соединений и деформации конструкций. М., 1982.
6. Сагалевиц В.М. Методы устранения сварочных деформаций и напряжений. М., 1974.

Поступила 15.05.03

Summary

Experimental investigations were conducted on treatment of welding joints made of St3 steel and alloy AMg5 by high velocity jets of liquid matter. The jets were generated by underwater electric discharges. It is stated that treatment by the jets has resulted in the practically complete elimination of residual welding stresses in the steel patterns. Compressing stresses were formed and strength of welding joint was restored in the patterns made of AMg5 alloy. The possibility of welding joint formation by the pressure of high velocity jet liquid matter is shown.

T. M. Sajin^{1,5}, A. T. Craciun², A. Gaba³, L. Paunescu³,
G. Surugiu³, C. N. Botez⁴, O.V. Motorin⁵

ENHANCEMENT AND CONTROL OF BURNING PROCESSES AND ATMOSPHERE POLLUTANTS REMOVAL FROM BURNING INSTALLATIONS IN THE ELECTRIC FIELDS

¹*University of Bacau, 157 Calea Marasesti str., RO 5500, Bacau, Romania*

²*State University of Moldova, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Scientific Centre of Applied and Ecological Chemistry, 60 Mateevici str., MD 2009, Chishinau, Moldova*

³*Metallurgic Research Institute, 39 Mehadia str., RO 77769, Bucharest, Romania*

⁴*TRANSELECTRICA S.A. –National Power Grid Company, Bacau Power Transmission Branch, 41 Oituz str., RO 5500, Bacau, Romania*

⁵*Institute of Applied Physics of Moldavian Academy of Sciences, 5 Academiei str., MD 2028, Chishinau, Moldova*

1. Enhancement and control of burning process in an electric field

1.1. Introduction

Although an interaction of the external electric field with the flame was known as early as XVII century [1], theories accounting for this phenomenon were developed only recently [2 – 6].

Present investigation of the burning process is aimed at the increase of efficiency, that is decreasing of the specific fuel consumption, increasing of the flame temperature, significant reducing of CO content in the exhaust gases. Owing to these technical and economical, and ecological advantages this problem attracts attention of investigators and developers by its actuality for Moldova and Romania.

Our searches for a principal technical solution resulted in choosing of the transversal scheme of the alternative electric field application. This scheme was taken as the basis at designing and manufacturing of experimental apparatus.

1.2. Experimental

The experimental apparatus consisted of a Seitan 20 gas burner with a fuel flow rate 20 m³N/h, a high voltage source of alternative current, and a combustion chamber with embedded Kanthal electrodes connected to the source of a high voltage.

The combustion chamber was a rectangular container with dimensions 50×50×180 mm³ made of two fireclay fireproof bricks with dimensions 260×130×60 mm³ forming sidewalls, and four fireclay insertions with width of 50 mm and thickness of 40 mm forming the other walls of the chamber. There was a window in every sidewall of 50×50 mm size for input of probe, measuring the current density in various areas of flame and for finding the areas with the maximum electric conductivity of the flame.

A system of electrodes consisted of two metal plates made of Kanthal with dimensions 180×130×3 mm³ was mounted flush with the internal sidewalls of the chamber by means of two Kanthal rods of 5 mm diameter passing through the centers of fireclay bricks sidewalls.

The experimental apparatus was mounted on a specialized testing bench of Bucharest Metallurgic Research Institute, ROMANIA which consisted of a working cylindrical chamber with a concrete fireproof lining with front and side windows to allow for visual observation of the flame; set-up for removing and recuperation of heat of exhaust gases; set-up for gas fuel supply at pressure of 5000 mm H₂O, gas flow rate measuring and fine adjusting.

1.3. Technique of measurements

A controllable difference of potentials in the range of 0 – 12 kV was applied to an interelectrode gap with the width of 50 mm. At voltages 0, 3, 5, 7, 9, and 12 kV and fuel flow rates of 7, 12, 16, 18, 20, and 30 m³N/h were measured the pressure of fuel gases, temperature and composition of exhaust gases, transfer current density in the flame.

The main indexes of achieving of the maximum efficiency of burning are the content of CO in the exhaust gases and the flame temperature.

The following equipment was used for measurements: Fluke digital multimeter with the range of currents 0 – 10 A, grade of fit 1 $\mu\text{A}/1.2\%$ (for measuring of current in the primary circuit of the high voltage source); voltmeter with the range 0 – 500 V, grade of fit 1.5 (for measuring of voltage in the primary circuit of the high voltage source); microamperemeter with the measuring probe with the range 0 – 200 μA , grade of fit 1.5 (for measuring of the current transferred by the ions in the flame and finding the regions with the maximum electric conductivity of the flame); cathode oscilloscope with the ranges 0 – 20 kV, 0 – 20 A, 0 – 60 Hz, grade of fit 0.5 (for measuring of voltage in the secondary circuit of the high voltage source and observance of the shape of high voltage tension); thermocouple Pt-Rd 13, 0 – 1800°C, $\pm 6.5^\circ\text{C}$ (for measuring of the flame temperature); Kent type diaphragm, 0 – 25 $\text{m}^3\text{N/h}$, $\pm 2\%$ (for measuring of gas fuel flow rate); U – shape manometer, 0 – 1000 mm H_2O , ± 0.5 mm H_2O (for measuring of gas fuel static pressure); TESTO-350 gas analyzer with the electrochemical cells, 0 – 20000 ppm and ± 20 ppm (CO), 0 – 21% and 0.2% (O_2), 0 – 20000 ppm and ± 20 ppm (NO_x) (for measuring of content of CO , O_2 , and NO_x in the exhaust gases); INFRALYT 2020 infrared gas analyzer, 0 – 20%, 0.2% (for measuring of CO_2 content in the exhaust gases).

1.4. Experimental results and analysis

The experimental results obtained at variation of the flow rate of fuel gases both in the absence of the electric field and at various voltages are shown in the Figs. 1 – 6.

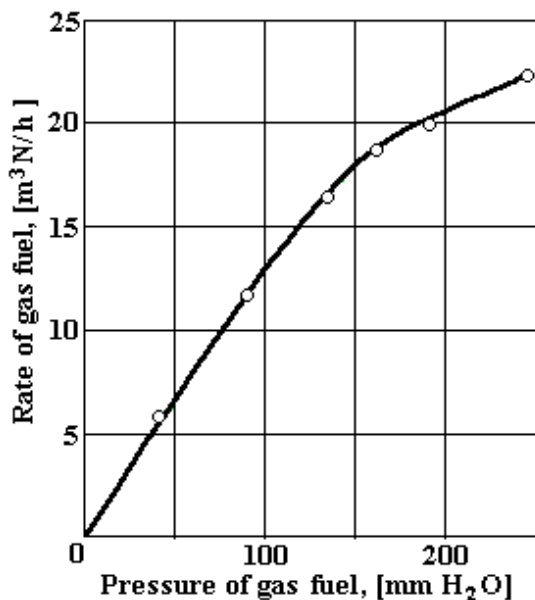


Fig. 1. Pressure-flow rate characteristic of the fuel

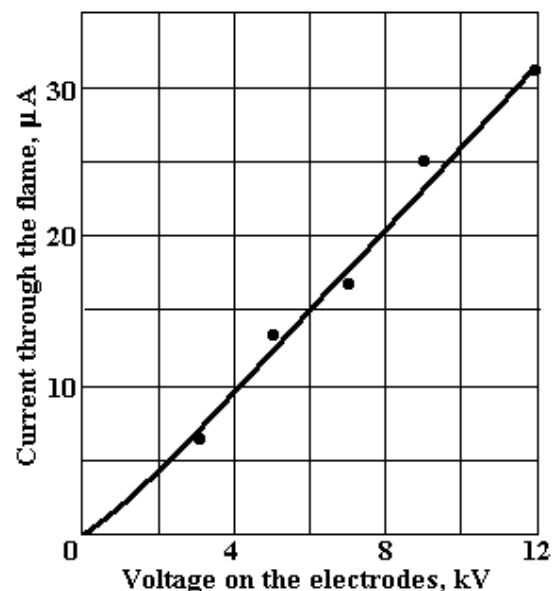


Fig. 2. Current-voltage characteristic of the system of electrodes

Analysis of these data shows that electric field doesn't influence significantly on the pressure-flow rate characteristic of the fuel (Fig. 1). The maximum value of the current in the flame at the upper value of high voltage (12 kV) is 32 μA . Current-voltage characteristic is in the area of Ohm law applicability (Fig. 2). In the absence of the external electric field an existence of intrinsic flame current of the order of 0.4 μA was revealed. In the absence of the electric field the CO concentration in the exhaust gases exceeds 1.2% (12000 ppm). It means a low burning efficiency and exceeding of the maximum permissible concentration which is regulated by the ecological standard in force (170 $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$). At the voltages on the electrodes exceeding 7 kV and fuel flow rates 15 – 25 $\text{m}^3\text{N/h}$, the CO content in the exhaust gases decreases up to 0.01 – 0.03% (Fig. 3). At the voltage of 12 kV and the nominal flow rate of fuel gases for this burner CO content is equal to 16 ppm or 136.6 $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$. At the flow rates less than 15 $\text{m}^3\text{N/h}$ and voltages in the investigated ranges it was impossible to decrease the CO content till the permissible level that can be accounted for the design of the burner. The air necessary for burning is injected by the fuel gases that makes it impossible to maintain an optimum value of excess air ratio at the low flow rates (Fig. 6).

An increase in voltage on the high voltage electrodes increases the flame temperature that can

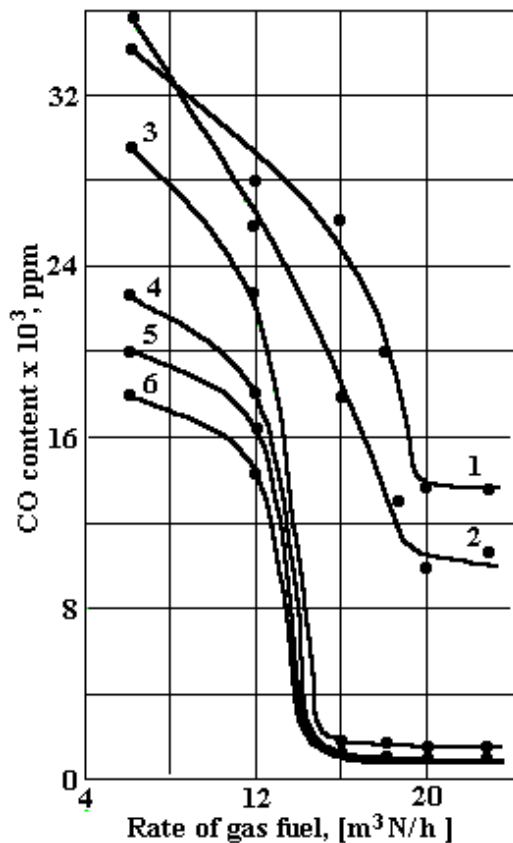


Fig. 3. Variation of CO content in the exhaust gases in dependence of the voltage on the electrodes and of fuel flow rate. 1 – 0 kV; 2 – 3 kV; 3 – 5 kV; 4 – 7 kV; 5 – 9 kV; 6 – 12 kV

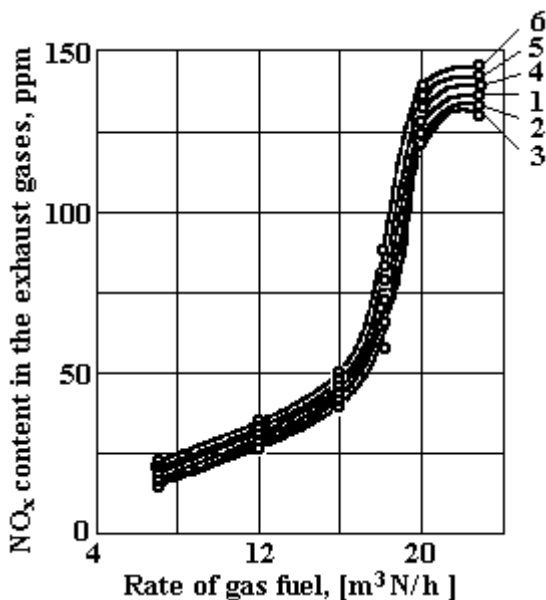


Fig. 5. Variation of NO_x content in the exhaust gases in dependence of the voltage on the electrodes and of fuel flow rate. 1 – 0 kV; 2 – 3 kV; 3 – 5 kV; 4 – 7 kV; 5 – 9 kV; 6 – 12 kV

be accounted for a shift of heat-chemical reaction in the area of primary formation of CO_2 molecules instead of CO ones (Fig. 4).

As soon as this type of burner doesn't allow for obtaining of high temperatures at which NO_x is formed, the influence of the electric field is in the range of accuracy for these experiments and NO_x formation depends mainly on gas fuel flow rate (Fig. 5). In the range of the flame temperatures under consideration NO_x content doesn't exceed the maximum permissible value (350 ppm or $450 \text{ mg/m}^3\text{N}$).

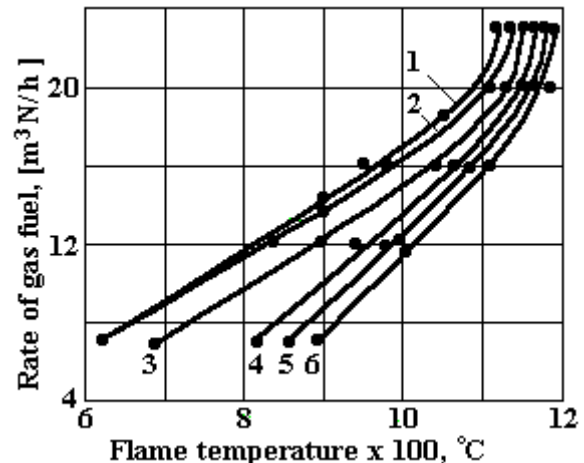


Fig. 4. Variation of the flame temperature in dependence of the voltage on the electrodes and of fuel flow rate. 1 – 0 kV; 2 – 3 kV; 3 – 5 kV; 4 – 7 kV; 5 – 9 kV; 6 – 12 kV

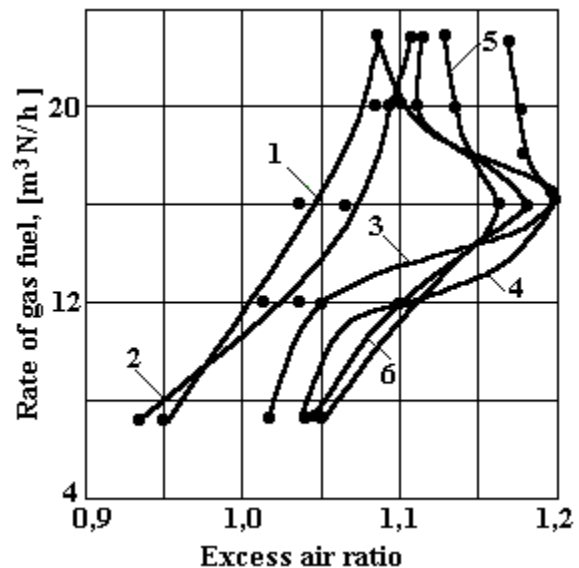


Fig. 6. Variation of excess air ratio in dependence of the voltage on the electrodes and of fuel flow rate. 1 – 0 kV; 2 – 3 kV; 3 – 5 kV; 4 – 7 kV; 5 – 9 kV; 6 – 12 kV

1.5. Economical and ecological efficiency of electric field application at the gas fuel burning

A calculation of economical efficiency was conducted by determining of fuel economy at the gas fuel burning due to reducing of CO concentration in the exhaust gases in comparison with the case when the

electric field is absent. For the burner under consideration of Seitan 20 type this economy is 5% or 1 m³N/h. Taking into consideration the electric energy expenses due to electric field presence (0.2 kWh/h USD) and cost of gas fuel (0.080 USD/m³N), and assuming that annual duration of work is 4000 h/year we find that annual saving is 292 USD/year per a burner. Capital investments for equipping of a burner with means of electric field creation are 30 USD. In this way, the amortization term is 0.1 year.

As soon as this type of gas burners has a disadvantage of formation of large quantities of CO in the exhaust gases their equipment with the means of electric field creation turns the gas burners into more ecological friendly ones.

2. Atmosphere pollutants removal from burning installations in an electric fields

2.1. Introduction

The technologies of NO_x and SO₂ simultaneous removal from exhaust gases are based in the following conceptual scheme: the exhaust gases get energy necessary for ionization and formation of radicals of O, OH, HO₂, which oxidize molecules of NO_x and SO₂, being further transformed in corresponding acids – sulphuric through the reaction of hydrolyze and neutralization by means of introduction of ammonia in gas, and getting of sulphate and nitrate of ammonia in the fine particulate form, which are seized by electro-filter. These technologies are distinguished by the mode, in which the exhaust gases receive the energy necessary for ionization.

The old technologies, in which the exhaust gases were ionized by beams of accelerated electrons [7 – 9], were replaced by the new based on the treatment of the exhaust gases with “cold plasma” induced in the corona discharge system with electrodes [6, 10 – 16], in the microwaves system without electrodes [17, 18] or in combined fields of corona discharge and microwaves [19].

In the case of electrical discharges, energy for ionization of the exhaust gases is getting due to application of high voltage (negative direct, pulsing or alternating positive) to the system of electrodes, which consist of group of filament electrodes, placed in the center of a gas channel formed from two parallel metallic plates connected to the ground [6, 10 – 16]. If the electric field intensity is high enough that accelerated electrons could ionize the exhaust gases molecules, the presence of the free electrons in this region is sufficient for developing of corona discharge and formation of the other electrons, positive and negative ions, active radicals (excited atoms and molecules) required for the process.

In these conditions, the corona discharge takes place in the exhaust gases running from the filament electrodes to the ground electrodes in time by 20 – 40 ns. The corona discharge will be completed if the total duration of the current impulse is about 1 μs. The positive corona discharge obtained through the application of short impulses of high voltage – large peak voltage at the high impulse rise rate (by order of nanoseconds), conducts to the biggest production of ions, free electrons and active species. The energy transfer from the active electrode to gas must be on the level of 1 J/impulse per m of electrode. In comparison with the technology based on the treatment of the exhaust gases with beams of accelerated electrons, the corona discharge, especially at the application of high voltages in very short impulses, is less effective in the nitrogen and sulphur oxides trapping, however, the cost of technology realization is considerably lower. And another advantage of this technology is not required the special protective measures.

Plasma induced by microwaves [17, 18] produces secondary electrons of very high concentrations, and that is extremely important at once initiated in microwave field, plasma kept up by gas pressure more high (to double atmospheric pressure) than kindling pressure. Acting through the all cross-section of the gas flux, the microwaves are introduced when the electric field intensity is higher than 300 V/cm, the duration of the impulses is 10⁻⁸ – 10⁻⁷ s and the frequency of the impulses is 200 – 1000 MHz. Cost of 1 kW of microwave power is 10 – 15 times less than of 1 kW of accelerated electrons.

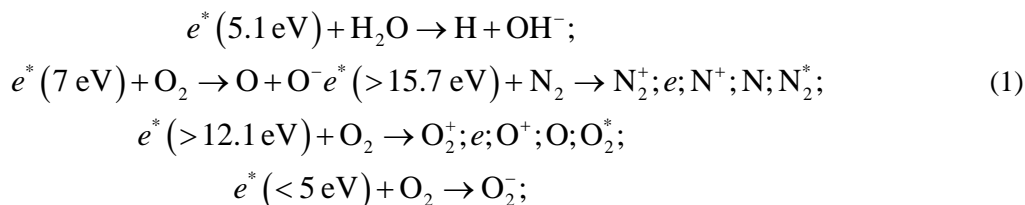
The technology of the simultaneous trapping of the sulphur and nitrogen oxides from the exhaust gases through combined using of induced plasma by corona discharge and induced plasma by microwaves [19] is developed currently by S.C. ICPET S.A. Bucharest (Bucharest Institute for Research and Design of Thermoenergetical Equipments) in collaboration with INFLPR Bucharest (Bucharest National Institute for Research and Development in Laser, Plasma and Radiation Physics), unifies the advantages of both methods of gas treatment. The degree of trapping of the sulphur oxide is estimated on maximum level 95%, but for the nitrogen oxide this index is about 80%. The specific energy required for process is 8 – 20 Wh/Nm³.

The factors influencing the efficiency of trapping of the sulphur and nitrogen oxides are the next: the concentration of the water in the exhaust gases, the required amount is 8 – 30%; the amount of ammonia determined from stoichiometric calculation in function of the initial concentration of SO₂ and NO_x; the time when the ammonia is introduced (during exhaust gases irradiation or after, although with less efficiency but with the inhibition of the reaction of N₂O forming as advantage); the optimal temperature interval of the ex-

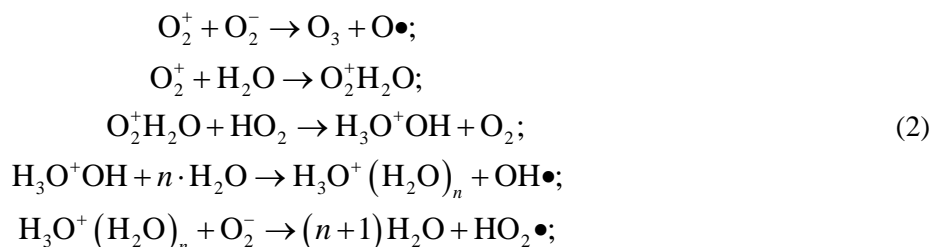
haust gases is 60 – 90°C; the existing technologic additives or special additives; the initial concentrations of SO₂ and NO_x etc.

2.2. Mecanism of chemical transformations of nitrogen and sulphur oxides in the field of corona discharge

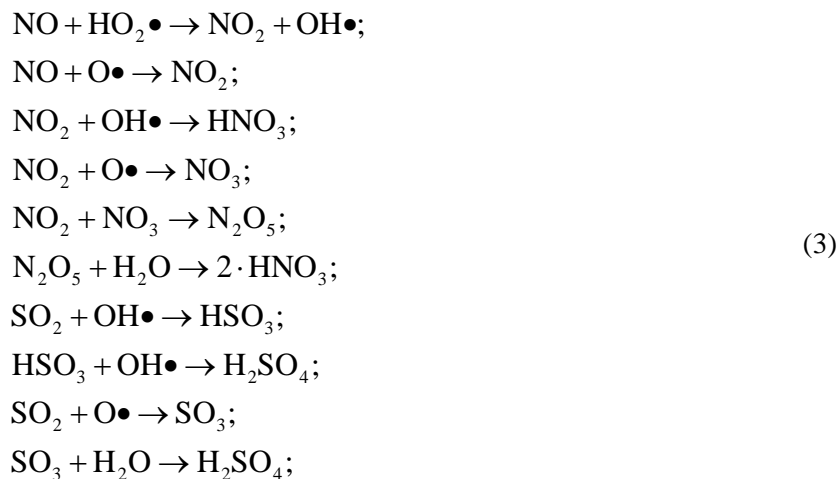
The principal chemical reactions leading to oxide of nitrogen and sulphur transformations in corresponding acids can be grouped in the next scheme [13]: the primary formation of the radicals (O•, OH•, HO₂•) and other substances / species activated through the collision of the molecules with electrons of 5 to 20 eV energy:



the secondary forming of new radicals (O•, OH•, HO₂•) through the effect of the neutralization and transfer of charge in the result of the collision of the molecules, ions and electrons:



the transformation of NO_x and SO_x in corresponding acids:



the neutralization of the formed acids by means of base compounds (through the injection of ammonia NH₃):



2.3. The experimental research on the realization of technology of SO₂ and NO_x removal by pulsed corona discharge

The italian firm ENEL produced the installation for experimental research of NO_x–SO_x removal with using of three reactors (Fig.7) [14]. Two of the last ones (TR 1000/1 and TR 1000/2) were of plates type and another was of tubular type. The constructive characteristics of all three reactors are presented in Table 1. The investigation was carried out at the next experimental conditions: the temperature of the exhaust gases at the entrance was in the range 80 – 100°C; the gas yield – 500 – 600 m³/h; the mean gases composition:

N_2 – 73%, O_2 – 8%, H_2O – 6%, $NO_x = 500 - 550$ ppm, $SO_2 = 350 - 400$ ppm; the amount of injected ammonia corresponding to molar ratio $NH_3/(NO_x+SO_2) = 0.7 - 0.8$.

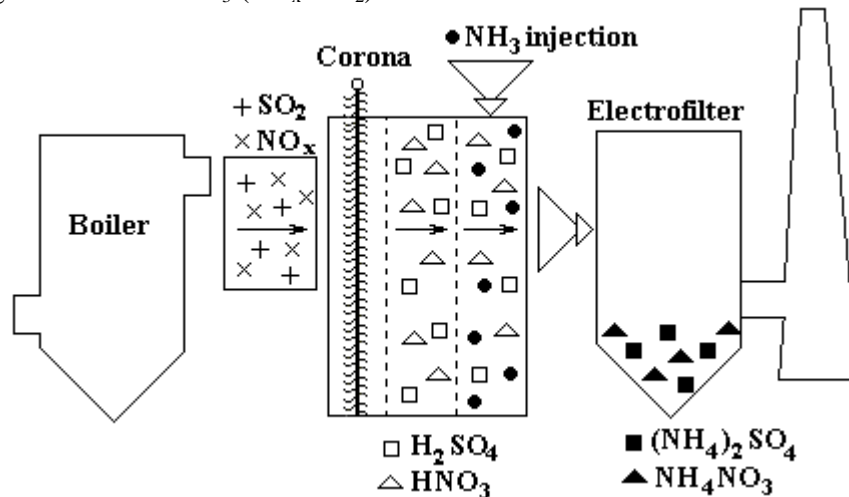


Fig.7. Scheme of the installation for $NO_x - SO_x$ removal in electric field

For the supply of the electrodes it was using the high voltage generator with value of voltage in pulsed regime about 80 kV that corresponds to current density through the ground electrode on the level of 30 A/m^2 . The duration of the impulse was from 1 to 2 μs with rise of impulse 20 ns. The frequency of the impulses repetition was up to 300 impulses/s.

It was established that geometry of reactor plays important role in the process of energy transfer to the exhaust gases. For the reactor TR 1000/2 the saturation threshold of the NO_x removal process is higher than for TR 1000/1 due to larger volume. The similar efficiency in NO_x removal can be achieved in the reactor with smaller volume (TR 1000/3) but complete active for processing.

The sulphur oxides can be reduced in even more great scale than the nitrogen oxides due to thermochemical reaction with ammonia even in the absence of the energization.

The energization influences the process leading to the reaction rate growth and increasing of amount of the particles of ammonium sulphate. The efficiency of the sulphur oxides removal is about 75% at the temperature of the exhaust gases 100°C and about 90% at the temperature 70°C . At the absence of the ammonia the efficiency is varied from 12 to 20% on the dependence on the energy transferred to the exhaust gases. The efficiency of the nitrogen oxide removal is about 50% at the energy consuming on the level 12 – 15 Wh/Nm^3 . It will depend on the initial concentration of NO_x in the exhaust gases being higher at the low initial concentrations.

Table 1. Constructive characteristics of reactor

Reactor type	TR1000/1	TR1000/2	TR1000/3
Reactor geometry	with plates	with plates	tubular
Number of channels	3	2	16
Gas velocity, m/s	0.36	0.27	0.43
Time of passage, s	3.9	5.6	3.5
Channel longitude, m	1.4	1.5	1.5
Channel wide, mm	200	200	200
Total volume, m^3	0.84	1.2	0.75
Total surface of plates, m^2	8.4	12	15.1
Number of emitting electrodes	14	20	16
Distance between filament electrodes, mm	200	150	200
Longitude of filament electrodes, m	1.5	2	1.5
Diameter filament electrodes, mm	3	3	3

2. 4. SO_2 and NO_x removal by combined using of pulsed corona discharge and alternating electrical field

The efficiency of NO_x and SO_2 removal can be increased by means of the application of an alternating electric field to ionized by pulsed corona discharge exhaust gases [16]. The effective intensity of alternating field is in the range 5 – 30 kV/cm and the frequency (Hz) is determined by the condition:

$$f = (1.10 - 1.25) \frac{k_{\max} \cdot \bar{E}}{l}, \quad (5)$$

were k_{\max} is the maximum magnitude of the mobility of the ions, participating in the active radicals formation in accordance with the reactions (2), [$\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]; \bar{E} – the effective intensity of the alternating electric field, [V/m]; l – the distance between electrodes, [m].

The ionized particles are involved in the oscillating movement in the alternating field that increases the probability of the collisions between them and the neutral molecules, intensifying the reactions of NO_x and SO_2 conversion.

The tests carried out with using of new process [6, 16] have confirmed the possibility of the efficiency improvement at the nitrogen oxides removal up to 90% and the sulphur oxides removal up to 95 – 98% (Tables 2, 3).

Table 2. Influence of alternating electric field effective intensity \bar{E} on the efficiency of NO_x and SO_2 removal from exhaust gases

\bar{E} , kV/cm	0	4	5	10	20	30	35
f , kHz	0	0.79	1.0	2.0	4.0	6.0	7.0
NO_x removal, %	50	52	59	81	86	90	Electrical break-down in exhaust gases
SO_x removal, %	75	76	80	90	93	95	

As follows from the Tables 2 and 3, the efficiency of NO_x and SO_x removal from the exhaust gases is higher in the case of the presence of alternating electric field with the intensity in the range 5 – 30 kV/cm than in the case of De NO_x – De SO_x technology (Table 2, column $\bar{E} = 0, f = 0$), but the variation of the field frequency, regarding reference value of $f = 4$ kHz, determined from Eq.(5), leads to the diminution of the efficiency of the removal process. For the frequency $f < 4$ kHz this decrease is explained by the fact that a part of the ions are neutralized on the wall of the tube connected to ground and does not participate in the reactions (2) and (3). In the case, when $f > 4$ kHz, the oscillating movement of the ions in the alternating electric field takes place in restricted space that decreases the probability of the collisions between ions and between ions and the neutral molecules and as a consequence, the efficiency of the nitrogen and sulphur oxides removal.

Table 3. Influence of the frequency of alternating electric field on the efficiency of NO_x and SO_2 removal from exhaust gases

\bar{E} , kV/cm	2.0	3.0	3.6	4.0	6.0	8.0
f , kHz	20	20	20	20	20	20
NO_x removal, %	23	35	48	86	64	57
SO_x removal, %	31	56	70	93	86	81

The technologies of the nitrogen and sulphur oxides removal by electric field have such advantages as reduced consumption of ammonia, small losses of pressure through installation and obtaining of some products which can be possibly used as fertilizers [4].

3. Conclusions

1. An usual gas burner of Seitan 20 type was equipped with the means of transversal electric field creation which was applied to the flame that resulted in the flame temperature increase from 1100 up to 1190°C due to decrease of CO percentage from 1.2 up to 0.012%. This resulted in reduction of the fuel consumption about 5% in comparison with the nominal case and creation of ecological friendly gas burner. Economical efficiency of a proposed gas burner application is 292 USD/year at the amortization of the capital investments within 1.2 month.

2. The old technologies in which the exhaust gases were treated by the beam of accelerated electrons, were displaced by the technologies based on the treatment of the exhaust gases with plasma induced in the corona discharge (for example, De NO_x – De SO_x technologies elaborated by ENEX, Italy), by means of microwaves field or through the combination of both technologies.

3. In alternating field the ionized by pulsed corona discharge particles are involved in oscillating movement that increases the probability of the collisions between the negative and the positive ions and between them and the neutral molecules, intensifying the reactions of NO_x and SO_2 removal.

4. The obtained experimental results have shown the possibility of the efficiency improvement of the nitrogen oxides removal from 50 to 90% and of the sulphur oxides removal from 75 to 95 – 98%.

REFERENCES

1. *Stepanov E.M., Diachkov B.G.* Ionization in the flame and in electric field. Moscow, 1968 (rus.).
2. *Lawton I., Weinberg F.I.* Electrical aspects of combustion, Clarendon Press, Oxford, 1969.
3. *Gülber F.* Influence of electric field on the flame, Energy Wendlung, Germany, 26, no.9, 1977 (germ.).
4. *Kishimoto K.* Study of electric field controlled flames, J. Fuel, Soc. Jap., 56, no.52, 1977.
5. *Campianu N.* Contributions in study of combustion processes in an electric field on liquid and gas fuel burners, Doctor dissertation, University "Dunarea de Jos", Galati, Romania, 1988 (rom.).
6. *Duca Gh., Craciun A., Sajin T., Gaba A., Paunescu L.* Modern technologies for combustion and removal of atmosphere pollutants emissions, USM, Chishinau, 2002 (rom.).
7. *Kawamura K., Hirasawa, A., Aoki, S., Kimura, H., Fujii, T., Mizutani, S., Higo, T., Ishikawa, R., Adachi, K.* Pilot Plant Experiment of NO_x and SO₂ Removal from Exhaust Gases by Electron Beam Irradiation // Radiation Physics and Chemistry. V. 13. 1979. P. 5.
8. *Tokunaga O., Nishimura K., Suzuki N., Washino M.* Radiation Treatment of Exhaust Gases – VI. Effects of CO₂ and H₂ on the Removal of NO and NO₂ in the Moist Mixture of O₂ and N₂ // International Journal of Applied Radiation and Isotopes. V. 30. 1979. P. 19.
9. *Kawamura K., Aoki S., Kimura H., Adachi K.* On the Removal of NO_x and SO₂ in Exhaust Gas from the Sintering Machine by Electron Beam Irradiation // Radiation Physics and Chemistry. V. 16. 1980. P. 133.
10. *Hashiguchi M. et al.* Plasma Processing Gas Exhaust Gas from a Diesel Engine Vehicle // ISPC-8. Tokyo, 1987, Paper number P. 1 – 5.
11. *Kan-ichi Fujii et al.* Plasma Creation for Efficient NO_x Reduction in Exhaust Gas from a Diesel Engine, ISC-8, Tokyo, 1987, Paper number P-067.
12. *Manabu Hihashi et al.* NO_x reduction by plasma treatment in a diesel engine exhaust gas, ISC-8 Tokyo, 1987, Paper number DVII-04.
13. *Civitano L., Dinelli G., Sani E.* Rimozione di inquinanti gassosi dai gas di combustione mediante campi elettrici // La Termotecnica. Novembre 1990. P. 31 – 37.
14. *** - Ricerche ENEL su tecnologie elettrostatiche per il controllo delle emissioni inquinanti – risultate e perspective. Padova, 1991.
15. *Rea M., Czech T., Dors M., Mizeraczyk I., Cortiana A.* NO Removal by Pulsed Corona Discharge in ESP with Irrigated Plate. Proceedings of the 6-th International Conference on Electrostatic Precipitation, Budapest, Hungary, 18-21 June 1996, P. 517.
16. *Sajin T.M., Crăciun A.T., Duca Gh., Botez C. N., Craciun S., Dmitriev S.* Procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere. Brevet de invenție MD nr. 1939, data de prioritate din 11.09.2001.
17. *Leprince P., Marec J.* Microwave Excitation Technology in Plasma Technology, Edited by M. Capitelli and G. Borke, Plenum Press, New York, 1992.
18. *Zimec Z., Chemielewsy A., Artiuch I., Lysow G., Frank N.* A Process for Removal of SO₂ and NO_x from Combustion Flue Gases and Apparatus Used Therefor, Patent PCT/JP 92/0065, IPC B01D 53/34, B01J 19/12, B01J 19/08, 21.05.1991, International Publication Number WO 92/20433, 26.11.1992.
19. *Zissulescu E., Martin D., Macarie R., Zissulescu S.* Tehnologii moderne de protecție a mediului care utilizează "plasmă rece" pentru reducerea oxizilor de sulf și azot în termoeenergetică // Energetica. V. 49. Nr. 8 – 9. 2001. P. 342 – 346.

Received 14.07.03

Summary

An apparatus, consisting of a Seitan 20 gas burner with a fuel flow rate 20 m³N/h, supplied with a system of Kanthal electrodes and an adjustable source of a high voltage, was investigated on the experimental bench of Bucharest Metallurgic Research Institute, ROMANIA. It was found that an increase of voltage up to 12 kV, and current up to 32 μA, respectively, results in the evident improvement of the burning process: increasing of flame temperature from 1100 up to 1190°C, decreasing of CO percentage from 1.2 up to 0.012%, reducing of the fuel consumption about 5%. Annual savings resulted from the using of such apparatus is around 292 USD. A new technology of nitrogen and sulphur oxides removal in the installations for burning of organic fuels, which is based on the oxidation of the last ones up to the corresponding acids used pulsed corona discharge and alternating electric field, neutralization of the formed acids by introduction of ammonia in gas and receiving of nitrate and sulphate of ammonia used as fertilizers, is proposed.

T. M. Sajin ^{1,5}, A. T. Craciun ², A. Gaba ³, L. Paunescu ³,
G. Surugiu ³, C. N. Botez ⁴, O.V. Motorin ⁵

ENHANCEMENT AND CONTROL OF BURNING PROCESSES AND ATMOSPHERE POLLUTANTS REMOVAL FROM BURNING INSTALLATIONS IN THE ELECTRIC FIELDS

¹University of Bacau, 157 Calea Marasesti str., RO 5500, Bacau, Romania

²State University of Moldova, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Scientific Centre of Applied and Ecological Chemistry, 60 Mateevici str., MD 2009, Chishinau, Moldova

³Metallurgic Research Institute, 39 Mehadia str., RO 77769, Bucharest, Romania

⁴TRANSELECTRICA S.A. –National Power Grid Company, Bacau Power Transmission Branch, 41 Oituz str., RO 5500, Bacau, Romania

⁵Institute of Applied Physics of Moldavian Academy of Sciences, 5 Academiei str., MD 2028, Chishinau, Moldova

1. Enhancement and control of burning process in an electric field

1.1. Introduction

Although an interaction of the external electric field with the flame was known as early as XVII century [1], theories accounting for this phenomenon were developed only recently [2 – 6].

Present investigation of the burning process is aimed at the increase of efficiency, that is decreasing of the specific fuel consumption, increasing of the flame temperature, significant reducing of CO content in the exhaust gases. Owing to these technical and economical, and ecological advantages this problem attracts attention of investigators and developers by its actuality for Moldova and Romania.

Our searches for a principal technical solution resulted in choosing of the transversal scheme of the alternative electric field application. This scheme was taken as the basis at designing and manufacturing of experimental apparatus.

1.2. Experimental

The experimental apparatus consisted of a Seitan 20 gas burner with a fuel flow rate 20 m³N/h, a high voltage source of alternative current, and a combustion chamber with embedded Kanthal electrodes connected to the source of a high voltage.

The combustion chamber was a rectangular container with dimensions 50×50×180 mm³ made of two fireclay fireproof bricks with dimensions 260×130×60 mm³ forming sidewalls, and four fireclay insertions with width of 50 mm and thickness of 40 mm forming the other walls of the chamber. There was a window in every sidewall of 50×50 mm size for input of probe, measuring the current density in various areas of flame and for finding the areas with the maximum electric conductivity of the flame.

A system of electrodes consisted of two metal plates made of Kanthal with dimensions 180×130×3 mm³ was mounted flush with the internal sidewalls of the chamber by means of two Kanthal rods of 5 mm diameter passing through the centers of fireclay bricks sidewalls.

The experimental apparatus was mounted on a specialized testing bench of Bucharest Metallurgic Research Institute, ROMANIA which consisted of a working cylindrical chamber with a concrete fireproof lining with front and side windows to allow for visual observation of the flame; set-up for removing and recuperation of heat of exhaust gases; set-up for gas fuel supply at pressure of 5000 mm H₂O, gas flow rate measuring and fine adjusting.

1.3. Technique of measurements

A controllable difference of potentials in the range of 0 – 12 kV was applied to an interelectrode gap with the width of 50 mm. At voltages 0, 3, 5, 7, 9, and 12 kV and fuel flow rates of 7, 12, 16, 18, 20, and 30 m³N/h were measured the pressure of fuel gases, temperature and composition of exhaust gases, transfer current density in the flame.

The main indexes of achieving of the maximum efficiency of burning are the content of CO in the exhaust gases and the flame temperature.

The following equipment was used for measurements: Fluke digital multimeter with the range of currents 0 – 10 A, grade of fit 1 $\mu\text{A}/1.2\%$ (for measuring of current in the primary circuit of the high voltage source); voltmeter with the range 0 – 500 V, grade of fit 1.5 (for measuring of voltage in the primary circuit of the high voltage source); microamperemeter with the measuring probe with the range 0 – 200 μA , grade of fit 1.5 (for measuring of the current transferred by the ions in the flame and finding the regions with the maximum electric conductivity of the flame); cathode oscilloscope with the ranges 0 – 20 kV, 0 – 20 A, 0 – 60 Hz, grade of fit 0.5 (for measuring of voltage in the secondary circuit of the high voltage source and observance of the shape of high voltage tension); thermocouple Pt-Rd 13, 0 – 1800°C, $\pm 6.5^\circ\text{C}$ (for measuring of the flame temperature); Kent type diaphragm, 0 – 25 $\text{m}^3\text{N/h}$, $\pm 2\%$ (for measuring of gas fuel flow rate); U – shape manometer, 0 – 1000 mm H_2O , ± 0.5 mm H_2O (for measuring of gas fuel static pressure); TESTO-350 gas analyzer with the electrochemical cells, 0 – 20000 ppm and ± 20 ppm (CO), 0 – 21% and 0.2% (O_2), 0 – 20000 ppm and ± 20 ppm (NO_x) (for measuring of content of CO , O_2 , and NO_x in the exhaust gases); INFRALYT 2020 infrared gas analyzer, 0 – 20%, 0.2% (for measuring of CO_2 content in the exhaust gases).

1.4. Experimental results and analysis

The experimental results obtained at variation of the flow rate of fuel gases both in the absence of the electric field and at various voltages are shown in the Figs. 1 – 6.

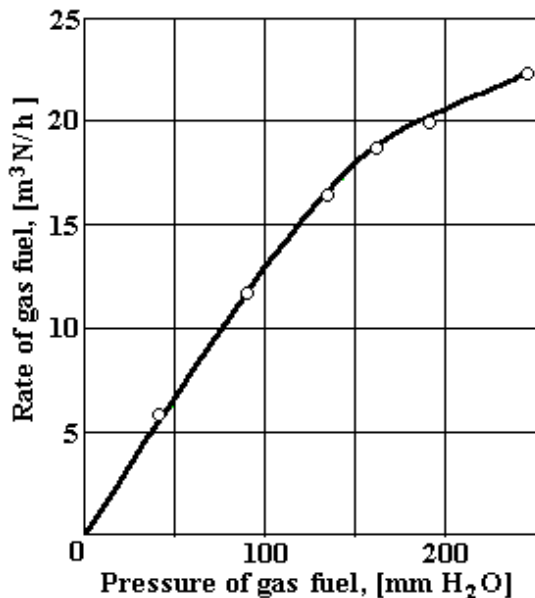


Fig. 1. Pressure-flow rate characteristic of the fuel

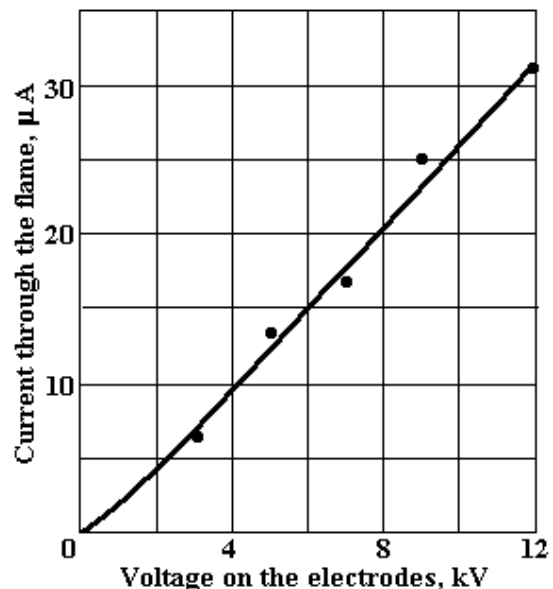


Fig. 2. Current-voltage characteristic of the system of electrodes

Analysis of these data shows that electric field doesn't influence significantly on the pressure-flow rate characteristic of the fuel (Fig. 1). The maximum value of the current in the flame at the upper value of high voltage (12 kV) is 32 μA . Current-voltage characteristic is in the area of Ohm law applicability (Fig. 2). In the absence of the external electric field an existence of intrinsic flame current of the order of 0.4 μA was revealed. In the absence of the electric field the CO concentration in the exhaust gases exceeds 1.2% (12000 ppm). It means a low burning efficiency and exceeding of the maximum permissible concentration which is regulated by the ecological standard in force (170 $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$). At the voltages on the electrodes exceeding 7 kV and fuel flow rates 15 – 25 $\text{m}^3\text{N/h}$, the CO content in the exhaust gases decreases up to 0.01 – 0.03% (Fig. 3). At the voltage of 12 kV and the nominal flow rate of fuel gases for this burner CO content is equal to 16 ppm or 136.6 $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$. At the flow rates less than 15 $\text{m}^3\text{N/h}$ and voltages in the investigated ranges it was impossible to decrease the CO content till the permissible level that can be accounted for the design of the burner. The air necessary for burning is injected by the fuel gases that makes it impossible to maintain an optimum value of excess air ratio at the low flow rates (Fig. 6).

An increase in voltage on the high voltage electrodes increases the flame temperature that can

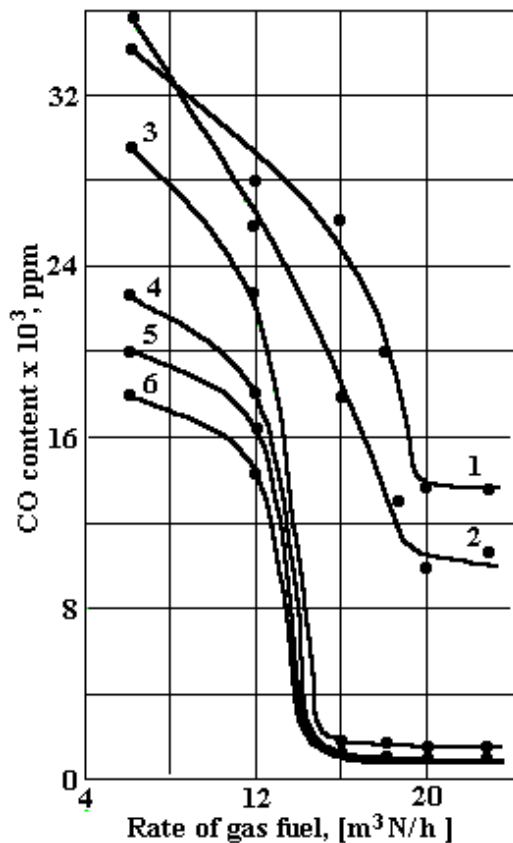


Fig. 3. Variation of CO content in the exhaust gases in dependence of the voltage on the electrodes and of fuel flow rate. 1 – 0 kV; 2 – 3 kV; 3 – 5 kV; 4 – 7 kV; 5 – 9 kV; 6 – 12 kV

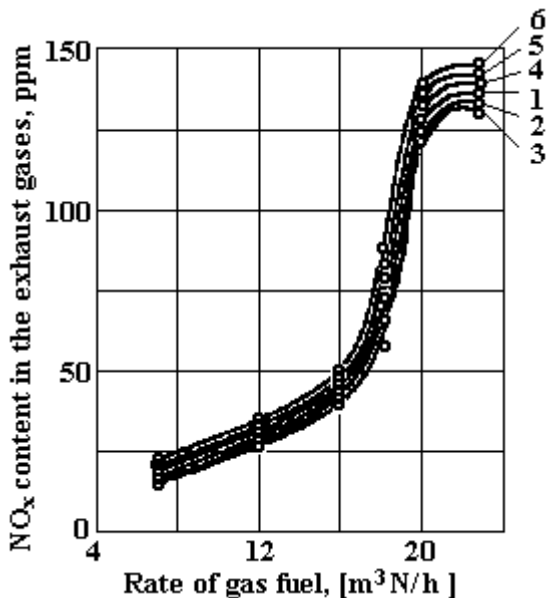


Fig. 5. Variation of NO_x content in the exhaust gases in dependence of the voltage on the electrodes and of fuel flow rate. 1 – 0 kV; 2 – 3 kV; 3 – 5 kV; 4 – 7 kV; 5 – 9 kV; 6 – 12 kV

be accounted for a shift of heat-chemical reaction in the area of primary formation of CO_2 molecules instead of CO ones (Fig. 4).

As soon as this type of burner doesn't allow for obtaining of high temperatures at which NO_x is formed, the influence of the electric field is in the range of accuracy for these experiments and NO_x formation depends mainly on gas fuel flow rate (Fig. 5). In the range of the flame temperatures under consideration NO_x content doesn't exceed the maximum permissible value (350 ppm or $450 \text{ mg/m}^3\text{N}$).

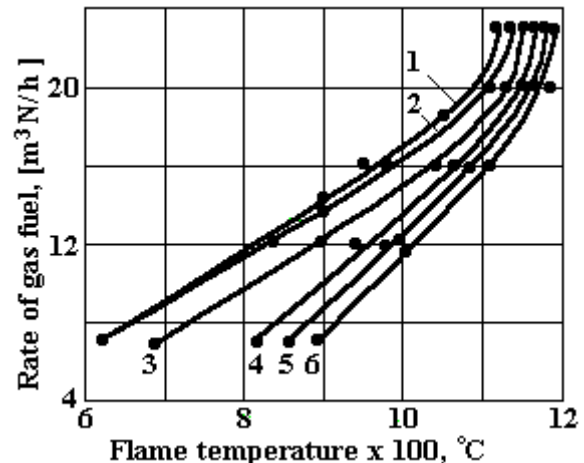


Fig. 4. Variation of the flame temperature in dependence of the voltage on the electrodes and of fuel flow rate. 1 – 0 kV; 2 – 3 kV; 3 – 5 kV; 4 – 7 kV; 5 – 9 kV; 6 – 12 kV

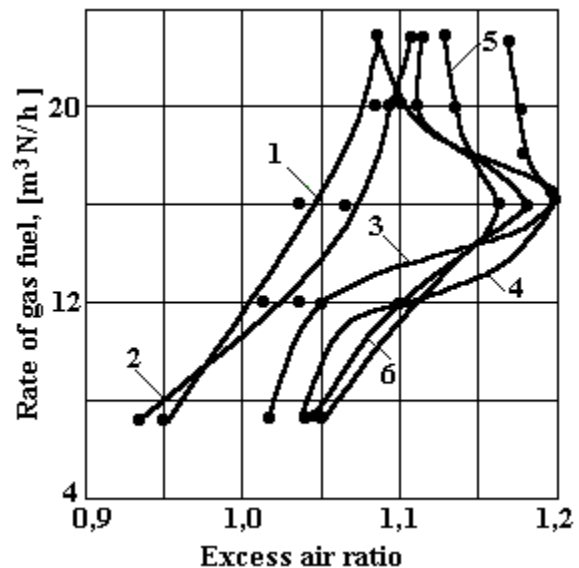


Fig. 6. Variation of excess air ratio in dependence of the voltage on the electrodes and of fuel flow rate. 1 – 0 kV; 2 – 3 kV; 3 – 5 kV; 4 – 7 kV; 5 – 9 kV; 6 – 12 kV

1.5. Economical and ecological efficiency of electric field application at the gas fuel burning

A calculation of economical efficiency was conducted by determining of fuel economy at the gas fuel burning due to reducing of CO concentration in the exhaust gases in comparison with the case when the

electric field is absent. For the burner under consideration of Seitan 20 type this economy is 5% or 1 m³N/h. Taking into consideration the electric energy expenses due to electric field presence (0.2 kWh/h USD) and cost of gas fuel (0.080 USD/m³N), and assuming that annual duration of work is 4000 h/year we find that annual saving is 292 USD/year per a burner. Capital investments for equipping of a burner with means of electric field creation are 30 USD. In this way, the amortization term is 0.1 year.

As soon as this type of gas burners has a disadvantage of formation of large quantities of CO in the exhaust gases their equipment with the means of electric field creation turns the gas burners into more ecological friendly ones.

2. Atmosphere pollutants removal from burning installations in an electric fields

2.1. Introduction

The technologies of NO_x and SO₂ simultaneous removal from exhaust gases are based in the following conceptual scheme: the exhaust gases get energy necessary for ionization and formation of radicals of O, OH, HO₂, which oxidize molecules of NO_x and SO₂, being further transformed in corresponding acids – sulphuric through the reaction of hydrolyze and neutralization by means of introduction of ammonia in gas, and getting of sulphate and nitrate of ammonia in the fine particulate form, which are seized by electro-filter. These technologies are distinguished by the mode, in which the exhaust gases receive the energy necessary for ionization.

The old technologies, in which the exhaust gases were ionized by beams of accelerated electrons [7 – 9], were replaced by the new based on the treatment of the exhaust gases with “cold plasma” induced in the corona discharge system with electrodes [6, 10 – 16], in the microwaves system without electrodes [17, 18] or in combined fields of corona discharge and microwaves [19].

In the case of electrical discharges, energy for ionization of the exhaust gases is getting due to application of high voltage (negative direct, pulsing or alternating positive) to the system of electrodes, which consist of group of filament electrodes, placed in the center of a gas channel formed from two parallel metallic plates connected to the ground [6, 10 – 16]. If the electric field intensity is high enough that accelerated electrons could ionize the exhaust gases molecules, the presence of the free electrons in this region is sufficient for developing of corona discharge and formation of the other electrons, positive and negative ions, active radicals (excited atoms and molecules) required for the process.

In these conditions, the corona discharge takes place in the exhaust gases running from the filament electrodes to the ground electrodes in time by 20 – 40 ns. The corona discharge will be completed if the total duration of the current impulse is about 1 μs. The positive corona discharge obtained through the application of short impulses of high voltage – large peak voltage at the high impulse rise rate (by order of nanoseconds), conducts to the biggest production of ions, free electrons and active species. The energy transfer from the active electrode to gas must be on the level of 1 J/impulse per m of electrode. In comparison with the technology based on the treatment of the exhaust gases with beams of accelerated electrons, the corona discharge, especially at the application of high voltages in very short impulses, is less effective in the nitrogen and sulphur oxides trapping, however, the cost of technology realization is considerably lower. And another advantage of this technology is not required the special protective measures.

Plasma induced by microwaves [17, 18] produces secondary electrons of very high concentrations, and that is extremely important at once initiated in microwave field, plasma kept up by gas pressure more high (to double atmospheric pressure) than kindling pressure. Acting through the all cross-section of the gas flux, the microwaves are introduced when the electric field intensity is higher than 300 V/cm, the duration of the impulses is 10⁻⁸ – 10⁻⁷ s and the frequency of the impulses is 200 – 1000 MHz. Cost of 1 kW of microwave power is 10 – 15 times less than of 1 kW of accelerated electrons.

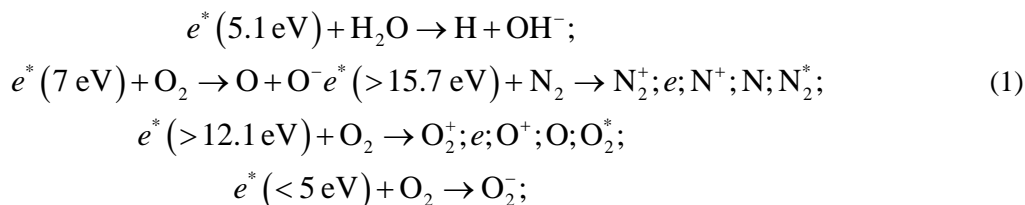
The technology of the simultaneous trapping of the sulphur and nitrogen oxides from the exhaust gases through combined using of induced plasma by corona discharge and induced plasma by microwaves [19] is developed currently by S.C. ICPET S.A. Bucharest (Bucharest Institute for Research and Design of Thermoenergetical Equipments) in collaboration with INFLPR Bucharest (Bucharest National Institute for Research and Development in Laser, Plasma and Radiation Physics), unifies the advantages of both methods of gas treatment. The degree of trapping of the sulphur oxide is estimated on maximum level 95%, but for the nitrogen oxide this index is about 80%. The specific energy required for process is 8 – 20 Wh/Nm³.

The factors influencing the efficiency of trapping of the sulphur and nitrogen oxides are the next: the concentration of the water in the exhaust gases, the required amount is 8 – 30%; the amount of ammonia determined from stoichiometric calculation in function of the initial concentration of SO₂ and NO_x; the time when the ammonia is introduced (during exhaust gases irradiation or after, although with less efficiency but with the inhibition of the reaction of N₂O forming as advantage); the optimal temperature interval of the ex-

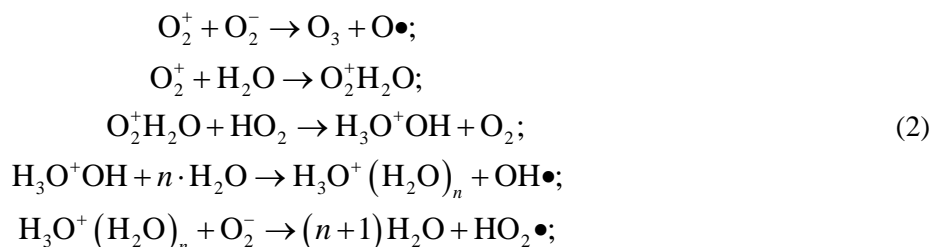
haust gases is 60 – 90°C; the existing technologic additives or special additives; the initial concentrations of SO₂ and NO_x etc.

2.2. Mecanism of chemical transformations of nitrogen and sulphur oxides in the field of corona discharge

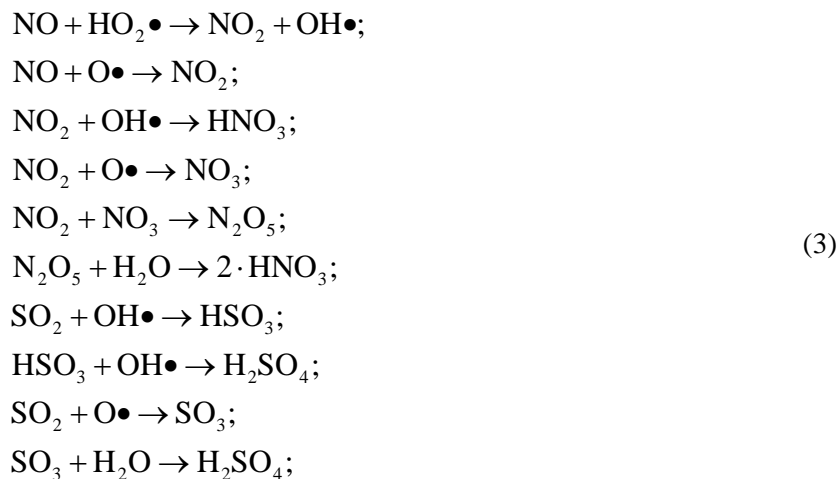
The principal chemical reactions leading to oxide of nitrogen and sulphur transformations in corresponding acids can be grouped in the next scheme [13]: the primary formation of the radicals (O•, OH•, HO₂•) and other substances / species activated through the collision of the molecules with electrons of 5 to 20 eV energy:



the secondary forming of new radicals (O•, OH•, HO₂•) through the effect of the neutralization and transfer of charge in the result of the collision of the molecules, ions and electrons:



the transformation of NO_x and SO_x in corresponding acids:



the neutralization of the formed acids by means of base compounds (through the injection of ammonia NH₃):



2.3. The experimental research on the realization of technology of SO₂ and NO_x removal by pulsed corona discharge

The italian firm ENEL produced the installation for experimental research of NO_x–SO_x removal with using of three reactors (Fig.7) [14]. Two of the last ones (TR 1000/1 and TR 1000/2) were of plates type and another was of tubular type. The constructive characteristics of all three reactors are presented in Table 1. The investigation was carried out at the next experimental conditions: the temperature of the exhaust gases at the entrance was in the range 80 – 100°C; the gas yield – 500 – 600 m³/h; the mean gases composition:

$N_2 - 73\%$, $O_2 - 8\%$, $H_2O - 6\%$, $NO_x = 500 - 550$ ppm, $SO_2 = 350 - 400$ ppm; the amount of injected ammonia corresponding to molar ratio $NH_3/(NO_x+SO_2) = 0.7 - 0.8$.

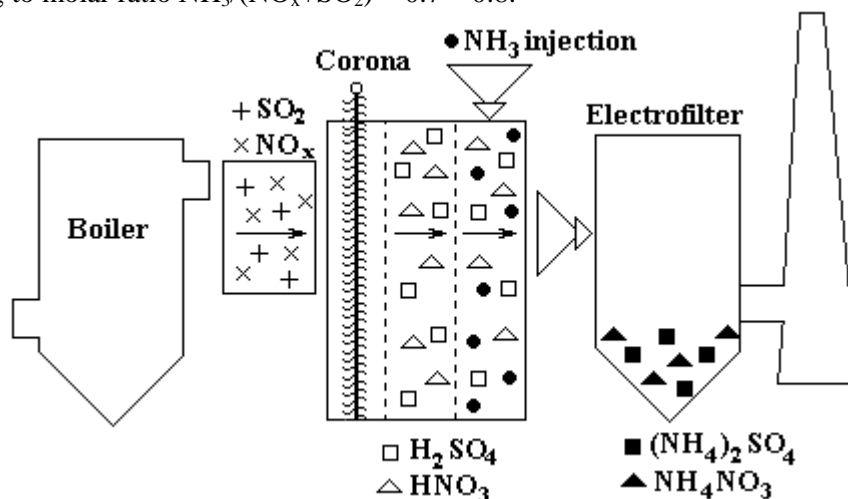


Fig.7. Scheme of the installation for NO_x-SO_x removal in electric field

For the supply of the electrodes it was using the high voltage generator with value of voltage in pulsed regime about 80 kV that corresponds to current density through the ground electrode on the level of 30 A/m². The duration of the impulse was from 1 to 2 μs with rise of impulse 20 ns. The frequency of the impulses repetition was up to 300 impulses/s.

It was established that geometry of reactor plays important role in the process of energy transfer to the exhaust gases. For the reactor TR 1000/2 the saturation threshold of the NO_x removal process is higher than for TR 1000/1 due to larger volume. The similar efficiency in NO_x removal can be achieved in the reactor with smaller volume (TR 1000/3) but complete active for processing.

The sulphur oxides can be reduced in even more great scale than the nitrogen oxides due to thermochemical reaction with ammonia even in the absence of the energization.

The energization influences the process leading to the reaction rate growth and increasing of amount of the particles of ammonium sulphate. The efficiency of the sulphur oxides removal is about 75% at the temperature of the exhaust gases 100^oC and about 90% at the temperature 70^oC. At the absence of the ammonia the efficiency is varied from 12 to 20% on the dependence on the energy transferred to the exhaust gases. The efficiency of the nitrogen oxide removal is about 50% at the energy consuming on the level 12 - 15 Wh/Nm³. It will depend on the initial concentration of NO_x in the exhaust gases being higher at the low initial concentrations.

Table 1. Constructive characteristics of reactor

Reactor type	TR1000/1	TR1000/2	TR1000/3
Reactor geometry	with plates	with plates	tubular
Number of channels	3	2	16
Gas velocity, m/s	0.36	0.27	0.43
Time of passage, s	3.9	5.6	3.5
Channel longitude, m	1.4	1.5	1.5
Channel wide, mm	200	200	200
Total volume, m ³	0.84	1.2	0.75
Total surface of plates, m ²	8.4	12	15.1
Number of emitting electrodes	14	20	16
Distance between filament electrodes, mm	200	150	200
Longitude of filament electrodes, m	1.5	2	1.5
Diameter filament electrodes, mm	3	3	3

2. 4. SO₂ and NO_x removal by combined using of pulsed corona discharge and alternating electrical field

The efficiency of NO_x and SO₂ removal can be increased by means of the application of an alternating electric field to ionized by pulsed corona discharge exhaust gases [16]. The effective intensity of alternating field is in the range 5 - 30 kV/cm and the frequency (Hz) is determined by the condition:

$$f = (1.10 - 1.25) \frac{k_{\max} \cdot \bar{E}}{l}, \quad (5)$$

were k_{\max} is the maximum magnitude of the mobility of the ions, participating in the active radicals formation in accordance with the reactions (2), [$\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]; \bar{E} – the effective intensity of the alternating electric field, [V/m]; l – the distance between electrodes, [m].

The ionized particles are involved in the oscillating movement in the alternating field that increases the probability of the collisions between them and the neutral molecules, intensifying the reactions of NO_x and SO_2 conversion.

The tests carried out with using of new process [6, 16] have confirmed the possibility of the efficiency improvement at the nitrogen oxides removal up to 90% and the sulphur oxides removal up to 95 – 98% (Tables 2, 3).

Table 2. Influence of alternating electric field effective intensity \bar{E} on the efficiency of NO_x and SO_2 removal from exhaust gases

\bar{E} , kV/cm	0	4	5	10	20	30	35
f , kHz	0	0.79	1.0	2.0	4.0	6.0	7.0
NO_x removal, %	50	52	59	81	86	90	Electrical break-down in exhaust gases
SO_x removal, %	75	76	80	90	93	95	

As follows from the Tables 2 and 3, the efficiency of NO_x and SO_x removal from the exhaust gases is higher in the case of the presence of alternating electric field with the intensity in the range 5 – 30 kV/cm than in the case of DeNO_x – DeSO_x technology (Table 2, column $\bar{E} = 0, f = 0$), but the variation of the field frequency, regarding reference value of $f = 4$ kHz, determined from Eq.(5), leads to the diminution of the efficiency of the removal process. For the frequency $f < 4$ kHz this decrease is explained by the fact that a part of the ions are neutralized on the wall of the tube connected to ground and does not participate in the reactions (2) and (3). In the case, when $f > 4$ kHz, the oscillating movement of the ions in the alternating electric field takes place in restricted space that decreases the probability of the collisions between ions and between ions and the neutral molecules and as a consequence, the efficiency of the nitrogen and sulphur oxides removal.

Table 3. Influence of the frequency of alternating electric field on the efficiency of NO_x and SO_2 removal from exhaust gases

\bar{E} , kV/cm	2.0	3.0	3.6	4.0	6.0	8.0
f , kHz	20	20	20	20	20	20
NO_x removal, %	23	35	48	86	64	57
SO_x removal, %	31	56	70	93	86	81

The technologies of the nitrogen and sulphur oxides removal by electric field have such advantages as reduced consumption of ammonia, small losses of pressure through installation and obtaining of some products which can be possibly used as fertilizers [4].

3. Conclusions

1. An usual gas burner of Seitan 20 type was equipped with the means of transversal electric field creation which was applied to the flame that resulted in the flame temperature increase from 1100 up to 1190°C due to decrease of CO percentage from 1.2 up to 0.012%. This resulted in reduction of the fuel consumption about 5% in comparison with the nominal case and creation of ecological friendly gas burner. Economical efficiency of a proposed gas burner application is 292 USD/year at the amortization of the capital investments within 1.2 month.

2. The old technologies in which the exhaust gases were treated by the beam of accelerated electrons, were displaced by the technologies based on the treatment of the exhaust gases with plasma induced in the corona discharge (for example, DeNO_x – DeSO_x technologies elaborated by ENEX, Italy), by means of microwaves field or through the combination of both technologies.

3. In alternating field the ionized by pulsed corona discharge particles are involved in oscillating movement that increases the probability of the collisions between the negative and the positive ions and between them and the neutral molecules, intensifying the reactions of NO_x and SO_2 removal.

4. The obtained experimental results have shown the possibility of the efficiency improvement of the nitrogen oxides removal from 50 to 90% and of the sulphur oxides removal from 75 to 95 – 98%.

REFERENCES

1. *Stepanov E.M., Diachkov B.G.* Ionization in the flame and in electric field. Moscow, 1968 (rus.).
2. *Lawton I., Weinberg F.I.* Electrical aspects of combustion, Clarendon Press, Oxford, 1969.
3. *Gülber F.* Influence of electric field on the flame, Energy Wendlung, Germany, 26, no.9, 1977 (germ.).
4. *Kishimoto K.* Study of electric field controlled flames, J. Fuel, Soc. Jap., 56, no.52, 1977.
5. *Campianu N.* Contributions in study of combustion processes in an electric field on liquid and gas fuel burners, Doctor dissertation, University "Dunarea de Jos", Galati, Romania, 1988 (rom.).
6. *Duca Gh., Craciun A., Sajin T., Gaba A., Paunescu L.* Modern technologies for combustion and removal of atmosphere pollutants emissions, USM, Chishinau, 2002 (rom.).
7. *Kawamura K., Hirasawa, A., Aoki, S., Kimura, H., Fujii, T., Mizutani, S., Higo, T., Ishikawa, R., Adachi, K.* Pilot Plant Experiment of NO_x and SO₂ Removal from Exhaust Gases by Electron Beam Irradiation // Radiation Physics and Chemistry. V. 13. 1979. P. 5.
8. *Tokunaga O., Nishimura K., Suzuki N., Washino M.* Radiation Treatment of Exhaust Gases – VI. Effects of CO₂ and H₂ on the Removal of NO and NO₂ in the Moist Mixture of O₂ and N₂ // International Journal of Applied Radiation and Isotopes. V. 30. 1979. P. 19.
9. *Kawamura K., Aoki S., Kimura H., Adachi K.* On the Removal of NO_x and SO₂ in Exhaust Gas from the Sintering Machine by Electron Beam Irradiation // Radiation Physics and Chemistry. V. 16. 1980. P. 133.
10. *Hashiguchi M. et al.* Plasma Processing Gas Exhaust Gas from a Diesel Engine Vehicle // ISPC-8. Tokyo, 1987, Paper number P. 1 – 5.
11. *Kan-ichi Fujii et al.* Plasma Creation for Efficient NO_x Reduction in Exhaust Gas from a Diesel Engine, ISC-8, Tokyo, 1987, Paper number P-067.
12. *Manabu Hihashi et al.* NO_x reduction by plasma treatment in a diesel engine exhaust gas, ISC-8 Tokyo, 1987, Paper number DVII-04.
13. *Civitano L., Dinelli G., Sani E.* Rimozione di inquinanti gassosi dai gas di combustione mediante campi elettrici // La Termotecnica. Novembre 1990. P. 31 – 37.
14. *** - Ricerche ENEL su tecnologie elettrostatiche per il controllo delle emissioni inquinanti – risultate e perspective. Padova, 1991.
15. *Rea M., Czech T., Dors M., Mizeraczyk I., Cortiana A.* NO Removal by Pulsed Corona Discharge in ESP with Irrigated Plate. Proceedings of the 6-th International Conference on Electrostatic Precipitation, Budapest, Hungary, 18-21 June 1996, P. 517.
16. *Sajin T.M., Crăciun A.T., Duca Gh., Botez C. N., Craciun S., Dmitriev S.* Procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere. Brevet de invenție MD nr. 1939, data de prioritate din 11.09.2001.
17. *Leprince P., Marec J.* Microwave Excitation Technology in Plasma Technology, Edited by M. Capitelli and G. Borke, Plenum Press, New York, 1992.
18. *Zimec Z., Chemielewsy A., Artiuch I., Lysow G., Frank N.* A Process for Removal of SO₂ and NO_x from Combustion Flue Gases and Apparatus Used Therefor, Patent PCT/JP 92/0065, IPC B01D 53/34, B01J 19/12, B01J 19/08, 21.05.1991, International Publication Number WO 92/20433, 26.11.1992.
19. *Zissulescu E., Martin D., Macarie R., Zissulescu S.* Tehnologii moderne de protecție a mediului care utilizează "plasmă rece" pentru reducerea oxizilor de sulf și azot în termoeenergetică // Energetica. V. 49. Nr. 8 – 9. 2001. P. 342 – 346.

Received 14.07.03

Summary

An apparatus, consisting of a Seitan 20 gas burner with a fuel flow rate 20 m³N/h, supplied with a system of Kanthal electrodes and an adjustable source of a high voltage, was investigated on the experimental bench of Bucharest Metallurgic Research Institute, ROMANIA. It was found that an increase of voltage up to 12 kV, and current up to 32 μA, respectively, results in the evident improvement of the burning process: increasing of flame temperature from 1100 up to 1190°C, decreasing of CO percentage from 1.2 up to 0.012%, reducing of the fuel consumption about 5%. Annual savings resulted from the using of such apparatus is around 292 USD. A new technology of nitrogen and sulphur oxides removal in the installations for burning of organic fuels, which is based on the oxidation of the last ones up to the corresponding acids used pulsed corona discharge and alternating electric field, neutralization of the formed acids by introduction of ammonia in gas and receiving of nitrate and sulphate of ammonia used as fertilizers, is proposed.

ЭЛЕКТРОВЗРЫВНАЯ НЕЛИНЕЙНАЯ ОБЪЕМНАЯ КАВИТАЦИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ. ЧАСТЬ 2 (АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КАВИТАЦИОННЫХ ОБЛАСТЕЙ)

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина*

Явление электроразрядной нелинейной объемной кавитации (ЭРНОК) весьма перспективно для использования в качестве инструмента воздействия на вещество. Сведения о нем эпизодически появляются в печати [1], однако непосредственные измерения параметров такой кавитации пока не были представлены в связи с трудностями фото- и кинорегистрации явления на фоне масштабных электровзрывных возмущений среды.

Основные методические положения. В результате подбора режима электрических взрывов в водных электролитах и геометрии реактора впервые удалось отснять с помощью скоростной кинокамеры "Пуск-16" кинофильмы–регистраграммы послеразрядной кавитации от момента пробоя до ~ 800 – 3000 мс. Каждая кинорегистраграмма покадрово вводилась в компьютер, анимировалась для полного визуального "живого" рассмотрения, а затем кадр за кадром обрабатывалась по специальной компьютерной программе "Image Analyzer Version 1.0" [2] для оценки во времени пространственных характеристик кавитационной структуры.

Исследования полного генезиса электроразрядной кавитации выполнялись с использованием высокоскоростных камер СКС-1М и "Пуск-16" с улучшенной характеристикой "несостояние изображения" (0,04 мм). Основная использованная скорость съемки – 2500 кадров/с. Один из фильмов был отснят на скорости 500 кадров/с. Применялся режим "старт–стоп", то есть возможность остановки и пуска камеры после протяжки заданной длины киноплёнки от 10 до 120 м, причем задание длины производилось нажатием клавиш на блоке управления. Стробоскопическая осветительная система, в которой применялись импульсные лампы ИСШ-400-3, предназначалась для освещения пространства в разрядной камере через прозрачные две стенки и синхронизировалась кадровыми синхроимпульсами. Эти импульсы соответствовали определенному положению граней призмы компенсатора, то есть были привязаны к началу впечатывания очередного кадра, что позволяло для каждого кадра осуществлять импульсную подсветку.

Вообще синхронизация изучаемого явления с момента регистрации – важнейшее условие исследований быстропротекающих процессов. Оно вытекает из двух обстоятельств. Сами процессы (или их фазы) длятся весьма малые промежутки времени, а регистрирующая аппаратура работает, как правило, с предельными скоростями и также функционирует очень малое время. Соответственно, весьма непросто "застигнуть исследуемое явление в нужном месте, в нужное время". Это достигалось применением управляюще–синхронизирующего устройства. Применялись два типа таких устройств: инициирование изучаемого явления и одномоментно регистрирующей камеры или управляемый запуск камеры, при котором необходимую для синхронизации информацию получали от устройства или самого процесса, воспроизводящих исследуемое явление. Конкретизации выбранного для определенных исследований типа устройств проводились при анализе регистраграмм.

Тесно связан с задачей синхронизации вопрос нанесения на кадр метки – "начало отсчета". Эту метку желательно во всех случаях получать от исследуемого явления по основному каналу камеры. Нами использовано либо свечение самого канала электрического разряда (КЭР), либо передача в кадр по световоду свечения из коммутатора разрядного контура.

Наконец, был найден и в некоторых случаях применен метод контрастирования кавитационной области незначительным понижением начального внешнего давления (от нормального до ~ 0,09 МПа) и установлением определенного угла направления подсветки к оси съемки.

Процесс возбуждения электроразрядной кавитации значительно усиливается в таких режимах электрических разрядов, когда предпробойные явления используются как источники газовых

микробузырьков-зародышей кавитации.

В разрядной камере прямоугольной формы производилась киносъемка полного послеразрядного генезиса всех физических явлений. Внутреннее ее пространство имело размеры $0,1 \times 0,08 \text{ м}^2$, высоту – 0,1 м. Глубина раствора в реакторе была 0,09 м, то есть образовывалась свободная поверхность. Продольная ось электродной системы со стержневыми противостоящими электродами находилась под свободной поверхностью на расстоянии 0,035 м и делила реакционный объем на два полупространства – верхнее и нижнее. При этом введенная в КЭР энергия была экспериментально установлена 7,2 Дж ($U_0 = 10 \text{ кВ}$; $C = 0,15 \text{ мкФ}$). При большей энергии из-за малого объема жидкости сразу же после активной стадии разряда сильные гидродинамические возмущения приводили к полной светонепроницаемости жидкости в камере, и соответственно рассматривать и изучать детали кавитационных процессов на послеразрядной стадии оказалось невозможным.

Результаты экспериментальных исследований. Одна из особенностей подводного электрического взрыва (ПЭВ) заключается в образовании и пульсации подводного пузыря, активно развивающегося в послеразрядной стадии и, конечно, оказывающего влияние на генезис электроразрядной нелинейной объемной кавитации [3]. Подводный пузырь сам является источником волн давления и разряджения. При первом же движении стенок послеразрядной полости (ПП), направленной к центру разрядного промежутка при ее захлопывании (коллапсе), в окружающей жидкости создается поле пониженного давления. В нем и начинает резко усиливаться ЭРНОК, несколько раньше вызванная первичной ударной волной при отражениях от границ жидкости в разрядной камере. При определенных условиях и режимах ПЭВ она может существовать вместе с ПП, перестраиваясь при ее пульсациях.

Нами были отсняты несколько фильмов таким образом, что в информативную часть их попали все стадии ПЭВ: от нулевой предпробойной стадии до дальней послеразрядной. К тому моменту на границе раздела вода-воздух уже хорошо видны даже поверхностные волны из-за вертикального смещения свободной поверхности при падении на нее ударного фронта, а границы ПП постепенно исчезают в поле кадра вместе со всплесковыми волнами на поверхности.

Для подробных съемок были выбраны разряды в рабочих средах, близких к реальным по электропроводности технологических растворов: 6,9; 12,0 Ом·м при нормальных условиях и в магнитных полях. Главным критерием для отбора служил объем газовыделения в предпробойной стадии по результатам исследований, изложенных в первой части статьи.

На всем протяжении киносъемок процесса (до ~ 3 с по текущему времени) подсветка обеспечивала получение четких и контрастных кадров, фиксировавших сотни и тысячи моментов возникновения и генезиса ЭРНОК во всем объеме разрядной камеры.

Следует отметить, что так как все фильмы о послеразрядной кавитации, включающие от ~ 1000 до 2000 кадров, поместить в статью невозможно, как и даже один из них, показаны только их характерные фрагменты (по каждому из вышеназванных диапазонов удельного сопротивления) в чисто иллюстративных целях. Однако нижеприведенные описания кавитации по каждому фильму выполнены при покадровом визуальном (с увеличением) просмотре ленты фильма и, естественно, полностью соответствуют действительности.

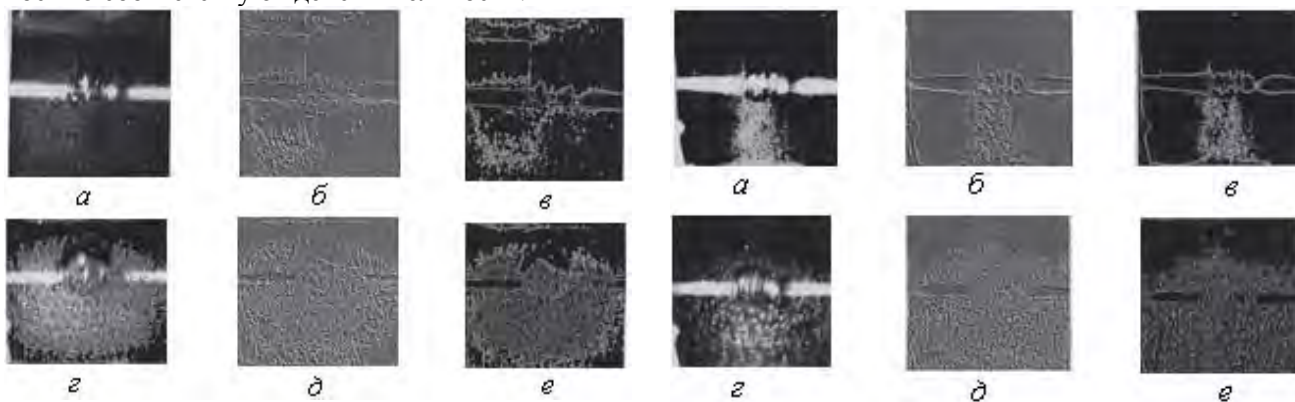


Рис. 1. Кадры ЭРНОК в воде с $\rho = 12 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ в магнитном поле: верхний ряд – к моменту времени 5 мс; нижний ряд – к моменту времени 10 мс (пояснения в тексте)

Рис. 2. Кадры ЭРНОК в воде с $\rho = 12 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ вне магнитного поля: верхний ряд – к моменту времени 5 мс; нижний ряд – к моменту времени 10 мс (пояснения в тексте)

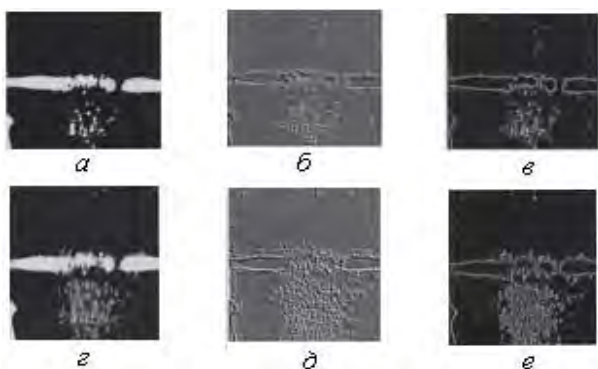


Рис. 3. Кадры ЭРНОК в воде с $\rho = 6,9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ в магнитном поле: верхний ряд – к моменту времени 5 мс; нижний ряд – к моменту времени 10 мс (пояснения в тексте)

На рис. 1 (далее – на рис. 2 и 3) в качестве примера приведены кондиционированные негативы фото кадра (в разные моменты времени по верхнему и нижнему ряду) с изображением кавитационной области (а, з), который подвергался программной компьютерной фильтрации для более полного и четкого выявления структуры: фильтры "Рельеф поверхности" (б, д), фильтры "Лапласа" (в, е). Анализ выполнялся по компьютерной программе "Image Analyzer Version 1.0". Результаты полного анализа приведены в таблице, в которую помещены главные характеристики области кавитации. Таким образом, обработан каждый кадр фильма генезиса ЭРНОК, что позволило установить кинетику развития области кавитации. Это дополнило "ручной" анализ событий в кавитационной области новой важнейшей информацией. Полностью весь процесс, как результат "ручного" анализа, описан ниже.

Данные таблицы являются результатом статистической обработки полученных в процессе измерения характеристик объектов. Это позволило определить средние значения пространственных характеристик структуры области кавитации. Программа настраивалась так, чтобы не анализировать кавитационные пузырьки (КП), размеры которых были больше 0,5 мм (считаем их чисто газовыми) и меньше 1 мкм (считаем их только зародышами кавитации). Глубина просмотра при анализе равнялась 40 мм, то есть примерно 0,5 всего объема.

Главные характеристики кавитационной области на 24 мс в среде с $\rho = 12 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ в магнитном поле

Яркость	Количество	Содержание, %	Размер, мкм	Расстояние, мкм
0	фон	67,765	–	–
16	30	0,005	< 1,0	530
32	380	0,075	9,4	340
48	230	0,052	11,1	390
64	90	0,39	39,7	480
80	150	0,067	37,4	550
96	590	0,173	20,8	530
112	470	0,216	41,3	420
128	740	0,553	62,8	440
144	780	0,812	74,6	490
160	650	1,405	134,3	330
176	1150	8,932	355,1	470
192	1180	16,979	412,6	550
208	620	2,528	220,6	490
224	180	0,257	99,2	420

Визуальные наблюдения ЭРНОК в среде с $\rho = 12 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ в магнитном поле

В этом диапазоне изменения удельного сопротивления рабочей среды в разрядной камере необходимо было выполнить целевые наблюдения послеразрядных процессов, поскольку это единственный диапазон, в котором объем газовой выделения в разрядном промежутке в предпробойной стадии не только не уменьшается в магнитном поле, но даже увеличивается (см. первую часть статьи). Поэтому съемки послеразрядных процессов выполнялись с частотой 2500 кадров/с, и описание наблюдаемых явлений также выполнено покрупно и подробно.

Процесс развития ЭРНОК начинается при отражении первичной ударной волны от свободной поверхности, и основные стадии развития ПП происходят на фоне бурного генезиса ЭРНОК, имеющей свои фазы развития.

После "нулевого" кадра (вспышка и засветка) уже на первом кадре видна движущаяся (расширяющаяся) послеразрядная полость. Ко времени 1,2 мс ПП как бы останавливается, а затем начинает движение на захлопывание. Практически именно в этот момент сразу во всем объеме возникает кавитационная область, четко просматриваемая с 1,5 мс как результат снижения давления в окружающей жидкости. Кавитационные пузырьки в ней – растущие, пульсирующие, захлопывающиеся и

вновь возникающие.

Ниже горизонтальной оси электродной системы (так называемое “нижнее полупространство”) кавитационных пузырьков значительно больше, и максимальный радиус их достигает $\sim 0,5$ мм, но количество их сравнительно мало – в кавитирующем объеме значительно больше КП меньших размеров.

Движение к захлопыванию ПП несимметричное. Нижняя часть ПП движется к центру быстрее верхней и, более того, в целом ПП захлопываясь, как бы смещается единым целым в сторону свободной поверхности. Соответственно, в нижнем полупространстве разрядной камеры в это короткое время растягивающие напряжения больше, чем в верхней, а значит, лучше условия для возникновения разрывов жидкости.

В той части разрядной камеры, которая расположена выше оси электродной системы (так называемое “верхнее полупространство”), КП возникают в меньшем количестве и достигают меньших максимальных размеров ($R_{\max} \approx 0,25$ мм). В этом полупространстве так же наблюдаются все стадии жизни КП: растущие, пульсирующие, захлопывающиеся и вновь возникающие.

Таким образом, несимметричная по плотности КП кавитационная область, сравнимая по размерам с размерами разрядной камеры, относительно длительное время существует и живет по своим законам в поле переменных по величине растягивающих напряжений в жидкости, создаваемых изначально отраженными от свободной поверхности и дна ударными волнами, а в дальнейшем активно подпитываемых схлопывающейся ПП. Свободная поверхность воды в разрядной камере пока остается спокойной, невозмущенной, горизонтальной. Однако ее уровень заметно приподнимается на ~ 4 мм, что позволяет определить общий объем пузырьков, вычтя объем ПП, равный в этот момент примерно $3,59 \text{ см}^3$ из общей прибавки объема, что составляет объем газовой фазы около 31 см^3 . Это, в свою очередь, позволяет ориентировочно вычислить суммарное количество пузырьков и в соответствии с [4] получить усредненную величину $5,45 \cdot 10^6$. При этом кавитационная область является средоточием множества кавитационных процессов (которые мы опишем ниже) и непрерывно изменяется во времени.

Необходимо отметить интересное явление. Как только появляются КП \sim к 1,5 мс, вокруг ПП возникает присоединенный слой – тонкая оболочка воды без КП (это как бы зона сжатия или повышенного давления) и ПП быстро (примерно к 2,2 мс) приобретает яйцеобразную форму с острым концом, ориентированным к свободной поверхности. Толщина этого слоя – оболочки воды для момента времени 1,5 мс составляет от 2 до 3 мм. По мере развития яйцевидности нижний (тупой) участок его утончается до 1 мм, а верхний (острый) – увеличивается до ~ 5 мм к 2,8 мс и даже ~ 15 мм к 4,4 мс. Однако к названному моменту к ПП возвращается сферичность.

Выход волны сжатия на свободную поверхность наблюдается в виде просветленной полоски, пульсирующей по длине. Вслед за этим происходит рост купола. По мере этого его стенки становятся круче. Существенное влияние на характер движения и форму купола оказывает ПП. В какой-то момент к вершине купола от верхнего острого конца бескавитационной области начинает прорастать воронковидное образование (бескавитационное и поэтому хорошо просматриваемое к 5 мс).

На этом заканчивается первая фаза генерирования ЭРНОК в послеразрядной стадии.

Понятно, что деление на фазы совершенно условный прием, имеющий только некоторое значение для систематизации событий в кавитационной области. Истинный же генезис ЭРНОК в послеразрядной стадии непрерывен.

Купол на свободной поверхности продолжает расти, а кавитационная область начинает уменьшаться в размерах, просветляясь в самых дальних от центра ПП частях, сфероидизируясь и принимая каплеобразную форму. В ней появляется структурированность в виде чередующихся слоев с большей и меньшей плотностью пузырьков, имеющая, тем не менее, сферическую симметрию с центром в ПП (от 5,6 до 6,4 мс). Очевидно, что слои появляются в результате взаимодействия волн разрядки-сжатия локально на границе раздела жидкость – ПП, аналогично взаимодействию первичной ударной волны со свободной поверхностью воды в разрядной камере [5], порождающей волну кавитации (кадр “нулевой”) путем создания нескольких слоев с растягивающими напряжениями. Фактически при наличии двух граничных поверхностей происходит многократное отражение волн. В результате количество волновых возмущений, распространяющихся от границ, возрастает в геометрической прогрессии.

На свободной поверхности, как продолжение воронковидного образования, образуется кольцевой всплеск воды (от 6,8 до 7,2 мс) и возникает воронка, от поверхности острой оконечностью направленная к ПП. Она быстро прорастает в глубину и замыкается на ПП, соединяя ее на короткое время с атмосферой. При этом в верхнем полупространстве разрядной камеры резко уменьшается

количество КП (от 7,6 до 8,0 мс). В верхней части ПП образуется кольцевой вихрь – следствие движения высокоскоростной струи, направленной в ПП. За счет захваченного воздуха свободная поверхность приподнимается на 4 – 5 мм.

На свободной поверхности возникают и развиваются поверхностные (гравитационные) волны. На левой периферии послеразрядной полости в верхнем полупространстве появляются пузырьковые структуры (от 12,4 до 12,8 мс), которые разрастаются и захватывают также правую периферию (от 13,6 до 14,0 мс). Свободная поверхность практически не просматривается, превращаясь в пелену брызг (от 14,8 до 15,2 мс).

Затем на поверхности, которая вновь начинает просматриваться с ~ 16 мс, возникает провал на месте купола, а у левой и правой границ (стенки) разрядной камеры происходит высокий всплеск жидкости (от 16,4 до 20,0 мс). Послеразрядная полость быстро заполняется водой и начинает терять свою симметричную форму (от 19,2 до 20,0 мс).

На этом завершается вторая фаза генерации ЭРНОК послеразрядной полостью.

Далее газовая часть ПП как бы всплывает, и ее макроструктуру продолжают искажать хаотические вихревые движения (кадры 51–55 или от 20,4 до 22,0 мс), а та часть, где находилась нижняя полусфера ПП, замещается водой с мельчайшими КП. Свободная поверхность сильно искажается беспорядочными волнами. Сталкивающиеся потоки жидкости вместе с захваченным с поверхности и диспергированным воздухом заполняют всю область ПП вместе с пространством, где находилась воронка (от 22,4 до 26,8 мс), располагаются преимущественно в верхнем полупространстве и как бы создают новую кавитационную область.

В то же время в нижнем полупространстве ранее возникшая кавитационная область продолжает сокращаться. Одновременно сюда прорывается значительная часть захваченного с поверхности воздуха, который заполняет более половины пульсирующих КП. Размеры кавитационных пузырьков здесь возрастают, они коагулируют в ячеистые структуры и последовательными волнами через область, где ранее находилась ПП, выбрасываются к свободной поверхности, хорошо визуализируясь (от 26,8 до 46 мс) и способствуя хаотическому волнообразованию на ней, а также создавая новую пелену брызг. Общее количество визуализированных газовых пузырьков пропорционально развитости ЭРНОК. Следует отметить, что слоистая структура кавитационной области в нижнем полупространстве сохраняется на всем протяжении этих процессов. Последний слой этой области выбрасывается в новую область кавитации на месте ПП к 45,2 мс.

Экспериментально обнаруженный факт пропорциональности объема газовых пузырьков, визуализировавшихся в рассматриваемой фазе генерации кавитации, объему ЭРНОК в целом использован нами для экспресс-анализа общей интенсивности кавитации при исследовании влияния изменения геометрии электроразрядных камер, режимов разрядов и сравнения данных иодометрии.

Начиная ориентировочно с 50-й миллисекунды в нижнем полупространстве несколько ниже кавитационной области на месте ПП начинают образовываться слои очередной (3-й) кавитационной области. Это происходит в результате взаимодействия остаточных волн сжатия-растяжения (после многократного отражения) с границей кавитационной области на месте ПП. Вместе они устремляются вниз ко дну ЭР камеры так активно и интенсивно, что верхнее полупространство практически освобождается от кавитации к 83,2 мс. В конечном итоге и эта кавитационная область как бы через устойчивую кавитационную область на месте ПП выбрасывается к свободной поверхности (от 83,6 до 100 мс), предварительно остановившись у дна ЭР камеры.

На свободной поверхности все это время происходят хаотическое волнообразование, всплескивание и брызгообразование.

У дна ЭР камеры 3-я кавитационная область некоторое время пульсирует и в ней происходят чередующиеся вихреобразования (кадры 252 – 300), она то отрывается от дна камеры, то вновь опускается на него и приостанавливается. Объем этой “объединенной” кавитационной области занимает ~20% от нижнего полупространства и связан некими косяками с верхним полупространством. В свою очередь в этой области то возникают, то исчезают четко различимые радиальные, слоистые структуры, сменяющиеся, наконец, аксиальными (к 136 мс). Ориентировочно к 148 мс она начинает расширяться и несколько просветляться, обретая сферическую структурированность (168 мс).

В верхнем полупространстве обозначается новая (4-я) область кавитации (180 мс).

Затем начинается отрыв 3-й кавитационной области от дна ЭР камеры (194 мс). При этом она становится полностью сферической; ниже ее справа вновь развивается слоистая кавитация (во временном интервале от 200 до 214 мс) и почти симметрично кавитация в верхнем полупространстве от свободной поверхности к оси электродной системы.

Теперь эта кавитационная область в нижнем полупространстве уже занимает около 35% объ-

ема и вновь обретает в придонной части радиальную слоистость. Однако ее плотность приблизительно в два раза меньше. Она опускается полностью в нижнее полупространство так, что взаимодействует с дном разрядной камеры и растекается по дну, занимая уже 50% объема нижнего полупространства (~220 мс), пульсирует, что заметно по периодическому изменению ее плотности.

В верхнем полупространстве кавитационная область принимает практически прямоугольную форму, простирается от оси электродной системы до свободной поверхности, волнение которой заметно уменьшилось. Такое состояние кавитационной области сохраняется довольно долго (от 220 до 260 мс), то усиливаясь, то ослабляясь. Причем на всем протяжении существования 3-й кавитационной области в ее верхней части в качестве своеобразного задающего генератора кавитации существует вихреподобная структура, образовавшаяся на месте ПП и опустившаяся глубоко в нижнее полупространство, сохраняя свой линейный размер-диаметр, приблизительно равный диаметру ПП в момент прорыва в нее водовоздушного потока от свободной поверхности. Именно она возвращает слоистость кавитации 3-й кавитационной области после ее исчезновения на короткое время (описано выше). Пузырьковые структуры на всем протяжении “жизни” этой кавитационной области весьма изменчивы и подвижны внутри нее.

В конце концов, в верхнем полупространстве кавитация исчезает (~ 276 мс), а вихреподобная структура вплотную приближается (возвращается) к разрядному промежутку. Воздухонаполненные пузырьковые ее структуры распространяются примерно на 75% объема нижнего полупространства.

Приблизительно с 320 мс заметен отрыв кавитационной области от дна разрядной камеры, а слоистость, теперь уже концентричная с вихреподобной структурой, сохраняется. Вихреподобная же структура подходит вплотную к границе нижнего и верхнего полупространств, пока явно не переходит в последнее. Плотность кавитационных пузырьков продолжает уменьшаться, хотя общий объем области кавитации (в границах области) еще значительный, не менее 60% нижнего полупространства к 344 мс.

Приблизительно на 350 мс головная часть вихреподобной структуры преодолевает границу полупространств и проникает в верхнее полупространство. На свободной поверхности вновь возникают гравитационные волны, а по оси кольцевого вихря возникает новый купол. Сам кольцевой вихрь на некоторое время задерживается (приостанавливается) на месте ПП с центром в разрядном промежутке. В верхнем полупространстве появляются несколько разрозненных КП. Нижнее полупространство продолжает кавитировать, а от 370 мс происходит заметная подвижка кольцевого вихря вверх. В приповерхностных слоях верхнего полупространства вновь образуются КП.

К 400 мс (это 1000-й кадр) вихреподобная структура полностью переходит в верхнее полупространство, хотя активные кавитационные проявления остаются и в нижнем полупространстве. Над кольцевым вихрем продолжает расти купол.

Приблизительно на 412 мс кольцевой вихрь поднимается под самую свободную поверхность и вовлекает в вихревое движение приповерхностные слои воды, а под ними возникают, исчезают и вновь возникают (чтобы потом исчезнуть) незначительные области кавитации. В вихреподобной структуре начинается и разрастается процесс укрупнения КП, при этом ближайšie к свободной поверхности схлопываются, вытягиваясь по направлению к ней и выбрасывая мельчайшие струйки жидкости (кадр 1080 – 1085 или от 432 до 434 мс). На 440 мс становится заметным формирование новой вихреподобной структуры, наполненной КП на оси разрядного промежутка, четко обозначившейся к 442 мс и чуть (на 10 мм) сдвинутой вправо (от наблюдателя) так, чтобы расположиться на одной оси с кавитационной областью в нижнем полупространстве.

Верхний кольцевой вихрь на 446 мс прорывает купол. Кавитационные процессы в верхнем полупространстве гаснут, однако новый кольцевой вихрь устремляется на ее место к поверхности, а на оси электродной системы в том же месте формируется следующая “новая”, хорошо заметная на 1133 кадре. Группы КП из хорошо сформировавшейся кавитационной области верхнего полупространства (занимает к 453 мс 30% объема) также устремляются к поверхности. Купол на свободной поверхности продолжает бурлить. Объемы кавитационных областей в верхнем и нижнем полупространстве выравниваются (480 мс), однако концентрация КП в целом заметно уменьшается. Верхняя и нижняя области кавитации соединяются.

По какой-то до конца не выясненной причине, пульсируя, все КП окончательно захлопываются в вершине купола, перемещаясь туда из всей объединенной кавитационной области, участвуя (теперь ясно) в общем циклоническом движении, что не исключает развитие и исчезновение местных вихрей (540 мс). При этом на поверхности купола возникают буруны (496 мс или кадры 1240 – 1250). В конечном итоге вся общая кавитационная область уходит от дна разрядной камеры, постепенно перемещаясь к свободной поверхности. Отметим еще постоянную пульсацию ее, как целого, что хо-

рошо заметно то по открывающимся (кадр 1230 – 1235), то скрывающимся (кадр 1274 – 1275) за облаком мельчайших КП электродной системы.

Постепенно к 512 мс становится заметным, что уже большая часть кавитационной области располагается в верхнем полупространстве. Купол начинает разваливаться из-за обилия пульсирующих и схлопывающихся КП, а затем, высвободив очередную порцию энергии КП и уменьшившись, вновь приобретает некую целостность (монолитность).

Наконец интенсивность кавитации в общей кавитационной области сильно уменьшается, и она практически вся сосредотачивается в верхнем полупространстве (580 мс). Однако с 584 мс возобновляется кавитационная активность в нижнем полупространстве (около 10%) и одновременно в верхнем (около 80%).

Все же купол заметно опадает (614 мс), хотя кольцевой вихрь долго и хорошо виден непосредственно над осью электродной системы в зоне разрядного промежутка. Этот кольцевой вихрь очень динамичен и устойчив. Но все же, в конце концов, и он исчезает, на свободной поверхности вместо купола перекатываются несколько волн, а под свободной поверхностью только несколько разрозненных малых вихрей напоминают о недавнем существовании вихреподобной кавитационной структуры и бушевавшей общей нелинейной объемной кавитации в разрядной камере.

Свободная поверхность, наконец, выравнивается примерно к 750 мс.

Цикл возбуждения, генезиса и прекращения электроразрядной объемной нелинейной кавитации завершен.

Подобный же генезис ЭРНОК, возбуждаемой в реакторах с $\rho = 12$ Ом·м в отсутствие магнитного поля и при $\rho = 6,9$ Ом·м в магнитном поле, представлен на рисунках 2 и 3, но с объемом области кавитации, соответствующей количеству газовыделения в предпробойной стадии.

Таким образом:

- впервые визуализирован полный цикл возникновения, развития и затухания электроразрядной нелинейной объемной кавитации в послеразрядной стадии подводного ЭВ;

- зарождение кавитации начинается еще в предпробойной стадии подводного электрического разряда;

- развитая, интенсивная ЭРНОК в послеразрядной стадии ЭВ характерна для режимов разрядов, которые в предпробойном периоде отличаются значительным выделением газовой фазы; это условие обязательное, но недостаточное, и должно быть дополнено также обязательным пробоем разрядного промежутка;

- генезис послеразрядной ЭРНОК простирается в далекую послеразрядную стадию так, что она заметна даже во временном интервале от 0,2 до 0,5 с, следовательно, с целью создания условий коллапса КП под действием импульса давления первичной ударной волны, следующего за предшествующим разрядом, частота посылок импульсов должна выбираться от 2 до 5 Гц;

- некоторые важные параметры ЭРНОК удалось измерить при анализе кинограмм с помощью специальной компьютерной программы "Image Analyzer Version 1.0";

- наличие свободной поверхности жидкости в разрядной камере – обязательное условие генерирования полноценной ЭРНОК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юцишина А.Н., Малюшевский П.П., Смалько А.А. и др. Йодомеритрическое определение электроразрядной объемной кавитации // Электронная обработка материалов. 2002. № 2. С. 76 – 79.
2. Стась О.М., Гаврилюк В.П. Комп'ютерні методи дослідження в металографічному аналізі // Металознавство і обробка металів. 2000. № 1–2. С. 48 – 52.
3. Литвиненко В.П., Шамко В.В., Деревянко Ю.И. Влияние жесткой оболочки на динамику парогазовой полости // Основные проблемы разрядно-импульсной технологии. Киев, 1980. С. 50–61.
4. Розенберг Л.Д. Мощные ультразвуковые поля. М., 1968.
5. Эльпинер И.Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М., 1963.

Поступила 07.07.03

Summary

The experimental outcomes of the visualized electrodigit non-linear, volumetric cavitation (EDNVC) in aqueous solutions are submitted, depending on nature of outgassing in discharge gaps before a breakdown. The analysis of parameters EDNVC was conducted using a special computer program "Image Analyzer Version 1.0". The main peculiarities of the phenomenon are discussed.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ МОЛИБДЕНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Институт химии растворов РАН
г. Иваново, ул. Академическая, д.1, 153045, Россия*

Большое значение изделий из молибдена для многих отраслей промышленности из-за его особых физико-механических свойств (тугоплавкости, жаропрочности, твердости) делает чрезвычайно актуальной задачу совершенствования технологий обработки этого металла. Механическая обработка молибдена связана с определенными трудностями, что обуславливает целесообразность использования электрохимических методов формообразования.

В настоящее время электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) обычно проводится в рабочих электролитах, достаточно агрессивных в коррозионном отношении. При использовании этих сред возникают серьезные проблемы с эксплуатацией оборудования, а также вопросы экологического и социального характера. Поэтому особую актуальность приобретает поиск нейтральных рабочих сред, обеспечивающих электрохимическую обработку молибдена с высокими технологическими показателями.

Решение данной проблемы может быть связано с применением неводных и водно-органических растворов электролитов. Исследования электрохимического поведения молибдена в таких средах, как правило, ограничивались изучением коррозионных процессов при низких плотностях тока (до ~ 50 мА/см²) [1 – 3], хотя в случае использования водных растворов электролитов достаточно подробно изучены закономерности и высокоскоростного анодного растворения [4 – 7]; необходимость изучения анодного растворения при высоких плотностях тока обусловлена возможностью использования этих результатов при разработке технологических процессов ЭХРО деталей молибдена и его сплавов.

В настоящей работе исследовано электрохимическое поведение молибдена в смешанных водно-органических растворах NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, NH₄NO₃. В качестве неводных компонентов выбраны представители различных классов органических растворителей: одноатомные алифатические спирты (изопропанол (ИПС)), многоатомные алифатические спирты (этиленгликоль (ЭГ), глицерин (Г)), диполярные апротонные растворители (ацетонитрил (АН)). Поляризационные измерения проводились на установке с вращающимся дисковым молибденовым (чистоты 99,98%) электродом с помощью потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8.

Исследования показали, что введение органических растворителей в растворы электролитов существенно изменяет электрохимическое поведение молибдена по сравнению с его поведением в водных средах. Как и следовало ожидать, характер поляризационных кривых определяется как природой растворителя, так и природой соли.

Как видно из рис. 1, наибольшие скорости растворения молибдена зафиксированы в водных растворах и растворах с ацетонитрилом (молярная доля (м.д.) 0,1). В смешанных растворах, содержащих другие органические растворители и воду, скорости электрохимических процессов при заданном потенциале существенно ниже. Можно предположить, что такие закономерности растворения молибдена связаны с различной вязкостью исследуемых систем. Действительно, как видно из данных табл. 1, большей текучестью обладают водные и водно-ацетонитрильные растворы, а растворы, содержащие глицерин и изопропанол, наиболее вязкие. Перечисленные факты позволяют предположить, что существенную роль в процессе анодного растворения молибдена играют диффузионные ограничения.

Необходимо отметить, что в области активного растворения влияние природы неводного компонента проявляется менее ярко, чем при более высоких потенциалах. По-видимому, экспериментально обнаруженный факт различного влияния органических растворителей на анодное поведение металла в зависимости от исследуемого диапазона потенциалов косвенно свидетельствует в пользу допущения о существенной роли промежуточных гетеросольватных соединений молибдена.

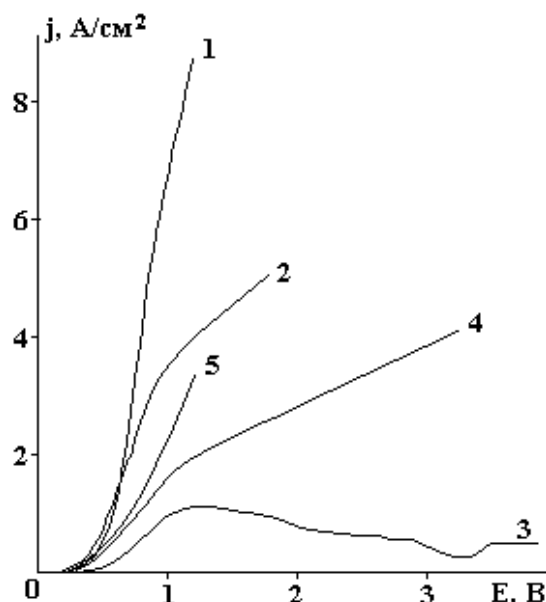


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в водных (1) и водно-органических (2–5) растворах NH_4NO_3 (0,5 М): 1 – H_2O ; 2 – 0,1 м.д. АН + H_2O ; 3 – 0,1 м.д. ИПС + H_2O ; 4 – 0,1 м.д. Г + H_2O ; 5 – 0,1 м.д. ЭГ + H_2O . $T = 298 \text{ K}$, $v = 50 \text{ мВ/с}$, $\omega = 25 \text{ об/с}$

Таблица 1. Динамическая вязкость смешанных водно-органических растворителей (при $T = 298 \text{ K}$) (заимствовано из [8])

Растворитель	Мольная доля органического компонента	η , 10^3 , Па·с
H_2O	–	0,895
$\text{H}_2\text{O}+\text{АН}$	0,10	0,971
$\text{H}_2\text{O}+\text{ЭГ}$	0,10	1,714
$\text{H}_2\text{O}+\text{ИПС}$	0,11	2,747
$\text{H}_2\text{O}+\text{Г}$	0,11	2,932

Для выяснения природы лимитирующей стадии исследуемых процессов изучены зависимости скорости анодного растворения молибдена от температуры и гидродинамических факторов (от скорости вращения дискового электрода). На рис. 2 представлены потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в системах, содержащих нитрат аммония, изопропанол и воду, при разных температурах. При комнатной температуре скорость растворения металла невысока. Возрастание температуры приводит к увеличению анодного тока. Этот факт позволяет определить величину эффективной энергии активации ($A_{\text{эф}}$) в данной системе. Расчет зависимости скорости реакции (плотности тока) от обратной температуры [9] показал, что в области активно-пассивного перехода (при $E = 1 \text{ В}$) $A_{\text{эф}} = 31,08 \text{ кДж/моль}$, что свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом характере торможения процесса растворения молибдена. По-видимому, имеет место адсорбционно-химическое взаимодействие молекул растворителя с поверхностью металла. В пользу предположения о существенной роли кинетических ограничений свидетельствует установленный факт независимости скорости растворения от числа оборотов дискового электрода.

На рис. 3 представлены потенциодинамические поляризационные кривые анодного поведения молибдена в растворе, содержащем нитрат аммония, этиленгликоль и воду в зависимости от гидродинамического режима. Видно, что пассивный участок уменьшается с ростом интенсивности перемешивания и при больших скоростях вращения дискового электрода исчезает совсем. Это свидетельствует в пользу предположения о диффузионном характере лимитирующей стадии. Однако исследования температурной зависимости плотности анодного тока не подтверждают (хотя и не опровергают) этот вывод: скорость растворения не зависит от температуры, что не позволяет вычислить величину эффективной энергии активации.

В то же время в водно-этиленгликолевых растворах сульфата натрия скорость растворения увеличивается при нагревании раствора (рис. 4). Факт увеличения энергии активации с потенциалом

(табл. 2) указывает на то, что при смещении потенциала в анодную сторону усиливается роль кинетических ограничений процесса растворения.

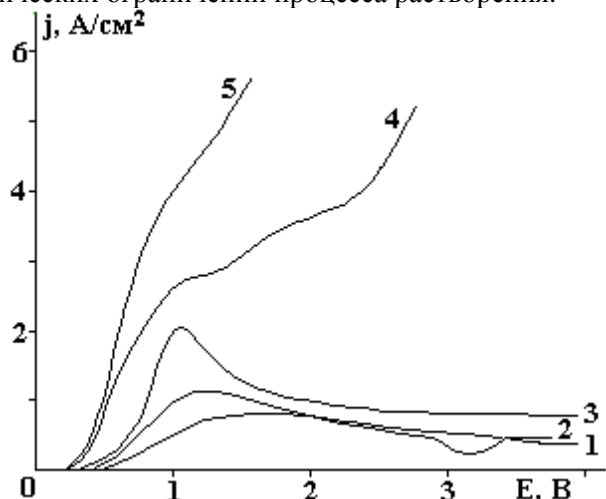


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе 0,5 М NH_4NO_3 + 0,1 м. д. ИПС + H_2O при различных температурах (К): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303, 4 – 313; 5 – 323. $\omega = 25$ об/с, $\nu = 50$ мВ/с

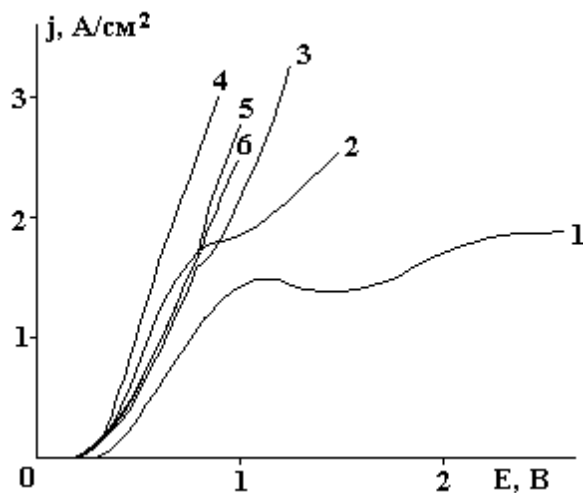


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе 0,5 М NH_4NO_3 + 0,1 м. д. ЭГ + H_2O при различных скоростях вращения электрода (об/с): 1 – 9; 2 – 16; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 49; 6 – 64. $T = 298$ К, $\nu = 50$ мВ/с

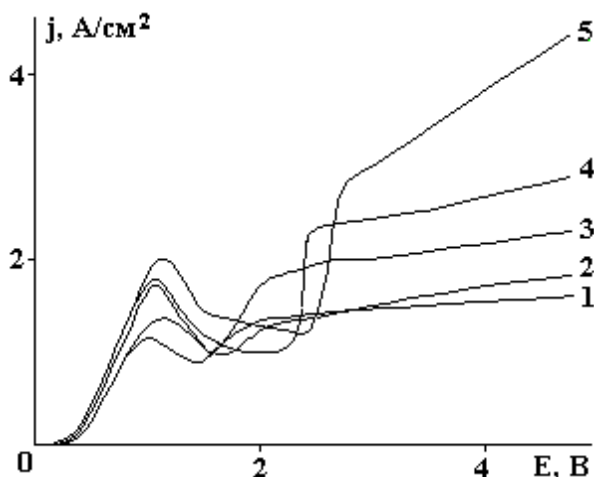


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе 0,5 М Na_2SO_4 + 0,1 м. д. ЭГ + H_2O при различных температурах (К): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303, 4 – 313; 5 – 323. $\omega = 25$ об/с, $\nu = 50$ мВ/с

Таблица 2. Эффективная энергия активации анодного растворения молибдена в системе 0,5 М Na_2SO_4 + 0,1 м. д. ЭГ + H_2O при различных потенциалах

E , В	0,8	1,0	1,5	3,0	4,0
$A_{эф}$, кДж/моль	7,88	12,33	10,42	20,07	24,34

На рис. 5 представлены потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \Gamma$ при изменении температуры от 293 до 323 К. Как видно, в области активного растворения увеличение потенциала в анодную сторону до 1,0 – 1,5 В (х.с.э.) вызывает рост тока. Кроме того, установлено, что зависимость $\ln j = f(1/T)$ линейна. Значения эффективной энергии активации, рассчитанные из угловых коэффициентов этих прямых, при потенциалах, соответствующих активному растворению, составляют ~ 33 кДж/моль (табл. 3). При дальнейшем смещении потенциала в анодную сторону начинают сказываться диффузионные ограничения, что проявляется в снижении "темпов" роста скорости процесса и подтверждается уменьшением величины энергии активации (табл. 3).

На рис. 6 представлены потенциодинамические кривые анодного растворения молибдена в водно-глицериновых средах при различной интенсивности перемешивания. Как видно, гидродинамический режим не оказывает существенного влияния на ход поляризационных кривых в области потенциалов активного растворения, что может свидетельствовать о собственно электрохимическом контроле процесса.

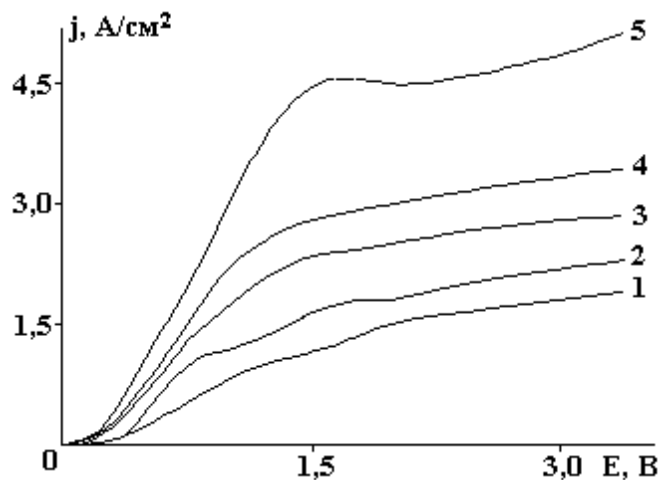


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м.д. Г} + \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах (K): 1 – 293; 2– 298; 3 – 303, 4 – 313; 5 – 323. $\omega = 25 \text{ об/с}$, $\nu = 50 \text{ мВ/с}$

Таблица 3. Эффективная энергия активации анодного растворения молибдена в системе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м. д. Г} + \text{H}_2\text{O}$ при различных потенциалах

$E, \text{ В}$	1,0	1,5	2,0	3,0
$A_{\text{эф}}, \text{ кДж/моль}$	33,3	33,2	27,9	24,8

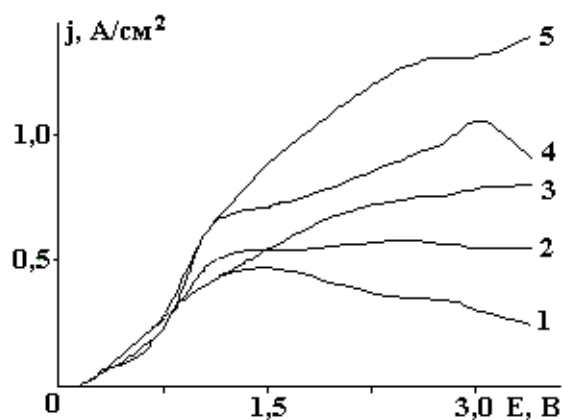


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м.д. Г} + \text{H}_2\text{O}$ при различных скоростях вращения электрода (об/с): 1 – 9; 2 – 16; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 49. $T = 298 \text{ K}$, $\nu = 50 \text{ мВ/с}$

Другие закономерности имеют место при больших значениях анодного потенциала. В этой области плотность тока растворения увеличивается с ростом скорости вращения электрода, причем зависимость $j(\sqrt{\omega})$ линейна. Перечисленные факты свидетельствуют о существенной роли диффузионного массопереноса. Необходимо отметить, что угол наклона прямой $j(\sqrt{\omega})$ для систем с глицерином меньше, чем в случае водных растворов сульфата натрия (рис. 7). Основываясь на теории вращающегося дискового электрода [10], можно предположить, что это снижение обусловлено увеличением вязкости раствора (за счет введения глицерина) и соответствующим уменьшением коэффициентов диффузии ионов.

Довольно неожиданные результаты были получены в растворах, содержащих ацетонитрил (рис. 8). Оказалось, что в таких средах увеличение интенсивности перемешивания ведет к снижению плотности тока. Эта тенденция в большей или меньшей степени характерна для всех исследованных солей. Причины такого аномального эффекта не выяснены. Можно лишь предположить, что интен-

сивное перемешивание способствует подводу к поверхности металла молекул ацетонитрила, которые принимают непосредственное участие в реакции анодного растворения, сопровождающейся образованием промежуточных поверхностных соединений молибдена с молекулами растворителя.

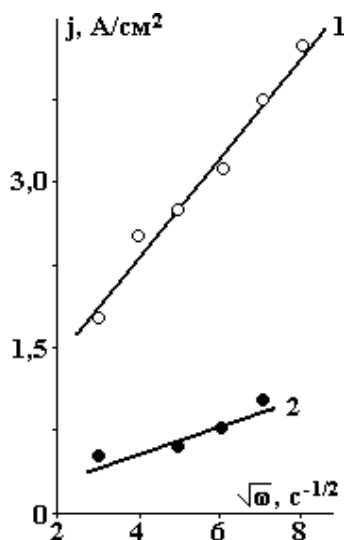


Рис. 7. Зависимость плотности тока анодного растворения молибдена от интенсивности перемешивания при $E = 1,6$ В в системах: 1 – $0,5$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (данные получены в [7]); 2 – $0,5$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ м.д. Г + H_2O . $T = 293\text{K}$, $v = 50$ мВ/с

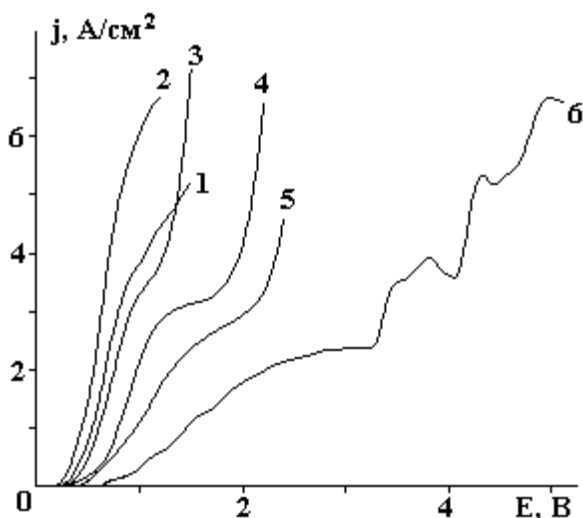


Рис. 8. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе $0,5$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ м.д. АН + H_2O при различных скоростях вращения электрода (об/с): 1 – 9; 2 – 16; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 49; 6 – 64. $T = 323$ К, $v = 50$ мВ/с

Необходимо отметить, что ингибирующая роль ацетонитрила подчеркивалась в работе [11], посвященной изучению анодного растворения железа в водно-ацетонитрильных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цинман А.И., Писчик Л.М., Маковой Г.Л. Коррозионно-электрохимическое поведение металлов в органических средах. I. Пассивация и анодное растворение молибдена в безводных уксусно-кислых растворах // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1321 – 1327.
2. Цинман А.И., Писчик Л.М. Коррозионно-электрохимическое поведение металлов в органических средах. IV. Поведение молибдена в диметилформамидных растворах электролитов // Там же. 1975. Т. 11. С. 498 – 502.
3. Мещерякова И.Д., Дубихина В.С., Кащеева Т.П., Рутковский И.Л. Влияние окислителей на коррозию никель-молибденовых сплавов в неводных растворах хлористого водорода // Защита металлов. 1968. Т. 4. С. 242 – 247.
4. Атанасянц А.Г. Анодное поведение металлов. М., 1989.
5. Давыдов А.Д., Кащеев В.Д., Кривенький В.П. Изучение анодного растворения молибдена при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1973. № 1. С. 5 – 8.
6. Мичукова Н.Ю., Паршутин В.В., Дикусар А.И. О транспассивном растворении молибдена в нейтральных и щелочных растворах // Современные проблемы электрохимического формообразования. Кишинев, 1978. С. 29 – 36.
7. Козлова Н.Б., Носков А.В., Лилин С.А. Исследование анодного поведения молибдена в нейтральных солевых растворах // Электронная обработка материалов. 1996. № 2 – 3. С. 42 – 46.
8. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Ч. I – II. Иваново, 1988.
9. Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Труды IV совещания по электрохимии. М., 1959.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1975.
11. Ahlberg E., Friel M. The anodic dissolution of iron in acidic acetonitrile-water solutions // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. P. 187 – 196.

Поступила 15.05.03

Summary

The anodic dissolution of molybdenum in aqueous-organic solutions contained organic solvents (isopropanol, ethylenglycol, glycerol, acetonitrile) and salts (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NH_4NO_3) was investigated. It was established, that the polarization curve shape depends strongly on mixed solvent viscosity. The diffusion stage is a limiting stage in aqueous-glycerol mediums. The anomalous effect of dissolution rate decreasing when the rate of disc electrode rotation increases in acetonitrile solutions was established.

М.А. Нуриев, А.М. Магеррамов, М.А. Курбанов, Р.С. Исмаилова, Х.А. Садыхов

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ С НЕОДНОРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

*Институт Радиационных проблем НАН Азербайджана
пр. Г. Джавида 31 а, г. Баку, Аз10143, Азербайджан*

Введение

Развитие пьезо- и электронной техники требует разработки новых высокоэффективных, активных материалов и преобразователей на их основе [1, 2]. Перспективы развития многих типов преобразователей тесно связаны с технологическими особенностями создания биморфных элементов из полимеров и композитов с неоднородной по толщине поляризацией и зависят от особенностей распределения поляризации и ее стабильности [2–5]. В ряде случаев полимерные композиты являются перспективными материалами для этих преобразователей [3, 6, 7] благодаря их высоким электретным, пьезо- и пироэлектрическим характеристикам [2, 3, 8]. Не менее важной особенностью пьезокомпозитов является и возможность регулирования этих характеристик путем варьирования типа связи, природы компонентов и условий поляризации. В зависимости от напряженности E_n и полярности поляризующего поля, температуры поляризации T_n , распределение и природа поляризации в пьезоэлементах может быть неоднородной [4, 9, 10]. Важное значение имеет изучение распределения зарядов, анизотропия пьезомодулей d_{33} и d_{31} , пьезочувствительности g_{33} и g_{31} по толщине в новых пьезокомпозитах. Эти вопросы изучаются методами теплового импульса, изгибных колебаний, акустических импульсов и др., а для создания биморфной структуры применяются все новые технологические приемы и способы. К настоящему времени нет систематических исследований по изучению особенностей распределения поляризации в пьезокомпозиты со связностью 0–3 в условиях действия градиента поляризующего поля E_n и режима поляризации.

Ранее нами рассмотрено получение бесшовного биморфа на основе композиционных материалов и приемника звука на его основе. Однако природа поляризационных процессов и зарядовое состояние этих материалов изучены недостаточно [6].

В данной работе описывается природа поляризационных процессов в композитах со связностью 0–3 в условиях, когда направление поляризующего поля параллельно поверхности элемента. В технической литературе данный способ известен как тангенциальная поляризация. В этом случае отличие от объемной однородной поляризации при перпендикулярном направлении поля E_n к поверхности поляризуемого образца, распределение поляризации по толщине носит неоднородный характер [6].

Методика эксперимента

При исследовании в качестве матрицы использовали полярный полимер поливинилиденфторид (ПВДФ), а в качестве наполнителя – пьезокерамику ПКР-33.

Образцы композиционного пьезоэлемента толщиной 220–250 мкм изготовлены путем горячего прессования смеси порошков ПВДФ/ПКР-33 при температуре 493 К. Содержание наполнителя в составах композита 50% об. Поляризующие электроды из алюминия припрессованы в процессе

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ МОЛИБДЕНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Институт химии растворов РАН
г. Иваново, ул. Академическая, д.1, 153045, Россия*

Большое значение изделий из молибдена для многих отраслей промышленности из-за его особых физико-механических свойств (тугоплавкости, жаропрочности, твердости) делает чрезвычайно актуальной задачу совершенствования технологий обработки этого металла. Механическая обработка молибдена связана с определенными трудностями, что обуславливает целесообразность использования электрохимических методов формообразования.

В настоящее время электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) обычно проводится в рабочих электролитах, достаточно агрессивных в коррозионном отношении. При использовании этих сред возникают серьезные проблемы с эксплуатацией оборудования, а также вопросы экологического и социального характера. Поэтому особую актуальность приобретает поиск нейтральных рабочих сред, обеспечивающих электрохимическую обработку молибдена с высокими технологическими показателями.

Решение данной проблемы может быть связано с применением неводных и водно-органических растворов электролитов. Исследования электрохимического поведения молибдена в таких средах, как правило, ограничивались изучением коррозионных процессов при низких плотностях тока (до ~ 50 мА/см²) [1 – 3], хотя в случае использования водных растворов электролитов достаточно подробно изучены закономерности и высокоскоростного анодного растворения [4 – 7]; необходимость изучения анодного растворения при высоких плотностях тока обусловлена возможностью использования этих результатов при разработке технологических процессов ЭХРО деталей молибдена и его сплавов.

В настоящей работе исследовано электрохимическое поведение молибдена в смешанных водно-органических растворах NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, NH₄NO₃. В качестве неводных компонентов выбраны представители различных классов органических растворителей: одноатомные алифатические спирты (изопропанол (ИПС)), многоатомные алифатические спирты (этиленгликоль (ЭГ), глицерин (Г)), диполярные апротонные растворители (ацетонитрил (АН)). Поляризационные измерения проводились на установке с вращающимся дисковым молибденовым (чистоты 99,98%) электродом с помощью потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8.

Исследования показали, что введение органических растворителей в растворы электролитов существенно изменяет электрохимическое поведение молибдена по сравнению с его поведением в водных средах. Как и следовало ожидать, характер поляризационных кривых определяется как природой растворителя, так и природой соли.

Как видно из рис. 1, наибольшие скорости растворения молибдена зафиксированы в водных растворах и растворах с ацетонитрилом (молярная доля (м.д.) 0,1). В смешанных растворах, содержащих другие органические растворители и воду, скорости электрохимических процессов при заданном потенциале существенно ниже. Можно предположить, что такие закономерности растворения молибдена связаны с различной вязкостью исследуемых систем. Действительно, как видно из данных табл. 1, большей текучестью обладают водные и водно-ацетонитрильные растворы, а растворы, содержащие глицерин и изопропанол, наиболее вязкие. Перечисленные факты позволяют предположить, что существенную роль в процессе анодного растворения молибдена играют диффузионные ограничения.

Необходимо отметить, что в области активного растворения влияние природы неводного компонента проявляется менее ярко, чем при более высоких потенциалах. По-видимому, экспериментально обнаруженный факт различного влияния органических растворителей на анодное поведение металла в зависимости от исследуемого диапазона потенциалов косвенно свидетельствует в пользу допущения о существенной роли промежуточных гетеросольватных соединений молибдена.

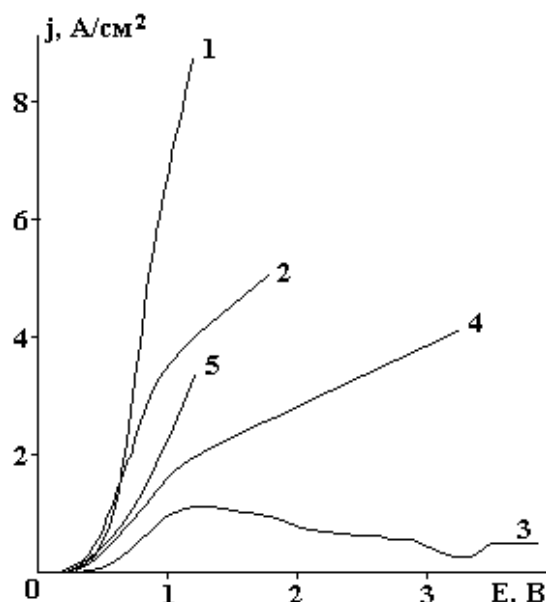


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в водных (1) и водно-органических (2–5) растворах NH_4NO_3 (0,5 M): 1 – H_2O ; 2 – 0,1 м.д. АН + H_2O ; 3 – 0,1 м.д. ИПС + H_2O ; 4 – 0,1 м.д. Г + H_2O ; 5 – 0,1 м.д. ЭГ + H_2O . $T = 298 \text{ K}$, $v = 50 \text{ мВ/с}$, $\omega = 25 \text{ об/с}$

Таблица 1. Динамическая вязкость смешанных водно-органических растворителей (при $T = 298 \text{ K}$) (заимствовано из [8])

Растворитель	Мольная доля органического компонента	η , 10^3 , Па·с
H_2O	–	0,895
$\text{H}_2\text{O}+\text{АН}$	0,10	0,971
$\text{H}_2\text{O}+\text{ЭГ}$	0,10	1,714
$\text{H}_2\text{O}+\text{ИПС}$	0,11	2,747
$\text{H}_2\text{O}+\text{Г}$	0,11	2,932

Для выяснения природы лимитирующей стадии исследуемых процессов изучены зависимости скорости анодного растворения молибдена от температуры и гидродинамических факторов (от скорости вращения дискового электрода). На рис. 2 представлены потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в системах, содержащих нитрат аммония, изопропанол и воду, при разных температурах. При комнатной температуре скорость растворения металла невысока. Возрастание температуры приводит к увеличению анодного тока. Этот факт позволяет определить величину эффективной энергии активации ($A_{\text{эф}}$) в данной системе. Расчет зависимости скорости реакции (плотности тока) от обратной температуры [9] показал, что в области активно-пассивного перехода (при $E = 1 \text{ В}$) $A_{\text{эф}} = 31,08 \text{ кДж/моль}$, что свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом характере торможения процесса растворения молибдена. По-видимому, имеет место адсорбционно-химическое взаимодействие молекул растворителя с поверхностью металла. В пользу предположения о существенной роли кинетических ограничений свидетельствует установленный факт независимости скорости растворения от числа оборотов дискового электрода.

На рис. 3 представлены потенциодинамические поляризационные кривые анодного поведения молибдена в растворе, содержащем нитрат аммония, этиленгликоль и воду в зависимости от гидродинамического режима. Видно, что пассивный участок уменьшается с ростом интенсивности перемешивания и при больших скоростях вращения дискового электрода исчезает совсем. Это свидетельствует в пользу предположения о диффузионном характере лимитирующей стадии. Однако исследования температурной зависимости плотности анодного тока не подтверждают (хотя и не опровергают) этот вывод: скорость растворения не зависит от температуры, что не позволяет вычислить величину эффективной энергии активации.

В то же время в водно-этиленгликолевых растворах сульфата натрия скорость растворения увеличивается при нагревании раствора (рис. 4). Факт увеличения энергии активации с потенциалом

(табл. 2) указывает на то, что при смещении потенциала в анодную сторону усиливается роль кинетических ограничений процесса растворения.

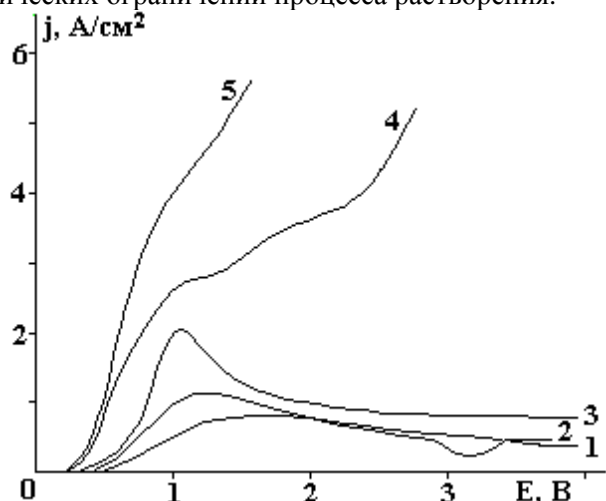


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе 0,5 М NH_4NO_3 + 0,1 м. д. ИПС + H_2O при различных температурах (К): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303, 4 – 313; 5 – 323. $\omega = 25$ об/с, $\nu = 50$ мВ/с

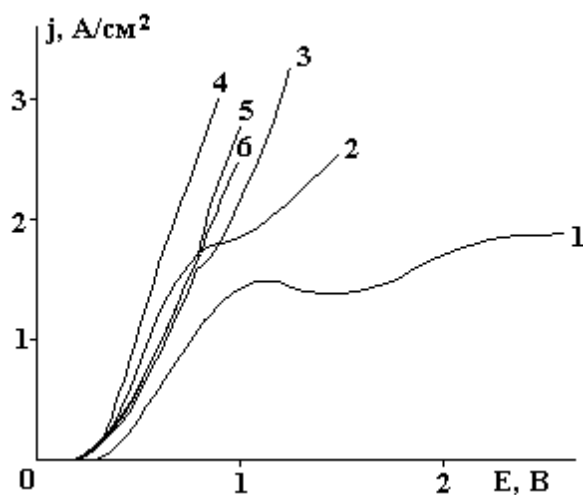


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе 0,5 М NH_4NO_3 + 0,1 м. д. ЭГ + H_2O при различных скоростях вращения электрода (об/с): 1 – 9; 2 – 16; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 49; 6 – 64. $T = 298$ К, $\nu = 50$ мВ/с

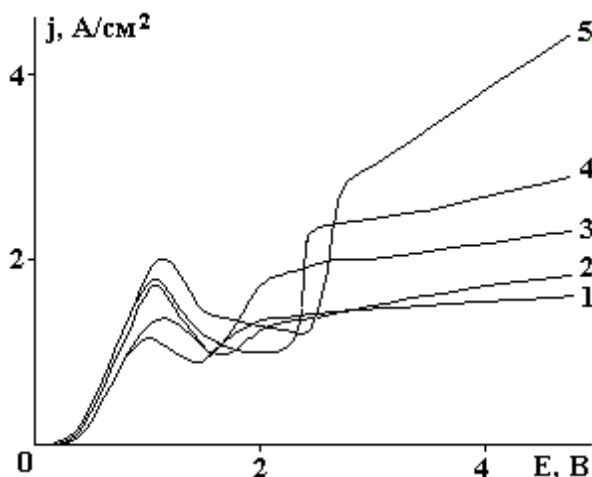


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе 0,5 М Na_2SO_4 + 0,1 м. д. ЭГ + H_2O при различных температурах (К): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303, 4 – 313; 5 – 323. $\omega = 25$ об/с, $\nu = 50$ мВ/с

Таблица 2. Эффективная энергия активации анодного растворения молибдена в системе 0,5 М Na_2SO_4 + 0,1 м. д. ЭГ + H_2O при различных потенциалах

$E, \text{В}$	0,8	1,0	1,5	3,0	4,0
$A_{\text{эф}}, \text{кДж/моль}$	7,88	12,33	10,42	20,07	24,34

На рис. 5 представлены потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \Gamma$ при изменении температуры от 293 до 323 К. Как видно, в области активного растворения увеличение потенциала в анодную сторону до 1,0 – 1,5 В (х.с.э.) вызывает рост тока. Кроме того, установлено, что зависимость $\ln j = f(1/T)$ линейна. Значения эффективной энергии активации, рассчитанные из угловых коэффициентов этих прямых, при потенциалах, соответствующих активному растворению, составляют ~ 33 кДж/моль (табл. 3). При дальнейшем смещении потенциала в анодную сторону начинают сказываться диффузионные ограничения, что проявляется в снижении "темпов" роста скорости процесса и подтверждается уменьшением величины энергии активации (табл. 3).

На рис. 6 представлены потенциодинамические кривые анодного растворения молибдена в водно-глицериновых средах при различной интенсивности перемешивания. Как видно, гидродинамический режим не оказывает существенного влияния на ход поляризационных кривых в области потенциалов активного растворения, что может свидетельствовать о собственно электрохимическом контроле процесса.

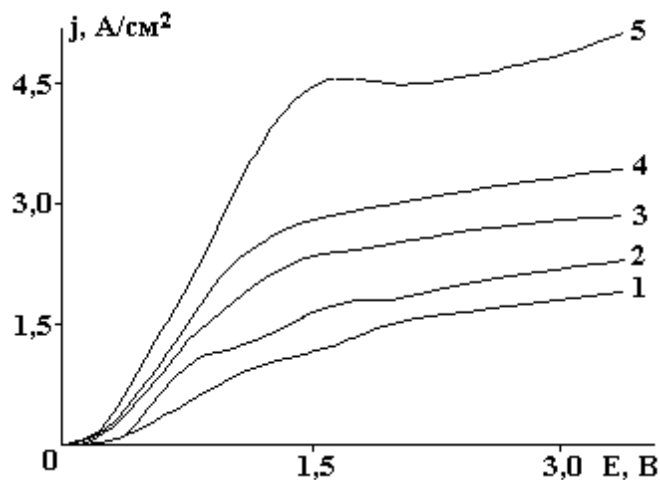


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м.д. Г} + \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах (K): 1 – 293; 2– 298; 3 – 303, 4 – 313; 5 – 323. $\omega = 25 \text{ об/с}$, $\nu = 50 \text{ мВ/с}$

Таблица 3. Эффективная энергия активации анодного растворения молибдена в системе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м. д. Г} + \text{H}_2\text{O}$ при различных потенциалах

$E, \text{ В}$	1,0	1,5	2,0	3,0
$A_{\text{эф}}, \text{ кДж/моль}$	33,3	33,2	27,9	24,8

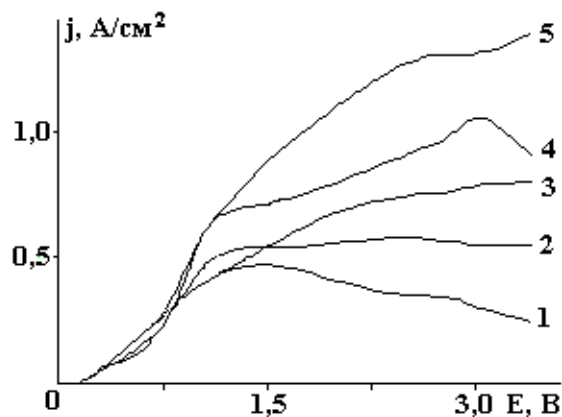


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м.д. Г} + \text{H}_2\text{O}$ при различных скоростях вращения электрода (об/с): 1 – 9; 2 – 16; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 49. $T = 298 \text{ K}$, $\nu = 50 \text{ мВ/с}$

Другие закономерности имеют место при больших значениях анодного потенциала. В этой области плотность тока растворения увеличивается с ростом скорости вращения электрода, причем зависимость $j(\sqrt{\omega})$ линейна. Перечисленные факты свидетельствуют о существенной роли диффузионного массопереноса. Необходимо отметить, что угол наклона прямой $j(\sqrt{\omega})$ для систем с глицерином меньше, чем в случае водных растворов сульфата натрия (рис. 7). Основываясь на теории вращающегося дискового электрода [10], можно предположить, что это снижение обусловлено увеличением вязкости раствора (за счет введения глицерина) и соответствующим уменьшением коэффициентов диффузии ионов.

Довольно неожиданные результаты были получены в растворах, содержащих ацетонитрил (рис. 8). Оказалось, что в таких средах увеличение интенсивности перемешивания ведет к снижению плотности тока. Эта тенденция в большей или меньшей степени характерна для всех исследованных солей. Причины такого аномального эффекта не выяснены. Можно лишь предположить, что интен-

сивное перемешивание способствует подводу к поверхности металла молекул ацетонитрила, которые принимают непосредственное участие в реакции анодного растворения, сопровождающейся образованием промежуточных поверхностных соединений молибдена с молекулами растворителя.

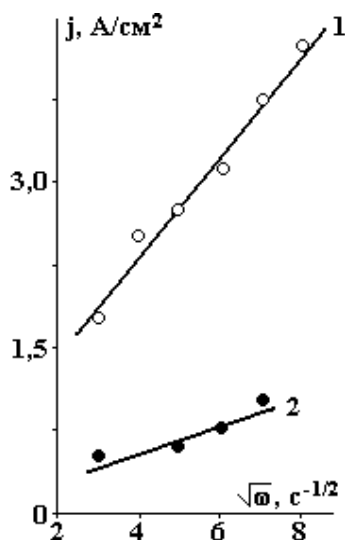


Рис. 7. Зависимость плотности тока анодного растворения молибдена от интенсивности перемешивания при $E = 1,6$ В в системах: 1 – $0,5$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (данные получены в [7]); 2 – $0,5$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ м.д. $\Gamma + \text{H}_2\text{O}$. $T = 293\text{K}$, $\nu = 50$ мВ/с

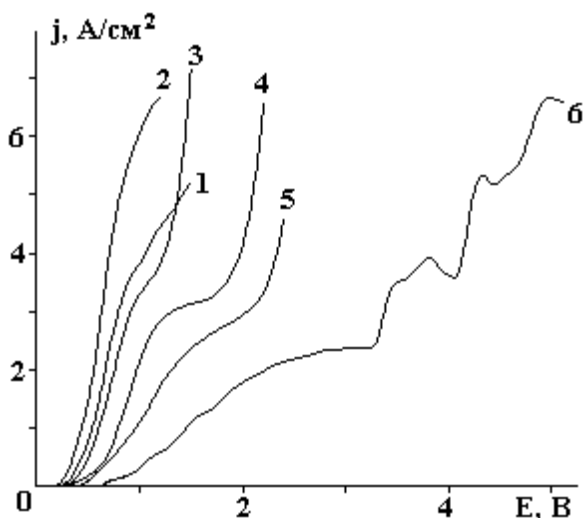


Рис. 8. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе $0,5$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ м.д. $\text{АН} + \text{H}_2\text{O}$ при различных скоростях вращения электрода (об/с): 1 – 9; 2 – 16; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 49; 6 – 64. $T = 323$ К, $\nu = 50$ мВ/с

Необходимо отметить, что ингибирующая роль ацетонитрила подчеркивалась в работе [11], посвященной изучению анодного растворения железа в водно-ацетонитрильных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цинман А.И., Писчик Л.М., Маковой Г.Л. Коррозионно-электрохимическое поведение металлов в органических средах. I. Пассивация и анодное растворение молибдена в безводных уксусно-кислых растворах // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1321 – 1327.
2. Цинман А.И., Писчик Л.М. Коррозионно-электрохимическое поведение металлов в органических средах. IV. Поведение молибдена в диметилформамидных растворах электролитов // Там же. 1975. Т. 11. С. 498 – 502.
3. Мещерякова И.Д., Дубихина В.С., Кащеева Т.П., Рутковский И.Л. Влияние окислителей на коррозию никель-молибденовых сплавов в неводных растворах хлористого водорода // Защита металлов. 1968. Т. 4. С. 242 – 247.
4. Атанасянц А.Г. Анодное поведение металлов. М., 1989.
5. Давыдов А.Д., Кащеев В.Д., Кривенький В.П. Изучение анодного растворения молибдена при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1973. № 1. С. 5 – 8.
6. Мичукова Н.Ю., Паршутин В.В., Дикусар А.И. О транспассивном растворении молибдена в нейтральных и щелочных растворах // Современные проблемы электрохимического формообразования. Кишинев, 1978. С. 29 – 36.
7. Козлова Н.Б., Носков А.В., Лилин С.А. Исследование анодного поведения молибдена в нейтральных солевых растворах // Электронная обработка материалов. 1996. № 2 – 3. С. 42 – 46.
8. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Ч. I – II. Иваново, 1988.
9. Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Труды IV совещания по электрохимии. М., 1959.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1975.
11. Ahlberg E., Friel M. The anodic dissolution of iron in acidic acetonitrile-water solutions // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. P. 187 – 196.

Поступила 15.05.03

Summary

The anodic dissolution of molybdenum in aqueous-organic solutions contained organic solvents (isopropanol, ethylenglycol, glycerol, acetonitrile) and salts (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NH_4NO_3) was investigated. It was established, that the polarization curve shape depends strongly on mixed solvent viscosity. The diffusion stage is a limiting stage in aqueous-glycerol mediums. The anomalous effect of dissolution rate decreasing when the rate of disc electrode rotation increases in acetonitrile solutions was established.

М.А. Нуриев, А.М. Магеррамов, М.А. Курбанов, Р.С. Исмаилова, Х.А. Садыхов

М.А. Нуриев, А.М. Магеррамов, М.А. Курбанов, Р.С. Исмаилова, Х.А. Садыхов

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ С НЕОДНОРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

*Институт Радиационных проблем НАН Азербайджана
пр. Г. Джавида 31 а, г. Баку, Аз10143, Азербайджан*

Введение

Развитие пьезо- и электронной техники требует разработки новых высокоэффективных, активных материалов и преобразователей на их основе [1, 2]. Перспективы развития многих типов преобразователей тесно связаны с технологическими особенностями создания биморфных элементов из полимеров и композитов с неоднородной по толщине поляризацией и зависят от особенностей распределения поляризации и ее стабильности [2–5]. В ряде случаев полимерные композиты являются перспективными материалами для этих преобразователей [3, 6, 7] благодаря их высоким электретным, пьезо- и пьезоэлектрическим характеристикам [2, 3, 8]. Не менее важной особенностью пьезокомпозитов является и возможность регулирования этих характеристик путем варьирования типа связи, природы компонентов и условий поляризации. В зависимости от напряженности E_n и полярности поляризуемого поля, температуры поляризации T_n , распределение и природа поляризации в пьезоэлементах может быть неоднородной [4, 9, 10]. Важное значение имеет изучение распределения зарядов, анизотропия пьезомодулей d_{33} и d_{31} , пьезочувствительности g_{33} и g_{31} по толщине в новых пьезокомпозитах. Эти вопросы изучаются методами теплового импульса, изгибных колебаний, акустических импульсов и др., а для создания биморфной структуры применяются все новые технологические приемы и способы. К настоящему времени нет систематических исследований по изучению особенностей распределения поляризации в пьезокомпозиты со связностью 0–3 в условиях действия градиента поляризуемого поля E_n и режима поляризации.

Ранее нами рассмотрено получение бесшовного биморфа на основе композиционных материалов и приемника звука на его основе. Однако природа поляризационных процессов и зарядовое состояние этих материалов изучены недостаточно [6].

В данной работе описывается природа поляризационных процессов в композитах со связностью 0–3 в условиях, когда направление поляризуемого поля параллельно поверхности элемента. В технической литературе данный способ известен как тангенциальная поляризация. В этом случае отличие от объемной однородной поляризации при перпендикулярном направлении поля E_n к поверхности поляризуемого образца, распределение поляризации по толщине носит неоднородный характер [6].

Методика эксперимента

При исследовании в качестве матрицы использовали полярный полимер поливинилиденфторид (ПВДФ), а в качестве наполнителя – пьезокерамику ПКР-33.

Образцы композиционного пьезоэлемента толщиной 220–250 мкм изготовлены путем горячего прессования смеси порошков ПВДФ/ПКР-33 при температуре 493 К. Содержание наполнителя в составах композита 50% об. Поляризующие электроды из алюминия припрессованы в процессе

изготовления образцов и расположены на одной поверхности пьезоэлемента в виде концентрических колец: круглый диаметром 10 мм в центре, кольцевой – по краю. Расстояние между электродами 5 мм. Величину стабилизированных зарядов определяли методом термостимулированной деполяризации (ТСД), а значения пьезомодуля d_{33} – статическим способом. Термотоки измерялись с помощью электрометрического усилителя У5-9 при скорости нагрева 4,5 К/мин и записывались на двухкоординатном самописце «Endim».

Результаты и их обсуждение

На рис.1 показаны кривые тока ТСД для ПВДФ (кривая 1) и композита ПВДФ + ПКР-33 (кривая 2). Видно, что значение тока J , а следовательно, величина стабилизированных зарядов Q у композитных образцов больше по сравнению с образцами чистого ПВДФ. Кроме того, с введением наполнителя возрастает число пиков ТСД, и их температурное положение смещается в область высоких температур (кривая 2). Пики ТСД связаны с протеканием разных релаксационных процессов в пьезокомпозитах и, по-видимому, помогут понять природу пьезоэлектричества в неоднородно поляризованных образцах. По кривым тока ТСД методом “Буччи” [12] определены энергия активации E_a , частотный фактор ω и время релаксации τ при комнатной температуре. Расчетные данные приведены в табл. 1. Низкотемпературный пик при 373 К на кривой ТСД наблюдается только в композитах, относительно высокотемпературные пики при 413, 438 и 478 К – в полимере и композите. Возрастание интенсивностей пиков при введении пьезонаполнителя в полимер могут быть связаны с увеличением числа мелких ловушек типа дефектов в структуре полимера и появлением глубоких уровней захвата за счет возникновения межфазного слоя на границе раздела фаз.

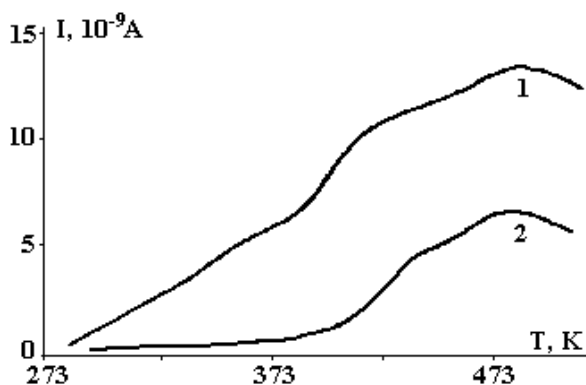


Рис.1. Кривые тока ТСД для ПВДФ (кривая 1) и композита ПВДФ+ПКР33 (кривая 2)

Расчетные значения параметров релаксационных процессов (табл. 1) подтверждают это предположение. Параметры (E_a , ω , τ), соответствующие первым двум пикам композита, несколько ниже в сравнении с соответствующими параметрами полимера. Те же параметры для третьего пика композита существенно превосходят соответствующие данные полимерной матрицы.

Таблица 1. Параметры релаксационных пиков ТСД поляризованных образцов ПВДФ и ПВДФ+ПКР-33

Параметры	ПВДФ		ПВДФ+ПКР-33		
	II	III	I	II	III
E_a , эВ	0,88	1,18	0,49	0,78	1,62
ω , Гц	$4,64 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^{11}$	$18 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^7$	10^{14}
τ , с	10^9	$22 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^4$	10^7	$2,5 \cdot 10^{14}$
T_{max} , К	438	478 – 480	363 – 368	425 – 430	480 – 485

Для выяснения связи этих максимумов с природой пьезоэффекта в композитах рассмотрим зависимость величины тока в максимумах J_{m1} , J_{m2} , J_{m3} от напряжения поляризации U_n (рис. 2). Известно, что в случае дипольной поляризации J_m пропорционален U_n ($J_m \perp U_n$), а в случае объемно-зарядовой поляризации J_m пропорционален U_n^2 ($J_m \perp U_n^2$) [12]. Из данных рис. 2 следует, что величины максимума J_{m1} и J_{m3} пропорциональны U_n^2 , и это характерно для пика ТСД, связанного с объемно-зарядовой поляризацией, а J_{m2} – пропорционален U в первой степени, что характерно для дипольного механизма поляризации [12].

Объемный заряд в композициях может образовываться по двум механизмам. Первый – инжекцией носителей заряда в композицию с электродов и воздуха. Релаксация этой части объемного заряда обуславливает первый максимум в ТСД. С увеличением напряжения, как видно из зависимости на рис. 2, максимальные значения тока падают. По нашему мнению, это связано с адсорбцией носителей заряда по поверхности. Второй механизм – это миграционная поляризация [5, 8]. Композиция состоит из двух компонентов, сильно отличающихся по своим электрическим свойствам. В сильном электрическом поле в этих системах происходит миграция носителей заряда, которые накапливаются на границах раздела фаз полимер–пьезо наполнитель и захватываются на глубоких ловушках.

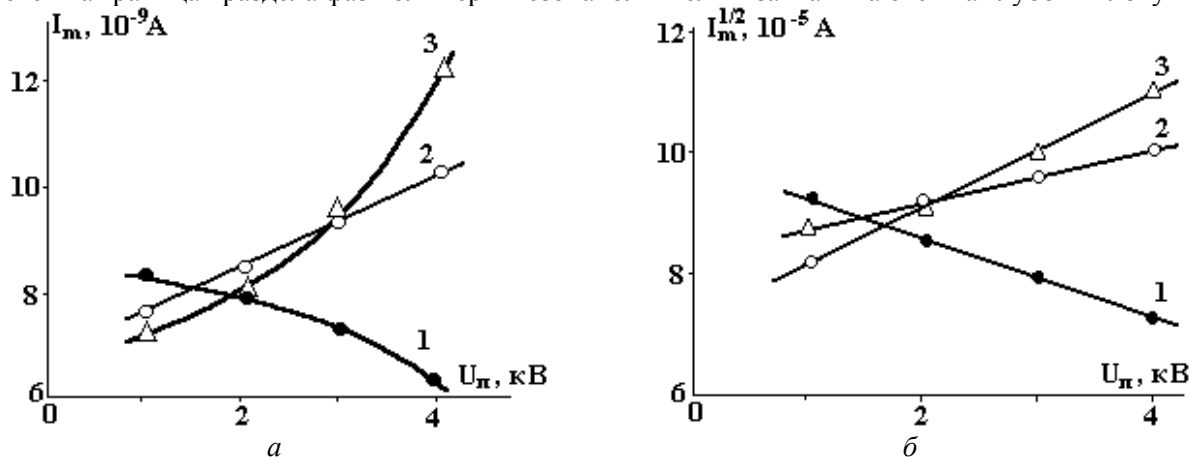


Рис. 2. Зависимости величины тока в максимумах I_m (а) и $I_m^{1/2}$ (б) от напряжения поляризации U_n , 1 – 3 - нумерации соответствующих максимумов

Линейный вид зависимости максимального значения тока J_{m2} от напряжения U_n на рис. 2 соответствует второму пику ТСД образцов композита, который характерен для дипольной поляризации. Этот пик наблюдается на спектрах ТСД как у полимера, так и у композитов на его основе.

Для выяснения условий формирования пьезоэлектричества и ее связи с зарядовым состоянием каждого максимума на формирование пьезоэффекта была проведена термоочистка поляризованных образцов, суть которой заключается в следующем: тангенциально поляризованный образец после измерения пьезомодуля d_{33} разделяли на две равные части, а затем снимали полный спектр ТСД для одной части образца (кривая 1, рис. 3). Вторую часть сперва нагревали до температуры несколько выше соответствующей температуре максимума второго пика (кривая 2). Затем, на охлажденном до комнатной температуры пьезоэлементе измеряли пьезомодуль d_{33} и снимали полный ток ТСД (кривая 3).

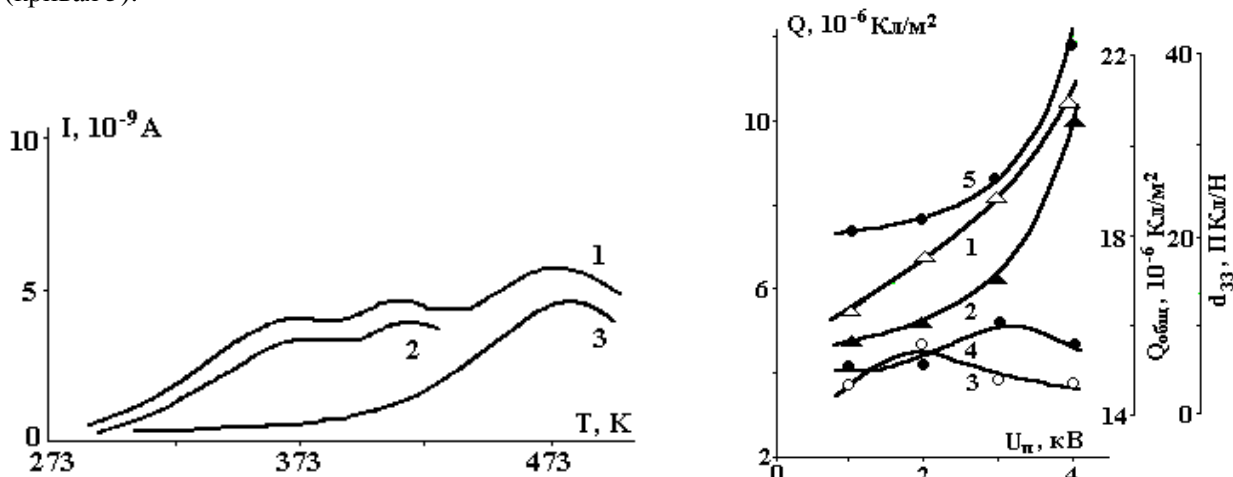


Рис. 3. Кривые тока ТСД для композита ПВДФ+ПКРЗЗ до (1) и после термоочистки (2 и 3)

Рис.4. Зависимости изменения величины пьезокоэффициента d_{33} , (1), общего заряда (2) и заряда по каждому пику (3-5) от напряжения поляризации U_n

В табл. 2 приведены значения пьезокоэффициента d_{33} и значения накопленного заряда Q до и после термоочистки. Видно, что при термоочистке изменение значения пьезокоэффициента d_{33} составляет 26%; при этом изменения значений заряда Q составляет ~ 60%.

На рис. 4 представлены зависимости изменения величины зарядов по первому (Q_1), второму (Q_2), третьему (Q_3) пикам от напряжения поляризации U_p , а также зависимости величин общего заряда ($Q_{об}$) и пьезокоэффициента d_{33} от напряжения поляризации U_p .

Таблица 2. Влияние термоочистки на величину пьезомодуля d_{33} и значения остаточного заряда Q

Токи ТСД образцов, ПВДФ/ПКР-33	d_{33} , пКл/Н	$Q_{об}, 10^{-6}$, Кл/м ²
До термоочистки	28	10,2
После термоочистки	20,5	3,75
Разницы	7,5(26%)	6,45(60%)

Видно, что зависимость $d_{33}(U_p)$ коррелирует с зависимостями $Q_3(U_p)$, соответствующими третьему пику и общему заряду $Q_{об}(U_p)$. Это и подтверждает, что пьезоэффект в системе полимер-пьезонаполнитель обусловлен преимущественно взаимосвязью заряда, относящегося к третьему пику и поляризации в пьезочастице, а третий пик появляется за счет деполяризации заряда, накопленного в граничном слое полимера с наполнителем.

В заключение отметим, что в формировании пьезоэффекта в композитах при их тангенциальной поляризации основная роль отводится объемным зарядам, накопленным на границе раздела фаз полимер-пьезонаполнитель. По-видимому, эти заряды находятся во взаимодействии с локальными полями, создаваемыми доменами пьезочастиц, и образуют стабильную взаимосвязанную систему с достаточно высокими значениями $E_{акт}$ (табл.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Горохов А.В., Закржевский В.И., Соколова И.М. и др.* Применение пьезополимеров в электронной технике (обзор). Пластические массы. 1988. № 6. С. 29–31.
2. *Сесслера Г.* Электреты. М., 1983.
3. Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения. Труды межд. науч.- техн. конф. «Пьезотехника-99», Т. 1 – 2. Ростов-на-Дону, 1999. С. 279.
4. *Соколов В.Г., Кочервинский В.В.* Преобразователи на полимерных пленках с неоднородной поляризацией (обзор) // Материалы III Всесоюзной конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов». М., 1987.
5. *Звоник В.А., Быстрова Р.М., Сыркин Л.Н.* Пьезоэлектрические композиционные материалы с повышенной объемной пьезоактивностью. В сб.: Пьезоэлектрические материалы и преобразователи. Ростов, 1987. С. 7–10.
6. *Нуриев М.А., Магеррамов А.М.* Микрофон на основе пьезокомпозиционных материалов // Физика. 1999. Т. 6. № 2. С. 46 – 48.
7. *Рамазанов М.А., Панахова З.Г.* Пьезокомпозиционный датчик для регистрации артериальных пульсовых волн // ПТЭ. 1997. № 5. С. 132 – 133.
8. *Курбанов М.А.* Электретный, пьезо-пирозэлектрический, варисторный и позисторный эффекты в полимерных композиционных диэлектриках: Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. Баку, 1985.
9. *Feuillard F.G., Certon D., Levassart F.* Propagation of lamb waves in 1–3 piezocomposites and their application to liquid sensors // Ferro electric. 1999. V. 224. № 1 – 4. P. 13 – 20.
10. *Лушейкин Г.А.* Полимерные пьезоэлектрики. М., 1990.
11. *Vucci C., Capeletti R., Fieshi R., et. al.* Nuovo Ci mento Suppl. 1966. V. 4. P. 607 – 629.
12. *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполяризационного анализа. М., 1988.
13. Спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М., 1991.

Поступила 22.07.03

Summary

Polarizing processes and charging conditions of composites on the basis of polar polymer polyvinylidene fluoride (PVDF) with piezoceramic filler PKR-33 as well as a method of thermostimulation depolarization have been investigated. It is found that TSD peaks are connected with different relaxation processes in piezocomposites and can characterize a nature of piezoelectricity in non-uniform polarized samples. It's established, that piezoeffects in compositions are caused by a volumetric charge saved on interphase border polymer-piezofiller. These charges and domains of piezoparticles form the interconnected stable system.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Н.И. Ботошан, М.К. Болога, С.Е. Берзой

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРЯДНЫХ И ТОКОВЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОПЛАЗМОЛИЗА

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Экспериментально доказано, что между двумя сторонами клеточной мембраны существует разность потенциала (потенциал покоя), составляющая 50–80 мВ, при этом среда заряжена по отношению к внутренней поверхности мембраны положительно. Такая поляриность поддерживается специальным механизмом, локализованным в мембране, и нуждающимся в энергии (ионный насос). Механизм действия "насосов" остается пока неизвестным. Подразделяют перенос зарядов через мембрану на активный транспорт, обеспеченный действием "насосов", и пассивный, происходящий за счет диффузии [1]. Отметим, что клеточная мембрана очень тонкая, толщиной порядка 50–70 Å; диэлектрическая постоянная липидного бимолекулярного слоя $\epsilon \approx 3,5$; его удельное сопротивление $\rho \approx 10^9$ Ом·см; относительная вязкость по сравнению с водой $\eta_l / \eta_s \approx 10-100$.

Потенциал мембраны в основном определяется различной концентрацией ионов Na^+ и K^+ по разные стороны. На противоположных сторонах мембраны поддерживается различная концентрация ионов, причем внутри клетки мало ионов натрия и много ионов калия, а вне клетки наоборот. Поверхность липидной мембраны усеяна сквозными порами диаметром 5–10 Å, площадь которых составляет примерно 0,06% поверхности всей мембраны. Радиусы ионов $\text{Na}^+ \approx 1,9$ и $\text{K}^+ \approx 2,66$ Å. В [2, 3] дается простое объяснение действия "насосов" при помощи "рассасывания" объемного заряда внутри замкнутого проводящего объема. Обратим внимание на область сферической формы. Если среда, заключенная в замкнутой области, обладает диэлектрической постоянной ϵ_a и удельной проводимостью σ , то за время $\tau = \frac{\epsilon_a}{\sigma}$ во внутренней области замкнутого объема происходит полное "рассасывание" зарядов. При этом поверхностная плотность заряда, определенная процессом "рассасывания", возрастает по закону:

$$\sigma_Q = \frac{Q}{4\pi R_c} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right).$$

Здесь рассмотрен случай замкнутого объема сферической формы радиуса R_c , но для процесса "рассасывания" геометрическая форма замкнутого объема не принципиальна. Однако для клетки с ее особой структурой – мембранной оболочкой с избирательной проводимостью в отношении к различным ионам среды, процесс "рассасывания" зарядов является виновником активного транспорта через мембрану. По-видимому, частично гидратированные ионы натрия и калия во внутренней области клетки соотносятся диаметрами как $\frac{D_K}{D_{Na}} > 1$, кроме того, $D_{Na} < D$, а $D_K > D$, где D – средний диаметр мембранных пор. Если клетка находится в свободном состоянии (вне среды), то на внешней поверхности мембраны образовывается избыток положительного заряда, перенесенного мембранным транспортом через поры ионами натрия. На внутренней поверхности образуется избыток отрицательного заряда, равного заряду, недостающему для нейтрализации среды, и унесенного ионами натрия заряда.

Например, для макроклетки аксона кальмара эта разность зарядов составляет всего 20 ммоль/л, однако она достаточна для обеспечения высокой напряженности электрического поля на мембране порядка $10^4 - 10^5$ В/см, что предопределено малой ее толщиной.

Напряженность поля на мембране E_Q отлична от нуля лишь в области толщины мембраны и равна:

$$\vec{E}_Q = \frac{Q\vec{r}}{4\pi\epsilon_a r^3}, (R_c - \delta \leq r \leq R_c),$$

где Q – избыток заряда на поверхности мембраны. Учитывая, что среда не обладает свободным зарядом (нейтральная среда), избыток заряда в точности равен заряду "рассасывания" из внутриклеточного замкнутого объема в соответствии с формулой Максвелла.

Так как клетка не находится в свободном состоянии, а всегда окружена средой, то из-за наличия мембранного транспорта в окружающей клетку среде возникает потенциал Нернста:

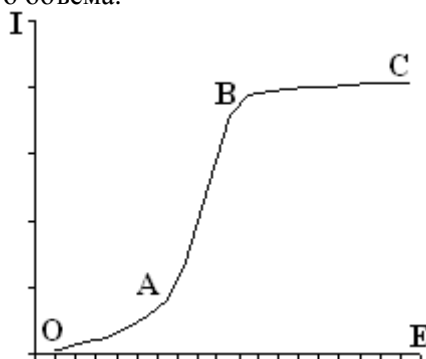
$$E_H = E_O + \frac{0,058}{n} \lg C,$$

где C – концентрация раствора в окружении клетки, n – валентность ионов, E_O – энергия ионной активации.

Фактически потенциал Нернста указывает на то, что границей клетки в среде является не клеточная оболочка, а окружающее клетку облако ионного заряда, взаимосвязанного с состоянием и мембранным транспортом клетки. Поэтому вблизи клеток в среде течет так называемый диффузионный ток I_D , возникающий из-за стремления ионов среды выравнять концентрацию путем нейтрализации избыточного заряда на внешней оболочке клетки. Этот процесс выравнивания концентрации в области пространства вблизи клетки обеспечивает ее обмен веществ с окружающей средой – это и есть суть живой клетки.

Схематический график полного миграционного тока, проходящего в окружающем клетку растворе, представлен на рисунке. На участке OA проявляется остаточный ток, на AB – скачок тока, соответствующий процессу зарядки мембраны путем "рассасывания" зарядов в замкнутом объеме внутри клетки, BC – участок сатурации, где сила тока лимитирована скоростью диффузии ионов.

Заметим, что диффузионный клеточный ток определяет процесс перестройки клетки, то есть фазовые преобразования основной структуры, которые могут привести к дегидратации, высвобождению жировых молекул мембраны, или к изменениям окислительно-восстановительных процессов как в области, непосредственно примыкающей к поверхности клетки, так и внутри ее. Естественно, самое радикальное воздействие электрического тока – это полный плазмолиз клеток, когда разрушается структура замкнутого проводящего объема.



Для выяснения некоторых общих особенностей разрушительного процесса рассмотрим отдельный элементарный заряд q на поверхности мембраны, внедренный во внешнее электрическое поле $\vec{E} = \vec{k}E$, где \vec{k} – единичный вектор направления вдоль декартовой оси – Oz . На заряд с поверхности мембраны действуют: сила $q\vec{E}$ внешнего поля; электрическая сила поля \vec{E}_Q мембраны $q\vec{E}_Q$; сила нормальной реакции поверхности мембраны \vec{N} и сила трения \vec{F}_{mp} , другими словами, сила сопротивления перераспределению заряда на поверхности мембраны.

Согласно закону Ньютона

$$m\vec{a} = q\vec{E} + q\vec{E}_Q + \vec{N} + \vec{F}_{mp},$$

где m – масса заряженной частицы, \vec{a} – вектор ускорения.

Учитывая сферическую модель клетки, запишем векторное уравнение движения заряженной частицы с поверхности мембраны клетки в естественных координатах: \vec{n} – единичного вектора нормали к поверхности сферической клетки (переменная r); $\vec{\tau}$ – единичного вектора касательной к поверхности (переменная φ); \vec{b} – единичного вектора бинормали (переменная θ). В этом случае

$$\vec{E}_Q = -\vec{n}E_Q, \vec{N} = \vec{n}N, \vec{F}_{mp} = \vec{b}F_{mp}, \vec{E} = \vec{n}E \cos \theta - \vec{b}E \sin \theta, \vec{a} = \vec{n}a_r + \vec{b}a_b,$$

система уравнений движения принимает вид:

$$\begin{cases} ma_r = qE \cos \theta - qE_Q + N, \\ ma_b = -qE \sin \theta - F_{mp}, \\ F_{mp} = fN, \end{cases}$$

где f – обобщенный коэффициент силы трения.

Частицы внешним полем уносятся с поверхности мембраны, это происходит при условии $N=0$, и следовательно, модуль ускорения процесса равен

$$a = \frac{q}{m} \sqrt{E^2 - 2EE_Q \cos \theta + E_Q^2}.$$

Отметим, что процесс возможен только в интервале углов $0 \leq \theta \leq \pi/2$, причем частицы уносятся с полюса (вершины направления оси Oz) только при $E > E_Q$:

$$a(\theta = 0) = \frac{q|E - E_Q|}{m}.$$

Угловой конус поверхности уноса заряда зависит от значения напряженности внешнего поля и ограничен условием

$$\cos \theta \geq \frac{E_Q}{E}.$$

В этом соотношении можно рассматривать только напряженности $E > E_Q$, так как при $E < E_Q$ в уравнениях движения следует сохранить силу нормальной реакции N . При $E \cong E_Q$ унос заряда происходит в точке полюса, при $\theta = 0$. Процесс заряда с внешней стороны мембраны приводит к дестабилизации структуры клетки, и при $E \gg E_Q$, возможно, к разрушению клеточного строения – уничтожению стенок замкнутого объема.

При определенных условиях переноса и "рассасывания" зарядов внутри клетки процесс уноса заряда является обратимым, и лишь значительное превышение полевого воздействия, или при длительном действии поля, превышающем возможности стабилизации, происходит разрушение жизнеспособной структуры клетки. Однако, как отмечалось, значения E_Q очень велики, и превышение их возможно только в высоковольтных полях. Разрушение клеточного строения путем электрических разрядов в биологической среде приводит к образованию проводящих токовых каналов и сильному нагреву сырья вплоть до пригорания. Оказывается, воздействовать на состояние клетки и ее структуру можно и при помощи миграционного тока через окружающий клетку раствор. Согласно рисунку существует область значений напряженности внешнего поля (участок AB), при которых происходит усиление обменного процесса через мембрану, интенсивная активация которого за определенные промежутки времени приводит к дестабилизации структуры клетки – электроплазмолизу в умеренном токовом режиме.

Рассмотрим возможность разрушения жизнеспособной структуры клетки на примере сферической формы, обладающей способностью накапливать заряды на модельном сферическом конденсаторе емкости:

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon \frac{R_c(R_c - \delta)}{\delta},$$

где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая восприимчивость среды, R_c – внешний радиус оболочки сферической модельной клетки, δ – внутренний радиус клеточной липидной мембраны.

Учитывая, что толщина клеточной мембраны $\delta \ll R_c$, для оценки значения величины емкости клеток $C_{кл}$ получаем выражение

$$C_{\text{кл}} = 4\pi\epsilon_a \frac{R_c^2}{\delta},$$

где ϵ_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость липидной клеточной мембраны.

Оценочные вычисления емкости клетки дают значения $C_{\text{кл}} \approx 1$ фФ (фемтофарада), что для структуры столь мелких размеров является громадной величиной. Биологическая среда состоит из огромного количества клеток, составляющих в электрическом поле решетку $mC_{\text{кл}}$ параллельных и $C_{\text{кл}}/n$ последовательных соединений, и обладает значительной реактивной емкостью. Для оценки емкости среды можно применить аппроксимацию:

$$C = \frac{S}{2kR_c d} C_{\text{кл}},$$

где S – площадь поперечника контактных электродов, d – расстояние между электродами, R_c – радиус клеточной оболочки, k – коэффициент упаковки клеток сырья; плотной упаковке соответствует $k = 1$, в общем случае $k > 1$.

Разрушительная способность тока будет проявляться в случае перекрытия напряженностью поля обработки области скачка диффузионного тока (см. рисунок). Разрушительный процесс наилучшим образом проявляется в цепи переменного (импульсного) тока, так как разрушению способствует не само значение тока, а быстрота его изменений. В цепи переменного (импульсного) тока

наряду с чисто реактивным емкостным сопротивлением – $X_c = -\frac{1}{\omega C_s}$ (ω – частота переменного тока),

биологическая среда обладает омическим (активным) сопротивлением – R , которое следует учесть при определении полного сопротивления.

В начале обработки биологической среды током ее активное и реактивное сопротивления складываются геометрически

$$Z = \sqrt{R^2 + X_c^2},$$

так как они соединены последовательно (отдельные проводящие токовые каналы отсутствуют). Поэтому $U=IZ$, где $I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CU)}{dt} = U \frac{dC}{dt}$, с учетом постоянного значения амплитуды напряжения

на электродах камеры электрической обработки. Изменение реактивной емкости среды – C описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{Z}.$$

Следовательно, в начальной стадии обработки наличие тока в биологической среде обязано изменению емкости, которое впоследствии приводит к разрушению клеточного строения путем дестабилизации клеточной мембраны.

Удобной характеристикой для описания воздействия тока на вещество является разность фаз ψ между током и напряжением. Известно, что ток, обеспеченный реактивной емкостью, отстает по фазе от активного тока на $-\pi/2$. В таком случае разность фаз ψ является отрицательной величиной, заключенной в интервале значений $(-\pi/2, 0)$, и определяется отношением реактивной и активной составляющих полного сопротивления:

$$\operatorname{tg} |\psi| = \frac{1}{R\omega C}.$$

Проинтегрированное уравнение на величину модуля разности фаз имеет вид:

$$\frac{1}{\sin |\psi|} - \ln \left| \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{4} - \frac{|\psi|}{2} \right) \right| = \omega t.$$

Развитие процесса во времени ($t \rightarrow \infty$) определено в основном первым членом уравнения и, следовательно, $|\psi|$ стремится к нулю. Это означает исчезновение реактивного емкостного сопротивления или разрушение клеточного строения среды.

Отметим, что рассмотренный случай последовательного соединения X_c и R соответствует жестким биологическим средам с незначительным содержанием межклеточного раствора, какими являются ткани животного происхождения. В растительных средах межклеточный раствор обеспечивает образование токовых каналов с началом электрической обработки среды. В этом случае следует

рассмотреть параллельное соединение активного и реактивного сопротивлений, чему соответствует геометрическое сложение проводимостей:

$$I = U \frac{dC}{dt} = U \sqrt{\frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2}.$$

Интегрирование этого уравнения приводит к соотношению

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1 + \cos |\psi|}{1 - \cos |\psi|} = \omega t,$$

преобразование которого дает результат:

$$|\psi| = \arccos(\text{th} \omega t),$$

указывающий на то, что при устремлении времени к бесконечности модуль разности фаз стремится к нулю. Следовательно, и в этом отдельном случае существования параллельных проводящих каналов разрушению клеточного состояния соответствует нулевое значение разности фаз.

Эти расчеты носят оценочный характер, так как наряду с реактивным емкостным сопротивлением изменяется и активная составляющая путем генерации носителей тока в околочлеточном растворе; здесь также не учтена способность среды к образованию круговых замкнутых токов и генерации магнитной индуктивности. Основное условие появления магнитных характеристик среды – это поддержание отличной от нуля производной по времени от тока среды, $-\frac{dI}{dt}$. Эти вопросы требуют

отдельного специального исследования и выдвижения модельных магнитных характеристик клетки.

Заключение

На основе свойств клеточных мембран биологических сред обосновываются два метода плазмолиза, – высоковольтный, разрядный, и в умеренном токовом режиме. Для доказательства основных отличий разрушительного действия на биологическую среду используются основная характеристика состояния клетки – потенциал липидной клеточной мембраны и условие существования селективного транспорта сквозь мембрану. Генератором переноса через мембрану и в окружающем пространстве вблизи клетки является процесс "рассасывания" электрических зарядов из внутриклеточной области – области протоплазмы (цитоплазмы), внутренних органелл и центральной вакуоли растительной клетки. Действие механизма электрического равновесия для сферического конденсатора, каким является клетка, окутанная цельной мембраной, порождает миграционный ток в непосредственной близости к оболочке клетки, являющимся основным механизмом обмена между окружающим раствором и внутренним замкнутым объемом клетки. Показано, что уничтожение мембранного потенциала, являющегося характеристикой жизнеспособности клетки, можно реализовать полем уносом заряда с внешней оболочки клетки или усилением миграционного обмена, разрушающего электрические характеристики структуры клетки, приводящего к исчезновению разности фаз между реактивным и активным сопротивлением среды, которое является признаком полной дестабилизации структурного равновесного состояния клетки – ее плазмолиза.

Отметим, что при обосновании принципа плазмолиза не учтены возможные эффекты изменения величины тока, связанные с реактивной индуктивностью среды, а также не учтена возможность генерации носителей тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нобел П. Физиология растительной клетки. М., 1973.
2. Калашиников С.Г. Электричество. М., 1977.
3. Ботошан Н.И., Болога М.К., Берзой С.Е. Время релаксации Максвелла и электризация проводящих сред // Электронная обработка материалов. 2003. № 6. С. 44–52.

Поступила 21.08.03

Summary

Analysis of biological tissue treatment modes at electroporation was carried out. The limit of disappearance of phase displacement between current and voltage is used as a criterion of cell destruction. It is noted that the capacitance of a medium is defined by a characteristic of the cell membrane capability to accumulate the electric charges.

ASPECTS ON THE INFLUENCE OF AIR POLLUTION CONCERNING LIVING ORGANISM

*University of Bacau,
157 Calea Marasesti str., RO-5500, Bacau, Romania*

Introduction

The research on atmospheric air pollution around industrial platforms has revealed large quantities of atmospheric pollutants that have negative affects on the technical state of the installation became apparent through corrosion on metallic parts and the decrease of the insulation quality of the electrical insulators. To determine the degree of dispersion and aggressiveness of nitrogen dioxide, the most important pollutant, the research was conducted between 1998 – 2000 on the level of impurities in air by determining the concentration of nitrogen oxides at different distances from the pollution sources, around electrical network.

Organizing gaze gathering from the environment

To gather polluted air, the followings were established:

- Mobile gathering centers to determine momentary concentration in $\text{mg N}_2\text{O}_5/\text{m}^3$ air, generally placed around pollution sources at the height of 1.5 m from the ground and at the distances of 0.5 – 6, 8, and 10 km from the sources, with probe distances of 15, 20 and 30 km.
- Fixed gathering centers to determine average concentration in $\text{mg N}_2\text{O}_5/\text{m}^3$ air in 24 hours, placed around the pollution sources at distances between 0.5 and 6 km, especially in the dominant wind direction.
- Mobile gathering centers through temporary sedimentation, to determine the quantities of nitrogen oxide deposited on the ground in $\text{mg N}_2\text{O}_5/\text{m}^2$ hour gathered in parallel with the temporary probe through aspiration.
- Fixed gathering centers through sedimentation, to determine the nitrogen oxide quantities deposited on the ground in $\text{N}_2\text{O}_5/\text{m}^2$ in 24 hours.

Table 1 shows the minimum, maximum and average values of the determinations from the momentary gatherings of nitrogen oxide, which result from the measurements done by the authors.

The influence of the degree of pollution on personnel

To underline the effects of pollution on living organism it is necessary to compare the values from the determination of pollutant concentration on volume unit with the biologically admitted limits on the same unit. In the first analysis this comparison was possible by determining the repartition density in a certain time in which the measurements were grouped.

For this, we shell calculate the cumulated frequency of the repartition function F_x^* using the relationship:

$$\int_x^{x+\Delta x} f(x) dx = F_x^{x+\Delta x} = F_x^* \quad (1)$$

This frequency is obtained by the successively adding of spaces x , $x + \Delta x$, considering for the first interval $x = 0$.

Numerical results

Using the results from the determination in table 1, the ordinates from table 2 for the calculated F_x^* values we can establish the relationship with the environment (influence connections).

The sense of these influences is considered to be over the quantities limit of pollution, which can produce organism perturbation.

For this it is sufficient to establish the amount of F_x^* values, which is placed under the x_{MA} values biological admitted.

Table 1. Minimum, maximum and average values of nitrogen oxides from momentary gathering

km N ₂ O ₅ mg/m ³		Gathering place in km from source								
		0,5	1	2	3	4	5	6	8	10
Spring	X _{mk}	0.091	0.112	0.014	0.062	0.125	0.079	0.15	0.076	0.007
	X _{MK}	0.274	0.526	0.573	0.505	0.508	0.15	0.19	0.234	0.245
	\bar{X}	0.16	0.244	0.223	0.274	0.24	0.12	0.17	0.105	0.126
Summer	X _{mk}	0.195	0.3	0.21	0.33	0.11	0.15	0.09	0.158	0.108
	X _{MK}	0.9	0.81	0.36	0.69	0.29	0.26	0.16	0.23	0.14
	\bar{X}	0.492	0.589	0.32	0.47	0.18	0.205	0.13	0.16	0.128
Winter	X _{mk}	0.072	0.11	0.08	0.071	0.085	0.05	0.094	0.082	–
	X _{MK}	0.62	1.22	0.3	0.34	0.36	0.48	0.35	0.22	–
	\bar{X}	0.264	1.32	0.19	0.23	0.275	0.19	0.16	0.154	–
Summer	X _{mk}	0.023	0.083	0.094	0.095	0.016	0.038	0.018	0.021	0.118
	X _{MK}	0.158	0.183	0.15	0.254	0.247	0.2	0.143	0.143	0.156
	\bar{X}	0.12	0.129	0.125	0.135	0.12	0.126	0.109	0.105	0.137
Winter	X _{mk}	0.26	0.107	0.078	0.078	0.05	0.08	0.07	0,074	–
	X _{MK}	0.5	0.21	0.25	0.67	0.17	0.6	0.53	0.36	–
	\bar{X}	0.297	0.168	0.14	0.361	0.11	0.23	0.21	0.201	–

From the data showed in the diagram, it results that the repartition density varies in considered intervals following second degree curve. This means that the repartition frequencies in the three intervals in which the measurements were gathered will be [1]:

$$\begin{aligned}
 F_x &= \int_0^{0.5} f(x) dx = \int_0^{0.5} (b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2) dx = 87.5 \\
 F_x &= \int_{0.5}^1 f(x) dx = \int_{0.5}^1 (b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2) dx = 10.97 \\
 F_x &= \int_1^2 f(x) dx = \int_1^2 (b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2) dx = 1.2
 \end{aligned} \tag{2}$$

Data determinations on N₂O₅ mg/m³ contained in the atmospheric air around chemical platforms and polluted towns around them is used to calculate the integrals. By resolving the three integrals an equation system is obtained:

$$\begin{aligned}
 0.5 \cdot b_0 + 0.125 \cdot b_1 + 0.041 \cdot b_2 &= 87.5 \\
 0.5 \cdot b_0 + 0.375 \cdot b_1 + 0.290 \cdot b_2 &= 10.97 \\
 b_0 + 0.5 \cdot b_1 + 2.33 \cdot b_2 &= 87.5
 \end{aligned} \tag{3}$$

The next coefficients matrix results from the system solution:

$$\begin{vmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 229.3 \\ -170.29 \\ -133.93 \end{vmatrix} \tag{4}$$

The variation of the repartition density for the accomplished measurements is given by the equation:

$$F_x^* = 229.3 - 170.29 \cdot x - 133.93 \cdot x^2 \tag{5}$$

Using this equation the cumulated frequency of the repartition density can be determined for any interval.

Table 2. The cumulated frequency on the repartition density

N ₂ O ₅ mg/m ³ air interval		Frequency		X _{mk}	X _{Mk}	\bar{X}	X _{MA}
		f _x	F _x [*]				
0	1	2	3	4	5	6	7
Total	82	–	–	–	–	–	–
	–	–	–	42	24	38	0.5
0 – 0.5	72	72	87.8	1	5	4	0.5
0.5 – 1	9	81	19.97	0	9	0	0.5
1 – 2	1	82	1.2	0	1	0	0.5

The relationship men-environment becomes insignificant if the following condition is met:

$$F_x^* < x_{MA} \quad (7)$$

$$F_x^* \rightarrow \sum_{k=1}^n x_k$$

Conclusions

Knowing that x_{MA} is equal to 0.3 we can verify this condition by calculating the repartition density frequency for the interval (0 – 0.3). Using the equation 6 we can obtain:

$$F_x^* = 229.3 \cdot 0.3 - 170.29 \cdot 0.045 - 133.93 \cdot 0.009 = 60\%$$

The fact that from the 87.8% of values disposed in (0 – 0.5) interval only 60% are smaller x_{MA} leads to the conclusion that the men-environment relationship is significant.

REFERENCES

1. Mihoc G., Micu N. Teoria probabilităților și statistica matematică, Editura didactică și pedagogică, București, 1975.
2. Rotar D., Ababei S. Metode de apreciere a calitatii intreruptoarelor electrice prin studiul arcului electric: Conferinta Nationala de Energetica Industriala CNEI 98, Bacau, 1998, P.184 – 189.

Received 12.07.03

Summary

The concentration of nitrogen oxides around petrochemical platforms has a negative effect on the quality of conductor materials and on insulators as well as, at certain concentrations, on the working personnel of electrical installations. Concentrations of nitrogen oxides from different distances from the polluting agent and in different seasons were studied. The distribution law of nitrogen oxides and the state in which these affect the working personnel were studied.

В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин

ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ: ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА, ОБОРУДОВАНИЕ И ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
Крюковский тупик, 4, Москва, 111020, Россия*

Введение

Наиболее распространенным методом очистки стоков промышленных производств в настоящее время является реагентный метод, основанный на реакциях нейтрализации и окисления – восстановления. Ионы тяжелых металлов осаждаются в виде малорастворимых соединений (гидроксидов или основных карбонатов).

Заслуживают внимания также новые процессы, особенно для удаления (извлечения) металла из различных сточных вод (СВ) и использования полученной воды в обороте. Таким процессом является, в частности, гальванохимический метод, его наиболее распространенное название – гальванокоагуляционный. Гальванохимическая очистка (ГХО) сточных вод позволяет в одном агрегате снижать как концентрации тяжелых металлов, так и общее солесодержание, а также содержание органических примесей. Она относится к числу перспективных безреагентных методов очистки сточных вод до необходимых параметров предельно допустимых концентраций (ПДК).

Гальванокоагуляция включена в реестр ЮНЕСКО в качестве рекомендуемого новейшего метода очистки сточных вод [1].

Впервые способ очистки сточных вод гальванохимическим способом запатентован в СССР в 1975 году Р.И. Остроушко [2].

Промышленные аппараты для извлечения металлов гальванохимической очисткой (ГХО), так называемые гальванокоагуляторы, созданы в 1980 году В.А. Феофановым, Л.П. Ждановичем, Б. В. Пилатом, В.Г. Романенко и Б.С. Луханиным. Изобретение было опубликовано лишь спустя 11 лет в 1991 году [3]. Позднее способ, аппарат и технология очистки СВ были защищены патентами США, ФРГ, Франции.

Огромный практический материал, накопленный в СССР, России и странах СНГ после создания в 1975 году первого изобретения в этой области, неизмеримо расширил и во многом изменил существующие представления о гальванохимическом процессе. В последнее время открылись новые дополнительные возможности его использования. Ряд научно-исследовательских и проектно-технологических организаций на протяжении последних лет проводят теоретические и экспериментальные исследования актуальных проблем разделения компонент вод различных производств. Они носят комплексный характер, а в их основе лежат разработки по изучению кинетики химических процессов, процессов массообмена.

Число публикаций по теоретическим основам гальванохимического процесса и расширению его практического применения ограничено, несмотря на очевидную перспективность и экономичность данного метода очистки вод (в том числе и гальванических производств).

Процессы, происходящие в тонких слоях при гальваноконтакте железа с углеродом, структуры, образуемые в растворе в зависимости от состояния самого раствора и его физико-химических характеристик, изучены недостаточно. Это приводит к тому, что очистка промышленных стоков происходит спонтанно, не найдена возможность в той или иной мере управлять процессом и избирательно извлекать из промышленных стоков тяжелые металлы.

До настоящего времени еще недостаточно полно изучены механизмы процесса, не предложена концепция конструирования устройств, обеспечивающих их надежную и устойчивую работу и учитывающая все составляющие этого многостадийного электрохимического процесса. Необходимо дальнейшее совершенствование и интенсификация методов физико-химической очистки СВ с целью обеспечения более высокой эффективности ГХО и создания на их основе комплексных технологий с замкнутым циклом водопользования. Отдельные публикации рассеяны по редким изданиям и практически недоступны широкому кругу читателей.

1. Теоретические основы гальванохимической очистки сточных вод

Современное состояние гальванохимической очистки сточных вод представлено в ряде работ [1, 4–9]. Процесс гальванохимической очистки и деминерализации сточных вод, основанный на использовании эффекта короткозамкнутых гальванических элементов из смеси двух или нескольких токопроводящих материалов, имеющих различные значения электрохимических потенциалов, помещенных в очищаемый раствор и образующих множество микрогальванопар без наложения тока от внешнего источника в присутствии кислорода воздуха, позволяет практически без применения химических реагентов и повышения содержания обрабатываемой воды добиться нужного уровня очистки от тяжелых металлов, солей жесткости, сульфатов и различных органических загрязнителей (специальных поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов, красителей, пестицидов), вернуть воду в производство и достичь самого большого экологического эффекта – радикального сокращения сброса техногенных стоков в поверхностные водоемы.

1.1. Потенциалы коксового (углеродного) и железного полуэлементов

Механизмы гальванохимической очистки СВ определяются процессами, возникающими во время контактирования очищаемой воды с гальванопарой, в качестве которой используют кокс, медь, активированный уголь, железо или алюминий.

Из величин стационарных потенциалов коксового и железного полуэлементов следует, что при их замыкании на поверхности кокса должна протекать преимущественно катодная реакция, а на поверхности железа – анодная. Из полученной зависимости потенциала коксового полуэлемента от pH следует, что основной редокс-реакцией, протекающей на поверхности кокса в условиях аэрации, является реакция восстановления кислорода [10]:



в интервале pH(2 – 6) и



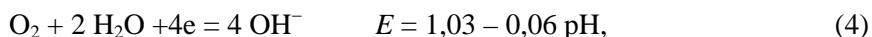
при pH (6 – 10).

Равновесный потенциал реакции восстановления кислорода характеризуется уравнением

$$E_p = 1,23 - 0,059 \text{ pH}. \quad (3)$$

Экспериментально полученная зависимость изменения потенциалов коксового (углеродного) полуэлемента от pH хорошо совпадает с уравнением (3) [11].

В случае генерирования перекиси водорода и гидроксильных ионов протекают реакции:



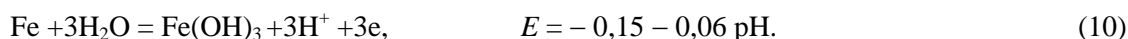
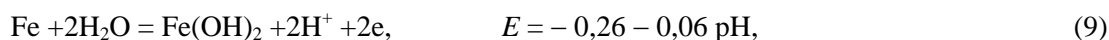
Потенциал технического железа (стали Ст3) в интервале pH 2 – 7 зависит от pH раствора и соответствует зависимости равновесного потенциала реакции (7) от pH.



Это свидетельствует о том, что потенциал железа в интервале pH 2 – 7 – коррозионный, в этих условиях железо корродирует, переходя в раствор в виде ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} по реакциям:



В интервале pH 7 – 10 потенциал железного полуэлемента не зависит от pH. На аноде, в случае использования железа, также происходят следующие реакции:



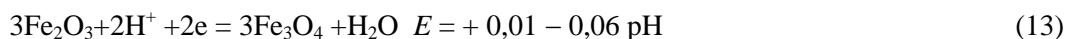
Гидроксиды железа (II, III) неустойчивы и разлагаются по схемам:



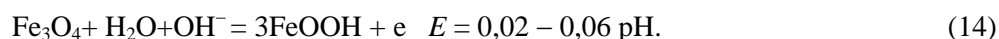
и



Гидроксиды железа в водной среде образуют магнетит:



или гетит



Механизм действия гальванопары железо–кокс в аэрированных растворах представляет собой коррозию железа с преимущественно кислородной деполяризацией. Катодную и анодную реакции можно считать пространственно разделенными – на поверхности кокса протекает катодная реакция восстановления кислорода с подщелачиванием раствора (реакции (1) и (2)) и образованием гидратов металлов с последующей ферритизацией, а на поверхности железа – анодная реакция окисления железа. Учитывая особенности хода катодной реакции, протеканию процесса гальванохимической очистки должны способствовать интенсификация аэрации очищаемого раствора и увеличение удельной поверхности применяемого катодного материала (кокса) [6].

Граничные условия образования магнитных минералов теоретически легко предсказать.

На рис.1 представлена диаграмма состояния железа в зависимости от pH и потенциала. В табл. 1 представлены основные реакции процесса гальванохимической обработки воды при гальванопаре Fe: С и наличии в растворе катионов меди, цинка, никеля.

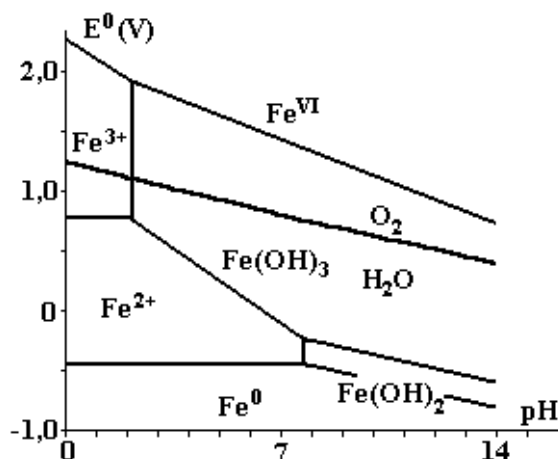


Рис.1. Диаграмма состояния железа в зависимости от pH и потенциала

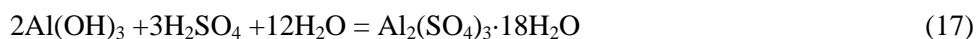
Термодинамический анализ всех возможных реакций в системе железо–вода показывает, что при достаточно положительных потенциалах наиболее вероятными продуктами окисления будут гидроксиды железа типа FeO(OH) (гетит, лепидокрокит) и Fe(OH)₃.

При менее положительных потенциалах и pH 8,6 – возможно образование гидроксидов железа Fe(OH)₂.

На аноде в случае применения алюминия идут реакции:



Получение сульфата алюминия основано на взаимодействии гидроксида алюминия с серной кислотой в сточных водах:



и обычно сопровождается образованием дигидросульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ и тетрагидросульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$.

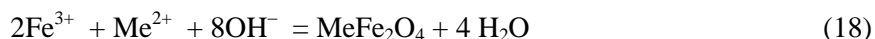
Изучение процессов, происходящих на поверхности раздела фаз железо-углерод-вода-кислород воздуха, находится в центре внимания исследователей.

Таблица 1. Основные реакции процесса гальванохимической обработки воды при гальванопаре Fe:C и присутствии в растворе катионов меди, цинка, никеля

№ п/п	Реакции и уравнения	№ п/п	Реакции и уравнения
1	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ $E_p = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$	9	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = 3\text{FeOOH} + \text{e}$ $E = 0,02 - 0,06 \text{ pH}$
2	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$	10	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{OH}^- + \text{HO}_2^- + 2\text{e} = 3\text{OH}^-$	11	$2\text{HFeO}_2 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
4	$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ $E = -0,26 - 0,06 \text{ pH}$	12	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$ $E = -0,15 - 0,06 \text{ pH}$	13	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cu}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	14	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- = 3\text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	15	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{Ni Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
8	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $E = +0,01 - 0,06 \text{ pH}$	16	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Zn}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{Zn Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

1.2. Процесс ферритизации

Сущность его заключается в том, что ионы тяжелых металлов осаждаются за счет включения их в состав феррита, имеющего кристаллическую решетку типа шпинели, по уравнению вида



Авторы [7] считают, что образование ферритов примесных металлов состава ZnFe_2O_4 , $\text{Cr}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$, NiFe_2O_4 за счет внедрения металла в кристаллическую структуру оксигидратов железа в процессе ГХО незначительно.

В противоположность этому ряд авторов полагают, что извлечение ионов цветных металлов осуществляется в основном в виде ферритов, а оксигидратная фаза Fe(III) под действием растворенного в воде кислорода частично трансформируется в магнетит [8, 10].

Комплекс работ по установлению роли гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов-гидроксидов железа в воде и растворах электролитов проведен в Институте биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины [6, 12 – 16].

Был изучен механизм работы гальванопары железо-углерод (кокс), и на основании полученных результатов предложена схема электрохимических реакций, приводящих к основному процессу системы – генерированию ультрадисперсной фазы гидроксидов – оксидов железа, ответственных за улавливание и компактирование в своей структуре ионов тяжелых металлов [12].

При наличии в системе гальванического контакта железа с углеродом на поверхности железного полуэлемента не происходит формирования плотных слоев магнетита и рустита, которые препятствуют протеканию процесса анодного растворения железа и тормозят образование железо-

кислородных фаз в системе. Этим, а не только повышением интенсивности растворения железа, как предполагалось ранее в [8], объясняется высокая эффективность работы гальванохимических устройств. В условиях гальваноконтакта происходит практически полное окисление ионов железа на поверхности железного полуэлемента и стационарное образование дисперсных фаз с достаточно высокой скоростью.

В табл. 2 приведен фазовый состав слоев, которые образовывались на вращающемся железном диске с закрепленным на нем коксом. При наличии гальваконтатов за счет пространственно разделенных электрохимических реакций происходит образование рыхлого железосодержащего сорбента, который, в зависимости от величины pH исходного сорбента, представлен фазами маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ (в кислой и нейтральной средах) и фазами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ гематита и гетита $\alpha\text{-FeOOH}$ (в щелочной среде).

Эти железогидроксидные и железооксидные фазы легко удаляются с поверхности железного полуэлемента в устройствах для ГХО, освобождая, таким образом, поверхность этого полуэлемента для образования нового количества таких фаз. При наличии гальваноконтатов образующиеся под действием электрического потенциала, гидроксидные соединения железа лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ и гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ формируются в рыхлые коагуляционные структуры, которые переходят в оксидные формы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сохраняя при этом осадительную способность.

Таблица 2. Фазовый состав слоев, образующихся на железном полуэлементе гальванопары

Порядок и наименование слоев	Межплоскостные расстояния, нм
Слой 1, гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ и лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$	0,421; 0,269; 0,244.
Слой 2, лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$	0,621; 0,329; 0,247
Слой 3, маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,295; 0,252; 0,161
В присутствии хлорида цинка	
Слой 3, маггемит и феррит цинка (франклинит) ZnFe_2O_4	0,487; 0,298; 0,254; 0,149

При очистке одновременно протекает ряд физико-химических процессов, основными из которых являются: катодное осаждение, (цементация цветных металлов), восстановление металлов и поливалентных анионов, сорбция примесей на свежесформированных поверхностях гидроксидов железа (алюминия), включение анионов в коллоидную мицеллу гидроксидов железа с образованием нерастворимых оксигидрокомплексов.

Фазаобразование зависит от анионного состава раствора – максимальное количество железосодержащих фаз образуется в присутствии анионов хлора. При этом система с течением времени приходит к стационарному состоянию, и происходит постепенный рост количества твердой фазы в растворе.

Ионы хлора влияют на динамику окисления железа и ферритообразования. Например, при определении оптимальных параметров прохождения процесса ГХО водных растворов от цинка показано, что вне зависимости от условий процесса в составе осадка всегда образуется феррит цинка.

Сульфат- и нитрат-ионы тормозят фазаобразование, и после формирования на поверхности железного полуэлемента плотного слоя лепидокрокита фазаобразование практически полностью прекращается. Фазаобразовательный процесс приходит к стационарному состоянию, когда на поверхности скрапа продолжают образовываться фазы рыхлого лепидокрокита и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Варьирование условий проведения процесса фазаобразования, таких как скорость потока и pH очищаемого раствора, позволяет изменять фазовый состав осадка, в том числе в сторону увеличения массы наиболее сорбционно активных фаз, что, в свою очередь, оказывает влияние на степень очистки раствора от ионов тяжелых металлов и определяет значение pH и концентрацию ионов железа в очищаемом растворе. Существенным фактором регулирования эффективности ГХО является создание при загрузке устройств максимально возможного числа загружаемых составляющих и гидравлического сопротивления потоку очищаемого раствора [10].

Лимитирующей стадией процесса является генерация электрического тока, возникающая при размыкании и смыкании контактов между дисперсными элементами гальванопары при перемещении, вращении, обрушении или вибрации системы. Ограниченный ток и соответствующее ему анодное растворение железа, наблюдающееся в ГХО без подвода тока от внешнего источника, не дает возможности обезвреживать сточные жидкости с большим содержанием вредных примесей.

1.3. Сорбция примесей гальванопарой

Многие современные способы извлечения тяжелых металлов из техногенных растворов и природных вод основаны на применении в качестве сорбента дисперсных фаз, в ряде случаев гидроксидов – оксидов железа. Детально изучены сорбционные свойства гетита (синтетического и гетитовых руд) в Университете Аристотеля (Греция) [17, 18].

Сотрудники Университета предложили модель сорбции мышьяка на гетите, которая хорошо коррелирует с экспериментальными данными. В табл. 3 представлены результаты удаления As(V) путем сорбции его немодифицированным гетитом (руда) [18].

Таблица 3. Удаление As(V) путем сорбции его немодифицированным гетитом (руда) при исходной концентрации As(V) 10 мг/л, времени контакта 24 ч и температуре 35⁰С

рН	Извлечение, %	
	руда – 0,5 г/л	руда – 1 г/л
3	64,6	71,6
4	67,0	68,8
5	64,3	68,4

В табл. 4 представлены результаты сорбции As(III) гетитовой рудой.

Таблица 4. Результаты сорбции As(III) гетитовой рудой при контакте 1 ч при содержании твердого 1–5 г/л и времени контакта 24 ч при 1 г/л

Гетит, г/л	рН	Извлечение As(III), %	
		немодифицированная	модифицированная КОН
1	4	24,3	76,6
	6	37,7	82,8
2	4	22,8	57,7
	6	36,5	56,9
5	4	42,0	79,5
	6	44	82,4

Были изучены сорбционные свойства руды по отношению к другим металлам. Сорбция кадмия на гетитовой руде представлена в табл. 5 [19].

Таблица 5. Сорбция кадмия (10 мг/л) на гетитовой руде (1 г/л) при контакте 24 ч и температуре 35⁰С

рН	Извлечение Cd, %	
	немодифицированная	модифицированная КОН
8	95,0	93,8
9	97,1	96,0
10	98,8	96,2

К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о сорбционной способности магнетита и гематита – основных продуктов ГХО.

2. Удаление катионов тяжелых металлов, анионов и органических веществ

В ГХО растворенные примеси переводятся в твердофазные осадки цветных металлов. В результате очистки 1 м³ сточных вод образуется 0,4 – 1,5 кг осадка; расход железа на очистку составляет соответственно 0,25 – 1 кг/м³ в зависимости от рН сточных вод.

Показана эффективность процесса ГХО для удаления катионов Cr, Cu, Ni, As, а также ионов фтора, цианида, нефтепродуктов, ПАВ и флотационных реагентов [1, 20 – 22].

Оптимальное время контакта растворов с гальванопарой 5–10 мин, эффективность очистки по Zn, Cu, Ni, Cr составляет – 97 – 100%; 90 – 100%; 86 – 100% и 97 – 100% соответственно.

При этом Cr(VI) после очистки в диапазоне рН от 2,5 до 4,7 отсутствует во всех случаях. Вода после ГХО вполне удовлетворяет требованиям к технической воде ГОСТ 9.314-90 “Вода для гальванического производства и схемы промывок” и пригодна для повторного использования.

2.1. Закономерности процессов извлечения ионов цинка

Изучены закономерности извлечения ионов цинка из модельных растворов в зависимости от скорости потока и pH исходного раствора при содержании ионов цинка в диапазоне 10 – 300 мг/л [13].

Установлено, что при начальных концентрациях ионов цинка 10 – 100 мг/л в растворе их концентрации после прохождения гальванокоагулятора ниже ПДК вод, которые могут направляться в городскую канализационную систему (5 мг/л). Суммарное содержание железа в среднем не превышает 1,1 мг/л, в том числе содержание Fe^{3+} в среднем составляет 0,6 мг/л, что также находится в пределах ПДК.

Фазовый состав осадков исследовали методами рентгенофазового и термографического анализов. Количественное распределение фаз осадков, образованных при начальной концентрации раствора 100 мг/л Zn^{2+} в зависимости от pH и скорости потока, представлено на рис. 2.

pH 3			Поток, мл/мин			pH 3			Поток, мл/мин			pH 3			Поток, мл/мин					
0	0	40	0,48	0,88	40	0,6	0,43	40	0,84	0,58	80	0,52	0,55	80	0,63	0,71	250	0,65	0,65	250
pH 6			pH 6			pH 6			pH 6			pH 6			pH 6					
0	0	40	0,46	0,57	40	0,52	0,37	40	0,1	1,0	80	0,76	0,55	80	0,6	0,58	250	0,43	0,46	250
0	0	80	0,76	0,5	80	1,0	0,83	80	0	0	250	0,5	0,78	250	0	0	250	0,44	0,78	250
0	0	250	0,36	0,49	1,0	0,36	0,49	1,0	0,36	0,49	1,0	0,36	0,49	1,0	0,36	0,49	1,0	0,36	0,49	1,0
$\alpha-FeOOH$	$\alpha-Fe_2O_3$	$\gamma-FeOOH$	$\gamma-Fe_2O_3$	$ZnFe_2O_4$	$\beta-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$	$\alpha-Fe_2O_3$	$\gamma-FeOOH$	$\gamma-Fe_2O_3$	$ZnFe_2O_4$	$\beta-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$	$\alpha-Fe_2O_3$	$\gamma-FeOOH$	$\gamma-Fe_2O_3$	$ZnFe_2O_4$	$\beta-FeOOH$	$\alpha-FeOOH$	$\alpha-Fe_2O_3$	

Рис.2. Распределение фаз осадков в зависимости от pH и скорости потока (по [13])

Анализ результатов показал наличие фазы франклинита (феррита цинка) $ZnFe_2O_4$ во всех случаях, что позволяет сделать вывод о независимости процесса образования феррита цинка от pH исходного раствора и скорости потока.

В кислых и нейтральных растворах (pH 3 и 6) образуются лепидокрокит $\gamma-FeOOH$ и маггемит $\gamma-Fe_2O_3$. В щелочных растворах (при pH 8) доминируют α -формы: гетит $\alpha-FeOOH$ и гематит $\alpha-Fe_2O_3$.

Кроме этого, в кислой и нейтральной областях образуется фаза акаганеита $\beta-FeOOH$ (межплоскостные расстояния в E: 4,70; 3,31; 1,64), которая может быть получена искусственно из растворов хлоридов железа при их подщелачивании. В фазах кислой и щелочной зон прослеживаются включения $ZnCl_2$ и при всех значениях pH хлоридов $FeCl_2 \cdot nH_2O$ и $FeCl_3 \cdot nH_2O$, образовавшихся в результате окклюзии во внутренних пустотах гидроксидных фаз железа при их поликонденсации. На поверхности очищенных растворов остается пленка, которая по рентгенографическим данным отвечает фазам $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ и $\gamma-Zn(OH)_2$. Последнее связано с тем, что при данных концентрациях цинк не успевает полностью встроиться в кристаллическую решетку феррита, а изменение pH в процессе приводит к формированию новой фазы хлорид – гидроксида цинка, в результате чего происходит дополнительное извлечение ионов цинка из раствора.

Феррит цинка, ответственный за извлечение Zn^{2+} из раствора, имеет ПР 10^{-38} , структуру нормальной шпинели, твердость 6 – 6,5. Он устойчив к действию повышенной температуры, растворяется только в концентрированной соляной кислоте.

Фазы $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ и $\gamma-Zn(OH)_2$ также имеют невысокое произведение растворимости (порядка 10^{-14}) и, наряду с фазами хлоридов цинка, занимающих замкнутые пустоты сконденсированных фаз гидроксидов – оксидов железа, не влияют на показания концентраций Zn^{2+} в фильтрате.

2.3. Кадмий

Показана высокая эффективность извлечения кадмия из растворов гальванохимической обработки воды [19].

2.4. Удаление ионов мышьяка

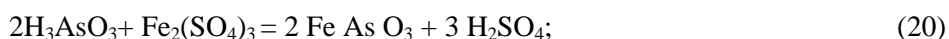
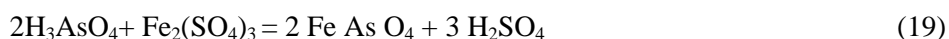
Наиболее распространенный метод очистки от мышьяка – соосаждение его с гидроксидами металлов (железа или алюминия) в момент их образования.

Из всех известных методов очистки сточных вод от мышьяка наиболее распространенным является сульфидно-купоросный, основанный на сорбции мышьяка из растворов при pH = 4 – 8 свежесформованным моносulfидом железа.

Предварительно устанавливаются оптимальные параметры работы устройства ГХО (изменение pH среды, концентрация ионов железа в жидкой фазе). Оптимальный режим соответствует появлению свободных ионов железа при pH = 6,5 – 7,2 в концентрациях 1,0 – 1,5 мг/л. При этих условиях в аппарат подаются сточные воды, содержащие мышьяк, так, чтобы соотношение мышьяк–железо было 1:100. На выходе раствора из аппарата вводится раствор CaO до pH = 8 – 9 для образования гидроксидов железа (III). В момент образования гидроксидов железа (III) в присутствии ионов кальция происходит соосаждение арсенат–ионов.

В отдельных случаях необходима отдельная стадия, заключающаяся во введении в раствор предварительно полученного моносulfида железа при оптимальном расходе ионов железа. После десятиминутного перемешивания раствор направляется на осветление.

Удаление мышьяка осуществляется за счет его сорбции гетитом и образования малорастворимых арсенатов (скородита) и арсенидов железа [4, 23]:



Окисление As(III) в As(V) осуществляют пероксидом водорода или продувкой воздуха.

Практика удаления ГХО мышьяка подробно рассмотрена в работе [1]. Остаточное содержание As в растворах переработки золотомышьяковых концентратов превышает нормы ПДК (As 0,1 – 10 мг/л). Поэтому обычно используют ГХО в качестве второй ступени очистки. После ГХО растворов концентрация мышьяка меньше 0,01 мг/л [23]. Эти данные подтверждаются также диаграммой Пурбэ для систем Fe-Ca-As-H₂O и Fe-As-S-H₂O [21]. При осаждении мышьяка известью в осадке находятся следующие соединения: FeAsO₄, CaSO₄, Ca₃(AsO₄)₂, Fe(OH)₂.

Арсенат кальция является более растворимым и, следовательно, более токсичным по сравнению с арсенатом железа. Соответствующие реакции поверхностного комплексообразования и константы реакции представлены в табл. 6 [18].

Таблица 6. Распределение As(III) и As(V), реакции поверхностного комплексообразования и их константы

Формы нахождения мышьяка	Реакции	Константа реакции [log K]
	As(III)	
Формы нахождения мышьяка	$\text{AsO}_3^{-3} + 4\text{H}^+ = \text{H}_4\text{AsO}_3^+$	34,44
	$\text{AsO}_3^{-3} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_3$	34,74
	$\text{AsO}_3^{-3} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	25,52
	$\text{AsO}_3^{-3} + \text{H}^+ = \text{HAsO}_3^{2-}$	13,41
Реакции поверхностного комплексообразования	$\text{FeO}\cdot\text{OH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{FeO}\cdot\text{H}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4,51
Формы нахождения мышьяка	As(V)	
	$\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_4$	20,60
	$\text{AsO}_4^{-3} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$	18,35
	$\text{AsO}_4^{-3} + \text{H}^+ = \text{HAsO}_4^{2-}$	11,60
Реакции поверхностного комплексообразования	$\text{FeO}\cdot\text{OH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{FeO}\cdot\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	5,61
	$\text{FeO}\cdot\text{OH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{FeO}\cdot\text{HAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	-1,21

Для обезвреживания мышьяксодежащих сточных вод кислотного выщелачивания упорных золотосодержащих руд предложена гальванохимическая обработка растворов, содержащих до 25 мг/л

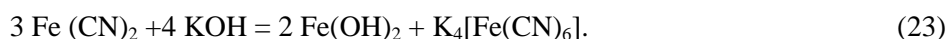
мышьяка [23]. Установлено, что эффективность снижения остаточных концентраций мышьяка находится в прямой зависимости от соотношения мышьяка и железа.

При pH = 1,0 – 1,5 создаются оптимальные условия для полного осаждения мышьяка из раствора и достижения норм ПДК (As 0,01 мг/л) в фильтрате. Скорость фильтрования является важным параметром гальванохимической обработки мышьяксодержащих растворов. Снижение скорости фильтрования примерно в 2 раза при pH = 1,0 привело к полному удалению мышьяка из раствора. Предложен эффективный способ снижения вымываемости мышьяка, заключающийся в обработке осадков кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94 (2% раствором) с целью придания им водоотталкивающих свойств.

2.5. Удаление ионов цианида

При ГХО ионы цианида выводятся за счет образования цианида железа Fe(CN)₂, комплексов Fe(CN)₆⁴⁻ и образования соединения Fe₄[Fe(CN)₆]₃ или KFe [Fe(CN)₆] [24].

Цианид железа в щелочной среде разрушается по реакции:



Нами проведен термодинамический расчет всех возможных реакций в системе железо–цианид–вода. Была построена соответствующая диаграмма Eh-pH. Образование стабильных соединений цианида с железом характерно для средней части диаграммы. При достаточно отрицательных значениях Eh практически равновероятно образование Fe₂[Fe(CN)₆], Fe₃[Fe(CN)₆]₂, Fe₄[Fe(CN)₆]₃. Различие в pH образования первого от третьего составляет меньше 0,15 pH. Однако Fe₃[Fe(CN)₆]₂ термодинамически неустойчив и сразу переходит в Fe₄[Fe(CN)₆]₃. Fe₂[Fe(CN)₆] имеет достаточно большую область стабильного существования и переходит в Fe₄[Fe(CN)₆]₃ лишь при положительных значениях потенциала. Наибольшее поле устойчивости на диаграмме принадлежит Fe₄[Fe(CN)₆]₃, причем с повышением концентрации цианида оно возрастает гораздо более резко, чем для остальных соединений.

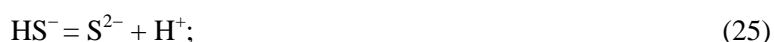
Известны результаты по снижению содержания цианид – ионов с 900 до 0,1 мг/л [1].

2.6. Удаление растворенного в воде сероводорода

Термодинамически устойчивыми серосодержащими соединениями в водной среде в обычных условиях являются



Границы и поля устойчивости наиболее реакционноактивных соединений H₂S_{водн}, HS⁻, S²⁻ в координатах E-pH были рассчитаны по приведенным ниже реакциям:



Определив границы и поля устойчивости серосодержащих компонентов как функцию E и pH, установили возможность образования сульфидов железа FeS и FeS₂ в поле H₂S, HS⁻, S²⁻. Удаление сероводорода, их жидкой фазы осуществляется в виде сульфидов железа. Предложен специальный аппарат для удаления сероводорода [25].

3. Гальванохимическая обработка жидких радиоактивных отходов

В процессе производственной деятельности радиохимических заводов образуется большое количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), требующих очистки от таких нуклидов актиноидного ряда, как уран-238, плутоний-239, америций-241. Показана перспективность использования гальванохимической обработки для глубокой очистки водных стоков от тория, урана и трансураниевых элементов [26, 27].

При исходной концентрации ионов тория Th⁴⁺ 100–125 мг/л остаточное содержание находится ниже пределов чувствительности анализа (менее 0,05 мг/л при допустимом содержании 1,38 мг/кг). Одновременно с улавливанием ионов тяжелых металлов происходит снижение концентрации анионов – таких, как сульфат-, хлорид- и нитрат-ионы.

Достигнут наивысший коэффициент очистки от плутония-239, равный $1,95 \cdot 10^6$, при остаточной активности раствора 4 Бк/л. При ГХО раствора с высоким содержанием америция-241, коэффициент очистки от плутония-239 составил 1250, а от америция-241-13800, что имеет важное значение, поскольку америций традиционно считается наиболее трудно улавливаемым компонентом.

Содержание урана-238 после гальванохимической обработки в основном менее 0,1 мг/л, что находится на уровне санитарных норм, предъявляемых к питьевой воде.

4. Окисление органических субстратов

При добавлении в техногенные воды пероксида водорода реализуются условия для существования в проточном режиме системы $\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ (реагент Фентона) и $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ (система Раффа), что будет способствовать генерированию радикалов $\text{OH}\cdot$ при разложении H_2O_2 [7]. В этом случае будет наблюдаться эффективное окисление органических субстратов с образованием промежуточных радикалов. Этот метод можно реализовать при очистке природных и сточных вод от малых количеств токсичных органических соединений.

4.1. Фенол и красители

Показано, что полное удаление фенолов реализуется по смешанному сорбционно-каталитическому механизму [28]. Способ очистки СВ от фенола осуществляется с использованием в качестве марганецсодержащего катализатора пиролюзита, являющегося анодом, а катодом служат перфорированные пластины из нержавеющей стали. После очистки в течение 40 мин содержание фенола снизилось от 200 до 0,16 мг/л, что удовлетворяет требованиям по использованию очищенной воды в оборотном водоснабжении. Пирокатехин практически полностью окисляется в присутствии H_2O_2 до хинона, который затем адсорбируется на образующихся в результате гальванокоагуляции гидроксидах железа и таким образом удаляется из раствора, а гидрохинон полностью окисляется, трансформируясь сначала в *n*-бензохинон, а затем в соответствующие карбоновые кислоты, CO_2 и воду. Также эффективно удаляются и хлор-фенолы.

Сточную воду красильно-отделочного производства, содержащую красители и текстильно-вспомогательные вещества, пропускали через реактор, наполненный смесью алюминиевой и медной стружки. После отстаивания при pH 7 в течение 300 мин наблюдалось полное обесцвечивание [29].

4.2. Обезвреживание отработанных СОЖ

Весьма перспективным для очистки смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), применяемых при металлообработке, является гальванохимический процесс [30]. Испытание проводили с СОЖ на основе эмульсола *T*, с отработанной СОЖ Blasecut Blaser Swissslube AG (Швейцария).

В зависимости от вида СОЖ и условий процесса ГХО (гальванопара Fe: С, время пребывания в поле этой гальванопары 20 мин) содержание нефтепродуктов снижалось с 50 – 160 г/л до 0,05 – 15,6 мг/л, то есть коэффициент очистки отработанной СОЖ от нефтепродуктов превышал в среднем 10^4 . Достоинством гальванопар Al-C, Al-Cu является их работа в щелочной среде, поэтому при их применении снижается расход кислот и щелочей.

С экономической и технической точек зрения для обезвреживания отработанных СОЖ, обезжиривающих жидкостей, других технологических растворов машиностроительных предприятий наиболее подходит гальванопара Fe-C. Время пребывания растворов в поле этой гальванопары 10 – 20 мин.

5. Разработка концепции конструирования устройств нового поколения большой единичной производительности

Существующие и запатентованные устройства можно классифицировать на следующие основные типы [1, 31–34]:

1. Проточные аппараты барабанного типа с непрерывным режимом очистки сточных вод, с барабанами в виде многогранника.
2. Устройства в виде различных неподвижных емкостей с механическим приводом для перемешивания гальванопары, расположенными сверху или снизу и с разделенными камерами.
3. Аппараты для тангенциальной подачи сточных вод в коническую или прямоугольную емкость, а также в усеченный конус.
4. Устройства для очистки сточных вод с пульсационной камерой и различным размещением узла подачи воздуха, тангенциальной подачей сточных вод и пульсацией насадки; в виде вертикальной цилиндрической колонны, закрепленной на платформе, позволяющей совершать колебательные движения.
5. Гальванохимические флотаторы, флотомашины с помещенными в них короткозамкнутыми гальваническими элементами; конический флотатор с приводом для возвратно-поступательного движения насадки.

Наиболее эффективно ГХО реализуется в проточных аппаратах барабанного типа КБ-1, КБ-2, КБ-8 с непрерывным режимом очистки сточных вод (в устройствах – гальванокоагуляторах), принцип их действия известен и прост. Барабанные коагуляторы типа КБ-1, КБ-2, КБ-8 имеют рабочий объем 0,45; 6,5; 1,6 м³. Производительность при очистке от примесей 4; 40; 12,5 м³/ч. Производительность при восстановлении хроматов от 25; 100; 40 м³/ч; степень восстановления хроматов составляет 99%.

Детально исследовано влияние исходного раствора на параметры работы оригинальной гальванокоагуляционной проточной установки барабанного типа с рабочим объемом 12,5 л и скоростью вращения 4 об/мин [12]. Установлено, что с увеличением скорости потока количество генерируемого осадка существенно уменьшается, образованные тонкодисперсные фазы различаются по своему составу. При потоке 10 мл/мин по данным РФА и ДТА преимущественно образуются Fe₃O₄; γ-Fe₂O₃; Fe(OH)₃. Увеличение потока до 50 мл/мин приводит к прекращению образования Fe₃O₄ и образованию обводненной фазы γ-Fe₂O₃·nH₂O наряду с γ-Fe₂O₃; Fe(OH)₃. При потоке 100 мл/мин кроме доминирующего количества фазы γ-Fe₂O₃ присутствует небольшое количество Fe(OH)₃. С увеличением потока до 300 мл/мин в гальванокоагуляторе образуется только фаза γ-Fe₂O₃. Осадок пробы, отобранной через 10 мин, содержал незначительные количества Fe₃O₄, а большую его часть представляли обводненные оксиды γ-Fe₂O₃·nH₂O и α-Fe₂O₃·mH₂O. Через 40 мин работы гальванокоагулятора полученный осадок состоял из γ-Fe₂O₃. Изучены изменения pH раствора, проходящего через гальванокоагулятор, в зависимости от pH исходного раствора [13].

Установлено выравнивание pH как для кислых, так и для щелочных растворов. Вне зависимости от исходного pH раствора, прошедшего через гальванокоагулятор, варьировал в пределах 7,7 – 8,2. В среднем значение pH после прохождения аппарата изменялся на 3 – 4 единицы. Максимальное количество осадка образовывалось в крайних кислой и щелочной областях. Осадки, образованные при этих условиях, различались даже визуально: в кислой области они имели рыхлую структуру и были желто-оранжевого цвета, в щелочной области образовывались плотные темные осадки с явно выраженной кристаллической структурой. Изучена концентрация ионов железа Fe²⁺, Fe³⁺ с различным значением pH исходного раствора. Показано, что при pH = 1 концентрация суммарного железа Fe²⁺ и Fe³⁺ в растворе составляет 550 мг/л, а Fe³⁺ – всего 4,57 мг/л. До pH 2 наблюдается резкое падение концентрации ионов железа, и в среднем оно составляет 0,6 – 0,9 мг/л по содержанию суммарного железа Fe²⁺ и Fe³⁺ и в пределах 0,3 – 0,6 мг/л по содержанию Fe³⁺. Полученные результаты позволяют оценить главные параметры гальванокоагулятора и выбрать оптимальные режимы его работы.

Создан гальванохимический пульсатор [35, 36], который имеет невысокую стоимость, невысокие эксплуатационные расходы, прост в обслуживании, высоко эффективен, отличается большой производительностью.

Создаются устройства с одновременным сочетанием двух процессов: гальванохимической обработки сточных вод и флотации тонких гидрофобных примесей диспергированным воздухом (гальванохимическая флотация). Термин *гальванофлотация* впервые введен А.В. Курковым, В.В. Шаталовым, И.Н. Гороховым и А.М. Егоровым [37].

Развиваются процессы, в которых сочетается гальванохимический процесс с электрокоагуляцией–гальвано–электрокоагуляционные методы очистки [38].

Сточные воды, содержащие углеводороды и ионы тяжелых металлов, пропускают через слой стальной проволоки или железных частиц, в который введена пара угольных электродов с приложенным напряжением 3 – 12 В. В поток сточных вод может быть добавлен хлорид или сульфат железа (III) [39].

5.1. Гальванофлотация

В этом способе очищаемые воды контактируют с развитой поверхностью пузырьков газа при интенсивной циркуляции потока через короткозамкнутый гальванический элемент. При интенсивной циркуляции раствора в гальваническом элементе с одновременным пропусканием через него пузырьков газа (воздуха) загрязняющая примесь сорбируется на двух высокоразвитых поверхностях одновременно: на поверхности раздела жидкость–газ и образованной в результате электрохимической реакции поверхности оксидных соединений с выделением в виде пены и осадка. Одновременно за счет газовой фазы ускоряется электрохимическая реакция, то есть стимулируется рост вновь образованной поверхности оксидов и, следовательно, ее сорбционной активности. При этом отпадает необходимость перемещения всей рабочей массы, достаточно движение очищаемого раствора и газовых пузырьков в гальваническом элементе. Для дальнейшего упрощения процесс может быть осуществ-

лен во флотомашине любого типа с помещенным в нее короткозамкнутым гальваническим элементом при обеспечении условий циркуляции раствора и защиты ее движущихся частей от попадания крупнозернистых частиц гальванической пары. Данный способ позволяет вести очистку с использованием небольших производственных площадей, достаточно универсален, легко вписывается в различные производства, сочетается с другими известными способами очистки, обеспечивает достаточную глубину очистки вод для их сброса или повторного использования.

5.2. Флотогальванокоагуляция (ФГК) для очистки сточных вод мясной и молочной промышленности

При использовании ФГК в водно-воздушной среде образуются коллоидные формы олеатов жирных кислот и нерастворимые гидроксиды металлов, на которых сорбируются органические вещества. Процесс отработывали на сточных водах Бирюлевского мясоперерабатывающего комбината и Останкинского молочного комбината [40, 41]. Наиболее предпочтительно использовать в качестве гальванопары алюминиевую стружку-кокс в соотношении 1:1 при степени заполнения не менее 70 – 80% от общего объема флотомашины. Оптимальная продолжительность флотации при очистке стоков 20 – 30 мин при снижении концентрации жиров соответственно в 7,4 – 8,1 раз в мясных и 4,5 – 5,3 раза в молочных стоках. Жиры флотируются предпочтительно в щелочной и нейтральной средах. Белки и взвеси, наоборот, наиболее полно извлекаются в кислой среде, особенно при pH ниже 5.

С целью повышения удаления ионов металлов, ПАВ, нефтепродуктов, интенсификации и оптимизации гидродинамического режима внутреннего электролиза и более полного использования объема рабочего пространства создан гальванохимический флотатор. Во флотаторе сочетаются одновременно два процесса – гальванохимическая очистка сточных вод и флотация гидрофобных примесей, ПАВ, нефтепродуктов за счет пузырьков воздуха, образовавшихся в результате пульсации сжатого воздуха через диспергатор, наполненный диспергированным материалом (рис.3).

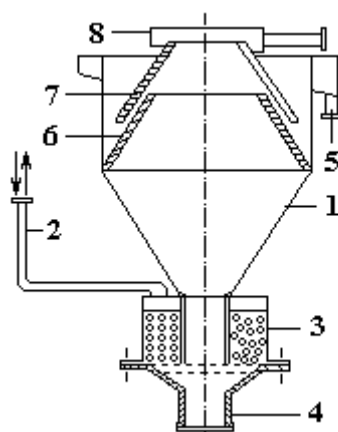


Рис.3. Аппарат (гальванофлотатор) для гальванофлотации сточных вод.

1 – корпус; 2 – патрубок подачи пульсирующего воздуха; 3 – диспергатор; 4 – приспособление для подачи исходного питания; 5 – патрубок вывода очищенной воды; 6 – разделительная коническая перегородка; 7 – конический кожух; 8 – приемник пенного продукта

6. Практика использования ГХО

В настоящее время разработана технология безреагентной очистки сточных вод различных производств, в том числе гальванических, до норм ПДК.

В основу создания бессточных систем водопользования положены двухстадийные схемы очистки промывных вод с использованием гальванопар железо–кокс для удаления катионов и алюминий (сплав Д19 Д16) – кокс для удаления анионов, что обеспечивает снижение общего содержания на 60 – 75% и достижение ПДК по токсичным компонентам.

Технологические схемы очистки сточных вод ГХО реализованы на ряде предприятий России и в странах СНГ. Широко используются на машиностроительных заводах, а также для удаления Cr, Cu из стоков полиграфического производства.

Создана блочно-модульная установка очистки гальваностоков и электролитов от ионов тяжелых металлов [35]. Установка применима для обезвреживания сточных вод предприятий машино-

строительного комплекса, ремонтных заводов, автомобильных моек и других промышленных объектов. Установка производительностью 1,5 м³/ч размещается на площади 55 м².

На АООТ "Московский радиотехнический завод", АО «Завод Микропровод» гальванохимическая очистка стока осуществляется до уровня ПДК для сброса их в городскую канализацию [42, 43].

Количество магнетита определяют по величине шлейфа в пределах 15 – 18 см в цилиндре на 300 см³ в поле постоянного магнита [42].

Эффективность гальванохимической очистки проверена на примере удаления ионов SiF₆²⁻, Cr⁶⁺, Cr³⁺, F – из отработанных травильных растворов (ОТР) производства полупроводникового кремния (Si) и синтетического кварца [44].

Показана эффективность восстановления ГХО хрома (VI) до хрома (III) (свыше 99,9%) при значительных концентрациях хрома, в средах HF (30%), HNO₃ (> 50%) + HF (30%).

В результате исследований предложена технология переработки хромо-фторидных растворов с получением натрия кремнефтористого Na₂SiF₆, и гидроксида Fe(III), хрома (III) гидроксида, кальция фторида, натрия нитрата.

Таким образом, детально рассмотрен процесс гальванохимической очистки (ГХО) сточных вод. Термодинамическими расчетами установлено влияние природы гальванопары на ЭДС цепи. Гальваногенерированный оксигидрат железа представлен в основном гетитом с гидролепидокроkitом, маггемитом и ферритами металлов.

Основной вклад в осаждение металлов из растворов при ГХО принадлежит гидролитическому осаждению примесей и сорбции на оксигидрате железа. Рассмотрены отдельные стадии процесса – коагуляция, сорбция, окислительная деструкция органических компонентов СВ в присутствии O₂ и H₂O₂.

Показана эффективность процесса ГХО для удаления катионов Cr, Cu, Ni, As, а также ионов фтора, цианида, нефтепродуктов, СОЖ, ПАВ и флотационных реагентов.

Очищенная вода может быть использована в обороте для некритических процессов по содержанию примесей, так как обеспечивает снижение общего солесодержания на 60 – 75% за счет образования сложных гидрооксосульфатов железа и достижение ПДК по токсичным компонентам.

Показана перспективность гальванохимического процесса для очистки смазочно-охлаждающих жидкостей.

Развивается гальванофлотация, в которой сочетается гальванохимический процесс с флотацией гидрофобных примесей (масло, ПАВ). Созданы гальванохимические флотаторы.

Технологические схемы очистки сточных вод ГХО реализованы на ряде предприятий России и в странах СНГ. Широко используется на машиностроительных заводах. Метод применим для удаления Cr, Cu из стоков полиграфического производства.

Выводы

1. Процесс ГХО универсален, и стадия осаждения совмещена в нем с кондиционированием. Количество выводимых солей близко к стехиометрическому. ГХО СВ не приводит к образованию вторичных загрязнителей, содержание железа в очищенной воде всегда ниже ПДК.

2. Гальванохимическая очистка будет вполне конкурентноспособной наряду с термической дистилляцией, электродиализом и обратным осмосом, имея при этом ощутимые преимущества, т.к. процесс очистки и обессоливания воды осуществляется одновременно.

3. Созданы гальванохимические устройства нового поколения с использованием пульсаций и вибраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соложенкин П. М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта макрогальванопары // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация. ВИНТИ. 2002. Вып. 2. С. 51–107.
2. А. с. 456793 СССР. МКИ С 02 F1/463 С25 В1/00. Способ очистки сточных вод / Р.И. Остроушко. Опубл.15.01.75.Бюл. № 2.
3. А. с. 841369 СССР. МКИ 5 С 22 В 11/12. Аппарат для извлечения металлов / Феофанов В.А, Жданович Л.П, Пилат Б.В., Романенко В.Г., Луханин Б.С. Опубл.1991. № 41.
4. Чернова О.П., Курдюмов Г.М. Гальваноочистка сточных вод металлургических производств // 75-МИСиС. Москва, МИСиС. 1997. С. 291–295.
5. Зайцев Е.Д., Абраменко А.П. Интенсификация очистки сточных вод промышленных предприятий методом гальванокоагуляции // Аналитический обзор. Семипалатинск, 1994. С. 26.

6. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. Роль гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов-гидроксидов железа в воде и растворах электролитов // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. № 4. С. 505–509.
7. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Батоев В.Б., Тумурова. Л.В. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. № 3. С. 233–241.
8. Феофанов В.А., Давыдов Г.И., Чилиева Л.И. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. Алма-Ата, 1991. С.53.
9. Зайцев Е.Д. Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей в сточных водах промышленных предприятий // Известия вузов. Цветная металлургия. 2000. № 2. С. 69–75.
10. Зозуля В.В., Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. О механизме процессов в гальванопаре железо-углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов // Укр. хим. журн. 2002. Т. 66. № 7. С. 48 – 50.
11. Прокопенко В.А. Механизмы фазообразования в гальванокоагуляционной системе на основе железа и углерода // Обработка дисперсных материалов и сред. Одесса, 1999. Вып. № 9. С. 284.
12. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А. Влияние состава исходного раствора на параметры работы гальванокоагулятора // Там же. С. 284.
13. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В. Закономерности процессов извлечения ионов цинка из растворов методом гальванокоагуляционного фазообразования // Там же. 2000. Вып. № 10. С. 159–164.
14. Заявка № 93030245 от 15.02.93 в патентное ведомство Украины. Способ очистки природной воды от ионов железа / Ульберг З.Р., Перцов Н.В., Прокопенко В.А. Бюл. «Промислова власність» 1994. № 5.
15. Заявка № 94051341 от 15.02.93 в патентное ведомство Украины. Способ очистки воды от ионов железа / Ульберг З.Р., Перцов Н.В., Прокопенко В.А. Бюл. “Промислова власність” 1995. №1.
16. Pertsch N., Prokopenko V. The regularities and mechanisms of heavy metal extraction from waste water of galvanic by the galvanocoagulation method. Abstract of 6-th Conference on Colloid Chemistry. Balatonszeplac, Hungary, September 16 –19. 1992. P. 99.
17. Matis K.A., Lenmann M., Zouboulis A.I. Modelling sorption of metals from aqueous solution onto mineral particles: the case of arsenic and goethite. In: Natural Microporous Materials in Environmental Technology. P. Misaelides et al.(eds). 1999. P. 463–472.
18. Matis K.A., Zouboulis D., Zouboulis A.I. and Lazaridis N.K. Goethite mineral as a sorbent for heavy metal ions. In: Natural Microporous Materials in Environmental Technology. P. Misaelides et al.(eds). 1999. P. 425 – 433.
19. Prochaska C. A, Zouboulis A. I., Solozhenkin P.M. Removal of metal (cadmium and zinc) by galvanicochemical treatment. In: 7-th International Conference on Environmental Science and Technology. Ermoupolis, Syros island, Greece. 3-6 Sept.2001. P. 447– 452.
20. Кретьинин М.И., Хамаев В.Х., Галимова Е.Ж., Зайнуллин Х.Н. Исследование метода гальванокоагуляции для очистки сточных вод от хрома, цинка и нефтепродуктов // Сб. тр. архит.–строит. фак. Уфимского госуд. нефт. техн. ун-та. Уфимский государственный нефт. техн. ун-т. Уфа, 1997. С. 93–97.
21. Виноградов С.С. Экологическая безопасное гальваническое производство / Под ред. В.Н. Кудрявцева. М., 1998. С. 302.
22. Зинатулина Н.М., Ханина Г. И., Коваленко О.А., Гузь Н.В. Физико-химические методы обезвреживания сточных вод // Хім. пром-сть України. 2000. № 1–2. С. 93–98.
23. Цыцьктуева Л.А., Цыбикова Б.А., Ошорова Т.Г. Обезвреживание мышьякосодержащих сточных вод // Экология и промышленность России. 2000, август. С. 34–36.
24. Авдохин В. М., Абрамов А.А. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. М., 1989.
25. Патент 2081947 РФ. С1 6 С 02 F 1 / 46. Устройство для очистки воды от сульфидов / Ханин А.Б., Глебов Н.А., Иванов А.Д. Опубл.20.06.97. Бюл.17.
26. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шнак А.А., Матюха В.А., Сафин Б.Р. Гальванохимическая обработка жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 1999. Т. 4. Вып. 4. С. 364–367.
27. Jenk Ule, Schreyer Jochen, Klinger Christoph. Fe(O) / Lignitic Coal: An Efficient and Mechanically Stable Reactive Material for Purification of Water Containing Heavy Metals, Radionuclides, and Nitroaromatics // Environmental Science&Technology.2003. Vol. 37. № 3. P. 644 – 651.

28. Батоева А.А., Жалсанова Д. Б., Цыденова О.В., Рязанцев А.А. Гальванокоагуляционное извлечение фенола из водных растворов // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Том. 9. № 1. С. 3 – 7.
29. Патент 2045479 РФ. С 1 6 С 02 F 1/46 Способ очистки сточных вод от органических красителей / Хурзеева С.Э., Гень Л. И.
30. Зайцев Е.Д, Иванов А.В. Исследование процесса гальванокоагуляции // Экология и промышленность России. 2002, сентябрь. С. 10–14.
31. Solozhenkin P.M., Nebera V.P. Theoretical aspects and practical using of galvanochemical process of sewages cleaning // Материалы IV Международной выставки и конгресса, "Вода, экология и технология". Москва, 1–4 июля 2002. (Vol. Eng). С. 496.
32. Соложенкин П. М., Небера В.П. Гальванохимическая обработка сточных вод // Экология и промышленность России. 2000, июль. С. 10–13.
33. Соложенкин П. М., Небера В.П., Ларин В. К. Гальванохимическое удаление токсичных веществ из сточных вод // ГИАБ, 2000. № 5. С. 63–66.
34. Nebera V. P., Solozhenkin P.M. The Removal of Impurities from Waste Waters by Galvano-Chemical Methods. Proceed.5-th Conference on Environment and Mineral Processing. VSB-Technical University of Ostrava, Czech. Republic 22-24. 6. 2000. P. 637–642.
35. Соложенкин П. М., Небера В.П., Соложенкин И.П. Эффект макрогальванопары в очистке сточных вод: теоретические проблемы и конструирование аппаратуры // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2001. № 9. С. 15–20.
36. Соложенкин П. М., Чантурия В.А., Соложенкин И.П. Новое поколение аппаратов для гальвано-химической очистки сточных вод // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2001. № 8. С. 37–41.
37. Горохов И. Н., Наумов М. Е., Курков А. В., Бабенко Ю.И. и др. Интенсификация очистки сточных вод флотогальванокоагуляцией // Молочная промышленность. 1996. №2. С.17–19.
38. Патент 2 057080 РФ.МПК С 02 F 1 / 46 . Способ очистки сточной воды и устройство для его осуществления / Рязанцев А.А, Батоева А.А // Опубл. 27.03 96. Бюл. № 9.
39. Пат. 6096222 США, МПК 7 C02 F 1/463. Удаление растворенных загрязнений из воды (Agent to remove dissolved contaminants from water). S. R. Wurzburger, J. M. Overton. Опубл. 01.08.2000, НПК 210/713.
40. Шаталов В.В., Наумов М. Е., Болдырев В. А., Курков А.В. и др. Комплексная технология очистки и утилизации сточных вод // Молочная промышленность. 1996. № 2. С. 14–16.
41. Патент 2000 274 РФ. С1 6 С 02 F 1 / 46 . Способ очистки воды / Курков А.В., Горохов И.Н., Наумов М.Е., Веселовский Ю.Л., Корзенков М.А. Опуб. 07.09.93. Бюл. № 33–36.
42. Solozhenkin P.M., Nebera V.P, Zhilinskaya E.I, Zouboulis A. I. The removal of Impurities from Wastewater by Galvano-Chemical Methods. Proceeding TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects(Edited by Bo Bjorkman, Caisa Samuelsson, Jan-Olov Wikstrom), 16–20 June 2002. Lulea, Sweden. P. 897 – 905.
43. Соложенкин П.М., Соложенкин И.П. Гальванохимической очистке сточных вод кабельного производства нет альтернативы // Кабели и Провода. 2002. № 6 (277). С. 21–28.
44. Solozhenkin P., Nebera V., Zhilinskaya E., Solozhenkin I. The effect of microgalvano pairs in wastewater treatment. New Developments in Mineral Processing. Proceeding of the 9-th Balkan Mineral Processing Congress Istanbul |Turkey| 11-13 September 2001(Edited by G. Onal, S. Atak, A Guney, M. S. Celik, A. E. Yuce). P. 583 – 587.

Поступила 16.06.03

Summary

Galvanochemical cleaning of sewages is realized in the field of short circuited galvanic elements forming multiple galvanopairs in the presence oxygen of the air without external electric field. No chemical reagents required. Shown efficiency of the method for removing of Cu, Cr, Ni, Zn, As ions, as well as fluoride, phosphate and cyanide anions and oil products, surface-active and flotation reagents. Cleaned water can be recycled for some processes non-critical toward residual concentration of admixtures. Galvanochemical methods is applied on number of enterprises in Russia and in C.I.S. countries, in other countries.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

В.Н. Цуркин, А.В. Синчук, А.В. Иванов

РАСЧЕТНАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ РАЗРЯДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ В РАСПЛАВЕ ПРИ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*

Для внепечной обработки расплава физическими полями используют специальные электро-технические комплексы. Эффективность их работы зависит от электрических параметров оборудования и влияет на рациональное формирование физического поля в жидком металле для обеспечения максимально возможной успешной обработки.

Одним из таких методов является электрогидроимпульсная обработка (ЭГИО) расплавов черных и цветных металлов, при которой достигаются благоприятные изменения структуры и свойств жидкого металла, положительно влияющие на структуру и свойства отливок [1]. На рис. 1 показана блок-схема, иллюстрирующая процесс ЭГИО. С помощью генератора импульсных токов с емкостным накопителем энергии в специальном устройстве – электроразрядном генераторе упругих колебаний (ЭРГУК) [2], в межэлектродном промежутке в импульсном режиме формируется плазменное образование с давлением в несколько тысяч атмосфер. При этом в волноводе ЭРГУК возникает продольная волна давления, которая деформирует торец волновода, погруженный в жидкий металл, тем самым генерируя в расплаве акустические волны. Характерные времена этого процесса можно оценить в несколько десятков микросекунд.

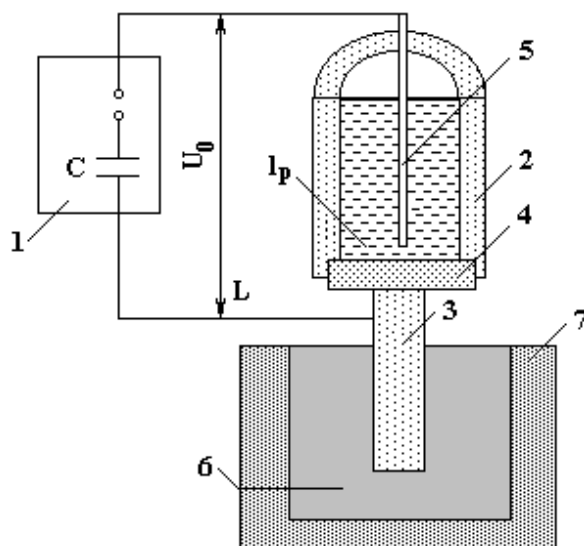


Рис. 1. Блок-схема оборудования для ЭГИО расплава. 1 – генератор импульсных токов; 2 – ЭРГУК; 3 – волновод; 4 – мембрана; 5 – электрод; 6 – расплав; 7 – ковш

Далее канал разряда трансформируется в парогазовую полость, пульсация которой приводит к деформации упругой мембраны, а значит, к перемещению торца волновода. Здесь характерные времена можно рассматривать в миллисекундном диапазоне.

Физические явления, сопровождающие пульсацию парогазовой полости в закрытом объеме ЭРГУК, существенно зависят не только от параметров разряда, но и от геометрии камеры [1], поэтому математическое описание процесса генерирования акустических волн в расплаве на этой стадии с достаточной точностью пока не представляется возможным. Процессы, протекающие на разрядной стадии, описаны достаточно хорошо, и это позволяет, используя методы математического моделирования, произвести численные расчеты волновых процессов в расплаве и показать их связь с параметрами разряда [2, 3]. Вместе с тем такой подход с использованием численных методов является недостаточно информативным и требует значительных затрат времени для расчета.

Целью данной работы является разработка инженерной расчетной методики для определения влияния параметров разряда на стадии энерговыделения на характеристики акустического поля в расплаве при ЭГИО.

В основу методики положены результаты широкомасштабных экспериментальных исследований, позволивших свести к безразмерному виду многообразие электрических и гидродинамических характеристик стадии энерговыделения при электрических разрядах в воде [4, 5]. При этом показано, что энергетические, кинематические и гидродинамические характеристики разряда, зависящие от параметров разрядного контура (емкости C , напряжения зарядки накопителя U_0 , индуктивности L , длины разрядного канала l_p), сводятся к семействам безразмерных кривых, которые можно описать при помощи критерия подобия η . Он определяется долей энергии, выделившейся в течение первого полупериода разрядного тока, и в зависимости от режима электрического разряда изменяется в пределах от 0 до 1, соответствуя в нуле режиму короткого замыкания, а при единице – аperiodическому разряду. Выделение электрической энергии при $\eta = 0,79$ соответствует согласованному разряду, когда сопротивление канала равно волновому сопротивлению цепи. Такой разряд является оптимальным по электрическому коэффициенту полезного действия.

Плазменный канал – это цилиндрическое образование радиуса $a(t)$ с равномерно распределенным внутри его объема давлением $P_k(t)$ [1]. Поэтому для волноводного стержня ЭРГУК постоянного радиуса r можем определить давление в продольной волне сжатия $P_b(t)$, которая возникает при разряде, с помощью простого соотношения

$$P_b(t) = \frac{a^2(t)}{r^2} \cdot P_k(t). \quad (1)$$

Если не учитывать затухание в волноводе при условии неразрывности на границе волновод–расплав, то можно с достаточной степенью точности утверждать, что соотношение (1) определяет временную зависимость давления в расплаве вблизи торца волновода P_p , которое в упругой постановке из соотношений механики сплошных сред может быть определено зависимостью

$$P_p(t) = P_b(t) \frac{\rho_p c_p}{\rho_b c_b} = \frac{a^2(t) P_k(t)}{r^2} \cdot \frac{\rho_p c_p}{\rho_b c_b}, \quad (2)$$

где ρ – плотность среды; c – скорость звука; индексы «в» и «р» соответственно обозначают принадлежность параметра к материалу волновода и расплава.

Из соотношений (1) и (2) для случая плоской волны можно получить зависимость величины плотности звуковой энергии в расплаве от характеристик разряда:

$$E \approx P_p^2 \cdot \frac{1}{\rho_p c_p^2} = \frac{a^4(t) P_k^2(t)}{r^4} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_b^2 c_b^2}. \quad (3)$$

В работе [5] приводится эмпирическое соотношение для временной зависимости радиуса канала разряда в случае так называемых быстрых разрядов, то есть когда длительность полупериода колебаний тока в разрядной цепи $\pi\sqrt{LC} \leq 30 - 40$ мкс:

$$a(t) = 1,04 \cdot \left(\frac{U_0^2 C^2 L}{\rho c} \right)^{0,25} \cdot \eta^{0,6} \cdot \left(\frac{t}{t_1} \right)^\alpha, \quad (4)$$

$$t_1 = (1 + \eta)^3 \cdot \pi \sqrt{LC}, \quad (5)$$

$$\alpha = 0,73 + 1,22 \sqrt{\eta^3} \cdot \exp(-1,47\eta^3), \quad (6)$$

где ρ – плотность воды; c – скорость звука в воде.

Используем также сведения, приведенные в работе [4], в которой после обработки экспериментальных данных получены аппроксимационные безразмерные зависимости для давления в канале разряда при трех характерных режимах энерговыделения – колебательном ($\eta = 0,37$), согласованном ($\eta = 0,79$) и аperiodическом ($\eta = 1$).

$$\begin{cases} P_k(\tilde{t}) = 0,266 \cdot \tilde{t}^{1,45} \cdot \exp(-0,86 \cdot \tilde{t}), & \text{при } \eta = 0,79; \\ P_k(\tilde{t}) = 0,164 \cdot \tilde{t}^{1,44} \cdot \exp(-0,94 \cdot \tilde{t}), & \text{при } \eta = 0,37; \\ P_k(\tilde{t}) = 0,045 \cdot \tilde{t}^{1,42} \cdot \exp(-0,42 \cdot \tilde{t}), & \text{при } \eta = 1. \end{cases} \quad (7)$$

Входящие сюда безразмерные параметры связаны с реальными параметрами как:

$$P_k(\tilde{t}) = \frac{P_k(t)}{U_0 \sqrt{\rho / Ll_p}}, \quad (8)$$

$$\tilde{t} = t / \sqrt{LC}. \quad (9)$$

Для определения величины длины разрядного канала воспользуемся зависимостью [5]

$$l_p = \sqrt{\frac{\eta^3 \cdot U_0^2 \sqrt{LC}}{A\pi}}, \quad (10)$$

где $A = 10^5 \text{ В}^2 \cdot \text{с} / \text{м}^2$ – искровая постоянная.

Подставляя в (1) зависимости (4), (7), (10), после несложных преобразований получим для трех характерных режимов энерговыделения временную зависимость давления на торце волновода от параметров разрядного контура:

$$\begin{cases} P_B(t) = 19,44 \cdot \frac{U_0}{r^2} \cdot L^{-1,97} \cdot C^{-0,97} \cdot t^{3,44} \cdot \exp\left(-0,94 \cdot \frac{t}{\sqrt{LC}}\right), & \text{при } \eta = 0,37; \\ P_B(t) = 3,1 \cdot \frac{U_0}{r^2} \cdot L^{-2,115} \cdot C^{-1,115} \cdot t^{3,74} \cdot \exp\left(-0,86 \cdot \frac{t}{\sqrt{LC}}\right), & \text{при } \eta = 0,79; \\ P_B(t) = 0,73 \cdot \frac{U_0}{r^2} \cdot L^{-1,96} \cdot C^{-0,96} \cdot t^{3,42} \cdot \exp\left(-0,42 \cdot \frac{t}{\sqrt{LC}}\right), & \text{при } \eta = 1. \end{cases} \quad (11)$$

Анализ уравнений (11) показывает, что амплитуда давления для всех режимов выделения энергии линейно зависит от величины U_0 . В то же время для указанных значений η амплитуда $P_B(t)$ неоднозначно зависит от значений емкости и индуктивности, которые определяют период разряда τ через соотношение $\tau \approx 2\pi\sqrt{LC}$ и волновое сопротивление цепи $\omega = \sqrt{L/C}$.

Взяв производную $P'_B(t)$ по времени, определим максимальные значения амплитуды давления на торце волновода

$$\begin{cases} P_B^{\max} = 54 \cdot \frac{U_0}{r^2} \cdot L^{-0,25} \cdot C^{0,75}, & \text{при } \eta = 0,37; \\ P_B^{\max} = 19 \cdot \frac{U_0}{r^2} \cdot L^{-0,25} \cdot C^{0,75}, & \text{при } \eta = 0,79; \\ P_B^{\max} = 31 \cdot \frac{U_0}{r^2} \cdot L^{-0,25} \cdot C^{0,75}, & \text{при } \eta = 1; \end{cases} \quad (12)$$

и, соответственно, время ее достижения θ

$$\begin{cases} \theta = 3,66\sqrt{LC} = 1,17\pi\sqrt{LC}, & \text{при } \eta = 0,37; \\ \theta = 4,34\sqrt{LC} = 1,38\pi\sqrt{LC}, & \text{при } \eta = 0,79; \\ \theta = 8,14\sqrt{LC} = 2,59\pi\sqrt{LC}, & \text{при } \eta = 1. \end{cases} \quad (13)$$

Заметим что P_B^{\max} однозначно зависит от U_0, L, C для всех значений η . Наибольшее значение P_B^{\max} достигается при колебательном режиме разряда, наименьшее – при согласованном. С ростом η максимальная амплитуда P_B^{\max} смещается в область больших времен.

Выразим максимальное давление в символах запасаемой энергии $W_0 = CU_0^2/2$ и волнового сопротивления контура ω , которое характеризует режим выделения энергии определяя амплитуду разрядного тока и его затухание. При этом получим

$$\begin{cases} P_B^{\max} = 76,14 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \sqrt{\frac{W_0}{\omega}}, & \text{при } \eta = 0,37; \\ P_B^{\max} = 26,79 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \sqrt{\frac{W_0}{\omega}}, & \text{при } \eta = 0,79; \\ P_B^{\max} = 43,84 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \sqrt{\frac{W_0}{\omega}}, & \text{при } \eta = 1. \end{cases}$$

Очевидно, что P_B^{\max} нельзя однозначно определить только величиной запасаемой энергии, поскольку, в соответствии с (14), необходимо рассматривать ее плотность на единицу волнового сопротивления контура.

Полученные соотношения (12) – (14) могут быть полезны для дальнейших расчетов, так как с их помощью зависимости (11) можно представить в более удобном виде:

$$P_B(t) = P_B^{\max} \cdot \frac{t}{\theta} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\theta} + 1\right). \quad (15)$$

На рис. 2 представлены рассчитанные по (15) профили давления на торце волновода радиусом $r = 0,03$ м. При расчете задавались значениями энергетических параметров, которые используются в литейной практике для ЭГИО расплава в ковшах малой и средней емкости: $U_0 = 50$ кВ; $L = 5$ мкГ; $C = 1$ мкФ; $W_0 = 1,25$ кДж. Здесь следует отметить хорошее совпадение расчетных данных с результатами работы [3] на основании более сложного математического моделирования.

Таким образом, при практическом использовании ЭГИО необходимо учитывать, что максимальная амплитуда давления P_B^{\max} принимает наибольшее значение при меньших значениях η , то есть при более коротких межэлектродных промежутках для равных значений U_0, L, C , несмотря на то, что согласованный разряд наиболее предпочтителен по энерговоделению. То есть, при одинаковых запасаемых энергиях накопителя можно воздействовать на расплав с различной степенью эффективности, изменяя только длину межэлектродного промежутка. Объяснить этот факт можно тем, что $P_B(t)$ формируется давлением в канале разряда с учетом динамики плазменного образования $a(t)$.

Для анализа импульсных процессов в различных средах пользуются не только временными зависимостями акустического давления, но и его импульсом

$$J = \int_0^{\infty} P_B(t) dt. \quad (16)$$

С помощью уравнений (12) – (14) определим значения импульса давления J как функции параметров разрядной цепи:

$$\begin{cases} J = \frac{758\tau^2}{r^2} \cdot \sqrt{\frac{W_0}{\omega}}, & \text{при } \eta = 0,37; \\ J = \frac{316\tau^2}{r^2} \cdot \sqrt{\frac{W_0}{\omega}}, & \text{при } \eta = 0,79; \\ J = \frac{518\tau^2}{r^2} \cdot \sqrt{\frac{W_0}{\omega}}, & \text{при } \eta = 1. \end{cases} \quad (17)$$

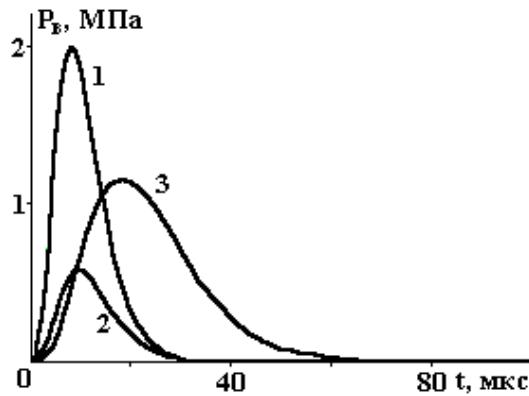


Рис. 2. Давление на торце волновода: 1 – $\eta_1 = 0,37$; 2 – $\eta_2 = 0,79$; 3 – $\eta_3 = 1$

Из (17) видно, что энергетический показатель акустического возмущения, его импульс однозначно зависят от запасаемой энергии, волнового сопротивления контура и периода колебаний тока, и существенно снижаются при переходе к согласованному режиму разряда.

Так как действие электроразряда имеет импульсный характер, то импульс давления плазменного канала характеризуется широкополосным спектром. При этом излученный в расплав частотный диапазон представляет для практики непосредственный интерес, поскольку наряду с величиной $P_b(t)$ определяет эффективность ЭГИО и выбор энергетических режимов обработки. Так, многочисленными исследованиями по влиянию внешних воздействий на жидкий и кристаллизующийся металл [6] показано, что следствием обработки расплава низкочастотными колебаниями, как правило, являются только изменения макроструктуры. На микроструктуру вибрация почти не оказывает влияния. В результате введения в расплав высокочастотных ультразвуковых колебаний структурные изменения в металле проявляются в большей степени и становятся более разнообразными, включая измельчение микрозерна, уменьшение ликвации химических элементов и дегазацию металла. В этом отношении ЭГИО расплава обладает преимуществом, поскольку она позволяет с помощью широкополосного акустического спектра давления воздействовать сразу на все структурные уровни в металле [7].

Используя полученные выше соотношения, получим зависимости для акустического спектра давления, генерируемого в расплаве на канальной стадии ЭГИО. Его ширина

$$F(f) = \int_0^{\infty} P_b(t) \exp(-i2\pi ft) dt, \quad (18)$$

где f – частота акустических колебаний. Поскольку подинтегральная функция не имеет определенной четности, относительную амплитуду колебаний частотных компонент спектра можно выразить через действительную R_c и мнимую I_m часть (18) как

$$|F(f)| = \sqrt{R_c^2(F) + I_m^2(F)}. \quad (19)$$

На рис. 3 представлены спектры акустических колебаний для трех режимов разряда, задаваемых различными значениями η . Диапазон частот, генерируемый в расплаве единичным разрядом, находится в пределах от единиц герц до десятков килогерц. При этом акустические спектры давления для согласованного и апериодического режимов разряда практически совпадают, а колебательный режим характеризуется наиболее широким спектром и высокими значениями относительной амплитуды колебаний для фиксированных частотных компонент, что также необходимо учитывать при практической реализации ЭГИО.

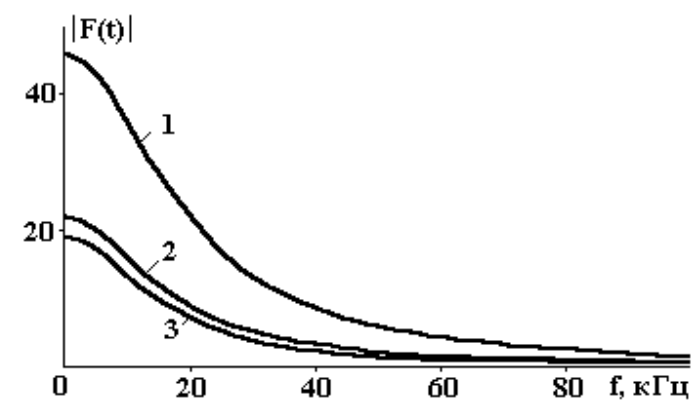


Рис. 3. Акустические спектры, генерируемые в расплаве
 1 – $\eta_1 = 0,37$; 2 – $\eta_2 = 0,79$; 3 – $\eta_3 = 1$

Представленная здесь методика расчета не содержит сложных математических выкладок и может быть непосредственно использована при выборе режимов ЭГИО расплава. Полученные зависимости позволяют с достаточно высокой точностью оценить уровни давлений, возникающих в расплаве на разрядной стадии ЭГИО, и ширину излученного акустического сигнала. При этом следует учитывать, что степень развития акустического возмущения в расплаве определяется запасаемой энергией накопителя, волновым сопротивлением контура, периодом колебаний разрядного тока и существенно зависит от режима электрического разряда. Наиболее предпочтительным для практического использования в ЭРГУК является колебательный режим разряда, который обеспечивает максимальные уровни давлений в расплаве и ширину акустического спектра, несмотря на преимущества согласованного разряда по энерговыделению. Следовательно, использование колебательного режима электрического разряда позволяет наиболее эффективно обрабатывать расплавы, оказывая воздействие на различные, структурные уровни металла.

Поступила 02.07.03

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. Научные основы разрядно-импульсных технологий. Киев, 1990.
2. Поздеев В.А., Царенко П.И., Бутаков Б.И., Малюшевский П.П. Электроразрядные генераторы упругих колебаний. Киев, 1985.
3. Коробов В.А., Грабовый В.М., Цуркин В.Н. Оценка эффективности режимов электрогидроимпульсной обработки расплава на основе численного моделирования волновых процессов // Процессы литья. 2002. № 3. С. 7 – 15.
4. Цуркин В.Н., Кривицкий Е.В., Косенков В.М. Экспресс-анализ давления плазмы при подводном искровом разряде // Новое в электрогидроимпульсной обработке. Киев, 1986. С. 47 – 52.
5. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев, 1979.
6. Ефимов В.А. Влияние внешних воздействий на кристаллическую структуру литья // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. Киев, 1998. С. 155 – 175.
7. Волков Г.В. Обработка расплава внешними физическими полями как инструмент воздействия на элементы различных структурных уровней // Литейное производство на рубеже столетий: Тез. докл. Междунар. научно-техн. конгресса (2 – 6 июня 2003 г., г. Киев.). Киев, 2003. С. 41 – 42.

Summary

The calculation of pressure on the wave-guide butt-end and spectrum analysis of acoustical signal, which are generated by a single discharge during electrical hydro pulse treatment of melt, are presented for three strong-willed regimes of energetical excretion. Suitable dependences for practical using which enable to choose the electrical discharge regime are obtained. It is shown, that the highest pressure levels in melt and the widest acoustical spectrum are generated by means of vibratory discharge regime, that enables to treat melt effectively and to influence on its various structural levels.

ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И РЕГЕНЕРАЦИИ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский 43А, г. Николаев, 54018, Украина*

Одним из существенных факторов, обеспечивающих повышение качества и производительности труда в машиностроении при обработке металлов резанием, является применение смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ).

Несмотря на большую номенклатуру и огромный опыт использования этих жидкостей в производстве, актуальными остаются вопросы повышения их качества и прежде всего стабильности свойств в процессе длительной эксплуатации. Кроме этого исключительно важный и не нашедший до сих пор своего приемлемого технического решения вопрос об утилизации и регенерации (восстановлении) обработанной СОЖ привел к тому, что работа ведущих ученых в этой области [1, 2] была направлена на создание новых улучшенных СОЖ. Однако это лишь увеличивает их номенклатуру и стоимость. Кроме того, они мало изучены в эксплуатации и не всегда отвечают санитарно-гигиеническим и экологическим требованиям безопасности применения.

Как и раньше, сейчас широко используются в производстве водомасляные СОЖ, так называемые эмульсии. Они применяются намного чаще, чем другие жидкости благодаря низкой цене, эффективности применения, возможности предвидеть последствия их применения в санитарно-гигиеническом плане.

Основными частями традиционных эмульсий являются техническая вода (90 – 98% объема) и эмульсол (2 – 10% объема) как концентрат эмульсии минерального масла, эмульгатора и легирующих элементов.

Используемые на предприятиях водомасляные эмульсии имеют ограниченный срок службы и начинают разлагаться летом через 2 – 3 недели, зимой – через 5 – 6 недель. Поэтому проблема состоит не только в приготовлении качественной эмульсии, но и в восстановлении этих жидкостей для возвращения их в производство.

В институте импульсных процессов и технологий (г. Николаев) выполнены исследования влияния высоковольтного электрического разряда в жидкости на процессы приготовления и регенерации водомасляных эмульсий.

Все исследования проводились на стандартных эмульсолах "Укринол 1", ЭТ-2 и модельных жидкостях, в которых вместо эмульсола использовалось минеральное масло И12А, а в качестве эмульгатора – технические моющие средства. Для исследований создана опытная электрогидравлическая (ЭГ) установка со следующими характеристиками:

- потребляемая мощность – 5,0 кВА;
- напряжение питающей сети – 380 В;
- производительность при изготовлении СОЖ – от 1,5 до 2,3 м³/ч;
- производительность при регенерации СОЖ – от 0,5 до 0,7 м³/ч.

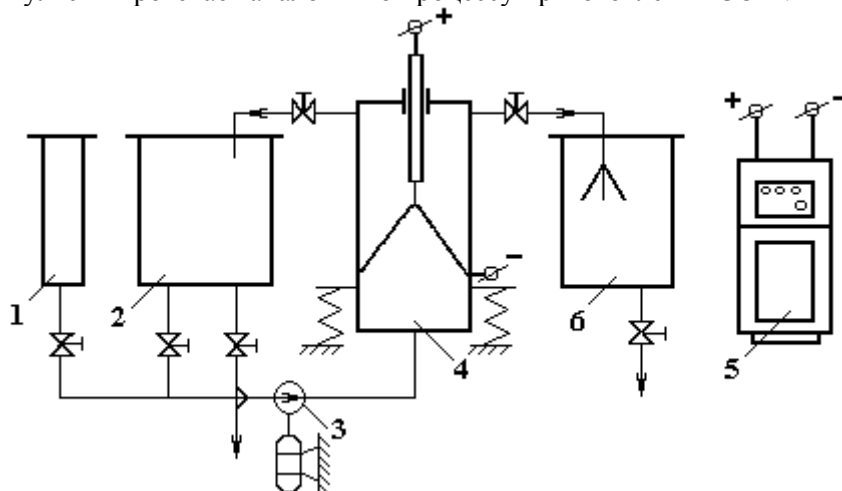
Схема такой установки изображена на рисунке.

При изготовлении СОЖ эмульсол из бака 1 подается насосом 3 вместе со специально подготовленной водой из бака 2 в необходимой пропорции в разрядную камеру 4. Одновременно от генератора импульсного тока (ГИТ) 5 на электроды разрядной камеры 4 в соответствии с требованиями технологического процесса подается высокое напряжение.

Электрический разряд между электродами разрядной камеры 4 диспергирует масляную фазу эмульсии, перемешивает ее с водой, преобразуя в СОЖ. Из разрядной камеры 4 СОЖ попадает в бак 6 для накопления эмульсии или возвращается в бак 2 для повторной обработки.

Восстановление эмульсии происходит следующим образом. Очищенная от механических примесей СОЖ заливается в бак 2. Из бака 2 СОЖ с добавлением из бака 1 определенного количества

свежего эмульсола (в соответствии с техпроцессом) насосом 3 подается в разрядную камеру 4. Далее восстановление эмульсии протекает аналогично процессу приготовления СОЖ.



Электрогидравлическая установка:

1 – бак с эмульсом; 2 – бак с технической водой; 3 – электронасос; 4 – разрядная камера; 5 – генератор импульсного тока; 6 – бак со смазочно-охлаждающей жидкостью

В процессе исследований эффективность ЭГ обработки приготовления и восстановления СОЖ оценивалась следующими показателями: эффективностью эмульгирования; дисперсностью масляной фазы; стабильностью эмульсии; физическому и биохимическому разрушению; суммарными затратами электроэнергии на изготовление эмульсии.

Исследования показали, что в процессах приготовления и регенерации СОЖ по новой технологии происходит высокоэффективное диспергирование масляной фазы. Даже при однократной обработке в ЭГ установке происходит 95% эмульгирование, и тонкодисперсная масляная фаза с размерами частиц до 7 мкм составляет до 80% от всего объема масла в жидкости.

Оценкой стабильности свойств СОЖ после приготовления и регенерации установлено, что она от 2,5 до 5 раз превышает предусмотренные стандартом показатели и значительно выше, чем при используемых сегодня в промышленности процессах.

Периодическая активация СОЖ в ЭГ установке позволяет поддерживать длительное время стабильность жидкости к физическому и биохимическому разрушению.

Исследования показали также, что затраты электроэнергии при приготовлении эмульсии в 2,5 раза меньше, чем при ультразвуковом методе, который считается прогрессивным.

Оборудование для использования ЭГ технологии отличается своей универсальностью и его можно использовать для различных эмульсий. Оно занимает площадь не более 5 м² и не требует высокой квалификации обслуживающего персонала.

Таким образом, исследования показали, что в области металлообработки создан новый эффективный техпроцесс и оборудование для изготовления и регенерации СОЖ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бердичевский Е.Г. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки материалов. М., 1984.
2. Латышев В.Н. Повышение эффективности СОЖ. М., 1985.

Поступила 15.07.03

Summary

The article contains results of investigations on the influence of high-voltage discharge in liquids on the process of water-oil emulsion preparation. This treatment is proved to improve the quality and service properties of the liquids intended for lubrication and cooling. A conclusion has been made on the expediency of the technology and equipment utilization in the metal processing industry.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ С УЧЕТОМ ПЕРВИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКА

*Ташкентский государственный технический университет им. А.Р. Беруни,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Узбекистан*

Приводятся данные по изучению взаимодействия поверхности кремния с кислородом в процессе его окисления в сухом кислороде. Определены условия, при которых возможно использование кинетики процесса термического окисления для изучения теории образования сверхтонких пленок кремния с учетом десорбируемых частиц на его поверхности. Предложено математическое уравнение для описания кинетики окисления реальной поверхности кремния в сухом кислороде с учетом десорбции частиц на поверхности кремния.

Экспериментальные исследования последних лет показали, что на начальной стадии окисления кремния происходят некоторые другие физико-химические процессы, которые необходимо учитывать для управления и изменения электрофизических свойств приборов, изготовленных на основе МОП – технологии.

Современные требования к этим приборам становятся особо жесткими, потому что при увеличении их чувствительности имеется возможность применения прецизионных методов измерения и контроля параметров базового образца. Это означает, что последующие поколения полупроводниковых приборов в процессе изготовления Si – SiO₂ структур с заданными параметрами требуют учета таких параметров, как зарядовое состояние [1–2].

С точки зрения теории кинетики окисления основной причиной нестабильности зарядовых состояний Si – SiO₂ структур является первичное образование окисного слоя кремния. На наш взгляд, в начальной стадии окисления надо учитывать не только процесс адсорбции, но и десорбции атомов из приповерхностного слоя полупроводника. Развивая идею, предложенную в работах [1, 3], на основе экспериментальных данных удалось вывести кинетические уравнения, описывающие рост оксида кремния в процессе термического окисления в виде

$$\begin{aligned} (Q+Q_0)^2 &= 2Kt + 2A\tau_A \left(1 - e^{-t/\tau_A}\right) + 2B\tau_B \left(1 - e^{-t/\tau_B}\right) - 2B\tau_B \left(1 - e^{-t/\tau_B}\right) + Q_0^2, \quad (1) \\ G &= -2B\tau_B \left(1 - e^{-t/\tau_B}\right), \quad (1a) \end{aligned}$$

где Q – количество прореагировавшего кислорода за время t ; Q_0 – количество кислорода, содержащегося в начальной пленке; K – параболическая константа скорости окисления; A и B – постоянные, характеризующие начальную неравновесную концентрацию точечных дефектов в анионной и катионной подрешетках соответственно; B – постоянные, характеризующие начальную десорбирующую концентрацию точечных дефектов; τ_A и τ_B – постоянные времена релаксации точечных дефектов кислорода и кремния в окисной пленке соответственно; τ_B – постоянные времена, характеризующие десорбцию частиц.

Слагаемое в правой части уравнения (1), входящее с отрицательным знаком G , на наш взгляд, учитывает процесс десорбции атомов на поверхности полупроводника. Одновременность процессов адсорбции и десорбции приводит к квазиравновесному состоянию после истечения времени t_0 с начала процесса окисления. Вследствие сложности механизмов окисления на начальной стадии процесса, наличия разных сопутствующих процессов на данной стадии эксперимента, необходимо использовать прецизионные неинерционные методы измерения. Поэтому использованный нами метод термомикрогравиметрического измерения дал возможность выделения слагаемого G в уравнении (1).

Благодаря автоматическому цифрорпечатающему блоку записи прецизионного измерения количество адсорбированных и десорбированных атомов подсчитывается каждые 30 секунд.

Анализ результирующей кинетической кривой, полученной из измерений, показывает наличие минимума при $t = t_0$, появление которого можно объяснить прохождением одного из следующих процессов. Первое – испарение подложки при одновременной адсорбции кислорода. Второе – испарение подложки при одновременной десорбции кислорода. Третье – десорбция и адсорбция кислорода, а также десорбция других примесей. Принимая во внимание возможности перечисленных процессов, составлена таблица, учитывающая молярные массы возможных соединений.

Адсорбированные частицы на поверхности подложки находятся в неравновесном состоянии. Предположим, что концентрация адсорбированных частиц на поверхности подложки равна G . При заданных условиях эксперимента в единицу времени десорбируется g_t частиц, а g_n – их начальное значение, то есть до начала окисления. Изменение во времени концентрации адсорбированных неравновесных частиц определяется уравнениями

$$\frac{dG}{dt} = g_n - g_t, \quad (2)$$

$$g_t = \frac{n_s - n_t}{\tau_g} = \frac{\Delta n}{\tau_g}. \quad (3)$$

Здесь n_t – число десорбированных частиц, τ_g – постоянная времени релаксации десорбирующихся частиц, $1/\tau_g$ – частота десорбции одной избыточной частицы, n_s – поверхностная концентрация частиц.

Пользуясь понятием времени жизни, уравнение (2) можно записать в виде

$$\frac{dG}{dt} = g_n - \frac{\Delta n}{\tau_g}. \quad (4)$$

Стационарная концентрация носителей заряда до окисления равняется

$$n = g_n \tau_g. \quad (5)$$

Величина τ_g зависит от физических особенностей десорбции отдельных частиц. При этом τ_g зависит от концентрации n , а также от температуры. Поэтому τ_g не является характеристикой данного образца (кремния), а зависит и от условий режима окисления.

В случае, когда τ_g можно считать феноменологической величиной, следует определить кинетику десорбционных процессов, и поэтому последующее интегрирование уравнения (4) дает

$$G = g_n \cdot \tau_g - C \cdot e^{-t/\tau_g}, \quad (6)$$

где C – постоянная интегрирования, определяемая начальными условиями.

Если в начале подложка находилась в термодинамическом равновесии, а затем в момент времени t изменили условия окисления, то начальные параметры находим для исходного состояния $t = 0$, $n = 0$. Отсюда получим:

$$C = g_n \cdot \tau_g. \quad (7)$$

С учетом уравнения (7) зависимость (6) имеет следующий вид:

$$G = g_n \tau_g - g_n \tau_g e^{-\frac{t}{\tau_g}}, \quad (8)$$

$$G = g_n \tau_g \left(1 - e^{-t/\tau_g} \right). \quad (9)$$

Из анализа экспериментальных данных имеем $g = 2Б$, и уравнение (9) можно записать в виде

$$G = 2Б\tau_g \left(1 - e^{-t/\tau_g} \right). \quad (10)$$

Здесь $Б$ – постоянная, характеризующая начальную неравновесную концентрацию десорбирующихся частиц.

Таким образом, впервые предложено уравнение для описания кинетики окисления реальной поверхности кремния в сухом кислороде с учетом десорбции частиц на поверхности кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арсламбеков А.В., Сафаров А.С. // Микроэлектроника, М. 1980. Т.9. Вып.1. С. 54–60.
2. Сафаров А.С., Арсламбеков В.А. Механизм образования оксида кремния как функции концентрации примесей // Микроэлектроника. 1997. Т.26. Вып.1. С. 71–72.
3. Арсламбеков В.А. // Сб. “Проблемы физической химии поверхности полупроводников” / Под ред. чл. кор. АН СССР А.В. Ржанова. Новосибирск, 1978. С.107.

Поступила 29.04.03

Summary

The data on interaction of silicon surface with dry oxygen are reported. The mathematical equation for the description of oxidation kinetics of silicon surface in the dry oxygen taking into account desorption of particles on the silicon surface is proposed.

М.К. Бахадирханов*, Ш.Б. Ибрагимов*, И.Р. Камолов**

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Au-n-InP СТРУКТУР

**Государственный технический университет им. Абу Райхана Беруни,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Узбекистан*

***Навоийский государственный горный институт*

Технология изготовления полупроводниковых приборов (металл–полупроводник, металл–окисел–полупроводник, полевых транзисторов с затвором Шоттки и др.) базируется на трех основных операциях: химическом травлении, фотолитографии и металлизации. Операция фотолитографии и режим ее проведения практически не зависят от особенностей полупроводника. В то же время химическое травление и режимы формирования металлических покрытий в значительной степени определяются физико-химическими свойствами самого полупроводника.

Анализируя приведенные ранее результаты исследований и данные других авторов, можно заключить, что характеристики контактов М-InP зависят от физико-химических свойств поверхности InP, которые в значительной степени определяются режимами ее предварительной обработки, влияющими на стехиометрию поверхности, толщину и фазовый состав собственных оксидов. Так как химическая обработка относится к способам воздействия, оказывающим наиболее выраженное влияние на состояние поверхности, то очевидно, что правильный выбор режимов ее проведения приобретает особое значение при разработке металлов формирования барьеров Шоттки с воспроизводимыми параметрами.

Влияние химической обработки на параметры барьеров Шоттки М-InP оценивалось по ВАХ и ВФХ контактов Au-n-InP(100) ($S = 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$), сформированных методом термического напыления Au на подложки n-InP ($N = 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при температуре 403–423 К. В качестве химических реагентов, оказывающих влияние на первоначальное состояние поверхности, использовались растворы, состав которых приведен в табл. 1, 2. Все подложки перед химической обработкой подвергались глубокому химическому травлению в растворе Br_2CHCOOH . После изготовления контакты подвергались искусственному старению путем их выдержки при $T = 363:373 \text{ К}$ в течение 18 суток.

Влияние химической обработки на состояние поверхности n-InP оценивалось также по интенсивности краевой фотолюминесценции, возбуждаемой с помощью лазера ЛГ-106М ($\lambda = 0,56 \text{ мкм}$) и данных лазерной эллипсометрии, проводимой на эллипсометре ЛЭМ-3М ($\lambda = 0,632 \text{ мкм}$, $\varphi = 45^\circ$).

Таблица 1. Влияние химического травления на толщину СО и уровень загрязнения поверхности InP углеродом

№	Состав травителя	Уровень загрязнения по углероду, отн. ед.		Толщина СО, А	
		исходные	3 ч выд.	исходные	3 ч выд.
1	Cl	1,6	5,6	6,2	7,3
2	Cl:HNO ₃ = 1,6	2,0	6,0	5,8	6,2
3	Cl: HNO ₃ :CH ₃ COOH=1:3:15	3,2	8,0	11,2	10
4	Cl: HNO ₃ :H ₂ O = 2:1:10	4,2	7,0	8,3	8,0
5	Cl:H ₂ O ₂ :CH ₃ COOH = 1:1:3	2,8	6,3	6,6	7,2
6	Cl:HNO ₃ :H ₂ SO ₄ = 1:3:2	1,8	6,5	6,8	6,8
7	Cl:H ₃ PO ₄ = 1:1	3,2	5,2	5,8	5,8
8	SO ₂ :H ₂ O ₂ :H ₂ O = 3:1:1	1,0	6,0	6,2	6,2
9	Br ₂ :CH ₃ COOH	2,8	7,3	7,6	8,2

Примечание. Глубина травления 1 мкм. Нормировка по углероду проведена относительно уровня загрязнения поверхности InP после обработки в растворе H₂SO₄:H₂O₂:H₂O = 3:1:1. Температура травителя 298 К.

Таблица 2. Влияние предварительной химической обработки на толщину СО и уровень загрязнения поверхности InP углеродом

Состав раствора, используемого для обработки InP	Уровень загрязнения по углероду, отн. ед.		Толщина СО, А		
	исходные	3 ч выд.	исходные	3 ч выд.	24 ч выд.
10% H ₂ SO ₄	2,0	5,7	5,9	5,6	6,4
10% H ₃ PO ₄	1,7	8,5	5,6	6,4	6,5
10% HCl	1,8	10	5,2	6,3	6,0
10% HF	2,0	13	4,3	7,0	6,6
10% HNO ₃	2,8	9,3	5,3	6,2	6,0
HCl:H ₂ O ₂ = 1:5	3,6	8,6	10	12	16
HCl:HNO ₃ :H ₂ O = 1:1:10 (T = 25 °C)	3,6	10	6,3	8,0	10
HCl:HNO ₃ :H ₂ O = 1:1:10 (T = 80 °C)	3,7	13	8,0	12	16
H ₃ PO ₄ :H ₂ O ₂ = 1:5	3,4	10	12	14	14
H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O = 3:1:1	1,0	2,8	6,0	6,7	6,3
1% Br:CH ₃ COOH	1,4	5,0	7,0	7,3	8,0
H ₂ O ₂ (T = 70:80 °C)	3,3	6,4	20	26	24
NH ₄ OH (T = 79:80 °C)	3,0	7,1	15	17	16
5% KOH	3,7	8,6	16	18	18
5% NaOH:H ₂ O ₂ = 1:1	3,3	9,3	20	21	22
5% NaOH:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:1:10	3,9	8,6	18	20	21
NH ₄ OH:H ₂ O ₂ = 1:1	3,4	8,6	18	20	20
NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:5:10	3,3	10	16	18	18

Примечание. Уровень загрязнения по углероду нормирован относительно поверхности InP обработки в H₂SO₄:H₂O₂:H₂O = 3:1:1. Время обработки 10 мин. Там, где не указана температура обработки, она составляла 398 К.

Основные результаты, полученные в ходе исследований, сведены в табл. 2 (в скобках указаны усредненные значения). На их основе можно заключить следующее:

1. Химическая обработка действительно является важным фактором управления поверхностными свойствами InP, приводящими к изменению практически всех параметров контактов Au-n-InP. Как видно, при варьировании видом химической обработки коэффициент неидеальности ВАХ, $\Phi_0^{\text{эф}}$ и напряжение пробоя могут изменяться соответственно 1,06 – 1,8, 0,35 – 0,68 эВ и 3–10 В. Причем сре-

ди используемых растворов нет травителей с идентичными последствиями от влияния обработок на параметры контактов, что подтверждает специфичность воздействия на свойства поверхности фосфида индия каждого травителя и объясняет наблюдаемый разброс параметров контактов Au-*n*-InP, полученных разными авторами. Это же делает необходимым и строгое соблюдение при изготовлении приборных структур уже выбранных и апробированных режимов обработки поверхности InP.

На основании анализа ВФХ делаем вывод, что изменение вида химической обработки сопровождается и изменением поверхностной концентрации ионизированных центров.

2. Обработка в растворах на основе неорганических кислот позволяет получить поверхность InP с минимальной толщиной собственного оксида. В нашем случае это проявляется в близости значений n к 1,7, $d_{ок} = 0,5 - 0,7$ мкм и малом различии в величинах $\Phi_0^{эф}$, определенных по прямым, обратным ВАХ и ВФХ. В то же время растворы на основе щелочей, $H_2O_2-H_2O$ и Br_2-CH_2COOH оставляют на поверхности после обработки достаточно толстый собственный оксид InP $d_{ок} = 1 - 2,5$ нм. В результате у контактов Au-*n*-InP, созданных на поверхности фосфида индия, после такой обработки коэффициент неидеальности ВАХ значительно больше 1,0. Значит, для получения контактов М-*n*-InP с характеристиками, близкими к "идеальным", поверхность InP перед осаждением металла необходимо обрабатывать в кислотных растворах на основе HF, HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 . При этом предпочтение следует отдавать растворам $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$, дающим минимальный разброс параметров контактов по площади пластины.

Малый разброс параметров при n , близком к 1,0, имеют и контакты Au-*n*-InP, сформированные на поверхности фосфида индия после обработки в HCl- H_2O и $H_3PO_4-H_2O$. Однако в отличие от $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ после обработки в HCl- H_2O и $H_3PO_4-H_2O$ отмечено значительно более резкое падение интенсивности краевой фотолюминесценции химически обработанного фосфида индия при его последующей термообработке при $T_{отж} = 353:473$ К (см. табл. 2). Это, естественно, может привести к более сильной чувствительности параметров контактов М-*n*-InP, сформированных на поверхности, обработанной HCl- H_2O и $H_3PO_4-H_2O$, по сравнению с обработкой в $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ к температурным режимам их изготовления.

Что касается разброса параметров контактов Au-*n* InP по площадям пластины при обработке InP в других растворах (Br_2-CH_3COOH , HF- H_2O), то, по нашему мнению, основной причиной этого служит как непостоянство толщины СО, так и фазового состава границы раздела, определяющего энергетическую структуру поверхностных состояний. Это базируется на наблюдаемом несоответствии между значениями n и $\Phi_0^{эф}$ контактов, формируемых в различных точках поверхности, когда рост n не всегда сопровождается увеличением $\Phi_0^{эф}$ и, наоборот, контакты с максимальной величиной $\Phi_0^{эф}$ не всегда имеют завышенные значения n . Примечательно, что химическая обработка поверхности InP, при которой наблюдается разброс параметров барьеров Шоттки по площади пластины, характеризуется существенно неоднородным распределением физико-химических свойств поверхности фосфида индия и по данным других авторов. Например, в [1] указывается на рост диэлектрической пленки при ее осаждении на поверхность InP, обработанной в HF, а в [2] говорится о заметной невоспроизводимости контролируемых с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии электронных свойств поверхности InP, подвергнутой воздействию растворов, содержащих Br_2 и HBr.

3. Следует признать, что наличие СО на поверхности InP не всегда сказывается отрицательно. Если проанализировать влияние химической обработки на $U_{проб}$, увидим, что барьеры Шоттки с минимальной толщиной СО обладают минимальным $U_{проб}$. В то же время появление между металлом и полупроводником СО после обработки поверхности InP в таких растворах, как Br_2-CH_3COOH , NH_2OH-H_2O , $H_2O_2-H_2O$, способствует заметному увеличению $U_{проб}$. Отсутствие подобного эффекта в случае обработки поверхности InP в КОН- H_2 , также приводящей к образованию СО заметной толщины, можно объяснить особенностью фазового состава образующегося СО, который по данным [3] представляет собой слой, содержащий в основном In_2O_3 , обладающий высокой проводимостью и слабо ограничивающий ток через контакт.

4. При анализе электрических характеристик контактов Au-*n*-InP интересен и тот факт, что барьеры Шоттки, полученные на поверхности, обработанной в щелочной среде ($pH > 7$), обладают более слабой температурной зависимостью I_s , свидетельствующей о пониженной Φ_0^T таких контактов. Действительно, если после обработки в кислотных растворах ($pH > 5$) Φ_0^T контактов Au-*n*-InP, определенных по зависимости $\ln I_s/T^2 = f(1/T)$, составляет 0,34 – 0,44 эВ, то после обработки в щелочном растворе КОН- H_2O Φ_0^T контактов равны 0,2 – 0,3 В. Если вспомнить, что в системе М-InP Φ_0^T

определяется энергетической структурой дефектов [4], то это служит еще одним подтверждением вывода, что с помощью химической обработки, путем подбора соответствующего состава травителя можем управлять не только фазовым составом СО, но в определенной степени и энергетической структурой дефектов, влияющих на величину Φ_0^T . О том, что это происходит на самом деле, можно судить и по изменению интенсивности краевой фотолюминесценции, которая согласно [5] очень чувствительна к скорости поверхностной рекомбинации, определяемой плотностью поверхностных состояний и их энергетическим положением. Как видно из табл. 2, InP, подвергнутый обработке в щелочной среде, особенно с последующей термообработкой при $T_{отж} = 353$ К, более чем на порядок величины ниже, чем после обработки InP в кислотном растворе. Наблюдаемое снижение Φ_0^T контактов, созданных на поверхности *n*-InP, подвергнутой щелочной обработке, сопровождаемое уменьшением ширины ОПЗ, свидетельствует, что истинный рост скорости поверхностной рекомбинации при обработке InP в щелочной среде относительно кислотной еще выше. Исходя из общих представлений о механизме поверхностной рекомбинации можно предположить, что рост скорости поверхностной рекомбинации при щелочной обработке, связан с ростом плотности поверхностных состояний донорного этапа вблизи или ниже Ед/2InP. При рассмотрении модели поверхностных состояний с непрерывным энергетическим распределением такое изменение N_s при щелочной обработке находится в хорошем согласии с наблюдаемым сдвигом положения поверхностного уровня Ферми к дну зоны проводимости. Об увеличении N_s при энергиях $>E_d/2$ InP можно судить и по данным измерений $N_s(E_g)$ с помощью ВФХ МДП структур Al *n*-InP, в которых поверхность InP перед осаждением Al₂O₃ подвергалась обработке в растворе NH₄OH [5].

Следует отметить, что такой вывод о возможности управления физико-химическими свойствами поверхности, следовательно, и параметрами границы раздела М-InP, не являющимся принципиально новым, полностью соответствует современному представлению о процессах, происходящих на границе раздела твердое – жидкое и находится в прямой взаимосвязи с влиянием pH раствора на окислительно-восстановительные свойства поверхностной группы атомов и концентрацию "ОН" индуцированных состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Weinberg J.* InP Solar cells for use in space. Solar cells. 1990. № 2 – 3. P. 225 – 244.
2. *Griffiths J.E., Schwartz G.P., Sunder W.A., Schonhorn H.* Commentson "thermal oxidation of InP and properties of oxide film" // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 3. P. 1932 – 1833.
3. *Yamaguchi M.* Commentson "Thermal oxidation of InP and popertties of oxide" // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 3. P. 1834–1835.
4. *Стриха В.И., Кильчицкая С.С.* Солнечные элементы на основе контакта металл–полупроводник. С-Петербург, 1991.
5. *Газаков О., Чарыев Я., Оразбердиев А.* Некоторые электрические свойства диодных структур на основе Au-InP // Изв. АН ТССР. Сер. ФТХ и Г. 1985. № 1.

Поступила 18.03.03

Summary

The paper reports the results of investigations of chemical processing influence on parameters of Schottky barriers M-InP. The influence was estimated according to CVD and VFD of contacts Au-*n*-InP (100) ($S = 4,10 - 2$ cm²) formed by the method thermal deposition of Au on substrates *n*-InP ($N = 1018$ cm³), 403 – 423 K. It is shown, that chemical processing is the important factor of control of the superficial properties of InP which effect practically on all parameters of contacts Au-*n*-InP. At variation of a kind of chemical processing the factor of non-ideality of CVD, Φ_0^{ph} and the voltage of breakdown can change within the limits of 1,06 – 1,8, 0,35 – 0,68 eV and 3 – 10 V, respectively. At the analysis of electric characteristics of contacts Au-*n*-InP it is seen that Schottky barriers received on a surface that was processed in alkaline medium (pH > 7) possess weaker temperature dependence I_s . This fact testifies about decreased Φ_0^T of such contacts.

ИНФОРМАЦИЯ

МЕЖДУНАРОДНАЯ ШКОЛА-СЕМИНАР В ОБЛАСТИ ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ «ПЕТРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ»

Очередное заседание Международной школы-семинара «Петровские чтения» состоялось 11 ноября 2003 года в Институте прикладной физики АН РМ и было посвящено проблеме «Электрохимия и устойчивое развитие». В заседании приняли участие более 50 человек из Молдовы и Украины.

Во вступительном слове академик-секретарь Отделения физико-математических и технических наук, академик АН РМ В.Г. Канцер подчеркнул важную роль, которая в настоящее время отводится проблеме устойчивого развития во всем мире, начиная со знаменитой сессии ООН в Рио де Жанейро в 1992 году. Было отмечено, что электрохимии мира также находятся не в стороне от обсуждения и посильного участия в решении проблем устойчивого развития, о чем, в частности, свидетельствует очередное годовое заседание Международного электрохимического общества (ISE), состоявшееся в конце августа – начале сентября 2003 года в Бразилии и посвященное той же тематике: «Электрохимия и устойчивое развитие». Отмечалось также, что проблема устойчивого развития Молдовы является предметом обсуждения как на Общем собрании Академии наук Молдовы, так и на конференции, проводимой Отделением физико-математических и технических наук.

В докладе проф. А.И. Дикусара (ИПФ АН РМ, Молдова) «Нелинейная динамика глобальных демографических процессов и особенности развития электрохимической науки на рубеже XX и XXI веков» приведены результаты прогнозирования протекания демографических процессов в XXI веке (модель С.П. Капицы). Показано наличие взаимосвязи между демографическими процессами и закономерностями информационного (научного) развития общества. Вышеуказанный вывод демонстрируется результатами наукометрического анализа вклада различных стран в мировой информационный процесс: по всем наукам в целом (1994 – 2000 гг.); в области электрохимии (1999 – 2002 гг.; данные анализа публикаций в журналах, анализируемых SCI). Показана корреляция между скоростью роста вклада в мировой информационный процесс в области электрохимии и демографическими процессами.

В интересном докладе проф. О.С. Ксенжека (Днепропетровский химико-технологический университет, Украина) «Проблема устойчивого развития глазами электрохимика» показана возможность использования методов термодинамики для описания процессов социально-экономического развития общества. Следует особо подчеркнуть нетривиальность подхода автора к решению сложных социально-экономических задач и возможность их количественного описания с использованием методов термодинамики.

В докладе проф. С.А. Петровой (Днепропетровский химико-технологический университет, Украина) «Глобальное неравенство, перспективы устойчивого развития и использование научного потенциала» методами количественного анализа (в основе которых лежит термодинамический подход) показаны эффекты взаимного влияния процессов экономического и информационного (научного) развития в современный период. Проблемам достижения условий устойчивого развития в Молдове посвящен доклад д-ра О.И. Казанцевой (Институт географии АН РМ, Молдова) «Устойчивое развитие. Тенденции и перспективы Молдовы».

Все доклады вызвали живой интерес. Активное обсуждение и дискуссии как во время заседаний, так и в перерывах послужили свидетельством актуальности тематики, оригинальности многих обсуждаемых идей и методов решения проблем.

Заседание школы-семинара завершилось информационным сообщением о прошедших в течение последних нескольких месяцев конференциях, совещаниях и семинарах в области электрохимии и электрических методов обработки материалов.

Оценивая двухгодичный опыт проведения «Петровских чтений», можно заключить, что Международная школа-семинар существенно оживила научную жизнь Республики, стала источником ценного опыта, местом обмена оригинальными идеями, значительно расширила возможности исследователей и разработчиков, продолжающих работать в этой актуальной для современной социально-экономической жизни области науки и ее технических приложений.

А.И. Дикусар