

Выводы

Проведенные эксперименты показали, что применение резонатора приводит к перераспределению энергии электромагнитного поля по пространству под колпаком установки для магнетронного напыления.

Такое перераспределение приводит к упорядочиванию формируемой поверхности, возникновению на ней фрактальных фигур [2].

Список литературы

1. Serov I., Anisimov A., Lukyanov G., Margolin V., Soltovskaya I. Nonlinear effects and chaotic nonequilibrium behavior with the thermal effect on the nano-dimensional metallic films. Proceedings on International Conference Physics and Control PhysCon – 2005, IEEE Catalog Number : 05EX1099C, August 24 – 26, 2005, Saint Petersburg, Russia, p. 778–780.

2. Серов И.Н., Лукьянов Г.Н. Обработка трехмерного изображения поверхности. Поверхность, 2004, №7, С.35–37

3. Серов И.Н., Лукьянов Г.Н., Марголин В.И., Солтовская И.А. Динамической эволюция фрактальной металлической наноповерхности. Фракталы и прикладная синергетика. **Сб. статей.** С. 147–148. – Изд-во Интерконтакт – Наука, Москва, 2005. – 280 с.

4. Серов И.Н., Анисимов А.В., Барченко В.Т., Голубок А.О., Лукьянов Г.Н., Марголин В.И., Мирошниченко С.К., Сапожников И.Д. Математическое моделирование взаимодействия электромагнитного излучения с кремниевой самоаффинной поверхностью. Офиц. материалы науч.-практ. конф. «Голография ЭКСПО-2006», М. 2006., с.102–103.

Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды

**Н.Б. Даниленко, А.И. Галанов,
Я.И. Корнев, П.В. Балухтин,
Л.Н. Шиян, Т.А. Юрмазова,
Н.А. Яворовский, Г.Г. Савельев**

1. Введение

В НИИ Высоких напряжений при Томском политехническом университете, на основе фундаментальных электрофизических исследований [1] уже более сорока лет проводятся работы по применению импульсных электрических разрядов (ИЭР) в различных областях науки и техники. Применение ИЭР в технологии получения материалов началось с разработки метода и соответствующей установки для получения нанопорошков металлов электровзрывом проводников (проволочек) – ЭВП [2–5]. В дальнейшем были развернуты работы по использованию ИЭР для очистки пи-

тьевых и производственных вод [6–8] и получения нанопорошков в воде и водных растворах.

ИЭР – это сложное физико-химическое явление, которое характеризуется разнообразием энергий, электрофизических, временных и размерных характеристик, сочетанием ряда стадий и внешних проявлений. Кроме того, это разнообразие усиливается возможностью осуществления разрядов в многофазных средах.

Ранее были исследованы реакции при очистке воды под действием импульсного барьерного разряда в гетерогенной среде «вода-воздух» [8, 9]. Важно то обстоятельство, что в этом случае вся вводимая энергия действует на среду, приводя к образованию химически-активных частиц, и не воздействует на электроды.

В последнее время получены результаты, которые свидетельствуют о высокой эффективности ИЭР в воде с металлической нагрузкой при очистке воды от различных примесей. Частицы загрузки имеют размер несколько миллиметров и фактически представляют собой электроды, распределенные по объему водного раствора [10, 11]. Воздействие ИЭР на металлическую нагрузку приводит к эрозии электродов и образованию высокодисперсных материалов [12–23].

В настоящей работе будет более подробно рассмотрено физико-химическое действие ИЭР на металлические загрузки, которое приводит к эрозии электродов с последующим образованием наночастиц, а также реакции этих частиц с водой и примесями.

2. Экспериментальная установка и параметры ИЭР

Схема установки для проведения экспериментов представлена на рис. 1.

Установка состоит из реактора и импульсного источника питания. Корпус реактора изготовлен из диэлектрического материала. На дне реактора помещен слой металлической загрузки, которая

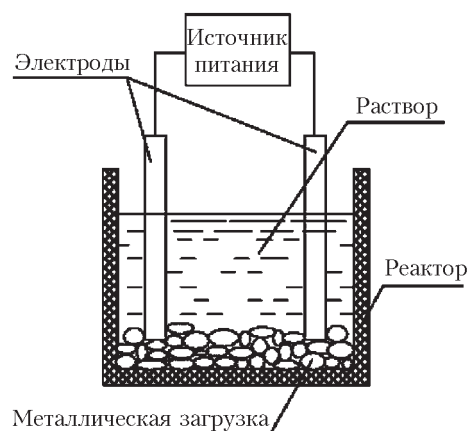


Рис. 1. Блок-схема установки

представляет собой кусочки металла (обломки стружки) с характерными размерами $\sim 10 \times 5 \times 2$ мм. Толщина слоя составляла 10–30 мм. Внешние электроды, подводящие энергию к загрузке, расположены у противоположных стенок реактора и слегка поджимают стружку в местах контакта. Расстояние между внешними электродами составляло 10–30 см.

К внешним электродам прикладывается импульсное напряжение с амплитудой 400–1000 В, частотой следования импульсов $100\text{--}700\text{ с}^{-1}$, длительностью импульса 20 мкс. Максимальный ток разряда составлял 250 А, энергия в импульсе 0,5–2 Дж/импульс. Источник питания построен по принципу разряда емкостного накопителя на нагрузку через быстродействующий тиристор и разделительный трансформатор. Типичная осциллограмма импульсов напряжения и тока представлена на рис.2.

Поскольку контакты между кусочками металла весьма слабые и окисленные, то существует некоторое пороговое напряжение, ниже которого процесс не может быть осуществлен. С увеличением напряжения количество микроударов увеличивается. По внешнему виду эти микроудары могут быть классифицированы как типичные искровые.

Известно, что импульсный барьерный разряд в водо-воздушном потоке, примененный ранее для очистки воды [8], развивается до стадии первич-

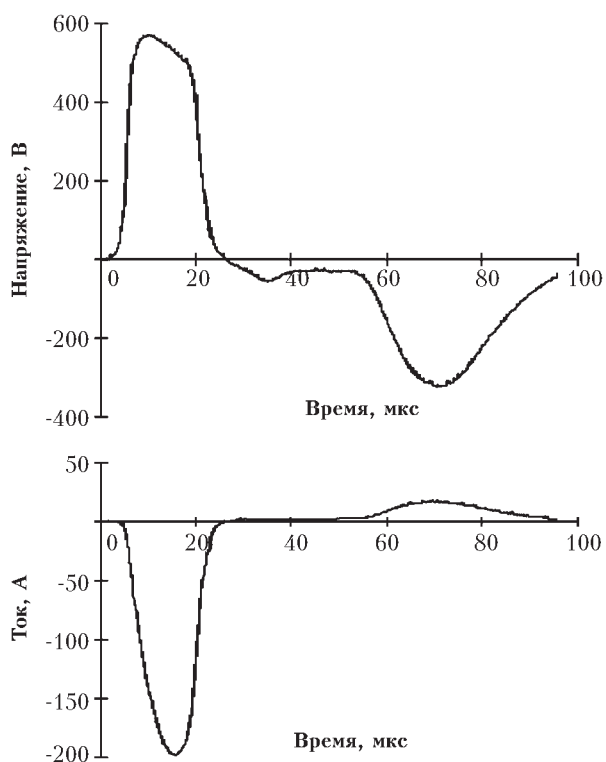


Рис.2. Осциллограммы тока и напряжения ИЭР в воде с металлической загрузкой

ных каналов с малой степенью ионизации (порядка 10^{-5}), температурой электронов $\sim 10^4$ К и температурой тяжелых частиц в каналах, близкой к комнатной [9]. Такой тип разряда эффективен для осуществления реакций в режиме, подобном радиационно-химическому.

В противоположность этому, искровой ИЭР в воде на металлических загрузках с длительностью импульса в десятки микросекунд и короткими межэлектродными промежутками существенно локализован, имеет высокую плотность вещества, так что до высокой температуры нагреваются не только электроны, но и тяжелые частицы [13, 24]. Поэтому почти вся энергия ИЭР передается микроконтактам металлической загрузки, а основное действие разряда должно быть связано с процессами на электродах, с их эрозией. В работе [24] показано, что эродированные при искровом разряде в воде частицы металла имеют температуру 2200 К.

При увеличении межэлектродного расстояния все большая доля энергии вкладывается в раствор (среду), а разрушение электродов замедляется.

В соответствии с приведенной картиной использование ИЭР при очистке воды и получении композиционных материалов возможно, в основном, за счет реакций материала электрода с водой, компонентами раствора и атмосферы. При этом, чем мельче продукт эрозии, тем он должен быть активнее в этих реакциях.

Необходимо, однако, отметить, что линейные масштабы процессов в ИЭР относительно велики (10 мкм), поэтому возникает вопрос о возможности получения **нанопорошков** с размерами частиц в сотни и тысячи раз меньших.

Далее представлены экспериментальные данные необходимые для решения этих проблем, и их обсуждение.

3. Получение наночастиц при ИЭР в металлических загрузках

3.1. Получение порошков и результаты их исследований

В работах по электроискровой обработке металлов [12–16] было показано, что в результате электроэрозии получают довольно крупные (десятки микрон) порошки. Однако эти работы проведены либо на длинных (миллисекундных) импульсах, либо при контактном ЭР.

Под действием импульсов меньшей длительности (10–20 мкс) в реакторе с металлической загрузкой (рис.1) возникают искровые микроудары, распределенные по всему объему слоя загрузки [10], причем, один электрический импульс вызывает образование множества вспышек (микроударов, искр) [17]. После обработки железной загрузки в течение нескольких десятков секунд становится заметным появление взвеси черного

цвета, которая со временем частично меняет окраску на коричневую. В случае алюминиевой загрузки образуется взвесь светло-серого цвета, белеющая при хранении. Это говорит о том, что продукты эрозии практически сразу вступают во взаимодействие с окружающей средой. В случае Ti-загрузки получается черный осадок и коллоидный раствор над ним синего цвета.

Электронная микроскопия (ЭМ), химический и рентгенофазовый (РФА) анализы продуктов диспергирования загрузки показали, что реакции металлических частиц с водой идут не до конца. При этом часть металла остается неокисленной, образуются как гидроксиды, так и оксиды, которые имеют развитую поверхность и различную морфологию (рис.3). В случае алюминия среди продуктов можно было наблюдать как волокнистый продукт, показанный на рис.3а, так и изометрические частицы. Причем количество волокнистого продукта возрастало с увеличением рН воды. Диаметр волокон продуктов эрозии алюминия составляет 2–10 нм, частицы $-5 \div 40$ нм, размеры пластин для железа по диагонали – около 100 нм. Удельная поверхность продукта эрозии железной загрузки после сушки при 110°C равна $105 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$, для алюминиевой $293 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$, для титановой $20 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$.

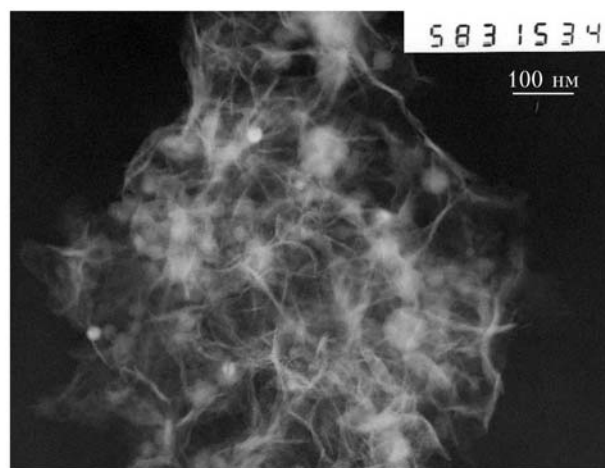
Так как в случае железной и алюминиевой загрузки почти все первичные частицы прореагировали с водой и растворенным кислородом, то на ЭМ – фотографиях видны оксогидроксиды и гидроксиды высокой дисперсности, сохраняется лишь небольшое число крупных (100 нм) металлических частиц, которые имеют шарообразную форму (рис.3а, б). В случае титановой загрузки (рис.3в) взаимодействие первичных частиц с водой приводит к образованию, по данным РФА, низших оксидов TiO , Ti_2O и металлического титана. Наиболее крупные частицы по данным электронографии состоят из титана.

По электронным микрофотографиям продукта электроэрозии титана было определено распределение частиц по размерам, представленное на рис.4.

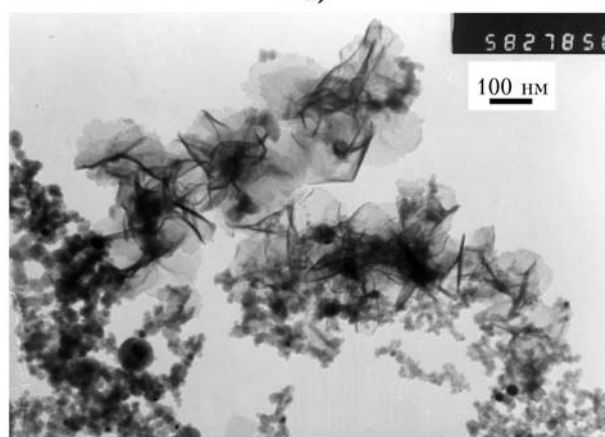
Из рисунка видно, что средний числовой размер частиц титана в осадке 32,5 нм. Подобные измерения частиц, находящихся в коллоидном растворе, дали величину 20 нм, т.е. почти все образующиеся частицы **наноразмерные**. Этот результат представляется довольно неожиданным, так как:

1) ранние исследования электроэрозионных порошков [13, 14] давали размеры в районе десятков и сотен микрон;

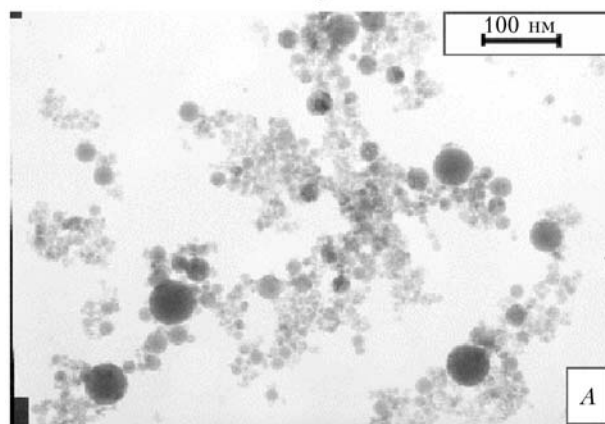
2) характерный размер области ИЭР также находится в диапазоне десятков и сотен микрон.



а)



б)



в)

Рис.3. ЭМ-фотографии твердых продуктов ЭР в воде, полученных в результате обработки: алюминиевой загрузки (а); железной загрузки (б); титановой загрузки (в)

Тем не менее, можно считать экспериментально подтвержденной возможность получения нанопорошков при действии ИЭР на металлическую загрузку в виде гранул (стружек).

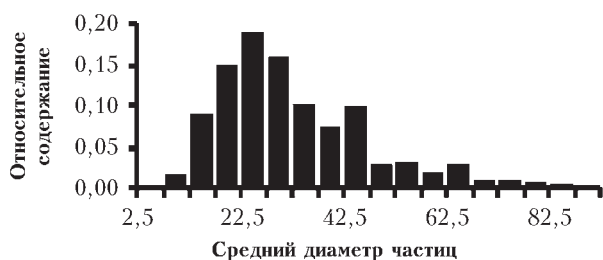


Рис.4. Распределение по размерам частиц – продуктов электроэрозии титана

3.2. Факторы, влияющие на дисперсность порошка

Энергия импульса и энергия вспышки. При подаче импульса тока с малой энергией в малых (микронных) межконтактных промежутках загрузки, помещенной в водную среду, при ИЭР развиваются достаточно высокие мощности. Оценки показали, что в каждой вспышке выделяется энергия примерно равная или большая энергии атомизации металла за времена порядка микросекунды. В результате этого происходит резкий локальный разогрев металла до температур гораздо выше температуры плавления, и возникают ударные волны. Температурные и динамические эффекты вызывают плавление и разбрызгивание металла с образованием наночастиц. Известно, что время формирования отдельных вспышек между частицами металлической загрузки существенно меньше характерных времен нарастания тока и напряжения на внешних электродах [17]. Оценка для отдельной вспышки при характерном времени пробоя $t_H = 100$ нс [24] дает значение мощности $4 \cdot 10^{12}$ Дж/(моль·с), что достаточно для образования ударных волн.

Таким образом, получение наночастиц объясняется особым механизмом ИЭР, который определяется тремя факторами:

- 1) ограниченностью во времени и в пространстве электрических разрядов (вспышек);
- 2) наличием множества контактов и, соответственно, возможности образования множества вспышек при одном импульсе;
- 3) большой мощностью, выделяемой в каждой вспышке.

Качественно этот механизм состоит в следующем: под действием ИЭР, идущего с образованием искры, происходит нагревание микроучастков на электродах; размер этих участков тем меньше, чем меньше энергия разряда, так как размеры последнего растут с увеличением энергии. Действительно, в работе [14] экспериментально показано, что с уменьшением $E_{всп}$ размер диспергированных в результате электроэрозии частиц уменьшается. В этой работе при $E_{всп} = 8$ Дж средний диаметр эродированных частиц $d_8 = 30$ мкм, а при $E_{всп} = 30$ Дж средний диаметр эродированных частиц $d_{30} = 100$ мкм. Причем эти данные получены в

условиях, когда один импульс подается на один контакт и приводит к одной вспышке. В нашем случае, из-за наличия многочисленных контактов количество вспышек, вызываемых одним импульсом, велико. Энергия одного импульса «разменивается» на большое (~100) количество отдельных вспышек – разрядов [17], возникающих на контактах между гранулами. С учетом того, что $E_{имп} \approx 1$ Дж получаем, что $E_{всп} \sim 0,01$ Дж. Линейная экстраполяция размеров частиц [14] к $E_{всп} = 0,01$ Дж дает ожидаемое $d_{0,01} = 30$ нм, что соответствует полученным нами экспериментальным данным. Интересно также, что в примененной нами системе средний размер частиц в широком диапазоне $E_{всп}$ не зависит от $E_{имп}$, т.к. рост $E_{имп}$ приводит не к росту $E_{всп}$, а к увеличению их количества. Очевидно, что регулировать средний размер можно путем изменения качества контактов (площадь, расстояние, форму гранул, давление на гранулы) и диэлектрических свойств жидкости.

Метод ИЭР в металлических загрузках может быть использован для получения весьма мелких (нано-) порошков, несмотря на то, что масштаб физических стадий ЭР более 1 мкм.

4. Химические реакции при электроэрозии в металлических загрузках

Ряд работ посвящены использованию ИЭР в металлических загрузках для проведения химических реакций, и в частности, для очистки воды от примесей [10, 11]. Эффективность преобразования электрической энергии в химическую и сам химизм процесса определяются тем, что почти вся энергия ИЭР передается электродам (частицам загрузки), приводя к их нагреванию, плавлению и испарению. Выход электроэрозии существенно больше расчетного электрохимического и возможно радиационно-химического, что связано с затратами энергии только на образование новой поверхности, количество атомов на которой составляет доли процента от общего числа атомов даже в случае образования нанопорошков. Образующиеся при этом наночастицы обладают большой удельной поверхностью и поэтому имеют более высокую химическую активность, чем исходный металл; высокая активность может быть также следствием высоких локальных температур.

4.1. Исследования химического взаимодействия эродированных металлов с водой

Состав и структура продуктов взаимодействия электроэрозионных порошков с водой может быть индикатором их активности, которая зависит как от уже упомянутых факторов, так и содержания и вида примесей, наличия, состава и свойств поверхностных пленок и от возможного содержания запасенной энергии в форме собственных дефектов и особых структур [14–23].

Было проведено сравнительное исследование свойств порошков алюминия, полученных электровзрывом проволоочки (ЭВ-порошки) и полученных электроэрозией в воде (ЭЭ-порошки). ЭВ-порошки после получения пассивировали медленной диффузией воздуха во взрывную камеру. После этого исследовали кинетику их взаимодействия с водой при температуре 40–80°C и состав получающихся продуктов [25]. ЭЭ-порошки алюминия получали на установке, показанной на рис.1, причем они сразу взаимодействовали с водой при ~50°C. Рентгенофазовый анализ показал, что ЭВ-порошки в результате реакции с водой при pH около 6 давали в основном волокнистый оксигидроксид Al(OH) – бемит, а ЭЭ-порошок представлял собой, в основном, Al(OH)₃ – байерит, частицы которого имели разнообразные формы. Исследование разложения этих продуктов в режиме ДТА (рис.5) полностью соответствует данным РФА: характер пиков ДТА соответствует известным данным для бемита и байерита.

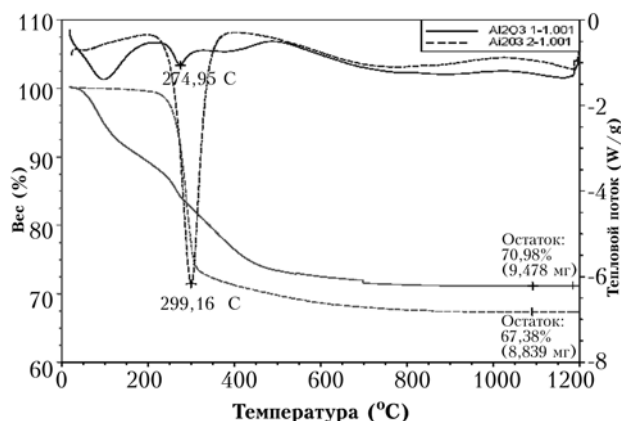


Рис.5. Данные по ДТА анализу электровзрывного и электроэрозионного порошков алюминия

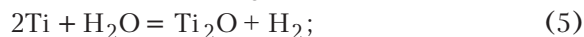
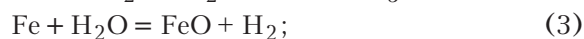
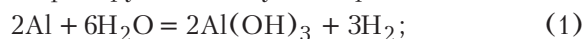
Эти данные говорят о том, что, несмотря на пассивацию, ЭВ-Al дает менее устойчивую форму продуктов (бемит), чем ЭЭ-Al (байерит). Это можно истолковать как наличие более высоких локальных температур при реакции ЭВ-порошков с водой [25]. Однако это, видимо, не связано с большей запасенной энергией в ЭВ-порошках, так как изменение pH полностью изменяет ситуацию.

Об этом же говорят результаты для других металлов: в случае железа продуктами взаимодействия с водой являются Fe, FeO и Fe₂O₃, а в случае титана – Ti, TiO₂ и TiO. Образование оксидов (а не гидроксидов) в случае Fe и Ti указывает на жесткие условия при окислении нанопорошков.

Так что причина различий состава продуктов окисления, видимо, связана не с запасенной энергией, а с условиями протекания реакций, например, с наличием сплошных поверхностных оксидных пленок на частицах ЭВ-порошков, которые

при реакции с водой прорываются локально, что способствует формированию нитевидных форм продуктов [25]. На ЭЭ-порошках, которые начинают реагировать с водой сразу после образования, таких пленок, естественно, нет, и они могут оказаться не плотными из-за высоких локальных температур.

Таким образом, при действии ЭР на воду идентифицируются следующие реакции.



и т.д.

Было проведено также исследование динамики накопления продуктов эрозии железной и алюминиевой загрузки в воде. Данные по накоплению продуктов эрозии металлической загрузки (железо, алюминий), переведенных в ионную форму, представлены в табл.2 и на рис.6.

Таблица 2

Концентрации разных форм железа (Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺) и алюминия (Al + Al³⁺) в суспензии продуктов электроэрозии

t, с	Железная загрузка			Алюминиевая загрузка
	C(Fe ²⁺ + Fe ⁰), мг/л	C(Fe ³⁺), мг/л	C(ΣFe), мг/л	C(Al + Al ³⁺), мг/л
0	0	0	0	0
10	47	18	65	38
30	109	37	146	90
60	252	78	330	149
180	441	130	571	434
360	699	299	998	839
600	1086	445	1531	1166
1800	1454	1221	2675	3073

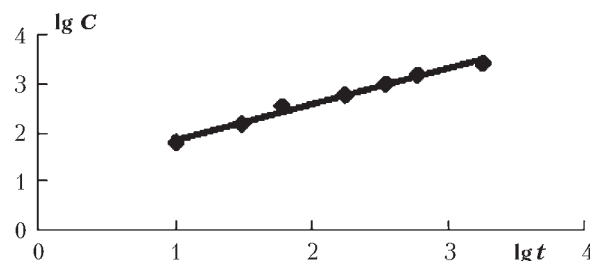


Рис.6. Зависимость концентрации ионов железа (C(ΣFe), мг/л) в продуктах эрозии (в суспензии) от времени воздействия ИЭР (t, с)

Из приведенных результатов видно, что железо частично окисляется до Fe^{2+} и Fe^{3+} , что согласуется с термодинамикой соответствующих реакций. В кислой среде картина, в общем, сохраняется, хотя выход Fe^{3+} относительно возрастает.

Скорость электроэрозии постоянна или медленно уменьшается при неизменном энергокладе в разряд, так что зависимость количества эродированного металла от времени описывается общей формулой:

$$C = A \cdot t^n,$$

где

$$n \leq 1.$$

Например, при изучении электроэрозии Al на установке, изображенной на рис.1, $n = 1$, а для Fe получена зависимость:

$$C_{Fe} = 13,6 \cdot t^{0,72}, \text{ мг/л},$$

показанная на рис.6.

Нами показано [10] что такая зависимость может быть связана с уменьшением высоты острий при электроэрозии. Кроме того, она может быть объяснена уменьшением количества контактов в результате спекания или разрушения.

Изменение геометрии и плотности загрузки несколько изменяет величины A и n .

4.2. Изучение реакций примесей при ИЭР в воде

Изучение химических реакций примесей при ИЭР в слое металлической загрузки, находящейся в растворе, проводили, в основном, с использованием железа и алюминия в виде материала загрузки, т.к. эти металлы недороги и наименее токсичны, что делает их перспективными с точки зрения применения для очистки воды. В качестве примесей взяли ряд ионов, очистка от которых практически важна и, кроме того, они могут демонстрировать возможность проведения реакций различных типов: окислительно-восстановительных (ОВР), ионообменных, гидролиза, сокристаллизации, адсорбции.

Для исследования готовили растворы различных концентраций (в диапазонах, интересных с практической точки зрения), заливали их в реактор с соответствующей загрузкой, обрабатывали электрическими разрядами, образовавшуюся суспензию анализировали на содержание различных компонентов. Исследования проводили при различных рН и изменение этого показателя контролировали в ходе опыта. Это позволило определять химизм и влияние различных факторов на скорость реакции.

Некоторые результаты в координатах степень очистки – количество эродированного металла показаны на рис 7.

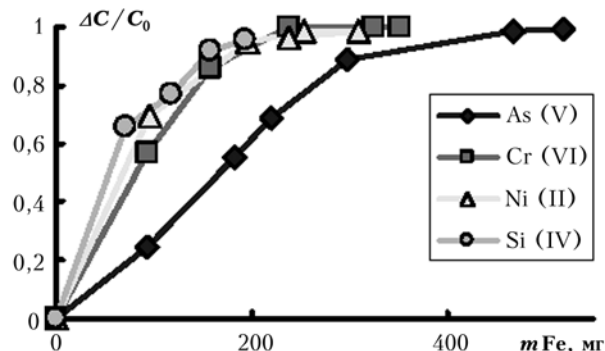


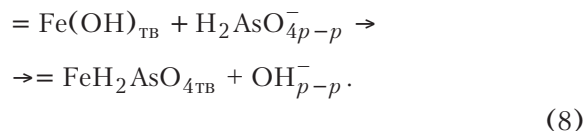
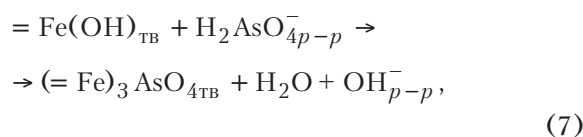
Рис.7. Зависимость степени очистки при действии ИЭР на водные растворы ионов As (V), Cr (VI), Ni (II), Si (IV) от массы эродированного железа, мг

Изучение кинетики показало, что она определяется кинетикой электроэрозии и кинетикой взаимодействия воды (уравнения 1–6) и примеси (7–20) с эродированным металлом, если уровень раствора в реакторе совпадает с уровнем загрузки; в этом случае диффузия примеси к эродированному металлу не лимитирует процесс. Так как стадии эрозии и химической реакции последовательны и скорость электроэрозии больше, то скорость очистки зависит от обеих. Кинетика очистки во всех изученных случаях имеет первый порядок по концентрации примеси.

Степень очистки определяется количеством эродированного металла и константой равновесия взаимодействия примеси с продуктом эрозии.

Реакции при ИЭР в водном растворе ионов As (V)

Изучены химизм и кинетика (рис.7) извлечения из воды примеси As (V) [11]. Показано, что в этом случае после электроэрозии железа и его взаимодействия с водой по уравнениям 3 и 4 имеет место адсорбция примеси (в основном в виде дигидроарсенатионов) на поверхностных гидроксидных железах, в момент их образования, по реакциям:



Экспериментально показано, что не происходит восстановления арсенат иона ни до As, ни до AsH_3 . При проведении опытов в избытке As (V) по сравнению с количеством эродированного железа была определена максимальная емкость получающегося при электроэрозии адсорбента. Она оказалась при расчете на m^2 поверхности в 5 раз

больше, чем при адсорбции без ИЭР. Это свидетельствует об адсорбции примеси в момент формирования поверхности до ее рекристаллизации и, соответственно, уменьшения. Следует также отметить, что максимальное значение адсорбции при ИЭР достигается практически мгновенно. Скорость очистки пропорциональна концентрации примеси. Энергетическая эффективность очистки составляет 0,43 моль (атомов As) / кВт·ч.

Реакции при ИЭР в водном растворе ионов HSiO_3^-

Получены также экспериментальные данные по очистке воды от примеси кремния в железной загрузке. Кремний находился в растворе в виде HSiO_3^- – ионов, которые также как H_2AsO_4^- , не вступают в ОВР, но, подвергаясь гидролизу (до SiO_2), адсорбции и сокристаллизации, могут выводиться из раствора. Кинетика здесь также первого порядка по примеси, но удельная скорость и степень очистки меньше, чем в случае с As, что связано с обратимостью реакций. В этом случае эффективность очистки составляет 1,2 моль (атомов Si) / кВт·ч.

Показано, что одним из методов интенсификации процесса может быть применение комбинированных загрузок.

На рис.8 результаты, полученные при электроразрядной обработке раствора кремния, представлены в виде зависимостей степени очистки от удельных энергозатрат. Видно, что наиболее высокая эффективность имеет место в реакторе со смешанной загрузкой (Al + Fe). В этом случае может наблюдаться образование смешанных оксигидроксидов железа и алюминия, обладающих повышенной сорбционной способностью.

Из рис.8 видно, что имеет место синергизм: при использовании комбинированной Fe–Al-загрузки эффективность выше, чем для самой лучшей (Fe) индивидуальной загрузки. Такое поведение

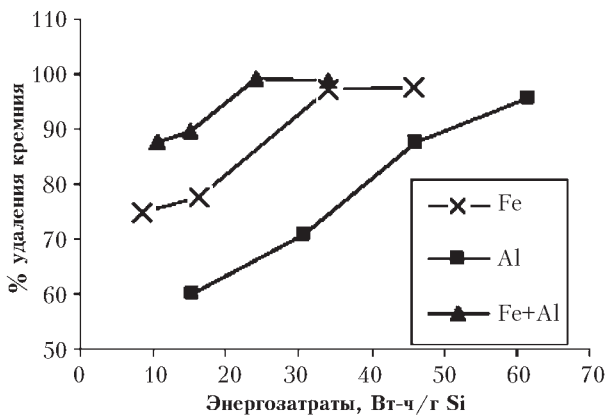


Рис.8. Зависимость степени очистки воды от кремния от удельных энергозатрат с различными типами загрузки

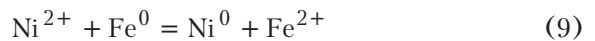
связано с взаимодействием продуктов ЭР Al и Fe с образованием более эффективного адсорбента, или с образованием смешанных силикатов во время адсорбции.

Реакции при ИЭР в водном растворе ионов Ni (II)

Экспериментально показано, что скорость очистки от никеля ИЭР в железной загрузке в пересчете на грамм эродированного железа примерно такая же, как для кремния и хрома (рис.7). Она также растет с увеличением концентрации примеси и увеличением pH.

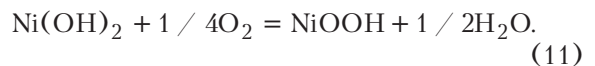
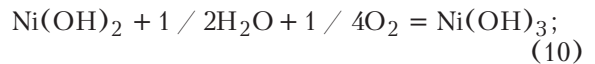
При извлечении из воды ионов Ni (II) могут рассматриваться следующие реакции.

а) ОВР-взаимодействие никеля и эродированных наночастиц железа:



Данная реакция не имеет существенного значения при очистке, т.к. Ni^0 в осадке не обнаружен.

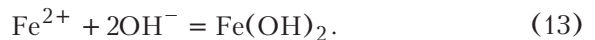
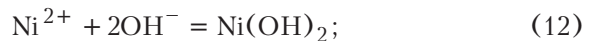
б) Доокисление никеля (II):



Эти реакции вторичны, происходят медленно и также не имеют значения для очистки.

Более важными являются следующие реакции.

в) Прямое осаждение Ni (II) и Fe (II) в щелочной среде и их соосаждение:



Эти реакции возможны, если при действии ЭР увеличивается pH раствора. Кроме того, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ получается за счет образования оксида Fe по реакции (3) и его гидратации.

г) Осаждение никеля по обменной реакции:

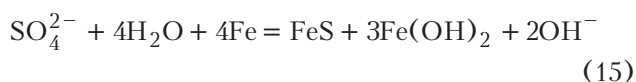


Эта реакция всегда имеет место, причем она обратима ($\text{PP}(\text{Ni}(\text{OH})_2)_{\text{свеж}} = 2,0 \cdot 10^{-15}$;

$\text{PP}(\text{Ni}(\text{OH})_2)_{\text{стар}} = 6,3 \cdot 10^{-18}$;

$\text{PP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 4,8 \cdot 10^{-16}$), а ее эффективность зависит также от дисперсности получающегося в ИЭР порошка железа. Эта реакция сопровождается увеличением концентрации ионов железа в воде. Полученные экспериментальные данные соответствуют двум механизмам: на первом этапе происходит реакция (12), а в дальнейшем – реакция (14).

д) Разрушение сульфат-иона. Если примесь вводится в виде сульфата никеля, то возможно разрушение аниона:



Видно, что эта реакция может повысить pH, что приводит к реакциям (12, 13) и улучшению очистки. В эксперименте действительно наблюдали более высокие скорости очистки и pH для NiSO_4 , чем для NiCl_2 . Это связано с тем, что простые анионы (Cl^-) при ИЭР в металлической загрузке не разрушаются. В этом случае при осаждении примеси повышается концентрация ионов водорода.

Энергетическая эффективность очистки от NiSO_4 составляет 1,2 моль (атомов Ni) / кВт·ч.

Реакции при ИЭР в водном растворе ионов Cr (VI)

В случае очистки от анионов хрома (VI) возможно прямое восстановление примеси металлом, что доказано химическим анализом. Реакции, которые могут протекать в зависимости от исходной pH раствора в реакторе, представлены в табл.4. По приведенным потенциалам видно, что эти реакции могут протекать и без ИЭР.

Однако, в отсутствие ИЭР поверхность железа и алюминия покрыта оксо-гидроксидными пленками. В присутствии ионов-окислителей $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} пленка может утолщаться и уплотняться за счет образования оксо-гидроксидов и других соединений Cr(III). Это тормозит и останавливает реакцию, то есть может иметь место дополнительная пассивация металла, что практически и наблюдалось в контрольных экспериментах.

Следовательно, действие ИЭР на растворы Cr(VI) в реакторе с алюминиевой и железной загрузками сводится к активированию металла за счет его диспергирования и разрушения пассивирующей пленки. Происходит окисление металла загрузки до соответствующих гидроксидов водой, кислородом и примесью. При средних pH происходит очистка от хрома по механизму соосаждения гидроксидов. В кислой и сильно щелочной средах очистка менее эффективна, так как ионы Cr^{3+} и $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ из раствора слабо адсорбируются.

Расчетом энергозатрат показано, что извлечение из воды ионов Cr (VI) данным методом идет с выходом $\approx 1,2$ моль (атомов Cr) / кВт·ч, что делает этот метод перспективным для практического применения.

Влияние pH и его изменение при действии ЭР на растворы

Уравнения многих химических реакций, происходящих при ИЭР, показывают, что при их протекании должен изменяться показатель щелочности – pH. Если же в реакциях не образуются сильные кислоты или основания, то pH определяется диссоциацией слабых кислот и оснований, причем, соответствующие равновесия в условиях ЭР устанавливаются быстро.

Очевидно также, что изменение pH исходных растворов будет влиять на скорость и степень очистки.

При ИЭР в практически наиболее важных загрузках в дистиллированной воде устанавливаются следующие значения pH:

- 1) при железной загрузке образуются гидроксиды Fe(II) и Fe(III), $\text{pH} \approx 9,1 - 10,0$;
- 2) при алюминиевой загрузке – $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{pH} \approx 8,9 - 9,1$.
- 3) при графитовой загрузке – H_2CO_3 , $\text{pH} \approx 5,4$

При наличии в растворе примесей (в том числе и при выходе их из электродов при электроэрозии) можно пользоваться следующими правилами:

- 1) если в растворе имеются катионы сильных оснований, то, как правило, устанавливается щелочная среда, так как при действии ЭР эти катионы сохраняются, а анионы могут разрушаться и удаляться из раствора в виде нерастворимых осадков и газов;
- 2) если в растворе имеются анионы сильных кислот и катионы слабых оснований, то обычно устанавливается кислая среда;
- 3) при наличии в растворе катионов и анионов сильных оснований и кислот pH определяется разрушением (в том числе выпадением в осадок, выделением в виде газа) тех или других ионов;
- 4) если в растворе или в эродирующих электродах имеются примеси неметаллов, то pH при

Таблица 4

Химические реакции при электроэрозии железной загрузки в растворе Cr (VI)

	Реакция	$\Delta\varphi^0$, В
при pH > 3,5	$2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Fe} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$ (16)	+0,81
	$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$ (17)	+0,70
при pH < 3,5	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 3\text{Fe} = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (18)	+2,23
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 2\text{Fe} = 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (19)	+2,12
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (20)	+0,61

Примечание: $\Delta\varphi^0$ – стандартное изменение потенциала.

Таблица 5

действию ИЭР уменьшается вследствие образования кислот.

Эти закономерности объясняются высокотемпературным гидролизом и разложением ионов. Подобные закономерности имеют место и в случае действия барьерного ЭР.

Оказалось, в частности, что можно изменять рН раствора, добавляя в загрузку некоторые непроводящие и нерастворимые вещества. Например, если необходимо повысить рН, то в загрузку можно добавить кальцит (мрамор) или силикаты, содержащие щелочные металлы. Если же необходимо несколько понизить рН, то можно добавить графит или другие добавки, содержащие галогены, азот, серу и т. п.

В качестве примера на рис.9 показано изменение степени восстановления Cr (VI) до Cr (III) в зависимости от рН исходного раствора. Видно, что выход постоянен при рН > 4. При меньших значениях он возрастает как по термодинамическим, так и по кинетическим причинам (отсутствие торможения реакции ее продуктом – гидроксидом хрома). Очистка от хрома происходит только при средних значениях рН – при больших и меньших значениях он остается в растворе в виде ионов Cr⁺³ и Cr(OH)₄⁻.

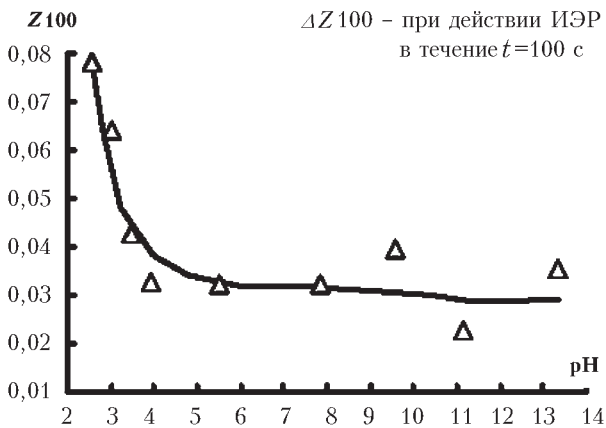


Рис.9. Зависимость от рН исходного раствора удельной скорости восстановления Cr (VI)

В случае очистки от As (V) скорость и степень очистки растут с уменьшением рН. Это связано с тем, что при адсорбции анионов в раствор десорбируются гидроксид-ионы, которые в кислой среде дают воду, что и смещает равновесие в сторону прямой реакции.

В случае очистки от катионов зависимость от рН имеет противоположный характер: при повышении рН степень и скорость очистки обычно растут, что связано с уменьшением растворимости соответствующих гидроксидов.

Влияние добавки мраморной крошки на эффективность извлечения никеля из воды электроразрядом в железной загрузке

t, с ЭР	Железная стружка		Железная стружка + мраморная крошка	
	C(Ni ²⁺), мг/л	pH	C(Ni ²⁺), мг/л	pH
0	28,6	5,85	28,6	5,85
30	4,15	7,05	0,05	8,15
60	н/о	7,7	н/о	10,2
90	н/о	8,75	н/о	11,75

Как видно из табл.5 в отсутствии мраморной крошки происходит увеличение рН до 8,75 (в пределе – до 10,4) за счет действия ИЭР на железо, что вызывает повышение концентрации гидроксид-ионов и образование гидроксида никеля (предельное значение рН = 8,7). При добавлении же в загрузку мраморной крошки действительно происходит значительное повышение рН раствора при действии на него ИЭР, что приводит к увеличению скорости и степени извлечения ионов никеля.

4.3. Особенности химического действия ИЭР в слое металлических гранул

Таким образом, совокупность полученных нами и литературных данных показала:

- Энергия ИЭР идет в основном не на разложение воды, а на нагревание и диспергирование металла, который и вступает в основные химические реакции;
- При ИЭР в жидкости наночастицы электроэрозийного порошка алюминия, реагируя с водой, дают продукты, отличные по составу от продуктов, получающихся из стабилизированных электровзрывных порошков. Это связано с отсутствием защитных пленок на эродированных частицах.
- Несмотря на то, что продукты электроэрозии имеют высокую химическую активность, которая определяется дисперсностью и высокой локальной температурой, скорость электроэрозии больше скорости химических реакций. Так как эти стадии последовательны, то в соответствии с законами кинетики скорость очистки зависит как от скорости реакции, так и электроэрозии, а также от начальной концентрации примеси.
- Типы реакций и их кинетика зависят от природы металла загрузки, физико-химических свойств раствора и его концентрации.

При этом возможны следующие реакции:

- а) Окислительно-восстановительные реакции*
– в чистой воде и разбавленных растворах металл действует как восстановитель воды – с образованием низших гидроксидов или оксидов и водорода;

– в воде, насыщенной кислородом, могут образоваться как низшие, так и высшие гидроксиды (без образования водорода). Это видно из результатов по фазовому составу электроэрозионных порошков;

– при значительной концентрации примеси могут восстанавливаться наночастицами металла или атомарным водородом в момент выделения (например, Cr (VI));

б) *Гидролиз* – может происходить высокотемпературный гидролиз примеси с последующим быстрым замораживанием продуктов и соосаждением (HSiO_3^-);

в) *Химическое взаимодействие без изменения степени окисления* – адсорбция и ионный обмен примесей на гидроксидах металлов, образующихся при электроэрозии (H_2AsO_4^- , Ni^{2+}).

При этом в водной суспензии устанавливается характерное для данного металла и данной примеси значение pH, причем, как равновесное значение, так и кинетика его установления зависят от природы и концентрации всех компонентов примеси, например, в случае солей – от состава и концентрации катиона и аниона.

5. Заключение

Таким образом, на основании анализа физических условий ЭР, литературных и собственных данных можно сделать следующие выводы:

1. Импульсные электрические разряды в металлических нагрузках, осуществляемые в водных растворах, являются искровыми электрическими разрядами. Анализ литературы показывает, что приложенный к внешним электродам импульс напряжения приводит к зажиганию большого количества отдельных искровых микрозарядов (имеет место «размен» энергии импульса на образование множества вспышек).

2. Так как расстояния между электродами (частицами загрузки) и их размеры того же порядка, что и диаметр искровых зарядов, то действие разряда локализовано, и большая часть энергии ЭР идет на нагревание и эрозию электродов, которая происходит за счет локального плавления и разбрызгивания металла.

3. Электроэрозия происходит с образованием наночастиц благодаря кратковременности и высокой мощности в отдельных вспышках, приводящих к образованию ударных волн, дробящих расплавленный объем металла. Наличие множества контактов в металлической нагрузке приводит к автоматическому ограничению энергии вспышки и к достаточно узкому распределению частиц по размерам.

4. Очистка воды от примесей происходит не за счет действия ИЭР на воду, а за счет того, что диспергируемые в водный раствор наночастицы металла загрузки могут восстанавливать некоторые

примеси до легко удаляемых (например, нерастворимых и/или газообразных) соединений. Кроме того, реагируя с водой, эти наночастицы образуют в воде нерастворимые соединения, которые обладают высокими адсорбционными свойствами, а также могут соосаждать примеси.

5. Степень очистки можно регулировать, изменяя природу электрода, а также путем добавления в загрузку твердых веществ, при электроэрозии которых происходят химические реакции, например, изменяется pH раствора.

6. Взаимодействие эродированного металла с примесями происходит в соответствии с первым порядком по концентрации; степень очистки раствора от примесей определяется отношением количеств примеси и эродированного металла, а предельная концентрация при очистке (и при избытке эродированного металла) – соответствующим равновесием.

7. Данный способ получения материалов и очистки воды представляется весьма перспективным с точки зрения снижения энергозатрат, экологической безопасности и большого разнообразия получаемых материалов (в том числе – смешанных) и удаляемых примесей.

Список литературы

1. Ушаков В.Я., Климкин В.Ф., Коробейников С.М., Лопатин В.В. Пробой жидкостей при импульсном напряжении. – Томск: Изд-во НТЛ, 2005. – 488 с.
2. Котов Ю.А., Яворовский Н.А. // Физика и химия обработки материалов. 1978, №4, с. 24–27.
3. Иванов Г.В., Яворовский Н.А., Котов Ю.А. и др. // Доклады АН СССР. 1984, Т.275, с.873–875.
4. Яворовский Н.А. // Известия Вузов. Физика. 1996, №4, с.114–136.
5. Yavorovsky N., Balukhtin P. // Proceedings of 7th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, KORUS-2003, V.2. Electrical Engineering and Information Technology. P.51–56.
6. Яворовский Н.А., Соколов В.Д., Сколубович Ю.Л. и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 2000, №1, с.12–14.
7. Яворовский Н.А., Корнев Я.И. и др. // Известия Томского политехнического университета. 2006, Т.309, №2, с.108–113.
8. Kornev J., Yavorovsky N., Preis S., Khaskelberg M., Isaev U., Chen B-N. // Ozone: Science Engineering. 2006, Vol.28, №4, P.207–215.
9. Самойлович В.И., Гибалов К.В., Козлов В.К. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. – 176 с.
10. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др. // Журнал прикладной химии. 2005, №9, С.1463–1468.
11. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др. // Журнал прикладной химии. 2005, №10, С.1659–1663.
12. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Способ получения порошков и устройство для его осуществления. Авторское свидетельство СССР №70000, 1943 г. // Бюллетень изобретений и открытий. 1964. №22. С.120.

13. *Намигоков К.К.* Электроэрозионные явления. – М.: Изд-во «Энергия», 1978. – 456 с.
14. *Головейко А.Г.* // сб.: Физические основы электроискровой обработки металлов. М.: Наука, 1966. с. 74–85.
15. *Фоминский Л.П.* // Электронная обработка материалов. 1980, №1, С. 46–49.
16. *Фоминский Л.П., Левчук М.В. Мюллер А.С.* // Электронная обработка материалов. 1986, №3, С.11–14.
17. *Щерба А.А., Штомпель И.В.* // Стабилизация параметров электрической энергии: Сб. науч. тр. Киев: Изд-во Ин-та электродинамики НАНУ, 1991, С.65–73.
18. *Байрамов Р.К.* // Журнал прикладной химии. 2003, Т. 76, Вып. 5, С.771–773.
19. *Байрамов Р.К., Ведерникова Н.Р. Ермаков А.И.* // Журнал прикладной химии. 2001, Т.74, Вып.10, С.1703–1705.
20. *Зубенко А.А., Ющишина А.Н.* // Электронная обработка материалов. 2001, №6, С.60–65.
21. *Зеленцов В.И., Дацко Т.Я.* // Электронная обработка материалов. 1993, №2, С.32–34.
22. *Валиев Р.А., Гайсин Ф.М., Шакиров Ю.И.* // Электронная обработка материалов. 1991, №3, С.32–34.
23. *Хайнацкий С.А., Смалько А.А., Зубенко А.А.* // Электронная обработка материалов, 2005, №4, С.62–65.
24. *Descocudres, C. Hollenstein, G. Walder and R. Perez,* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005, V. 38(22), P.4066–4073.
25. *Ляшко А.П., Медвинский А.А., Савельев Г.Г.* и др. // Кинетика и катализ, 1990, Т. 31, №4, С.967–972.

Возможности применения нанопорошков взрывного синтеза в Красноярске

**В.П. Исаков,
А.И. Лямкин, В.Г. Исакова**

В 1963 году в России обнаружено образование алмазов при детонации углеродосодержащих взрывчатых веществ (ВВ), а в 1982 г. группой исследователей во главе с профессором А.М. Ставером в ИГ им. М.А. Лаврентьева СО РАН этому явлению был дан толчок к интенсивному развитию и разработан метод синтеза [1].

Сущность метода заключается во взрывании ВВ, содержащих в своем составе избыточный углерод, во взрывной камере, заполненной инертным по отношению к синтезируемому алмазу газом. Принцип получения ультрадисперсных частиц или нанопорошков (НП) заключается в следующем: кристаллический материал необходимо ввести в термодинамическое состояние за тройной точкой, где нет разницы между твердым, жидким и газообразным состоянием, а затем предоставить материалу возможность свободного (адиабатического) расширения. В состоянии за тройной точкой вещество можно ввести различными видами

энергии. Наиболее простой и экономичный – нагружение материала ударными волнами, созданными детонацией ВВ. При вариации состава среды, в которой происходит расширение, можно получать соединения наночастиц основного материала с азотом (нитриды), углеродом (карбиды) и кислородом (оксиды) и др.

Наиболее производительный и наименее трудоемкий способ получения НП заключается в том, что в исходном состоянии используется не монолит основного материала, а его химически непрочное соединение. При нагружении соединения ударной (детонационной) волной в ее фронте происходит развал молекулы до отдельных атомов и фрагментов вещества, а затем их объединения в кластеры и группы конечного размера (кванты твердого тела). Можно влиять на размер алмазов вариацией исходного состава (изменяется ширина ударного фронта) и исходной плотностью (изменяется температура в ударном фронте). Описание данного метода приведено в [2]. Иллюстрацией выполнения этого метода получения наночастиц может послужить детонационный способ получения ультрадисперсных алмазов (УДА) со средним размером 4 нм из ВВ с отрицательным кислородным балансом. Другой пример - впервые осуществленное в Красноярске ударно-волновое допирование ионами Cr^{3+} ультрадисперсного порошка Al_2O_3 при ударно-волновом нагружении продуктами взрыва смеси алюминиевой пудры и нестойкого к нагреву и ударному воздействию бихромата аммония [3]. В [4] описаны результаты работы по получению наночастиц серебра при взаимодействии нитрата серебра с различными типами восстановителей. Традиционным восстановителем для получения металлического серебра является борогидрид натрия с высоким значением электроотрицательного потенциала. Восстановление ионов серебра гидрохиноном относится к обратимым реакциям восстановления. Ферроцен (дициклопентадиенилжелезо) легко и обратимо окисляется до катион-радикала феррицена ионами серебра. Цитрат натрия широко используют для получения золь-благородных металлов, в том числе серебра: сорбирующиеся на поверхности частиц цитрат-ионы придают им отрицательный заряд, препятствуя этим их агрегации. Частицы размером 4 нм получали при добавлении во взрывчатое вещество стифната серебра – нестойкого к термическому и динамическому воздействию соединения.

Алмазо-графитовый продукт получают в ультрадисперсном состоянии. Для получения алмазо-графитовых суспензий подрыв зарядов ВВ ведут во взрывных камерах в ледяных блоках [5]. Получаемый при этом алмазо-углеродный материал используется в различных областях техники как непосредственно, так и для выделения из него алмазной фазы.