

В.Д. Калугин, О.А. Бешенцева

## АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Впервые построена математическая модель процессов химического осаждения металлов на диэлектриках и металлах в условиях гидродинамического режима. На основе сопоставительного анализа кинетических ( $V_{Me}$ ,  $\tau_{1/2}$ ), физических ( $F_{св}$ ,  $F_{ц}$ ,  $q$ ) и гидродинамических ( $Re$ ,  $Te$ ) параметров в системах химической металлизации и контактного обмена установлено, что причиной проявления обнаруженного нами ранее эффекта гидродинамического ограничения скорости осаждения металлов на вращающемся цилиндрическом образце является установление неравенства:  $F_{ц} \geq F_{св}$ , приводящее к выталкиванию реакционно-активных частиц из межфазного слоя.

В связи с определенными трудностями моделирования процесса на дисковом электроде ( $V_{Me} \neq const$ ) в статье рассмотрена возможность исследования процессов химического восстановления на вращающемся цилиндрическом образце, для которого скорость восстановления металла для всех точек поверхности одинакова. Центробежная сила ( $F_{ц}$ ) в массе образца влияет как на поверхностный слой образца, так и на частицы в растворе. Приэлектродный диффузионный слой под действием  $F_{ц}$  уплотняется от поверхности цилиндрического образца в глубь раствора и изменение концентрации реагирующих частиц в диффузионном слое имеет характер, обратный случаю распределения реагирующих частиц дискового образца.

Нами рассмотрено соотношение сил, действующих на разряжающиеся частицы на границе образца с увеличением скорости его вращения. С одной стороны, на адсорбированную частицу (иначе процесс восстановления не реализуется) действуют силы адсорбции ( $F_{св}$ ), а с другой — центробежная сила ( $F_{ц}$ ). Когда  $F_{ц} < F_{св}$ , процесс разряда частиц происходит практически без ограничения скорости. В условиях ламинарных потоков ( $Re \leq 100$ ) скорость химического восстановления даже возрастает; в условиях  $Re > 100$  — становится постоянной, а затем снижается. Если  $F_{ц} \geq F_{св}$ , скорость процесса имеет тенденцию к резкому снижению, поскольку определенная часть реакционно-активных частиц не адсорбируется на поверхности и не может разряжаться.

Таким образом, математическая модель процессов химического осаждения металлов описывается следующими условиями: 1)  $F_{ц} < F_{св}$  — процесс восстановления реализуется; 2)  $F_{ц} \geq F_{св}$  — скорость процесса с увеличением  $\omega$  снижается до нуля.

В подтверждение предложенной модели нами выполнены расчеты соответствующих сил, действующих на разряжающиеся частицы по известным формулам [1].

Центробежная сила рассчитывалась по формуле:

$$F_{ц} = m\omega^2 r_{обр}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса разряжающейся частицы, кг;  $\omega$  — угловая скорость вращения образца, об/с;  $r_{обр}$  — радиус образца, м.

Сила связи реакционно-активных частиц с поверхностью образца рассчитывалась через кулоновское взаимодействие частиц, находящихся на расстоянии толщины обедненного диффузионного слоя:

$$F_{св} = (|q_1| - |q_2|)/(4\pi\epsilon_0\epsilon r^2), \quad (2)$$

где  $q_1$ ,  $q_2$  — заряды взаимодействующих частиц, Кл;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды, Ф/м;  $r$  — расстояние между заряженными частицами, м.

При условии  $F_{ц} \geq F_{св}$  скорость химического восстановления снижается, что подтверждено реальными расчетами  $F_{ц}$  и  $F_{св}$  с увеличением значений скорости вращения образца, при которых скорость химической металлизации постепенно снижается до нуля. При условии  $F_{ц} < F_{св}$  скорость химического восстановления возрастает, что нашло в дальнейшем экспериментальное подтверждение при малых значениях  $\omega$ .

Результаты расчетов  $F_{ц}$  и  $F_{св}$  в зависимости от скорости вращения образца дополнены расчетами величин заряда разряжающихся частиц ( $q$ ) в условиях обеднения диффузионного слоя от образца в глубь раствора за счет эффекта экрани-

рования, времени электрохимической полуреакции ( $\tau_{1/2}$ ), расчетами величин гидродинамических критериев подобия Рейнольдса (Re) и Тейлора (Te). Все эти величины ( $F_{ц}$ ,  $F_{св}$ ,  $q$ ,  $\tau_{1/2}$ , Re, Te) подвергнуты сопоставительному анализу, приведенному в данной работе.

Расчеты величин  $q$ ,  $\tau_{1/2}$ , Re, Te выполнены для различных систем химического осаждения в соответствии с имеющимися представлениями в литературе.

Величины заряда вычислены по формуле [1]:

$$q_2 = 4F_{св}\pi\epsilon_0\epsilon r^2/|q_1|, \quad (3)$$

где  $F_{св}$  — рассчитанная сила связи между реагирующими частицами, Н;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды, Ф/м;  $r$  — расстояние между реагирующими частицами, м;  $q_1$  — заряд поверхностных атомов, Кл.

Время электрохимической полуреакции  $\tau_{1/2}$  (с учетом специфичного характера структуры каталитически активных центров) рассчитано на основе представлений, развитых в теории гетерогенного химического катализа [2, 3], по формуле:

$$\tau_{1/2} = L/V, \quad (4)$$

где  $L$  — характерная длина КАЦ, м;  $V$  — линейная скорость движения разряжающихся частиц, м/с.

Расчет критериев Re и Te произведен по имеющимся в литературе [4—7] формулам для различных моделей массопереноса реагирующих компонентов ((5)—(8)).

Для модели перемешивания раствора с помощью лопастной мешалки [4]:

$$Re = n_0 d^2 \rho / \mu, \quad (5)$$

где  $n_0$  — скорость вращения образца, об/с;  $d$  — диаметр мешалки, м;  $\rho$  — плотность раствора, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu$  — динамическая вязкость раствора, Па·с.

Для модели вращения цилиндра внутри неподвижной емкости [5]:

$$Re = 2V_e S \rho / \mu, \quad (6)$$

где  $V_e$  — эффективная линейная скорость движения жидкости, м/с;  $S$  — толщина слоя жидкости в зазоре между цилиндрами, м;  $\rho$  — радиус образца, м;  $\mu$  — динамическая вязкость раствора, Па·с.

Для модели вращающегося дискового образца [6]:

$$Re = r^2 \omega / \nu, \quad (7)$$

где  $r$  — радиус образца, м;  $\omega$  — скорость враще-

ния образца, об/с;  $\nu$  — кинематическая вязкость жидкости, м<sup>2</sup>/с.

Гидродинамический критерий Тейлора рассчитан по формуле [7]:

$$Te = \omega r_m^{1/2} s^{3/2} / \nu, \quad (8)$$

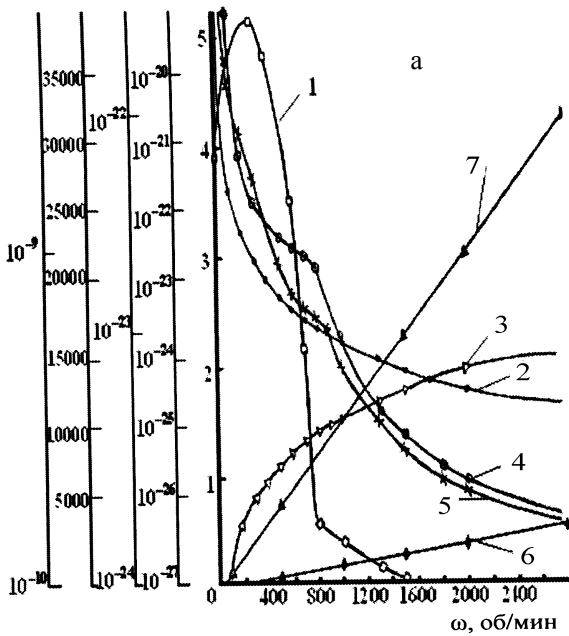
где  $\omega$  — скорость вращения образца, об/с;  $r_m = 1/2(r_1 + r_2)$  — средний радиус образца, м;  $s$  — зазор между образцом и стенкой ячейки, м;  $\nu$  — кинематическая вязкость раствора, м/с.

В предшествующих исследованиях по кинетике гетерогенных химических реакций в растворах рассматриваются различные подходы (и даже приводятся формулы) для расчета скорости межфазной каталитической реакции, которые включают и случай каталитических реакций металлизации. Поэтому представляло принципиальный интерес провести расчеты скоростей химической металлизации Д и Ме по известным формулам для исследуемых процессов, протекающих в условиях конвективной диффузии (без перемешивания). С использованием изложенных выше методик расчета характера изменения центробежной силы ( $F_{ц}$ ), силы связи ( $F_{св}$ ), критериев гидродинамического подобия (Re, Te), времени полуреакции химического восстановления ( $\tau_{1/2}$ ), заряда реакционно-активных частиц ( $q_2$ ) в межфазном слое от скорости вращения образца ( $\omega$ ) комплексно представлены эти зависимости для различных систем химического восстановления металлов (рис. 1, 2).

Из данных, приведенных на рис. 1, 2, видно, что для всех исследованных систем с увеличением скорости вращения образца  $F_{св}$  уменьшается, а  $F_{ц}$  увеличивается. Точка пересечения зависимостей  $F_{св}$ — $\omega$  и  $F_{ц}$ — $\omega$  для всех систем химического восстановления вполне удовлетворительно соответствует скорости перемешивания, при которой процесс химической металлизации (контактного обмена) прекращается ( $V_{Me}=0$ ). С увеличением  $F_{ц}$  реакционно-активные частицы в межфазном слое “отбрасываются” от образца, усложняя подвод разряжающихся частиц к гетерогенной поверхности из глубины раствора. При этом вполне естественно, что резко уменьшается время контакта разряжающихся частиц ( $\tau_{1/2}$ ) в зависимости от  $\omega$ , что также подтверждается графически (рис. 1, 2, кривые 4).

Общей закономерностью всех исследованных систем является наличие на зависимостях  $q_2$ — $\omega$  и  $\tau_{1/2}$ — $\omega$  небольших площадок в области снижения скорости химического восстановления (для

$\tau_{1/2} c$  Re, Te  $q_{\text{КЛ}}$  F, H  $V_{\text{Sn}}, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$



$\tau_{1/2} c$  Re, Te  $q_{\text{КЛ}}$  F, H  $V_{\text{Cu}}, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$

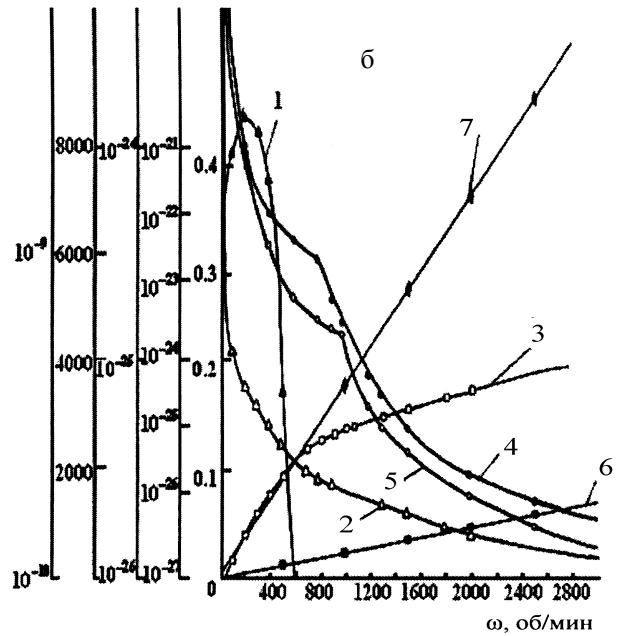
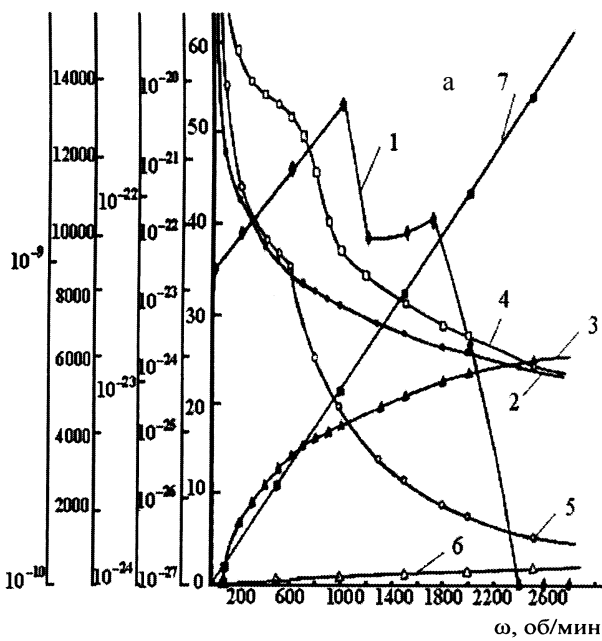


Рис. 1. Комплексное представление кинетических ( $V_{\text{Me}}, \tau_{1/2}, \text{Re}, \text{Te}$ ) и энергетических ( $F_{\text{ц}}, F_{\text{св}}, q_2$ ) параметров системы химического восстановления олова (а) и меди (б) на диэлектриках в условиях гидродинамического режима ( $\omega \neq 0$ ): 1 —  $V_{\text{Sn}}$ ; 1' —  $V_{\text{Cu}}$ ; 2 —  $F_{\text{св}}$ ; 3 —  $F_{\text{ц}}$ ; 4 —  $\tau_{1/2}$ ; 5 —  $q_2$ ; 6 — Re; 7 — Te.

$\tau_{1/2} c$  Re, Te  $q_{\text{КЛ}}$  F, H  $V_{\text{Pb}}, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$



$\tau_{1/2} c$  Re, Te  $q_{\text{КЛ}}$  F, H  $V_{\text{Pb}}, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$

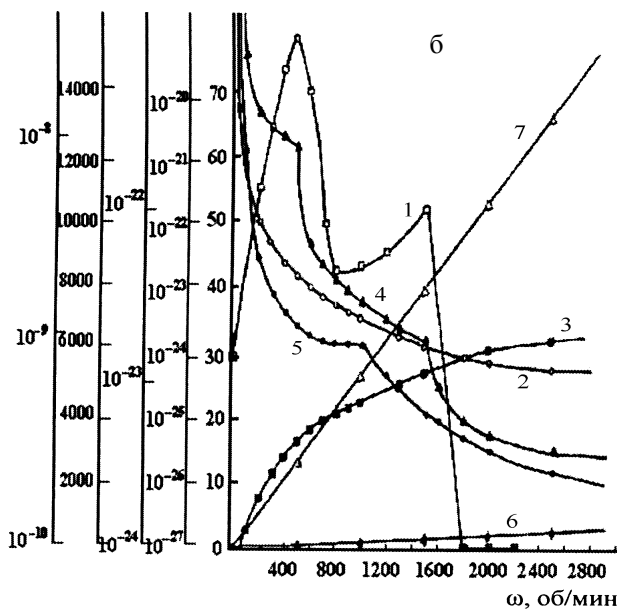
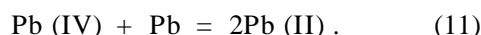


Рис. 2. Комплексное представление кинетических ( $V_{\text{Me}}, \tau_{1/2}, \text{Re}, \text{Te}$ ) и энергетических ( $F_{\text{ц}}, F_{\text{св}}, q_2$ ) параметров системы контактного обмена свинца на алюминии (а) и на меди (б) в условиях гидродинамического режима ( $\omega \neq 0$ ): 1 —  $V_{\text{Pb}}$ ; 2 —  $F_{\text{св}}$ ; 3 —  $F_{\text{ц}}$ ; 4 —  $\tau_{1/2}$ ; 5 —  $q_2$ ; 6 — Re; 7 — Te.

**Значения гидродинамических критериев подобия (Re, Te) ламинарного и турбулентного режимов для систем химического восстановления и контактного обмена**

Система	$C_{Me}^{исх}$ , моль/л	$\omega (V_{Me}=V_{Me}^{max})$ , об/с	Re	Te	$\omega (V_{Me}=0)$ , об/с	Re	Te
Sn (II) → K(D)	0.399	5	428	3415	28.33	2425	19350
Cu(II) → K(D)	0.029	5	133	1060	10	266	2120
Pb(II) → Al	0.524	16.67	151	5201	40	361	12480
Pb(II) → Cu	0.093	8.33	78	2707	30	282	9750

процессов на каталитической поверхности Д) и в области повышения  $V_{Me}$  (для процессов контактного осаждения). По-видимому, эти задержки величин  $q_2$  и  $\tau_{1/2}$  в определенном интервале  $\omega$  могут быть связаны с незначительным проявлением процессов обратного диспропорционирования продуктов реакции химического восстановления в межфазном слое в соответствии с уравнениями:



Установленное нами ранее явление увеличения  $V_{Me}$  при небольших значениях  $\omega$  (до максимума  $V_{Me}$  после чего наблюдается резкий спад) и предположение о зависимости  $V_{Me}^{max}$  от гидродинамических критериев подобия вызвало необходимость рассчитать критерии Рейнольдса (Re) и Тейлора (Te) во всем диапазоне значений  $\omega$ . Оказалось, что различные системы химического восстановления имеют свои значения Re и Te для ламинарного, ламинарно-турбулентного и турбулентного режимов.

Для величин  $V_{Me}^{max}$  исследованных систем значения Re и Te сведены в таблицу, из которой видно, что для систем химического осаждения на каталитической поверхности Д (Sn, Cu) величины Re превышают таковые для систем контактного обмена (Pb(II) → Al, Pb(II) → Cu).

Это может быть связано с меньшей шероховатостью осадков химического осаждения на каталитической поверхности (переход к турбулентности происходит при больших значениях критерия Re) и, соответственно, в случаях контактного обмена — с большей шероховатостью, вызывающей турбулизацию при меньших значениях Re.

Как для систем химического осаждения, так и для контактного обмена характерна зависимость

значений Re от концентрации разряжающихся частиц: с уменьшением концентрации их в растворах уменьшаются значения критерия Re.

Естественно, что значения критерия Te в системах химического осаждения и контактного обмена оказываются существенно выше значений Re в соответствующих системах. Подобный характер изменения гидродинамических критериев среды в зависимости от концентрации и величин  $\omega$  потребовал построения комплексного графика, связывающего Re и Te в изученном диапазоне величин  $\omega$  (рис. 3).

Оказалось, что взаимозависимость гидродинамических параметров Re и Te для изученных сис-

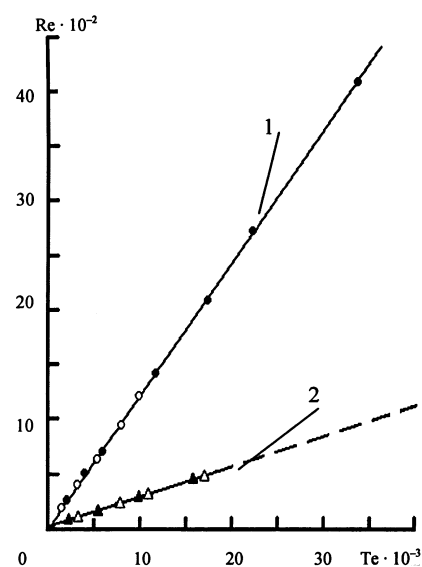


Рис. 3. Взаимозависимость критериев Re и Te в изученном диапазоне величин  $\omega$ : 1 — системы химического осаждения на каталитической поверхности Д (о — Sn(II) → K(D); о — Cu(II) → K(D)); 2 — системы контактного обмена (Δ — Pb(II) → Al; Δ — Pb(II) → Cu).

тем имеет линейный характер и связана с природой этих систем и, возможно, со степенью шероховатости образующихся осадков. Характер зависимостей Re—Te объясняется линейной зависимостью каждого из них от скорости вращения в различных по природе системах химического восстановления. При увеличении степени шероховатости образующихся осадков (в случае систем контактного обмена) значения Re и Te существенно снижаются, но линейный характер зависимости между ними не нарушается в широком диапазоне значений  $\omega$  (рис. 3).

Таким образом, анализ экспериментальных зависимостей и рассчитанных кинетических ( $V_{Me}$ ,  $\tau_{1/2}$ ), физических ( $F_{cb}$ ,  $F_{ц}$ ,  $q_2$ ) и гидродинамических (Re, Te) параметров в системах химической металлизации и контактного обмена показал, что наиболее приемлемым объяснением физико-химической природы установленного нами ранее [8] эффекта гидродинамического ограничения скорости осаждения металла с увеличением угловой скорости  $\omega$  на вращающемся цилиндрическом образце является определенное соотношение центробежной силы  $F_{ц}$  и силы связи  $F_{cb}$ , действующих на реакционно-активные частицы в межфазном слое.

**РЕЗЮМЕ.** Вперше побудовано математичну модель процесів хімічного осадження металів на діелектрики та метали в умовах гідродинамічного режиму. На основі порівняльного аналізу кінетичних, фізичних та гідродинамічних параметрів у системах хімічної металізації та контактного обміну знайдено, що причиною прояву встановленого нами раніше ефекту гідродинамічного обмеження швидкості осадження металів на

Научно-исследовательский институт химии ХНУ  
им. В.Н. Каразина, Харьков  
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

обертальному циліндричному зразку є нерівність  $F_{ц} \geq F_{cb}$ , яка приводить до виштовхування реакційно-активних частинок з міжфазного шару.

**SUMMARY.** The terms of mathematical model of processes of the chemical besieging of metals on dielectrics and metals in the conditions of the hydrodynamic mode are first set. On the basis of comparable analysis of kinetic, physical and hydrodynamic parameters it is set in the systems of chemical metallization and contact exchange, that the reason of display of besieging of metals set by us before the effect of hydrodynamic limitation of speed on the revolved cylindrical pattern is establishment of inequality  $F_{cent} \geq F_{com}$ , resuting in the extrusion of reactionary-active particles from a on verge of distributing of phases.

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. -3-е изд., перераб. -М.: Наука, 1986.
2. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций: Учеб. пособие. -М.: Изд-во МГУ, 1995.
3. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа: Учеб. пособие для студентов вузов. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Высш. шк., 1981.
4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. -М.: Химия, 1971.
5. Дорфман Л.А. Гидродинамическое сопротивление и теплоотдача вращающихся тел. -М.: Физматгиз, 1960.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Гупало Ю.П., Полянин А.Д., Рязанцев Ю.С. Массо-теплообмен реагирующих частиц с потоком. -М.: Наука, 1985.
8. Бешенцева О.А., Калугин В.Д., Опалева Н.С. // Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія. -2005. -Вип. 12(35), № 648. -С. 127—130.

Поступила 28.05.2008

УДК 544.72.02

## Л.С. Семко, П.П. Горбик, І.В. Дубровін, О.Г. Сіренко, М.В. Абрамов, Д.Г. Усов, О.І. Оранська ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ШАРУВАТИХ НАНОКОМПОЗИТИВ МАГНЕТИТ—ДІОКСИД КРЕМНІЮ

Розроблено методику синтезу магнітокерованих біосумісних нанокмполітиів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію при використанні прекурсорі тетраметоксисилану, досліджено їх структуру та магнітні властивості. На основі нанокмполітиів  $Fe_3O_4-SiO_2$  одержано імуносорбенти з імобілізованим на

© Л.С. Семко, П.П. Горбик, І.В. Дубровін, О.Г. Сіренко, М.В. Абрамов, Д.Г. Усов, О.І. Оранська, 2009