

К. Т. Н. С. П. Богданов (✉), д. т. н. Б. А. Лавров, д. х. н. Ю. П. Удалов,
К. Т. Н. А. М. Германский

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 66-936.46

ЭФФЕКТ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО РЕАГЕНТА В ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Рассмотрен новый тип гетерогенных процессов — самоускоряющиеся гетерогенные реакции типа твердое – жидкость. Для таких процессов характерной стадией развития является прогрессивное увеличение поверхности взаимодействия, обусловленное диспергированием твердой фазы. Исследованы коррозия стали в соляной кислоте, взаимодействие нитрида бора с расплавом щелочи, фосфатно-кремнистого расплава с углеродистым восстановителем, гематита с силикатным расплавом, расплавленного железа с гематитовой керамикой. Эффект диспергирования твердой фазы как самостоятельная стадия химической реакции подтвержден экспериментально. Предложены возможные механизмы процессов.

Ключевые слова: гетерогенные реакции, диспергирование, механизм реакции, кинетика реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные реакции играют важную роль как в химическом производстве, так и в естественных процессах, например коррозии, в геологических процессах и др. Особенностью гетерогенных процессов является то, что химическое взаимодействие не может происходить в любой точке реакционного пространства, акт реакции происходит в зоне малой толщины на поверхности раздела фаз. При этом поверхность раздела фаз довольно неоднородна по своей реакционной способности. Известно, что на поверхности твердых кристаллических веществ плоскости с различной кристаллографической ориентацией обладают различной активностью. В свою очередь, на плоскостях кристаллов наиболее активными центрами являются дефекты поверхности, в том числе выходы дислокаций и границы блоков.

Весь гетерогенный процесс носит многостадийный характер. При анализе кинетики таких реакций принято выделять внешнEDIффузионную, внутрEDIдиффузионную и кинетическую стадии [1].

При внешнEDIффузионном режиме диффузионный слой, через который поступает жидкий или газообразный компонент реакции, контролируется действием ряда сил: температурными и концентрационными градиентами, гравитацией, турбулентными потоками расплава, бар-

ботажем жидкого расплава пузырьками газа. Взаимодействие, лимитированное внешнEDIффузионными процессами с участием расплавов, относится к числу гидродинамически неопределенных [2]. Массоперенос осуществляется вихревыми пульсациями сравнительно небольших объемов жидкости или газа [3], роль поверхности контакта реагирующих фаз в результирующей скорости процесса становится второстепенной.

ВнутрEDIдиффузионную и кинетическую стадии принято связывать с поверхностной химической реакцией. Так как если вся реакционная поверхность доступна жидкому или газообразному реагенту, то скорость реакции V_t — общее количество реагента, превращающегося в единицу времени, — пропорциональна площади реакционной поверхности раздела S :

$$V_t = kS_t,$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Следовательно, скорость таких процессов существенно зависит от размера и формы реакционной поверхности.

В большинстве теорий предполагается, что реакция начинается на всей поверхности и распространяется сплошным фронтом по нормалям к поверхности с постоянной линейной скоростью. При этом изменение площади реакционной поверхности во время гетерогенной реакции либо не учитывают (модель постоянной площади поверхности (рис. 1, а)), либо считают, что площадь реакционной поверхности в процессе развития реакции уменьшается (модель сжимающегося шара или фигур другой формы



С. П. Богданов
E-mail: BogdanovSP@mail.ru

(рис. 1, б)) [4]. В более подробных и сложных моделях может учитываться различие скорости реакции на разных гранях частицы (кристалла), изменение во времени коэффициента пропорциональности k в уравнении (1), полидисперсный состав порошкового образца.

Известно, что для кинетических кривых гетерогенных процессов характерна сигмоидная форма. При этом скорость реакции на первой стадии (период индукции) растет, так как еще не формируется зона реакции, на второй (основной) стадии скорость реакции падает по мере уменьшения площади реакционной поверхности. Часто при изучении кинетики гетерогенных процессов первой стадией пренебрегают и оперируют эмпирической скоростью, соответствующей квазипрямолинейному участку сигмоидной кривой.

Еще в 1905 г. G. N. Lewis [5] обнаружил существование гетерогенных процессов, в которых скорость реакции проходила через максимум. По аналогии с гомогенными автокаталитическими реакциями он предложил объяснить самоускорение реакций накоплением твердого продукта, обладающего каталитическими свойствами. И сейчас иногда встречается отождествление понятий «самоускорение» и «автокатализ» [6].

Известен ряд процессов типа твердое + газ $\rightarrow$ газ и твердое $\rightarrow$ газ, в которых площадь реакционной поверхности возрастает, например прогрессивное горение пороха [7] или топохимические реакции разложения оксида ртути, бикарбоната аммония [6]. Схема изменения реакционной поверхности в таких процессах изображена на рис. 2.

Цилиндрическая пороховая гранула имеет каналы, параллельные ее оси. Во время горения площадь наружной цилиндрической поверхности гранулы уменьшается, так как уменьшается наружный диаметр, но одновременно значительно возрастает площадь цилиндрической поверхности каналов, так как увеличивается диаметр каналов (рис. 2, а). При горении порохов прогрессивной формы их текущая поверхность до распада зерен растет, а затем уменьшается до нуля.

Автор статьи [5] считает, что сплошная или «роевидная» локализация зоны реакции на поверхности (см. модели на рис. 1 и 2, а) характерны для реакций, протекающих в экстремально жестких условиях, когда не проявляется различие между реакционной способностью отдельных элементов поверхности. Локализация на отдельных гранях и очаговая локализация на активных центрах в мягких условиях приводит к анизотропному характеру реакции. Авторы работы [6] описывают развитие площади поверхности кристаллов бикарбоната аммония и оксида ртути при их термическом разложении

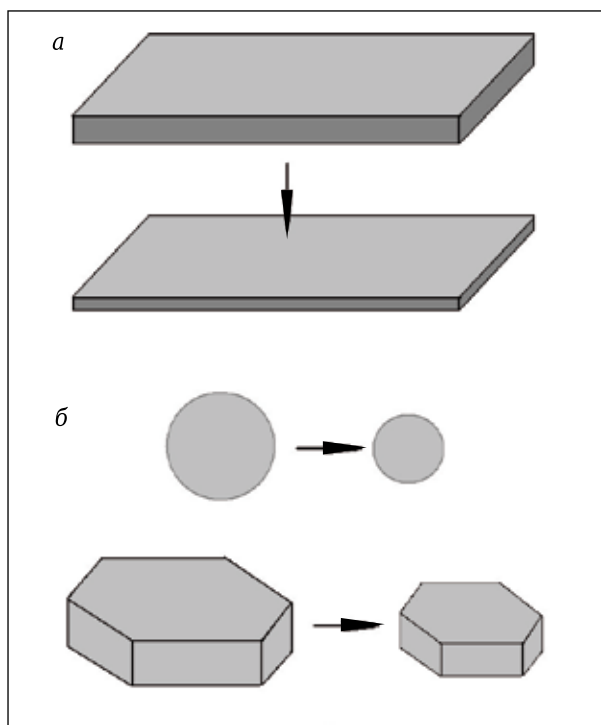


Рис. 1. Схемы гетерогенных реакций: а — модель постоянной площади поверхности; б — модели сжимающихся фигур

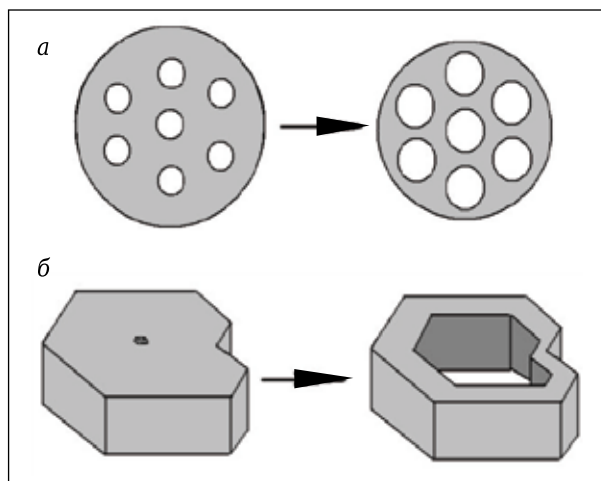


Рис. 2. Схемы реакций с увеличением площади реакционной поверхности: а — прогрессивное горение пороха; б — топохимическое разложение орторомбического оксида ртути

(рис. 2, б). Интересно, что реакция имеет преимущественные направления распространения. Это приводит к росту отрицательного кристалла, который может воспринимать огранку исходного кристалла.

Кроме перечисленных известных моделей, можно предложить другой вариант увеличения реакционной поверхности в процессе гетерогенного взаимодействия. Известно, что структура большинства твердых тел неоднородна. Поликристаллические тела и агрегаты состоят

из отдельных частиц, разделенных «рыхлыми» границами. Монокристаллы можно представить набором кристаллитов, разделенных малоугловыми границами. Реакционная способность материала, составляющего границы, отличается от реакционной способности материала в упорядоченных областях.

При достаточно хорошем смачивании твердого материала жидкостью возможно его самопроизвольное или вызванное преимущественным растворением границ зерен диспергирование в объем жидкости с образованием коллоидных растворов [8].

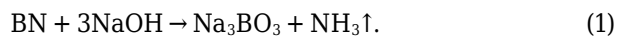
Таким образом, поверхность твердого массивного образца (рис. 3, а) или макрочастица (рис. 3, б) могут генерировать множество мелких частиц. Если диспергирование будет происходить в системе, в которой твердый компонент вступает в химическое взаимодействие с окружающей средой, то в результате значительного развития удельной поверхности твердой фазы будет наблюдаться ускорение химической реакции. Однако теория таких самоускоряющихся гетерогенных процессов в настоящее время отсутствует.

Цель данной работы — предоставить примеры самоускоряющихся гетерогенных процессов типа твердое – жидкость, экспериментально подтвердить наличие стадии диспергирования твердой фазы в них и предложить возможные механизмы процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Был изучен ряд гетерогенных химических реакций, в которых обнаружена стадия диспергирования твердого реагента.

Взаимодействие графитоподобного нитрида бора с гидроксидом натрия изучали по методике, подробно представленной в публикации [9]. Реакция взаимодействия описывается брутто-уравнением:



Объектами исследования служили образцы двух типов.

Пиролитический нитрид бора (ПНБ), имеющий слоистую анизотропную структуру с высокой степенью ориентации кристаллитов. По степени анизотропии он приближается к материалам с монокристаллическим строением [10, 11]. Использованы квадратные пластины с размером стороны 4,5–5,0 мм и толщиной до 0,15 мм. Пикнометрическая плотность образцов 2,2 г/см³.

Поликристаллические сферические частицы диаметром около 3 мм, полученные горячим прессованием порошков с размером зерен менее 7 мкм. Пикнометрическая плотность образцов 2,2 г/см³.

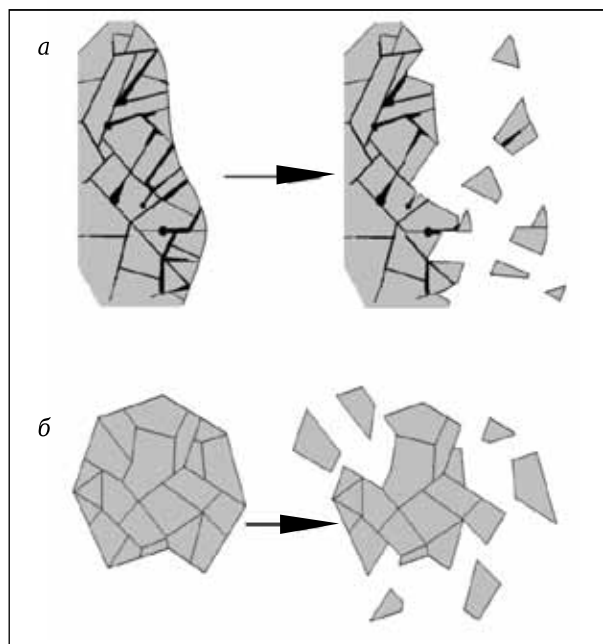


Рис. 3. Схемы образования коллоидных растворов при диспергировании поверхности твердого тела (а) или частицы (б)

В ходе экспериментов измеряли время, необходимое для полного растворения графитоподобного нитрида бора (ГНБ) при заданной температуре, определяли кинетические характеристики процесса.

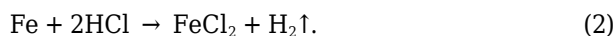
Использование в качестве исходного материала ГНБ с различной структурой позволило выявить ряд особенностей механизма протекания отдельных стадий процесса. Наблюдения показали, что в зависимости от природы исходного твердого образца происходит принципиальное изменение характера реакции.

Установлено, что взаимодействие пластин пиролитического нитрида бора с расплавом происходит по классической схеме гетерофазной реакции на плоской поверхности. Скорость реакции пропорциональна площади поверхности и практически не изменяется, так как площадью боковых граней пластины можно пренебречь.

При погружении в щелочь прессованных образцов ГНБ наблюдали два параллельных процесса. Исходная частица распадалась на отдельные фрагменты, которые, в свою очередь, распадалась на еще более мелкие составляющие. Параллельно с разрушением происходило активное взаимодействие ГНБ со щелочью как по исходной поверхности, так и с вновь образовавшимися в результате распада частицами с интенсивным выделением аммиака. Очевидно, что разрушение не было локализовано на поверхности исходной частицы, а носило цепной характер, когда каждая частица являлась источником образования еще нескольких частиц

меньшего размера. Чаще всего частица делилась на 2–3 части. Таким образом, процесс развивался с прогрессивным увеличением поверхности взаимодействия до тех пор, пока не закончилось дробление материала.

Взаимодействие стали с соляной кислотой широко известный процесс:



Взаимодействие стали с кислотой (или другим окислителем) приводит к появлению на поверхности некоторой шероховатости, далее процесс распространяется сплошным фронтом по нормальям к поверхности. В настоящей работе была использована сталь 20 (содержание, мас. %: углерода 0,18, примесей около 1, в том числе Mn 0,54, Si 0,22, Ni 0,05, Cu 0,04, Cr 0,02). По данным металлографического анализа размер зерен стали 10–50 мкм.

Поверхность стали насыщали хромом методом йодного транспорта [12] при 900 °С в течение 3 ч. В результате диффузионного хромирования на поверхности стали образовался слой толщиной 4 мкм, состоящий преимущественно из хрома и его карбида. Но хром диффундировал и в железную матрицу. Это происходило преимущественно по границам зерен одновременно с их перекристаллизацией. В результате размер зерен увеличился до 50–150 мкм.

Для изучения состава и структуры стали после насыщения хромом проводили ее травление в концентрированной соляной кислоте. Обнаружено, что растворение металла под слоем хрома приводит к значительному развитию реакционной поверхности. В результате образовалась пористая структура (диаметр пор 50–150 мкм), напоминающая губку (рис. 4).

Различие коррозионной стойкости материала в различных точках, вероятно, обусловлено его структурой. Известно, что сталь, легированная более 13 % хрома, обладает коррозионной стойкостью. Скорость растворения в кислоте областей металла с различным содержанием хрома различается, а распределение хрома в структуре носит сложный характер, поэтому реакционная способность металла в разных точках также существенно различается. Так как области между зернами содержат кислотостойкие фазы, образовалась губчатая структура, нерастворимая в кислоте.

Таким образом, описанный процесс, так же как и предыдущий, развивается с увеличением реакционной поверхности. Отличие заключается в том, что в поликристаллическом нитриде бора большей реакционной способностью обладают границы зерен, тогда как в насыщенной хромом стали, наоборот, границы зерен более устойчивы.

Взаимодействие фосфатно-кремнистого расплава с твердым восстановителем — коксом. Графитовый тигель с исследуемым фосфатно-

кремнистым составом, в который погружен образец кокса, помещали в герметичный цилиндр из кварцевого стекла. Цилиндр с тиглем нагревали в высокочастотной установке ЛД 2-60, избыточное давление регулировали в пределах 0–40 кПа.

Реакция описывается уравнением



После охлаждения тигель с образцом разрезали и исследовали полученный срез на электронном и оптическом микроскопах.

Как показали исследования, характер (механизм) взаимодействия кокса с фосфатно-кремнистым расплавом может кардинальным образом меняться при изменении условий эксперимента, в данном случае — давления. При атмосферном давлении реакция идет только по поверхности кокса и не распространяется в поры материала, что объясняется высоким значением угла смачивания (более 120°) кокса расплавом. По мере повышения давления газа в реакторе отмечается проникновение расплава в поры [13]. При избыточном давлении атмосферы в реакторе более 40 кПа расплав заполняет поверхностные поры восстановителя диаметром свыше 0,01 мм (точки 3 на рис. 5).

Микроскопический анализ застывшего расплава показал, что в нем присутствуют частицы кокса размерами от 0,001 до 1 мм. Очевидно, что это объясняется диспергированием кокса.

Взаимодействие гематита Fe_2O_3 с силикатным расплавом PbSiO_3 . В силикатных расплавах системы $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ происходят процессы полимеризации, связанные с кислотно-основным равновесием [14]:

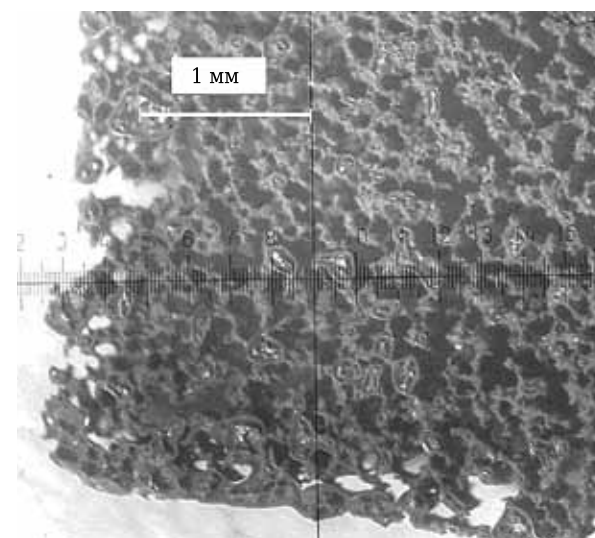


Рис. 4. Образец насыщенной хромом стали после травления концентрированной соляной кислотой

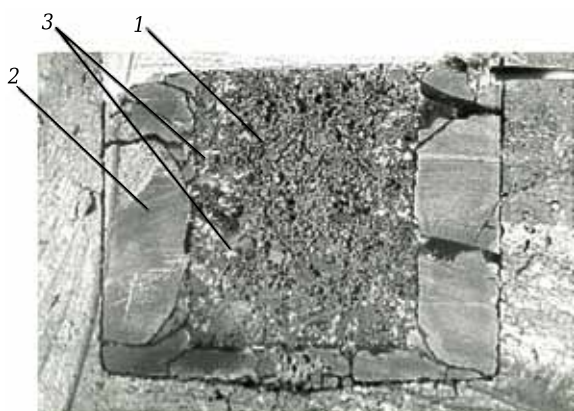
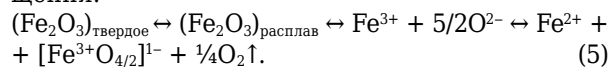


Рис. 5. Продольный разрез тигля со сплавом: кусок кокса (1) в затвердевшем фосфатно-кремнистом расплаве (2); светлые участки в теле кокса (3) — расплав, проникший в поры

Гематит Fe_2O_3 при растворении в силикатном расплаве испытывает следующие превращения:



Таким образом, на гетерогенной границе силикатный расплав – твердый гематит устанавливается равновесие по параллельно проте-

Химический состав образца в точках на рис. 6 и 7

Рисунок	Точка	Содержание оксидов, мас. %				
		PbO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO
6, а	1	77,3	19,6	2,96	–	–
	2	59,6	16,6	23,6	–	–
	3	3,8	0,8	95,4	–	–
6, б	6	86,2	10,6	3,1	–	–
	7	82,2	15,4	2,4	–	–
	8	55,3	2,9	41,8	–	–
	9	2,6	0,4	97,0	–	–
	10	83,9	10,1	6,0	–	–
7	3	–	–	96,7	0,5	2,7
	4	–	–	85,4	0,7	13,9

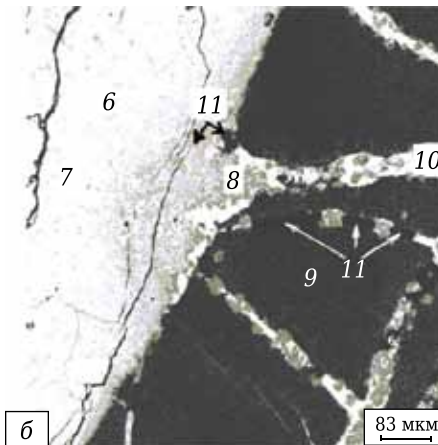
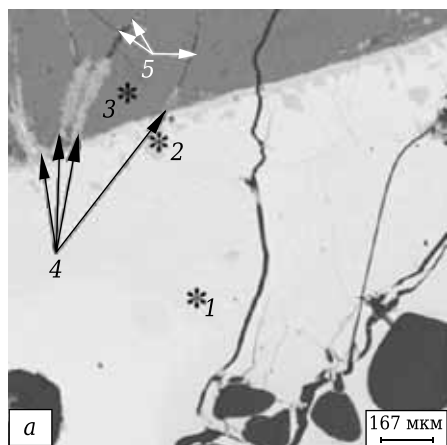


Рис. 6. Фронт взаимодействия гематита (темные поля) и расплава PbSiO_4 (светлые поля); а — при 800 °С с выдержкой 30 мин; б — при 900 °С с выдержкой 2 ч

кающим реакциям (4) и (5), которое контролируется эффективной концентрацией несвязанных ионов кислорода O^{2-} . Избыток O^{2-} , появившихся за счет реакции (4), сдвигает равновесие по реакции (5) вправо с образованием нейтральных молекул газообразного кислорода [15].

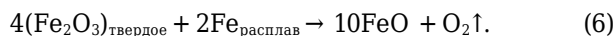
Результаты микронзондового анализа границ взаимодействия расплавов с гематитом представлены в таблице. При взаимодействии расплавленного силиката свинца PbSiO_3 с гематитом (рис. 6) также наблюдаются все характерные явления гетерогенной реакции с прогрессирующей поверхностью:

- проникновение расплава (точки 1, 6, 7) по трещинам, порам и другим макродефектам (точка 5) вглубь поликристаллического образца гематита (точки 3, 9);
- расклинивание расплавом зерен гематита (точки 4, 10) вплоть до их отрыва от компактной части образца силами поверхностного натяжения;
- диффузионное растворение окислителя Fe_2O_3 в силикатном расплаве вплоть до образования насыщенного раствора (точки 2, 8);
- появление пузырьков газа в заполненных расплавом порах (точки 11, диаметр пор 0,1–0,4 мкм) за счет окислительно-восстановительной реакции;
- выталкивание давлением образующихся газов капель расплава (диаметром $\leq 0,4$ мкм) и коллоидных твердых частиц ($\leq 0,4$ мкм) из пор.

Взаимодействие расплавленного железа с гематитом. При изучении процесса восстановления являлось расплавленное железо, в качестве окислителя использовали спеченные таблетки гематитовой керамики, содержащей 90 мас. % Fe_2O_3 и 10 мас. % NiO. Для получения плотных образцов при спекании были использованы добавки связующего.

Таблетку массой 40 г из спеченной керамики помещали в тигель из стабилизированного оксида циркония на алюмохромфосфатном связующем. Пространство между таблеткой и стенками тигля забивали глиноземом марки Г-00. Сверху таблетки помещали гранулы стали Ст. 3 суммарной массой 80 г. Всю загрузку ставили в кварцевый стакан, помещаемый в индуктор установки ЛД 2-60. Время выдержки в расплавленном состоянии 240 с, температура расплава железа 2000 К (замеры проводили пирометром «Проминь») [15].

Взаимодействие реагентов описывается уравнением



После отключения генератора загрузка самопроизвольно охлаждалась до комнатной температуры. Затем тигель разрезали вдоль оси, срез полировали и анализировали на растровом электронном микроскопе.

При взаимодействии расплавленного железа (восстановительный агент) с твердой оксидной керамикой (окислитель) наблюдаются те же процессы (рис. 7), что и рассмотренные выше:

- проникновение реагентов по трещинам (1) диаметром до 0,5 мм;
- резорбция поверхности твердого окислителя;
- отрыв мелких зерен размером до 0,1 мм гематитовой керамики в полостях и выталкивание жидких и твердых продуктов реакции газообразным (точки 2 — пузырьки диаметром 0,15–0,3 мм) продуктом — кислородом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ

Таким образом, следует признать, что целый ряд различных гетерогенных реакций типа твердое – жидкость не могут быть описаны классическими схемами. Для таких процессов характерной стадией развития является прогрессивное увеличение поверхности взаимодействия, в том числе обусловленное диспергированием твердой фазы. В свою очередь, появление стадии диспергирования требует изменения кинетических уравнений, описывающих процесс.

Размеры частиц (фрагментов) при первичном дроблении образцов по границам зерен определяются их структурой. В некоторых случаях взаимодействия твердой и жидкой фаз явление диспергирования определяется величиной поверхностного натяжения между фазами, т. е. зависит от смачиваемости поверхности жидким реагентом. Величина частиц дисперсоида при этом лежит в микронной и субмикронной областях.

Степень диспергирования поликристаллических материалов обусловлена их пористостью и размером составляющих материал зерен. Так, диспергирование нитрида бора в расплаве щелочи происходит до частиц со средним размером 28 мкм [16]. Размер образовавшихся частиц уменьшается с течением времени за счет их дальнейшего деления и (или) растворения. Диспергирование кусков кокса в фосфатном расплаве происходило до частиц размером 1 мкм.

Для диспергирования керамических образцов определяющими являются технологические факторы процесса спекания: дисперсность использованных материалов, свойства связующего, градиент температур при спекании, оста-

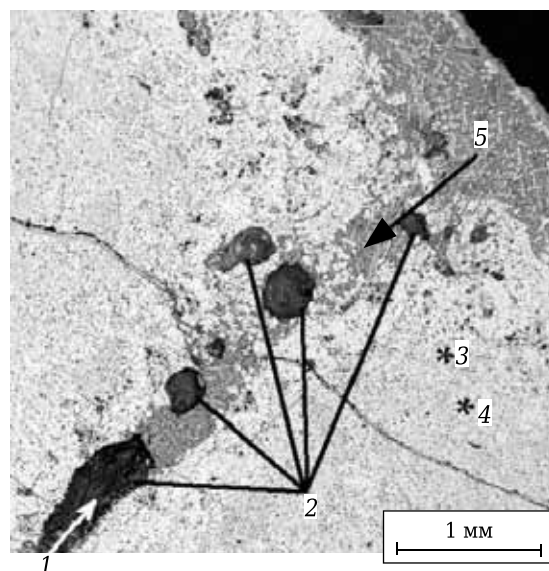


Рис. 7. Фронт взаимодействия керамики состава 90 мас. % $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\%$ NiO (светлое поле) и расплава железа (темное поле): 1 — направление движения газообразного продукта реакции; 2 — пузырьки газа; 3, 4 — места проведения анализа; 5 — направление движения расплава

точные напряжения, пористость, концентрация примесей по дефектным местам и др. Гематитовая керамика делится до частиц размером 1–4 мм. Следующий масштаб деления продуктов дробления первичных частиц составляет 50–300 мкм. Эти частицы в дальнейшем при растворении диспергируют до размеров 10–100 мкм, которые, в свою очередь, не дробятся, а постепенно растворяются до достижения нулевого размера.

В тех случаях, когда скорость химической реакции относительно невелика и проходит в кинетической области, определяющим параметром процесса будет объем пор (трещин), доступных для проникновения жидкой фазы в начальный момент, зависящий как от смачиваемости твердой фазы, так и от гидростатического давления жидкости. При этом скорость процесса продолжает расти вследствие разработки поверхности пор и менее резко за счет цикличности протекания реакции в каждой поре. Процесс остается в кинетической области или переходит во внутридиффузионную область. Общая скорость процесса устанавливается постоянной при балансе поступающей и расходуемой энергии, если реакция эндотермическая. Когда реакция экзотермическая, скорость ее может непрерывно увеличиваться вплоть до выхода реакции из-под контроля вследствие бурного развития поверхности твердого тела.

Для кинетического описания взаимодействий поверхности твердых дисперсных материалов с жидкостью обычно используют основное уравнение для топохимических процессов:

$$d\alpha/d\tau = K_p S_{уд} C^n, \quad (7)$$

где α — степень превращения, $\alpha = (m_0 - m_\tau)/m_0$; m_0 — исходная масса твердого образца, кг; m_τ — масса твердого образца к моменту времени τ , кг; K_p — константа скорости реакции, кг/(м²·с); $S_{уд}$ — удельная поверхность образца, м²/кг; C — текущая концентрация жидкого компонента реакции, кг/кг; n — порядок реакции.

Необходимость учета формы частиц, постоянства концентрации в жидкой фазе и других факторов приводит к уравнениям Яндера или Гистлинга [1].

Например, для частиц, имеющих форму диска диаметром D и начальную толщину h_0 , при допущении, что $D \gg h_0$, уравнение (7) принимает вид

$$\alpha = 2K_p \tau / (h_0 \gamma), \quad (8)$$

где γ — пикнометрическая плотность образца.

Таким образом, с помощью известных уравнений, зная начальную геометрию твердых частиц и время полного взаимодействия, можно рассчитать константу скорости реакции.

Однако, как показали представленные экспериментальные результаты, характер протекания реакции может зависеть от природы исходного твердого образца, тогда эти уравнения без учета диспергирования твердой фазы в жидкости использовать некорректно.

В этом случае в дифференциальном виде при значительном избытке жидкого компонента скорость взаимодействия сферической твердой частицы будет равна

$$d\alpha/d\tau = 3K_p / (r \gamma), \quad (9)$$

где r — текущий радиус частицы.

В свою очередь, скорость уменьшения размера частицы в результате диспергирования зависит от текущего размера частицы, угла смачивания θ , частоты акта распада частицы ω и числа образующихся при этом осколков f по формуле

$$dr/d\tau = \omega f r / \theta \gamma. \quad (10)$$

После интегрирования выражения (10) и некоторых преобразований получаем следующую формулу, отражающую зависимость размера частицы от времени процесса:

$$r = R_0 \exp(-K_d \tau), \quad (11)$$

где K_d — константа диспергирования, $K_d = \omega f / (\theta \gamma)$.

Рассмотрим предельный случай, когда скорость уменьшения размера частицы в результате химического взаимодействия много меньше скорости уменьшения размера частицы вследствие диспергирования. Из совместного решения формул (9) и (11) относительно степени превращения α получаем

$$\alpha = 3K_p (\exp(K_d \tau) - 1) / (R_0 K_d \rho). \quad (12)$$

Вполне понятно, что такой случай практически всегда реализуется на начальной стадии рассмотренных процессов и редко наблюдается в течение всего времени реакции. В дальнейшем возможны два сценария развития взаимодействия. Первый — когда реакция эндотермическая и скорость ее устанавливается постоянной при балансе поступающей и расходуемой энергии; процесс остается в кинетической области или переходит во внутридиффузионную область. Для описания процесса потребуется использование той или иной классической формулы топохимического взаимодействия совместно с уравнением (12), учитывающим явление диспергирования.

Если реакция экзотермическая, то вследствие бурного развития поверхности твердого тела скорость химического взаимодействия с образовавшейся поверхностью непрерывно растет и становится больше скорости диффузии жидких исходных компонентов или продуктов реакции во всем реакционном объеме. В этом случае становится возможным лишь чисто формальное описание скорости процесса, не зависящее от геометрии исходной твердой фазы.

Следует отметить, что механизм диспергирования не ограничивается только рассмотренными физическими явлениями. В работах [17, 18] предложены механизмы нуклеации и роста алмаза и кубического нитрида бора при сверхвысоком давлении, основанные на диспергировании исходной фазы в матричном растворе. При этом взаимодействие фаз не вызывает появления газообразного продукта реакции, а дробление частиц происходит по межкристаллитным границам до размеров блоков. В результате образуется дисперсоид с размером частиц 10^{-7} – 10^{-8} м. В работе [18] приведены достаточно убедительные экспериментальные доказательства диспергирования нитрида бора в расплаве боронитрида магния. Отмечено, что рассмотренный механизм возможен при взаимодействии веществ с характерной слоистой структурой, подобной структуре графита или нитрида бора, с теми или иными расплавами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представление о том, что механизм взаимодействия при гетерогенных процессах может идти в направлении увеличения реакционной поверхности, позволяет объяснить ряд наблюдаемых на практике явлений. Экспериментально подтверждено, что некоторые известные самоускоряющиеся гетерогенные процессы типа твердое — жидкость имеют стадию диспергирования твердой фазы.

Наблюдаемый эффект диспергирования не зависит от того, является твердая фаза окислителем или восстановителем. Основное условие

диспергирования, как правило, связано с явлением смачивания поверхности жидким реагентом и образованием газообразных продуктов. Обнаружено, что эффект диспергирования может проявиться при изменении параметров процесса (в частности, давления).

Библиографический список

1. **Семюхин, И. А.** Кинетика химических реакций / И. А. Семюхин, Б. В. Страхов, А. И. Осипов. — М. : Изд-во МГУ, 1995. — 351 с.
2. **Ершов, В. А.** Электротермия фосфора / В. А. Ершов, С. Д. Пименов. — СПб. : Химия, 1996. — 248 с.
3. **Жуховицкий, А. А.** Физико-химические основы металлургических процессов / А. А. Жуховицкий, Д. К. Белащенко, Б. С. Бокштейн [и др.]. — М. : Металлургия, 1973. — 392 с.
4. **Дельмон, Б.** Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. — М. : Мир, 1972. — 554 с.
5. **Lewis, G. N.** The autocatalytic decomposition of silver oxide / G. N. Lewis // Z. phys. Chem. — 1905. — Vol. 52. — P. 310.
6. **Продан, Е. А.** Закономерности топочимических реакций / Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан. — Минск : Наука и техника, 1976. — 264 с.
7. **Косточко, А. В.** Пороха, ракетные твердые топлива и их свойства. Физико-химические свойства порохов и ракетных твердых топлив : учеб. пособие / А. В. Косточко, Б. М. Казбан. — М. : ИНФА, 2014. — 400 с.
8. **Ребиндер, П. А.** Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. — М. : Наука, 1979. — С. 191–200.
9. **Лапшин, А. В.** Взаимодействие нитрида бора с расплавом гидроксида натрия / А. В. Лапшин, А. М. Германский, С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2004. — Т. 30, № 2. — С. 271–277.
10. **Лапшин, А. В.** Interaction of boron nitride with molten sodium hydroxide / A. V. Lapshin, A. M. Germanskiy, S. P. Bogdanov // Glass Physics and Chemistry. — 2004. — Vol. 30, № 2. — P. 202–206.
11. **Бершадская, М. Д.** Исследование свойств пиролитического нитрида бора / М. Д. Бершадская, В. Г. Аветиков, Б. Н. Шарупин // Электрон. техника. — 1978. — Сер. 6. № 6. — С. 60–66.
12. **Новикова, Н. А.** Некоторые свойства пиролитического нитрида бора / Н. А. Новикова, Е. Г. Власов, Л. Б. Непомнящий // Методы получения, свойства и применение нитридов. — Киев : ИПМ АН УССР, 1972. — С. 273–278.

Дальнейшая разработка математического описания явления диспергирования твердого тела в гетерогенных самоускоряющихся реакциях позволит решить практические задачи, связанные с моделированием химических процессов.

12. **Христюк, Н. А.** Современные способы получения хромсодержащих покрытий на сталях газотранспортными методами / Н. А. Христюк, С. П. Богданов, М. М. Сычев // Изв. СПбГТИ. — 2015. — Т. 29, № 55. — С. 10–14.
13. **Ершов, В. А.** Реакционная способность и пористая структура углеродных материалов / В. А. Ершов, Б. А. Лавров, Н. В. Артищева [и др.] // ЖПХ. — 1987. — № 12. — С. 2659–2662.
14. **Masson, C. R.** Ionic equilibria in liquid silicates / C. R. Masson // J. Amer. Ceram. Soc. — 1968. — Vol. 51, № 3. — P.134–142.
15. **Удалов, Ю. П.** Механизм взаимодействия силикатных расплавов с гематитом / Ю. П. Удалов, И. А. Иванова, Ю. Г. Морозов // Физ. и хим. стекла. — 2004. — Т. 30, № 3. — С. 315–329.
16. **Удалов, Ю. П.** Interaction of silicate melts with hematite / Yu. P. Udalov, I. A. Ivanova, Yu. G. Morozov // Glass Physics and Chemistry. — 2004. — Vol. 30, № 3. — P. 236–243.
17. **Германский, А. М.** Физико-химическая природа диспергирования твердой фазы в жидкой / А. М. Германский, А. В. Лапшин, М. Н. Михайлов [и др.] // «Компьютерное моделирование при оптимизации технологических процессов электротермических производств : сб. докладов НТК «Электротермия-2004» / СПбГТИ(ТУ). — СПб., 2004. — С. 16–29.
18. **Новиков, Н. В.** Синтез алмазов / Н. В. Новиков, Д. В. Федосеев, А. А. Шульженко [и др.] ; под ред. Н. В. Новикова. — Киев : Наукова думка, 1987. — 160 с.
19. **Богданов, С. П.** Роль размера частиц графитоподобного нитрида бора при нуклеации кубического нитрида бора / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2008. — Т. 34, № 2. — С. 274–280.
20. **Богданов, С. П.** Role of the particle size of graphite-like boron nitride in nucleation of cubic boron nitride / S. P. Bogdanov // Glass Physics and Chemistry. — 2008. — Vol. 34, № 2. — P. 213–217. ■

Получено 11.11.15

© С. П. Богданов, Б. А. Лавров, Ю. П. Удалов, А. М. Германский, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



07a09 June 2016
São Paulo Expo | São Paulo - SP - Brasil
Exhibition: 11 a.m. to 8 p.m. | Congress: 9 a.m. to 6 p.m.

EXPO ALUMINIO 2016 — международная выставка по алюминию

7–9 июня 2016 г.

г. Сан-Паулу, Бразилия

www.expoaluminio.com.br