

На правах рукописи

Таушова Альфия Ахмедзановна

**ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАСПЛАВАХ
СИСТЕМЫ $MgCl_2-KCl$**

специальность 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Махачкала 2011

Работа выполнена на кафедре физической и органической химии
Государственного образовательного учреждения высшего профессионального
образования “Дагестанский государственный университет”

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РД,
доктор химических наук, профессор
Шабанов Осман Мехтиевич

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор
Садыков Садык Абдулмуталибович

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Редькин Александр Александрович

Ведущая организация: Кабардино-Балкарский Государственный
Университет им. Х.М.Бербекова

Защита состоится 25 ноября 2011 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссер-
тационного Совета Д 212.053.06 по химическим наукам при Дагестанском го-
сударственном университете по адресу: 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджие-
ва, 43^а, химический факультет, аудитория №28.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой
печатью, с датой подписания, просим выслать по адресу: 367001, г. Махачка-
ла, ул. М. Гаджиева, 43^а, химический факультет, ученому секретарю диссер-
тационного совета.

Е. mail: ukhgmag@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Дагестанско-
го государственного университета.

Автореферат разослан «25» октября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н, доцент

Х.М. Гасанова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Расплавленные хлорид магния и его смеси с другими солями представляют неослабевающий интерес как для решения фундаментальных задач исследования их строения и физико-химических свойств, так и для совершенствования и интенсификации технологии электролитического получения магния. По данным структурных исследований дифракционными, спектроскопическими и другими методами эти расплавы проявляют явные признаки сильно ассоциированных жидкостей с наличием промежуточного порядка и относительно долгоживущих ионных комплексов. Эти особенности структуры объясняют наблюдаемые физико-химические свойства расплавленных электролитов и могут обусловить причины снижения выхода магния по току и увеличения удельного потребления электроэнергии при его электролитическом получении.

Высокая себестоимость производства российского магния (15 - 18 кВт-час/кг), с одной стороны, и низкие цены на мировом рынке в связи с экспансией дешевого китайского магния, с другой, диктуют необходимость поиска путей снижения затрат при получении металла. В литературе можно найти множество публикаций и патентов, в которых для этой цели обосновываются методы интенсификации электролиза, которые, в основном, связаны с конструкциями электродов и электролизера, подбором оптимальных составов и режимов электролиза.

Электрохимические параметры изучаются и их оптимальные значения устанавливаются в равновесных или стационарных условиях невозмущенных или слабо возмущенных состояний систем. Между тем эти параметры могут изменяться, иногда значительно и в благоприятном направлении, если эти системы переводить в неравновесные или сильнонеравновесные состояния под действием внешних воздействий.

Одним из способов перевода расплавленных электролитов в неравновесное состояние является воздействие на них высоковольтными кратковременными импульсами. Закономерности эффекта Вина получают осциллографически и за время приложения на электролиты микросекундных высоковольтных импульсов. После завершения импульсов наблюдается явление активации: электролиты оказываются в неравновесном состоянии с возросшей электропроводностью и часто - с аномально продолжительной релаксацией. К этой группе относятся расплавленные галогениды поливалентных металлов и их смеси с галогенидами щелочных металлов (ГЩМ), твердые суперионные проводники и их расплавы, а также протонные твердые электролиты и их расплавы.

В ряду хлоридов металлов II-A группы отсутствовали данные по зависимости электропроводности расплавленного индивидуального $MgCl_2$ и бинарных смесей $MgCl_2 - KCl$ от напряженности электрического поля (НЭП) при различных температурах и составах, как и закономерности их активации при различных значениях параметров активирующих импульсов, температурах и составах. Получение этих результатов для расплавов системы $MgCl_2 -$

KCl представляется **актуальной задачей**, имеющей несомненное фундаментальное и прикладное значение.

Цель работы состояла в установлении закономерностей зависимости от НЭП для электропроводности расплавов системы $MgCl_2 - KCl$, в изучении особенностей их активации в результате воздействия на них высоковольтными микросекундными импульсами и динамики их релаксации в неравновесном состоянии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение физических особенностей высоковольтных разрядов в расплавах системы $MgCl_2 - KCl$ и условия сохранения электролитической природы проводимости расплавов в полях высокой напряженности;

- установить зависимости электропроводности индивидуального расплава $MgCl_2$ и бинарных смесей $MgCl_2 - KCl$ от НЭП с возможным достижением значений предельной высоковольтной величины при различных температурах и составах;

- выявление закономерностей активации расплавов под действием высоковольтных импульсов в зависимости от состава, температуры и параметров активирующих импульсов;

- изучение особенностей динамики и природы релаксационных процессов в неравновесных расплавах;

- из анализа полученных результатов и имеющихся литературных данных о свойствах расплавов предложить модельные схемы их строения, кинетических процессов релаксации с установлением размерностей аттрактора, фазового пространства и характера хаоса в неравновесных расплавах.

Научная новизна заключается в следующих результатах:

- высоковольтные импульсные разряды в расплавах системы $MgCl_2 - KCl$ при использованных НЭП происходят без пробоя и установленные закономерности имеют место при сохранении электролитической природы проводимости;

- впервые изучен эффект Вина в расплавленном $MgCl_2$, получены предельные электропроводности при различных температурах, которые превышают обычную (низковольтную) электропроводность на 250 % и более;

- предельная электропроводность $MgCl_2$ удовлетворительно подчиняется соотношению Нернста-Эйнштейна, что позволяет использовать предельные электропроводности использовать для достаточно надежной оценки коэффициентов самодиффузии ионов;

- установлена зависимость электропроводности бинарных смесей $MgCl_2 - KCl$ при содержании $MgCl_2$ 0.0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 и 1.0 (мол. доля) от НЭП, определены предельные высоковольтные электропроводности, которые превышают обычные значения на 297; 448; 467 и 180 %, соответственно, при содержании 0,8; 0,6; 0,4 и 0,2 мол. дол. $MgCl_2$;

- изотерма предельных высоковольтных электропроводностей смесей проявляет положительные отклонения от аддитивности;

- обнаружено явление активации смесей системы со степенью активации, достигающей 50% , и зависящей от состава, температуры, количества и амплитуды напряжения активирующих импульсов;

- обнаружена ступенчато-колебательная релаксация неравновесных расплавов со временами релаксации до десяти минут;

- установлено, что в неравновесных расплавах реализуется динамический хаос.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Анализ особенностей высоковольтных разрядов в расплавах системы $MgCl_2 - KCl$ системы при различных амплитудах напряжения, температурах и составах. Установлено, что при напряженностях электрического поля порядка несколько МВ/м разряд происходит без пробойных явлений и сохранением электролитической природы проводимости.

2. Экспериментальные результаты исследования зависимости электропроводности расплавленного $MgCl_2$ и бинарных смесей $MgCl_2 - KCl$ при мольных долях компонентов 0.0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 и 1.0 и при различных температурах. Их электропроводности возрастают с ростом НЭП и в полях около 1 МВ/м достигают предельных значений, которые превышают низковольтные значения до 5 раз. Экспериментально показано, что предельная электропроводность индивидуального расплава $MgCl_2$ удовлетворительно согласуется с соотношением Нернста-Эйнштейна; изотерма предельных проводимостей расплавленных смесей проявляет положительные отклонения от аддитивности, в отличие от изотермы низковольтной электропроводности, которая проявляет отрицательные отклонения.

3. Экспериментальное подтверждение возможности активации расплавленных смесей $MgCl_2 - KCl$ с продолжительной релаксацией в неравновесном состоянии. Степень возрастания электропроводности при активации доходит до 50% и продолжительность активированного состояния доходит до десяти минут. Обнаружен ступенчато - колебательный характер релаксации, который может переходить в чисто колебательный характер при увеличении амплитуды напряжения и количества активирующих импульсов.

4. Экспериментальные результаты приводят к выводу о том, что наблюдаемое возрастание электропроводности расплавов с ростом НЭП до 450% (в эффекте Вина) и их активация на 50% и более, наблюдаемая после воздействия импульсами, связаны с вынужденной диссоциацией комплексных ионов. Ступенчатая релаксация неравновесных расплавов может служить дополнительным подтверждением присутствия в равновесных расплавах многообразия комплексных ионов.

5. Показано, что в сложных процессах, протекающих в неравновесных расплавах и направленных на достижение равновесного многообразия структурных единиц, реализуется динамический хаос, и проявляются признаки самоорганизации.

Практическая значимость работы. Предельные электропроводности расплавленных солей и их температурная зависимость могут быть использованы в качестве справочных данных, для оценки коэффициентов самодиффузии ионов и степени диссоциации расплавов. Закономерности ВИР – активации, кинетики постактивационной релаксации солевых расплавов могут служить для дальнейшего развития теории строения ионных жидкостей. Проведенные исследования показывают возможность направленного изменения структуры и электропроводности расплавленных электролитов при переходе в неравновесное состояние путем воздействия на них высоковольтными импульсами. Значительная степень активации и продолжительная релаксация электролитов в неравновесном состоянии могут быть использованы в техно-

логии электролитического получения магния для повышения выхода по току и снижения энергоемкости процесса.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и доложены на Российской научной конференции “Современные аспекты химической науки”, посвященной памяти доцента И.И. Ниналалова (г. Махачкала, 2006 г); Международной конференции “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах” (г. Махачкала, 2007 г); Всероссийской конференции “Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения” к 40-летию ХФ (г. Махачкала, 2008 г); XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, Russian Federation, 2009 г); XIV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (г. Нальчик, 2010 г); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 2011 г).

Личный вклад соискателя: синтез и получение безводного хлорида магния, сборка ячейки в инертной атмосфере, проведение экспериментов, обработка и участие в интерпретации полученных результатов.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 10 работах, 2 из которых в журналах из перечня ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованной литературы, включающей 105 источников. Она изложена на 99 страницах и содержит 45 рисунков и 6 таблиц.

Часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ – грант № 09-08-00141-а, Госконтракт №14.740.11.0803.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность и обозначены цели работы, отражены научная новизна и практическое значение диссертационной работы.

В первой главе кратко приведены сведения, связанные, в основном, со структурой и некоторыми свойствами индивидуального расплавленного $MgCl_2$ в сравнении их со свойствами расплавленных хлоридов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) и ГЦМ, возможных компонентов электролита ванны электролиза, а также с возможными способами совершенствования и интенсификации получения металлического магния электролизом расплавленных хлоридных электролитов.

Во второй главе приведена принципиальная схема высоковольтной установки (рис.1) и методика измерения проводимости солевых расплавов в сильных электрических полях. Для исследования зависимости электропроводности любого электролита от НЭП измерения необходимо проводить в условиях кратковременных импульсов во избежание изменения температуры образца, привнесения в него продуктов электролиза и других побочных явлений. В наших экспериментах полная развертка импульсов имела длительность 2-4 мкс. В высоковольтную установку включен импульсный цифровой запоминающий четырехканальный осциллограф АСК-3107, который записы-

вает осциллограммы тока I и напряжения U во время импульсного разряда в исследуемом образце.

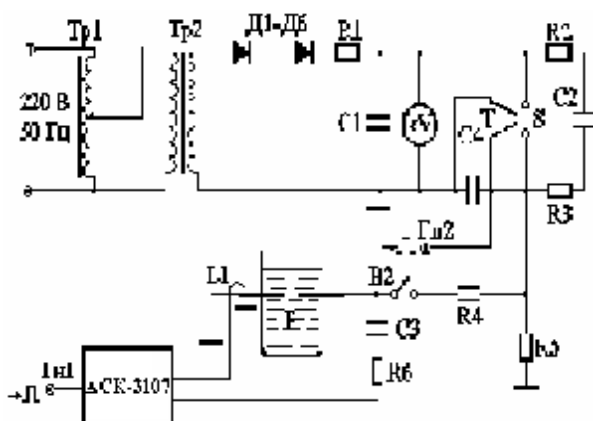


Рис. 1. Принципиальная схема импульсной высоковольтной установки

Этот осциллограф предназначен для изучения сигналов от внешних устройств, их отображения на мониторе компьютера, измерения параметров сигналов и математической обработки с помощью программного обеспечения для любого момента в продолжение импульса.

Характерная осциллограмма напряжения и тока приведена на рис.2.



Рис.2. Характерная осциллограмма напряжения (1) и тока (2). Развертка – 0.4 мкс/дел. Масштаб по напряжению 340В/дел, по току 60А/дел.

Вначале напряжение быстро возрастает, и, достигнув максимума, начинает значительно медленно спадать. Вместе с этим происходит и изменение величины тока, но амплитудного значения он достигает позже. Для определения электропроводности электролита в зависимости от НЭП мы вычисляем сопротивление $R=U/I$ в момент максимальной плотности тока в цепи, когда выполняется условие квазистационарности: $dl/dt = 0$. Сопротивление всех подводящих проводов, испытанных при рабочих напряжениях, не превышало 0,3 Ом и учитывалось в расчетах.

Низковольтная проводимость образцов измерялась до и после каждого разряда мостом переменного тока Р5083 на частоте 10 кГц. Очередной импульс на расплав подавали только после восстановления исходной, низковольтной проводимости.

Когда осциллограммы имели вид приведенных на рис. 2, т.е. на них не наблюдалось резкого срыва напряжения и резкого скачка тока, то это означало, что при использованных амплитудах напряжения импульсов разряд происходил

без пробойных явлений и с сохранением ионной природы проводимости. Вследствие того, что продолжительность импульсов тока имеет величину порядка 10^{-6} сек, то возможные выделяемое тепло и продукты электролиза не вызывают сколько-нибудь заметных изменений температуры и состава.

Для исследования в экспериментах использовались соли NaCl, KCl, NH₄Cl марки "ХЧ". Их предварительно сушили в сушильном шкафу SPT 200 при пониженном давлении и при постепенном повышении температуры до 300 °С в течение 10-15 часов. После такой обработки соли практически полностью становятся безводными.

Соль MgCl₂·6H₂O сушили в сушильном шкафу при непрерывной откачке следующим образом: при температуре 117 °С происходит дегидратация шестиводного хлорида магния, в результате чего он превращается в четырехводный, затем при увеличении температуры до 180 °С четырехводный хлорид магния превращается в двухводный. Безводный хлорид магния получали нагреванием двойной соли под слоем сухого NH₄Cl непосредственно в измерительной ячейке. После эвакуации газообразных продуктов соли доводили до плавления под атмосферой сухого аргона

Измерительные ячейки собирали в химическом боксе в атмосфере сухого аргона. Electroды разряда и кондуктометрии находились в образце соли. Контейнером для расплава служил тигель из электрокерамики марки СНЦ, который с электродами и термопарой помещался в кварцевую трубку. В ней создавалась атмосфера сухого аргона. Electroдами служили молибденовые провода диаметром 0.5-1.0 мм, пропущенные через двухканальные керамические трубки. Температура поддерживалась постоянной с точностью ± 1 °С.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты по зависимости электропроводности расплавов системы MgCl₂ - KCl от напряженности электрического поля. На рис. 3 в качестве примера приведен образец осциллограммы высоковольтных разрядов в расплавленном MgCl₂. На рис. 4 показаны графики зависимости эквивалентной электропроводности индивидуального расплавленного MgCl₂ от НЭП при двух температурах.

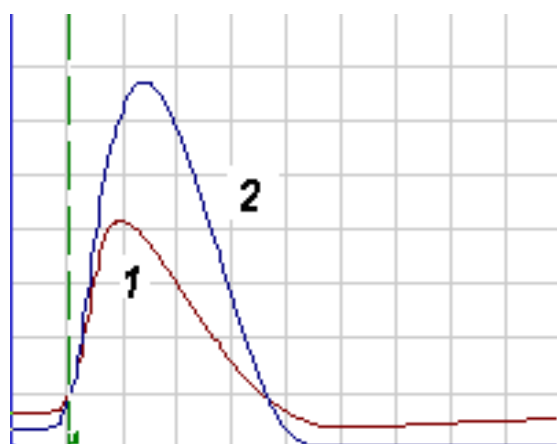


Рис. 3. Осциллограмма напряжения (1) и тока(2) высоковольтных импульсных разрядов в расплаве MgCl₂ при 1040К. Масштаб по напряжению – 340 В/дел, по току – 27 А/дел.; развертка 400 нс/дел.

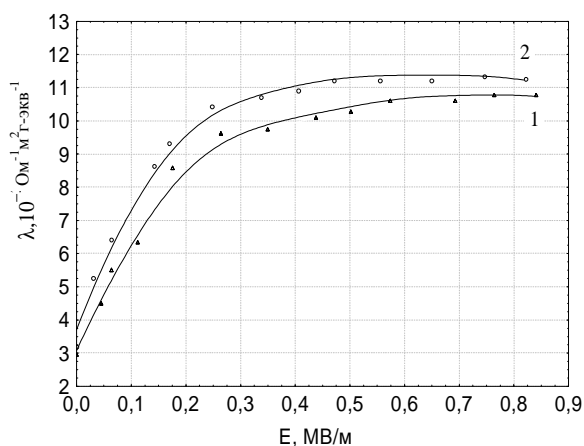


Рис.4. Зависимость эквивалентной электропроводности расплава MgCl₂ от НЭП при 1000 К (1) и 1040 К(2)

Видно, что электропроводность расплава хлорида магния возрастает с увеличением НЭП и достигает в полях порядка МВ/м предельных высоковольтных значений $10,78$ и $11,30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Г-экв}^{-1}$, которые превосходят исходные низковольтные значения электропроводности на 265 и 253% , соответственно при 1000 и 1040 К .

На рис.5 представлены зависимости удельной электропроводности и относительного изменения электропроводности расплава $\text{MgCl}_2(0,4) - \text{KCl}$ от НЭП при 843 и 909 К .

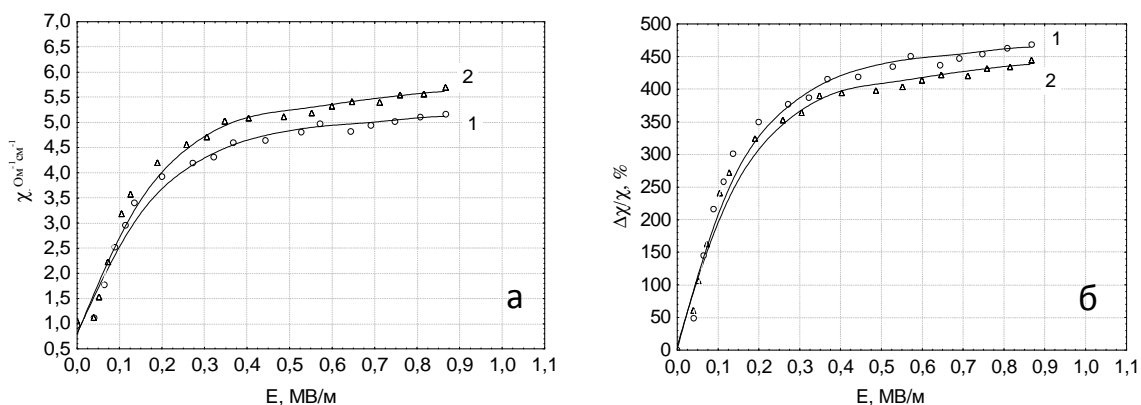


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности (а) и относительного изменения электропроводности (б) расплава $\text{MgCl}_2(0,4) - \text{KCl}$ от НЭП при 843 К (1) и 909 К (2)

На рис.6 показана рассматриваемая зависимость для расплавов смесей, содержащих $0,2$; $0,4$, $0,6$ и $0,8$ мол. дол. MgCl_2 при температурах, на 90 К превышающих температуры их ликвидуса.

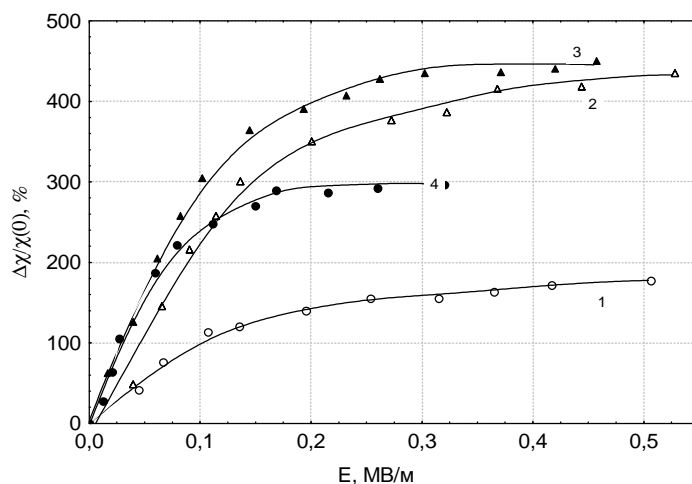


Рис.6. Зависимость относительного изменения электропроводности расплавленных смесей $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$ при содержании MgCl_2 , равном $0,2$ (1), $0,4$ (2), $0,6$ (3) и $0,8$ (4) мол.дол. от НЭП при $T_{\text{ликв}} + 90 \text{ К}$

В таблице 1 показаны низковольтные и высоковольтные удельные электропроводности (См/м) всех исследованных расплавов системы $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$.

Низковольтные и высоковольтные удельные электропроводности
расплавов системы $MgCl_2 - KCl$

Расплав	Т, К	$c(0)$	c^0	$\Delta\chi/\chi(0)$, %	$\lambda(0)$	λ^0	$\frac{I(0)}{I^0}$
		См/м			$10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ЭкВ}^{-1}$		
KCl	1113	233,0	269,1	15,5	11,65	13,46	0,87
0,8KCl -MgCl ₂	975	132,0	370,0	180,0	3,32	9,30	0,36
	1033	143,0	370,0	159,0	3,65	9,45	0,39
0,6KCl -MgCl ₂	843	90,1	510,0	467,0	2,23	12,63	0,18
	909	105,0	560,0	433,0	2,65	14,15	0,19
0,4KCl -MgCl ₂	870	97,0	532,0	448,0	2,46	13,46	0,18
0,2KCl-MgCl ₂	1005	118,0	469,0	297,0	3,19	12,68	0,25
MgCl ₂	1000	105,0	383,0	265,0	2,95	10,78	0,27
	1040	112,0	396,0	253,6	3,20	11,30	0,28

Как видно из приведенных выше данных, относительное возрастание электропроводностей при достижении предельных высоковольтных значений смесей зависит от состава и достигает сотен процентов, что много больше, чем в индивидуальных компонентах. Полученные результаты можно представить в виде условной изотермы высоковольтных электропроводностей для температур, превышающих на 90 К их $T_{\text{ликв}}$ (рис.7); для сравнения приведена также изотерма низковольтной электропроводности при $T_{\text{пл}} + 90 \text{ К}$.

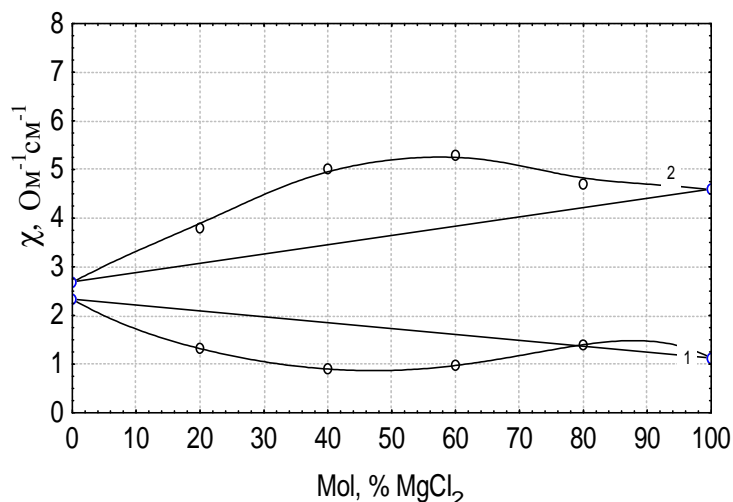


Рис.7. Изотермы низковольтной (1) и высоковольтной предельной (2) удельной электропроводности системы $MgCl_2 - KCl$ при $T_{\text{ликвидус}} + 90 \text{ К}$

Нижняя показывает зависимость обычной, низковольтной, удельной электропроводности $\chi(0)$ и верхняя — предельной высоковольтной электропроводности χ^0 от состава системы. Видно, что изотерма низковольтной электропроводности проявляет отрицательные отклонения от аддитивности, наибольшие при содержании 40-80 мол.% $MgCl_2$. Изотерма же предельной электропроводности при этих составах проявляет наибольшие положительные отклонения от аддитивности. Здесь уместно отметить, что изотермы предель-

ных электропроводностей бинарных смесей хлоридов щелочноземельных металлов и калия практически прямолинейны.

После прохождения через расплавленные электролиты сильных электрических импульсов они оказываются в активированном состоянии, переходят в неравновесное или сильнонеравновесное состояние. Это в наших экспериментах проявляется в том, что электропроводность расплава, измеряемая обычным мостом переменного тока после воздействия высоковольтными импульсами, оказывается значительно возросшей по сравнению с этим свойством невозмущенной системы. Степень активации можно оценивать в виде относительного изменения низковольтной электропроводности $\Delta\chi/\chi(0)$. Она зависит от состава расплава, температуры, амплитуды и количества активирующих импульсов. На рис. 8 в качестве примеров приведены графики зависимости степени активации расплава $\text{MgCl}_2(0,2)\text{-KCl}$ от амплитуды и количества активирующих импульсов при 983 К.

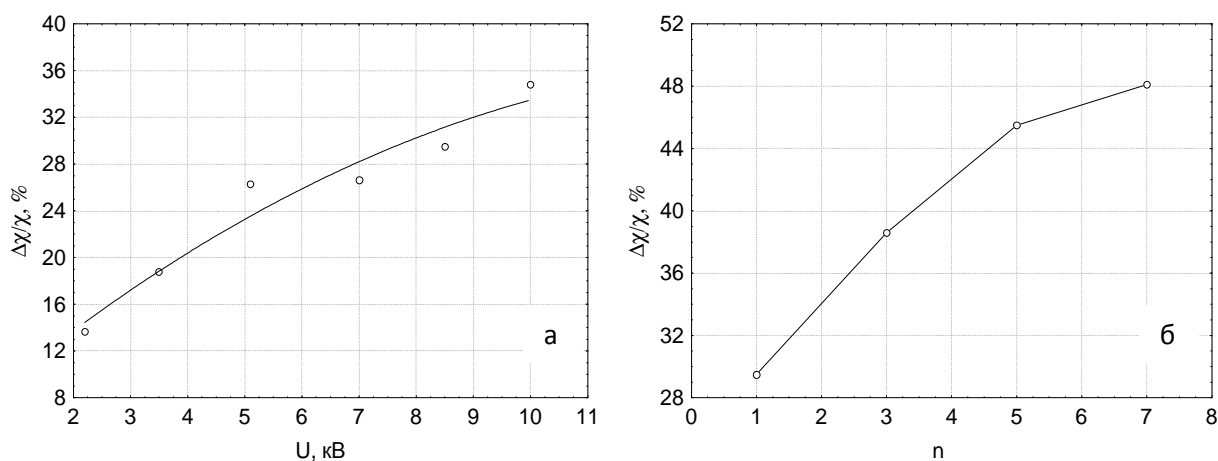


Рис.8. Зависимость степени активации $\text{MgCl}_2(0,2)\text{-KCl}$ от амплитуды (а) и количества (б) активирующих импульсов при 983 К

Мы нашли, что характер кривой релаксации зависит от состава расплава, температуры, амплитуды и количества активирующих импульсов. Кривые релаксации могут иметь вид монотонного уменьшения избыточной проводимости или колебательный характер. При определенных условиях динамика релаксации проявляет явно выраженный колебательный характер. Такую динамику особенно проявляет релаксация неравновесных расплавов, в которых в равновесном состоянии выражено структурирование и наблюдаются признаки существования промежуточного порядка, напр., в системе $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$. Приведем некоторые примеры колебательной релаксации неравновесных расплавов этой системы и изменения ее динамики в зависимости от параметров активирующих электрических импульсов. На рис. 9 приведены некоторые примеры колебательной релаксации неравновесных расплавов и изменения ее динамики в зависимости от параметров активирующих электрических импульсов.

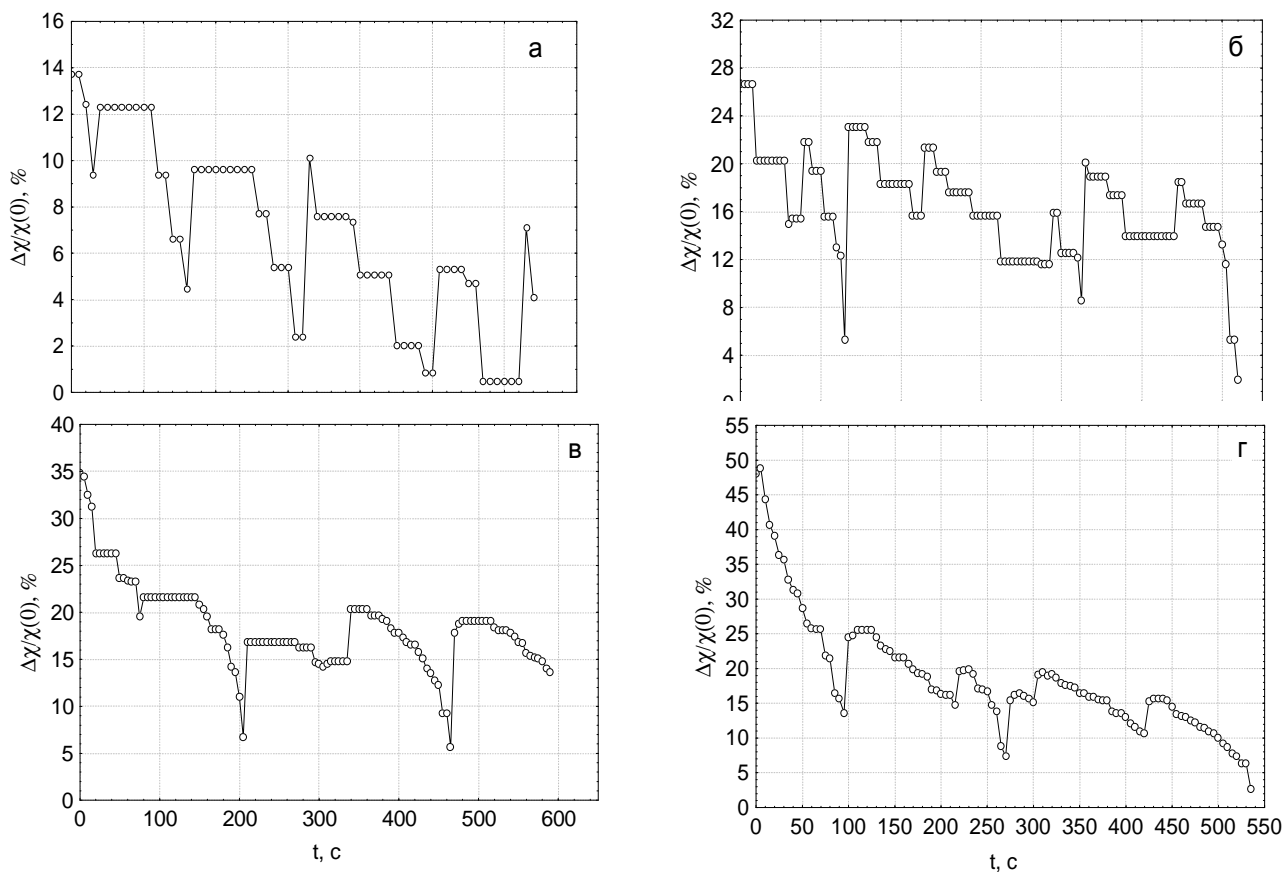


Рис.9. Кривые изменения $\Delta\chi/\chi(0)$ расплавленной смеси $MgCl_2(0,2) - KCl$, активированной одним импульсом с амплитудой напряжения 2,2 (а), 7 (б), 10 кВ (в) и 7 импульсами с амплитудой 8,5 кВ (г), во времени

Как видно, имея сравнимые с предыдущими случаями степень активации, продолжительность релаксации, резкое падение избыточной проводимости в начальный момент и пять минимумов, кривая релаксации трехкомпонентной смеси имеет непрерывный осцилляционный характер. Видно, что с увеличением количества активирующих импульсов в серии степень активации доходит до 50 % и время релаксации доходит до 10 минут, ее кривые проявляют явно выраженный колебательный характер и при этом на них четко проявляются площади ступеней (рис.9, а). При повышении амплитуды напряжения активирующего импульса (рис.9, б и в) и количества импульсов в активирующей серии ступенчатый характер кривой релаксации сглаживается, в пределе мы получаем кривую чисто колебательной релаксации сильнонеравновесного расплава без площадок ступеней (рис.9,г). Полученные закономерности изменения характера релаксации при изменении амплитуды и количества активирующих импульсов представляются своеобразными, имеют особенную информативность, обеспечивают новое проникновение в структуру этих расплавов и представляют фундаментальную и практическую значимость.

В четвертой главе приведены результаты обработки временных рядов релаксации методами неравновесной термодинамики необратимых процессов.

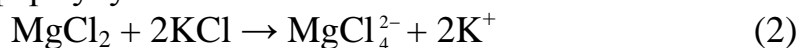
Каждый равновесный структурированный расплав имеет характерное для него определенное разнообразие структурных единиц и их равновесное распределение, которые обуславливают наблюдаемые его физико-химические свойства. Под действием внешних сильных импульсов расплав переходит в неравновесное состояние, комплексные ионы и ассоциации разрушаются (диссоциируют), степень структурированности жидкости уменьшается, изменяется ближний порядок и исчезает промежуточный порядок. Диссоциация расплава на более простые и в пределе - на элементарные ионы при его переходе в сильнонеравновесное состояние приводит к предельному повышению плотности и подвижности носителей тока при неизменной температуре. Они являются главными факторами, обуславливающие наблюдаемые зависимости электропроводности расплавов от напряженности электрического поля с достижением предельных значений.

Расплав $MgCl_2$ среди расплавов хлоридов ГЦЗМ является наиболее структурированным. В расплавленном $MgCl_2$ в качестве структурных единиц содержатся, главным образом, комплексные ионы типа $MgCl_4^{2-}$, в меньшей степени и в равновесии с ними - биядерные комплексы $Mg_2Cl_7^{3-}$. В индивидуальном расплаве $MgCl_2$ содержание этих комплексов составляет 30%, допускается существование ионов $MgCl_3^-$ и $MgCl^+$ (до 5%) и даже элементарных ионов. Считая содержание тетраэдрических и биядерных комплексных ионов одинаковым, схему распада соли $MgCl_2$ на структурные единицы можно представить и в виде



В импульсных полях высокой напряженности полная диссоциация всех распределенных определенным образом в равновесном расплаве ионных ассоциаций на элементарные ионы в эффекте Вина приводит к трехкратному и большему возрастанию электропроводности расплава $MgCl_2$.

Расплавленной смеси, например, $(0.3)MgCl_2 - (0.7)KCl$ можно сопоставить структурную формулу



Согласно этой формуле в смеси не представлены элементарные ионы Mg^{2+} и ток переносится, в основном, ионами K^+ . Следует отметить, что в этих расплавленных смесях внутренние относительные по отношению к иону хлора подвижности ионов K^+ и Mg^{2+} относятся как 1.2 : 0.2.

Наличие эффекта «памяти» после завершения микросекундных импульсов указывает на то, что равновесное состояние не восстанавливается «мгновенно». Активированное состояние сохраняется продолжительное время, достигающее десять минут. Неравновесная система при неизменных исходных параметрах состояния не стабильна, она стремится к равновесному состоянию с восстановлением равновесного многообразия по природе структурных еди-

ниц и их характерного для равновесного состояния относительного распределения. При активации рассматриваемых здесь расплавленных электролитов изменяется природа структурных единиц системы: было многообразие комплексных ионов, в результате активации появляются элементарные ионы. В процессе релаксации восстанавливается не просто распределение неизменных по природе частиц по координатам и импульсам, (*с ростом энтропии*), но и сама природа структурных частиц, т.е. происходит рекомбинация элементарных ионов в комплексные ионы с определенными временами жизни (*структурирование расплава с уменьшением энтропии*). Поэтому не можем утверждать, что в процессах релаксации наших неравновесных систем энтропия должна возрастать.

За динамикой релаксации неравновесного расплава в нашем случае оказалось удобным наблюдать по изменению электропроводности - структурно чувствительного свойства ионного расплава. Из временных рядов изменения избыточной проводимости $\Delta c / c(0) = [c(t) - c(0)] / c(0)$ во времени мы получали кривые релаксации. В рассматриваемых наших системах при определенных условиях кривые релаксации проявляют явно выраженный колебательный характер, рис.9. Такую продолжительную релаксацию можно назвать колебательно-ступенчатой. Продолжительная релаксация включает в себя процессы изменения топологии структурной сетки. Характерной особенностью продолжительной релаксации является преобладание структурной релаксации. Следует отметить, что в литературе известны случаи продолжительной релаксации и ступенчатой релаксации. Но они наблюдались в переохлажденных жидкостях, стеклообразующих системах, растворах полимерах

При проведении термодинамического и кинетического анализов необходимо, в первую очередь, обосновать кинетическую схему протекающих при релаксации процессов. Для этого была использована информация по природе структурных единиц в рассматриваемых расплавах, полученная на основе литературных данных. В сильнонеравновесном состоянии расплав можно рассматривать как состоящий из элементарных ионов Mg^{2+} , K^+ и Cl^- . При релаксации неравновесного расплава эти ионы, сталкиваясь между собой и обладая дальнедействующим электростатическим, поляризационными и иными потенциалами взаимодействия, стремятся восстанавливать многообразие и распределение структурных единиц. На наш взгляд, резкое снижение электропроводности со ступени (максимума) или ее всплеск из минимума на релаксационных кривых можно относить к восстановлению или самопроизвольному разрушению какого-либо вида структурной единицы, что приводит к осцилляции электропроводности неравновесного расплава. Это - проявления структурной релаксации. В предлагаемой схеме релаксации учтено, что имеются индукционные стадии, автокаталитических стадий и стадии обратных динамических связей. Наличие этих стадий является необходимыми условиями возникновения флуктуационных (колебательных) процессов в гомогенной среде.

Одними из основных характеристик для описания динамики процессов, в которых наблюдаются автоколебания и динамический хаос, являются величины размерностей фазового пространства и аттрактора. По размерности фазового пространства можно судить о числе степеней свободы, которое необходимо для описания динамики протекающих процессов. Для этого нами восстановлена траектория в фазовом пространстве по задержкам по времени в сочетании с возможностью установления размерности аттрактора (рис. 10).

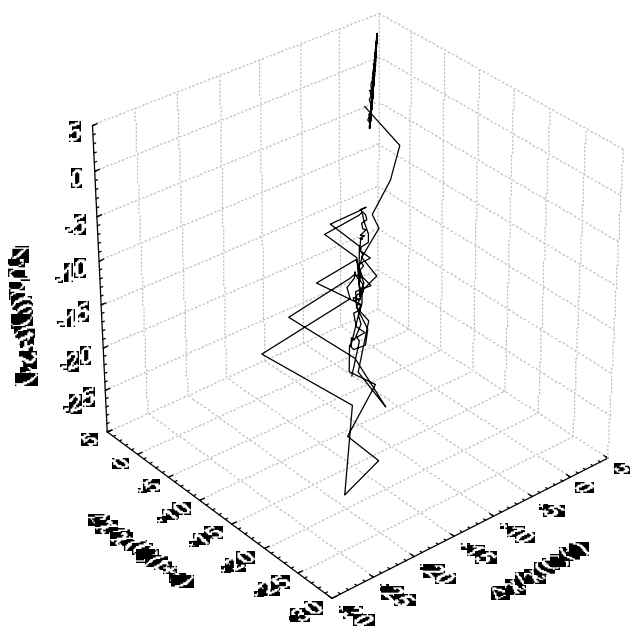


Рис. 10. Трехмерный фазовый портрет в координатах:
 $\Delta\chi/\chi(0)(t) - \Delta\chi/\chi(0)(t+\Delta\tau) - \Delta\chi/\chi(0)(t+2\Delta\tau)$

Вид полученного рисунка в первую очередь свидетельствует о сложном характере протекающих процессов. Вместе с этим он показывает, что все семейства фазовых траекторий стягиваются к некоторому подмножеству точек фазового пространства – аттрактору. Этот факт свидетельствует о детерминированности динамики протекающих релаксационных процессов в исследуемых условиях. Определены значения размерности аттрактора (2,0) и фазового пространства (5). Это, в свою очередь, указывает на то, что в исследуемых системах при моделировании кинетических закономерностей необходимо учитывать число компонентов, равное пяти. Как видно из кривых релаксации число ступеней (или максимумов) на релаксационных кривых и число срывов также равно пяти, как и число основных структурных единиц расплава. В исследуемой системе по результатам Фурье-обработки временного ряда осцилляции подвергаются по крайней мере два вида структурных единиц. Полученные результаты приводят к выводу о детерминированном механизме, управляющим эволюционными процессами релаксации неравновесной системы.

ВЫВОДЫ

1. Анализом осциллограмм тока и напряжения в продолжении высоковольтных микросекундных импульсов подтверждается: а) отсутствие электрического пробоя; б) выполнение закона Ома в момент достижения максимума тока, когда выполняется условие квазистационарности тока $dI/dt = 0$; в) все установленные закономерности зависимости электропроводности от НЭП имеют место при сохранении электролитической природы проводимости.

2. Электропроводность расплава индивидуального хлорида магния возрастает с увеличением напряженности электрического поля и в полях порядка 1 кВ/м достигает предельные высоковольтные значения, которые превосходят обычные электропроводности на 265% и 253% при 1000 К и 1040 К, соответственно.

3. Сопоставление предельных высоковольтных электропроводностей расплавленных хлоридов S^2 -металлов приводит к выводу о том, что снятие релаксационного торможения иона в сильных электрических полях в расплавленных хлоридах ЩЗМ обеспечивает лишь 20 % в эффекте Вина, основной вклад в него вносит возрастание концентрации и подвижностей носителей тока вследствие стимулированной полем диссоциации комплексных ионов.

4. Степень диссоциации равновесного расплава $MgCl_2$, определяемая как отношение низковольтной электропроводности к предельной высоковольтной электропроводности, равна 0.27 по сравнению с 0.72; 0.77 и 0.82 для $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$, соответственно. Этот вывод находится в соответствии с результатами дифракционных и спектроскопических исследований, свидетельствующими о наибольшей степени структурированности хлорида магния среди расплавленных хлоридов щелочноземельных металлов.

5. Предельная высоковольтная электропроводность расплавленного $MgCl_2$, довольно близка к электропроводности, вычисляемой из экспериментальных значений самодиффузий ионов по соотношению Нернста-Эйнштейна при 1000 К.

6. Электропроводности расплавленных смесей $MgCl_2 - KCl$ при содержании $MgCl_2$ 0.2; 0.4; 0.6 и 0.8 мол. долей возрастают при увеличении НЭП и достигают предельных значений, которые превышают низковольтные величины на 185; 467; 448 и 297 % смесей при температурах 976; 843; 870 и 1005К, соответственно. Это самый высокий эффект поля среди всех пока известных в литературе результатов для расплавленных хлоридов металлов.

7. Изотерма предельной высоковольтной электропроводности системы при $T = T_{ликвидус} + 90$ К проявляет значительные положительные отклонения от аддитивной зависимости и наибольшие при тех составах, для которых наблюдаются наибольшие отрицательные отклонения изотермы обычной электропроводности.

8. Наблюдается явление активации электропроводности расплавленных смесей после завершения воздействия высоковольтных импульсов. Степень активации зависит от амплитуды напряжения и количества активирующих

импульсов при данных температурах и составах, и достигает 50%. Активированные расплавы проявляют продолжительную релаксацию в неравновесном состоянии, она достигает 600 и более секунд. Кривые релаксации можно охарактеризовать как ступенчато-колебательные: наблюдается, как правило, 5 площадок и они имеют протяженность 40-50 секунд; при увеличении амплитуды и количество активирующих импульсов площадки становятся менее продолжительными и кривые релаксации переходят в чисто колебательные.

9. Фурье-анализ временного ряда электропроводности активированного расплава $MgCl_2 - KCl$, динамика релаксации которого проявляет чисто колебательный характер, привел к выводу о том, что после активации расплава осцилляциям подвергаются концентрации как минимум двух видов структурных единиц системы. Установлены размерности аттрактора (2) и фазового пространства (5), при моделировании кинетических закономерностей в рассматриваемой системе необходимо учитывать число компонентов, равное пяти. Полученные результаты подтверждают заключение о детерминированности процессов, протекающих в неравновесной системе процессов.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Таушова (Искакова) А.А., Качаев Р.Т., Магомедова А.О., Сулейманов С.И. Эффект Вина в расплавленном хлориде магния. //Электрохимия, 2011, том 47, №2, С.235-239.

2. Шабанов О.М., Таушова (Искакова) А.А., Качаев Р.Т. Электропроводность и релаксация неравновесных расплавов в системе $MgCl_2-KCl$. //Расплавы. 2011, №2. С.49-57.

3. Шабанов О.М., Магомедова А.О., Таушова (Искакова) А.А. Влияние высоковольтных импульсов на электрохимические свойства расплавленного магниевого электролита. //Тез. докл. посв. памяти доцента И.И. Ниналалова. г. Махачкала, 2006. С.78-79.

4. Магомедова А.О., Таушова (Искакова) А.А., Адисов К.Х. Влияние высоковольтных импульсов на электрохимические свойства расплавленного магниевого электролита.//Труды молодых ученых ДГУ. 2006, С.13-16.

5. Шабанов О.М., Таушова (Искакова) А.А. Термодинамический анализ процессов релаксации активированного расплава магниевого электролита. //Сб. тр. международной конференции “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”, г. Махачкала, 12-15 сент., 2007, С.27-28.

6. Shabanov O.M., Ismailova F.O., Maksumova D.G., Taushova (Iskakova) A.A. Relaxation of nonequilibrium melts $NaCl-KCl-MgCl_2$. //XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Kazan, Russian Federation. June 29-July 3, 2009. V.II. p.343.

7. Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Таушова (Искакова) А.А., Качаев Р.Т., Магомедова А.О., Сулейманов С.И. Высоковольтная проводимость расплавленных хлоридов s²-металлов. //Тез. докл. XV Росс. конференция по физиче-

ской химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). г.Нальчик, 2010, т.1, С.34-36.

8. Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Таушова (Искакова) А.А., Магомедова А.О., Исмаилова Ф.О., Максумова Д.Г. Активация хлоридного электролита магниевого производства. //XV Росс. конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Нальчик. 2010. С.162-165.

9. Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Таушова (Искакова) А.А., Магомедова А.О., Исмаилова Ф.О., Максумова Д.Г. Электропроводность неравновесных расплавов в системе $MgCl_2-KCl$. //Вестник ДГУ, 2010, вып.6, С.92-100.

10. Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Таушова (Искакова) А.А. Активация расплавов в системе $MgCl_2-KCl$ и их релаксация в неравновесном состоянии. //Тез. докл. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. г.Волгоград, 2011, т.1, С.614.

