

УДК 533.9 + 541.135

В. В. ЖИЛИНСКИЙ¹, В. Б. ДРОЗДОВИЧ¹, Н. П. ИВАНОВА¹, С. А. ЖДАНОК²

ГАЛЬВАНОПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СУЛЬФАТНЫХ И ИОДИДНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

¹Белорусский государственный технологический университет,
²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 24.06.2008)

Введение. В настоящее время повышенное внимание уделяется изучению и промышленному использованию гальваноплазменной (ГП) обработки, что обусловлено активированием традиционных электрохимических процессов путем перевода их в гетерогенные электролитно-плазменные процессы. Известно [1], что в этих процессах в основном используются два типа электролитных разрядов при атмосферном давлении: разряды в объеме жидкости с электролитными электродами и разряды с электролитным электродом и электродом, расположенным над поверхностью электролита [2, 3]. Наибольшее распространение среди них получил «тлеющий разряд» при атмосферном давлении. Для «тлеющего разряда» кроме зоны плазмы характерно наличие парогазовой фазы на границе раздела электролит/неравновесная плазма. Именно в этой области происходит спонтанное активирование радикально-химических процессов с образованием первичных химически активных частиц, в случае водных растворов – OH^\bullet , O^\bullet , H^\bullet [1]. Температура в области плазмы может достигать 10^5 °С и инициировать термохимические реакции [1]. В настоящее время известно об успешном использовании ГП процессов для синтеза анодно-оксидных пленок на вентильных металлах, формирования специальных катодных покрытий тугоплавкими и другими металлами, конверсии углеводородов с получением водорода, очистки природных и сточных вод от химического, микробного загрязнения, экстракции водорастворимых веществ из растительного сырья, получения наноразмерных углеродных материалов, модифицирования полимерных пленок, тканей и т. д. [1–7].

Основной проблемой практической реализации ГП процессов является энергоэффективное использование генерируемой плазмы и управление этим процессом. Цель настоящей работы – исследование параметров реализации устойчивого ГП процесса в солевых водных средах и образующихся продуктов.

Методика исследования. В работе исследовался ГП разряд, возникающий между катодом, расположенным над электролитом, и электролитным анодом при атмосферном давлении. Иницирование ГП разряда достигалось изменением напряжения на ячейке, зазора между катодом и уровнем электролита. Для исследования ГП процессов в нейтральных солевых водных электролитах (сульфатном, иодидном) разработана экспериментальная установка, позволяющая осуществлять регулировку токовой нагрузки от 0 до 40 А и напряжения от 0 до 250 В. В качестве рабочих электродов использовали точечные и плоскопараллельные электроды (сталь Ст3, титан ВТ1-0, сталь Х18Н9Т, алюминиевый сплав АМг, медь М1, легированный свинец (4% Sn)).

Вольтамперные характеристики (ВАХ) ГП процесса получены путем изменения напряжения с шагом $10 \div 20$ В. Потенциал электролитного анода измеряли с помощью высокоомного вольтметра Б7–58/2 относительно насыщенного хлорсеребряного электрода с погрешностью $\pm 0,5$ В. Измерение редокс-активности (Еh) исследуемых растворов проводили с использованием платинового электрода, рН-метра-милливольтметра относительно насыщенного хлорсеребряного электрода во время протекания ГП процесса и после его завершения. Экранирование электрода капилляром

Луггина–Габера устранялось в результате его расположения на расстоянии 3–4 мм от поверхности электрода. Измерение температуры проводилось в объеме электролита вне межэлектродного пространства. В ряде случаев при помощи термостатирования температура электролита снижалась с 95 до 35 °С. Визуальные наблюдения ГП разряда осуществляли с помощью цифрового фотоаппарата Canon 420 А.

Состав обработанных иодидных и сульфатных электролитов определяли путем объемного титрования раствором тиосульфата натрия для определения молекулярного йода и раствором перманганата калия при определении H_2O_2 в сульфатных средах. Спектры поглощения обработанного раствора в области длин волн от 190 до 340 нм были сняты на спектрофотометре СФ-46 через 0,5, 1, 2, 3, 12, 24 и 48 ч после окончания ГП процесса. Наличие метастабильных продуктов, образующихся при ГП обработке, исследовали вольтамперометрически с использованием подвижного точечного сферического платинового электрода и платинового противоэлектрода. Перемещение точечного платинового электрода в различные области ячейки в течение 3–5 мин позволило регистрировать токи восстановления и окисления продуктов ГП обработки. Вольтамперометрические исследования проводили при помощи программатора ПР-8, потенциостата ПИ-50-1, самописца Н-306 со скоростью развертки потенциала 0,05 В/с.

Результаты исследования и их обсуждение. Для вольтамперных характеристик ГП процесса в 1 М Na_2SO_4 (рис. 1) можно выделить три характерные области. Первая область отвечает стационарному электролизу и описывается экспоненциальной зависимостью до напряжения 15 В для кривой 1 и 120 В для кривой 2 (рис. 1). Для второй области, соответствующей переходному процессу, характерны максимумы плотности тока, достигающие $0,21 \text{ А/см}^2$. Как следует из зависимостей $I = f(U)$ (рис. 1), область напряжений переходного процесса в 1 М Na_2SO_4 для электродной пары катод – сталь Х18Н9Т, анод – титан ВТ1–0 определяется межэлектродным расстоянием. При минимальном межэлектродном расстоянии 0,2 см ГП процесс начинается при напряжениях 80–100 В (рис. 1, кривая 1) и выше ввиду быстрого образования в межэлектродном пространстве парогазовой фазы. С увеличением межэлектродного расстояния до 1 см ГП разряд возникает в исследуемом электролите при напряжениях не менее 210 В (рис. 1, кривая 2). Интенсивность ГП разряда возрастает с повышением напряжения. Необходимо отметить, что увеличение межэлектродного расстояния в 5 раз приводит к смещению максимума плотности тока на всю область более высоких напряжений (рис. 1, кривые 1, 3). Плотность тока устойчивого ГП разряда для сульфатного электролита не превышает $0,08 \text{ А/см}^2$ (рис. 1), что соответствует параметрам тлеющего разряда [1]. Доказательством активного участия солевого компонента в формировании ГП разряда может служить снижение напряжения с 1 кВ для дистиллированной воды [2] до 210 В для 1 М Na_2SO_4 . При использовании солевого электролита в соответствии с работами [1, 8] плазма содержит эжектированные из электролита ионы. Присутствие паров воды в парогазовой фазе, по мнению авторов [8], обуславливает сольватацию таких ионов, что приводит в итоге к стабилизации ГП процесса.

Высокие значения анодных потенциалов в сульфатном электролите для электродов Рb/РbO₂ и АМг во всех областях ВАХ (таблица) указывают на пассивацию анодов с образованием оксидных пленок, возможность выделения кислорода ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +0,82 \text{ В}$ для рН 7) и озона ($E_{\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}}^0 = +2,06 \text{ В}$) [9]. Известно [4], что при таких анодных потенциалах на оксидных пленках происходит синтез активных радикалов (OH^\bullet , O^\bullet , H^\bullet). Аномально высокие значения анодных потенциалов с точки зрения стационарного электролиза в солевых водных электролитах во время возникнове-

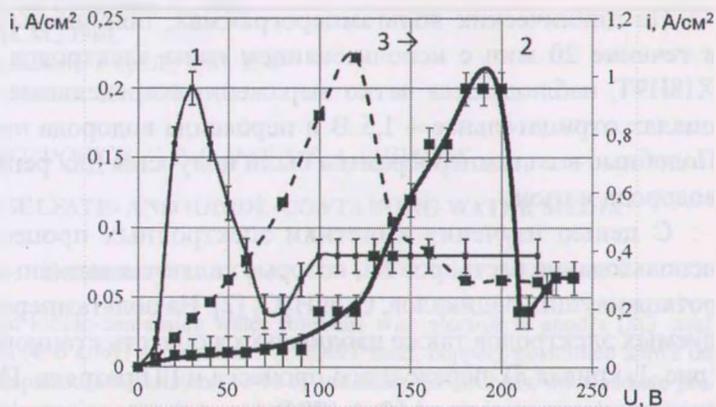


Рис. 1. Вольтамперная характеристика ГП процесса в 1 М Na_2SO_4 при межэлектродном расстоянии 0,2 см (1) и 1 см (2), катод – сталь Х18Н9Т ($0,16 \text{ см}^2$), анод – титан ВТ1-0 ($2,5 \text{ см}^2$), $t = 78 \text{ }^\circ\text{C}$; и в 0,1 М КI при межэлектродном расстоянии 0,5 см (3), катод – сталь Х18Н9Т (2 см^2), анод – Рb/РbO₂ (3 см^2), $t = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ (вспомогательная ось)

Область ВАХ	Потенциал анода, В	
	Pb/PbO ₂	AMr
Первая (стационарный электролиз)	5	10
Вторая (переходный процесс)	30	60
Третья (ГП процесс)	4	2



Рис. 2. ГП процесс в 0,1 М Na₂SO₄ для электродной пары: анод – диоксид свинца, катод – сталь Ст3: 1 – первая катодная темная область; 2 – первое катодное свечение; 3 – второе катодное свечение

ния и развития разряда, а также их резкое падение после стабилизации ГП процесса соответствуют теории газового разряда [10]. Значительные колебания анодного потенциала наблюдаются до момента формирования устойчивого ГП разряда. На снимке (рис. 2), полученном для устойчивого ГП разряда, четко выделяются зоны свечения в прикатодной области, соответствующие тлеющему разряду [9].

Для электродной пары точечный катод (медь) – анод-плоскость (AMr) в 1 М Na₂SO₄ возникновение и развитие ГП процесса происходит при анодных потенциалах, не превышающих +1,5 – +2,5 В и меньших токах.

Из анализа составляющих баланса напряжения ГП процесса в 1 М Na₂SO₄ установлено, что на катод и прикатодную область приходится до 80–90% общего падения напряжения. Падение напряжения в 1 М Na₂SO₄ с учетом газонаполнения, температуры и межэлектродного расстояния (1 см) при исследуемых токовых нагрузках не превышает 0,8–1,5 В. Для анода эти величины приведены в таблице.

Раствор сульфата натрия даже после кратковременной обработки в течение 3–5 мин обладает повышенной окислительной активностью с величиной E_h, равной +0,5 В. При этом температура электролита не превышала 40 °С. Экспериментально установлено, что при более длительном проведении ГП процесса (12–14 мин при объемной плотности тока 5 А/дм³) достигается равновесная концентрация окислителей, равная 0,01 моль/дм³. В этом случае температура электролита повышается до 95–98 °С.

На спектрах поглощения 0,1 М раствора Na₂SO₄ после ГП обработки обнаружены пики, соответствующие пероксиду водорода (220 нм) и озону (253 нм) [11, 12]. После выдержки обработанного раствора Na₂SO₄ в течение 48 ч на спектре присутствуют пики, соответствующие пероксосоединениям серы (210 нм) и озону (255 нм) [12]. Последнее свидетельствует о существовании пост-эффекта, т. е. продолжительной окислительной активности раствора после завершения ГП процесса.

На циклических вольтамперограммах, полученных в 0,1 М Na₂SO₄ после ГП обработки в течение 20 мин с использованием пары электродов анод – диоксид свинца, катод – сталь Х18Н9Т, наблюдаются четко выраженные предельные токи восстановления озона при потенциалах отрицательнее + 1,5 В и пероксида водорода при потенциалах отрицательнее + 0,65 В. Подобные вольтамперограммы были получены для реперных растворов, содержащих пероксид водорода и озон.

С целью изучения кинетики электродных процессов при ГП обработке целесообразно использование растворов KI, которые являются активными восстановителями образующихся короткоживущих радикалов, O₃ и H₂O₂ [2]. На вольтамперной характеристике для 0,1 М KI и исследуемых электродов также наблюдаются область стационарного электролиза до напряжения 60 В (рис. 1, кривая 3), переходного процесса и ГП разряда. Переходному процессу соответствуют значения напряжения от 60 до 170 В и максимальная плотность тока, равная 1,1 А/см². Устойчивый ГП разряда в 0,1 М KI возникает при напряжениях не менее 180 В (рис. 1, кривая 3) с максимальной плотностью тока, равной 0,3 А/см². Такая величина плотности тока также соответствует тлеющему разряду [1]. Анодный процесс в 0,1 М KI характеризуется поляризационной кривой (ПК) (рис. 3), состоящей из нескольких участков. На участке ПК (рис. 3, а), соответствующем стацио-

нарному электролизу, наблюдается практически линейная зависимость $I = f(E)$. Область ПК нетипичная для стационарного электролиза (рис. 3, б) соответствует переходному процессу с максимальными значениями анодных потенциалов. Такой характер ПК отвечает высокой нестабильности анодного процесса.

При возникновении и развитии ГП процесса резко снижается ток и соответственно поляризация анода (рис. 3, в). При этом на электрокаталитически активном диоксидсвинцовом аноде происходит интенсивное окисление иодид-иона ($E_{I_2/I^-}^0 = +0,536 \text{ В}$ [9]) с фарадеевским выходом по току свыше 150%. Это свидетельствует о возможности протекания цепных процессов с участием свободных радикалов (OH^\cdot , O^\cdot , H^\cdot) [1].

В результате проведенных исследований установлено существование пост-эффекта выраженного в продолжительной окислительной активности обработанных водных растворов Na_2SO_4 . Можно утверждать, что ГП обработка солевых водных растворов характеризуется как синтезом O_3 , H_2O_2 , так и образованием метастабильных продуктов (OH^\cdot , O^\cdot , H^\cdot). Равновесная концентрация продуктов ГП обработки, равная $0,01 \text{ моль/дм}^3$, достигается в $1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ в течение 12–14 мин при объемной плотности тока 5 А/дм^3 . Установлено влияние материала и формы электродов, межэлектродного расстояния и состава электролита на характер вольтамперных характеристик ГП процесса.

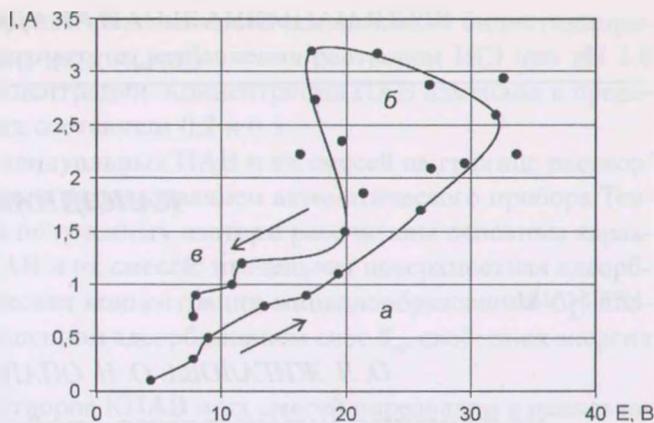


Рис. 3. Анодная поляризационная кривая в иодидном электролите для диоксидсвинцового электрода

Литература

1. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. // Наука в России. 1998. Т. 107, № 5. С. 11–13.
2. Курец В. И., Лобанова Г. Л., Ивасенко В. Л., Шангина С. И. // Инженерная экология. 2002. Т. 8, № 2. С. 45–50.
3. Бубнов А. Г., Гриневич В. И., Кувыкин Н. А., Маслова О. Н. // Инженерная экология. 2002. Т. 8, № 4. С. 27–32.
4. Аверьянов Е. Е. // Химия и хим. технол. 2004. Т. 47, № 3. С. 34–36.
5. Abdelmalek F., Ghezzer M. R., Belhadj M., Addou A., Brisset J.-L. // Ind. and Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45, N 1. P. 23–29.
6. Бубнов А. Г., Гриневич В. И., Маслова О. Н. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 6. С. 944–950.
7. Поляков О. В., Бадалян А. М., Бахтурова Л. Ф. [Электронный журнал] «Исследовано в России» // <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2004/222.pdf>.
8. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию. М., 1988.
9. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л., 1981.
10. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. М., 1987.
11. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского и др. Л., 1967. Т. 4.
12. Физическая химия озона / Под ред. В. В. Лунина. М., 1998.

V. V. ZHYLINSKI, V. B. DROZDOVICH, N. P. IVANOVA, S. A. ZHDANOK

GALVANO-PLASMIC PROCESSES IN SULFATE- AND IODIDE-CONTAINING WATER MEDIA

Summary

Galvano-plasmic (GP) processes in sulfate- and iodide-containing water solutions with electrolyte anodes (St3 steel, VT1-0 titanium alloy, AMg aluminium alloy, Pb–Sn (4%) alloy) and cathodes (C18N9T steel, copper), positioned above the electrolyte surface, have been studied. Using volt-ampere characteristics, zones of stationary electrolysis, intermediate process and stable GP discharge have been determined, depending upon distance between electrodes, their shape and material. A stable GP discharge in $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ for C18N9T steel (cathode) – VT1-0 titanium (anode) electrode pair occurs, depending upon distance between electrodes, at 80V or higher voltages, while for C18N9T steel (cathode) – Pb/PbO₂ (anode) electrode pair in $0,1 \text{ M KI}$ it occurs at 160V or above. The existence of a post-effect showing itself as lasting oxidant activity of treated sulfate solutions, has been established. This effect is caused by synthesis of hydrogen peroxide, ozone and, most probably, metastable radicals.