

## УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ КОНСТРУКЦИЯ ЦИКЛОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВ ОТ ДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ

1969. – 689 с
4. В.Н. Хмелёв, А.В. Шалунов Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности – Барнаул: АлтГТУ, 2007. – 416 с.
  5. Хмелёв В.Н., Барсуков Р.В., Цыганок С.Н. Ультразвуковая колебательная система: пат. №2141386 Российская Федерация; заявл. 15.12.97; опубл. 20.11.99, Бюл. № 20. – 5 с.: ил.
  6. Хмелёв В.Н., Кицанов А.С., Митин А.Г., Ларионенко Г.Г. Ультразвуковой преобразователь для газовых сред: пат. №2059239 Российская Федерация; заявл. 14.05.93; опубл. 27.04.96, Бюл. № 21. – 5 с.: ил.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАТИМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В КСИЛОЛЬНО-ДУРОЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ.

С. П. Шавкунов, В.Е. Чернышев

*Проведены исследования кинетики электрохимического восстановления и растворения алюминия из ксилол-дурольного электролита с использованием методов измерения потенциодинамических поляризационных кривых (ПК), регистрации изменения потенциала электрода во времени. По изменению потенциала алюминированного платинового электрода во времени в условиях разомкнутой цепи показана обратимость процесса электровосстановления алюминия в исследуемом электролите. На основе экспериментальных циклических вольтамперных кривых предложена методика определения процентного выхода по току алюминия и подбор оптимального режима электровосстановления алюминия из ксилол-дурольного электролита.*

### ВВЕДЕНИЕ

Алюминий обладает целым рядом ценных физико-химических свойств, которые выгодно отличают его от других металлов. Новыми направлениями применения алюминия является разработка химических источников тока нового поколения, замена покрытий из золота в интегральных микросхемах, декоративные и антикоррозионные покрытия. Благодаря этим свойствам, а также относительно невысокой стоимостью по сравнению с другими цветными металлами этот металл нашел широкое применение в самых различных отраслях современной техники. Однако нанесение алюминия на металлическую и неметаллическую поверхности вызывает определенные технологические сложности. Одним из наиболее перспективных и дешевых способов нанесения алюминия на электропроводящую подложку при комнатной температуре является электрохимическое осаждение металла из алкилбензолных электролитов.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований кинетики восстановления - растворения алюминия из неводных электролитов на основе системы ксилол-дурол- $\text{AlBr}_3$  [1] с применением метода циклических вольтамперных кривых (ЦВАК), на платиновом и алюминированном платиновом

электродах. Доказательством обратимого растворения электровосстановленного алюминия из алкилбензолного электролита является изучение зависимости потенциала разомкнутой цепи рабочего электрода во времени. Для характеристики технологических свойств электролита с помощью трех методов: анализ ЦВАК в области катодных и анодных потенциалов, гравиметрии и анодным растворением осадка в гальваностатическом режиме, провели сравнительную оценку выхода по току  $\text{Al}$ .

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ксилол-дурольный электролит алюминирования готовили, используя дурол марки «ХЧ», ксилол - «ХЧ», подвергнутый перегонке, безводный бромид алюминия «ЧДА». Концентрация  $\text{AlBr}_3$  в растворе ксилола составила 2 моль/л, дуrolа - 1 моль/л, готовый раствор имел темно-коричневую окраску и представлял собой расслаивающуюся систему [2].

Для исследований была изготовлена герметичная стеклянная ячейка с рабочим объемом 40 мл, которая закрывалась тефлоновой крышкой. Во фторопластовую крышку ячейки были впрессованы три электрода. Рабочим электродом служила платиновая про-

волокна впрессованная в тефлоновый держатель с видимой поверхностью электрода  $0,111 \text{ см}^2$ . Вспомогательный электрод был изготовлен из платиновой проволоки в виде спирали с рабочей поверхностью  $1,21 \text{ см}^2$ . Электродом сравнения служил бромидсеребряный электрод, приготовленный по методике описанной в [3]. Этот метод обеспечивал постоянство потенциала электрода сравнения в течение всего времени измерений, так как концентрация бромид ионов в опыте была постоянная. Поверхность рабочего электрода перед измерениями подвергали травлению в  $1\text{N KOH}$ , в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , промывали дистиллированной водой, ацетоном и сушили. Исследования проводили при температуре  $298 \text{ K}$ . Потенциодинамические поляризационные, гальваностатические кривые и измерения потенциалов разомкнутой цепи изучали с помощью универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований «Solartron-1280C», управляемого компьютером с помощью программы «Corrware». При регистрации ЦВАК, устанавливали скорость развертки равную  $2 \text{ мВ/с}$ .

Анализ измерений проводили в координатах потенциал ( $E, \text{В}$ ), плотность тока ( $i, \text{А/см}^2$ ), время ( $\tau, \text{сек}$ ), количество электричества ( $Q, \text{Кл}$ ), в области стационарных потенциалов, где для алюминированной платины ( $\text{Al/Pt}$ ) и чистой платины ( $\text{Pt}$ ) рассчитывали наклон кривой ( $dE/di$ ), который определял поляризационное сопротивление ( $R_k, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$ ). На участках катодной и анодной кривых в координатах  $E-\lg(i)$  рассчитывали коэффициенты уравнения Тафеля. Для этого выбирали области потенциалов, где выполняется линейная зависимость в этих координатах (коэффициент корреляции не менее  $0,98$ ). Скорости растворения алюминия  $v$ , рассчитаны в  $\text{г/см}^2\cdot\text{сек}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью метода ЦВАК изучали механизм процесса восстановления  $\text{Al}$  на платиновой поверхности с разной глубиной развертки в катодную область потенциалов. Поляризацию электрода проводили циклически, начинали в анодной области при потенциале  $1,50\text{В}$ , меняя его значение в катодную область до 1)  $-0,60\text{В}$ , 2)  $-0,70\text{В}$ , 3)  $-0,80\text{В}$  и далее этот циклы повторяли несколько раз для оценки воспроизводимости результатов.

Как видно из рисунка 1, площадь пиков растворения  $\text{Al}$  с платины, при обратном ходе, зависит от глубины развертки потенциала

в катодной области, т.е., от количества алюминия, восстановленного на поверхности  $\text{Pt}$ -электрода.

Для выяснения закономерностей процессов происходящих на  $\text{Pt}$ -электроде рассмотрим этапы ЦВАК с разверткой от  $1,50\text{В}$  до  $-0,80\text{В}$  (рисунок 2). Вольтамперную кривую с направлением развертки из анодной в катодную области можно представить, состоящую из трех участков. Первый участок от  $1,50\text{В}$  до  $0,94\text{В}$  характеризует процессы окисления компонентов электролита на  $\text{Pt}$ -электроде.

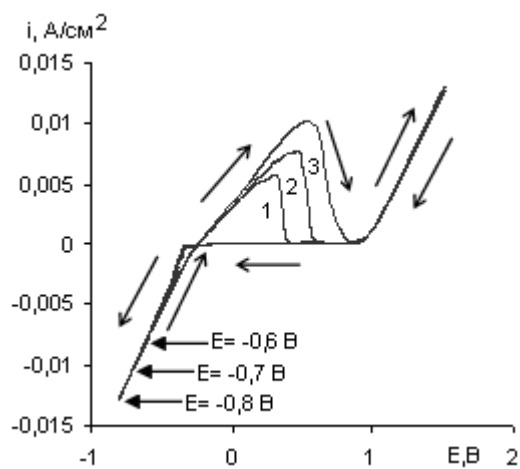


Рисунок 1. Характер изменения ЦВАК на  $\text{Pt}$ -электроде: 1)  $1,50\text{В} \div -0,60\text{В}$ , 2)  $1,50\text{В} \div -0,70\text{В}$ , 3)  $1,50\text{В} \div -0,80\text{В}$

При дальнейшем изменении  $E$  в области с  $0,94\text{В}$  до  $-0,33\text{В}$  ток имеет значения порядка  $1\cdot 10^{-6}\text{А}$  и меняет знак при потенциале  $0,7\text{В}$  (стационарный потенциал  $\text{Pt}$ -электрода в данном электролите). При  $E$  от  $-0,33\text{В}$  до  $-0,80\text{В}$  наблюдается рост катодных токов связанных с восстановлением на электроде алюминия.

При увеличении катодных потенциалов возрастает скорость восстановления  $\text{Al}$ . Следует отметить тот факт, что стационарный потенциал  $\text{Al/Pt}$ -электрода имеет значение  $-0,25\text{В}$ , а заметное увеличение токов, связанных с началом восстановления  $\text{Al}$  на платиновой поверхности начинается при  $E$  меньших  $-0,33\text{В}$ . При обратном увеличении потенциалов от  $-0,80\text{В}$  до  $-0,25\text{В}$  наблюдается обратимое уменьшение катодных токов. ЦВАК проходит через нулевое значение тока при потенциале  $-0,25\text{В}$ , что соответствует стационарному потенциалу  $\text{Al/Pt}$ -электрода. При дальнейшем увеличении потенциалов от  $-0,25\text{В}$  до  $0,45\text{В}$  токи начинают расти и отвечают процессу растворения  $\text{Al}$  [4]. Максимум тока растворения достигается при  $E$  вблизи

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАТИМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В КСИЛОЛЬНО-ДУРОЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

значения 0,45В, координаты этого максимума зависят от количества осажденного Al и от скорости развертки. Далее наблюдается спад скорости растворения Al вплоть до потенциалов равных 0,73В, этому участку соответствует полное растворение алюминия с Pt-электрода. При потенциалах от 0,94В до 1,50В происходит рост токов связанный с процессами окисления компонентов электролита. Таким образом, анализ ЦВАК показывает, что электровосстановленный алюминий с поверхности Pt-электрода обратимо удаляется при анодной поляризации.

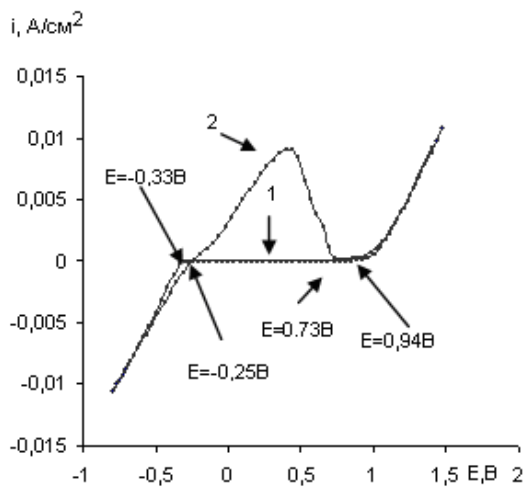


Рисунок 2. Общий вид ЦВАК на Pt-электроде в исследуемом электролите: 1) прямой ход, 2) обратный ход

номера цикла не зависит. Величины значений коэффициента  $b_k$  относятся к алюминированной поверхности и меняются незначительно, но имеют зависимость от направления развертки потенциалов при восстановлении Al в катодной области. Коэффициенты  $b_a$ , определенные в области потенциалов  $-0,10В \div 0,10В$ , при развертке потенциалов из катодной в анодную, характеризуют растворение алюминия с Pt-электрода. В исследуемом электролите алюминирования при измерении ПК имеем две характеристические точки, где ток поляризации меняет знак. Это стационарный потенциал Pt- электрода, равный 0,70В и потенциал Al/Pt- электрода, имеющий значение  $-0,25В$ . Расчет коэффициента наклона  $R_k = (dE/di)$  вблизи этих потенциалов позволяет оценить поляризационное сопротивление окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электроде на чистой поверхности платины и на алюминированной поверхности. Как видно из таблицы 1, значение  $R_k$  для Pt-электрода имеет величины порядка  $1,2 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , что указывает на малую вероятность протекания окислительно-восстановительных реакций (проявляет свойства идеально поляризуемого электрода). Напротив, для алюминированной поверхности платины величины  $R_k$  указывают на легкость перехода Al в реакциях окисления – восстановления металла, причем с ростом номера цикла до  $n=4$  наблюдали уменьшение величины  $R_k$ .

Таблица 1

Тафелевские коэффициенты и значения поляризационных сопротивлений, полученные для определенных участков ЦВАК.

Напр-е разв-ки	Из анодной в катодную			Из катодной в анодную			
	Цикл	$b_a, В$	$b_k, В$	$R_k, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$b_a, В$	$b_k, В$	$R_k, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
	1	0,744	-0,940	$1 \cdot 10^5$	0,709	-0,892	135,14
	2	0,743	-0,916	$1 \cdot 10^5$	0,742	-0,893	73,53
	3	0,744	-0,915	$1,2 \cdot 10^5$	0,740	-0,889	58,14
Обл. E, В	$1,30 \div 1,50$ (Pt)	$-0,80 \div -0,60$ (Al/Pt)	$0,66 \div 0,63$ (Pt)	$-0,10 \div 0,10$ (Al/Pt)	$-0,80 \div -0,60$ (Al/Pt)	$-0,22 \div -0,28$ (Al/Pt)	

Для сравнения электрохимических характеристик в таблице 1 представлены расчетные коэффициенты для Pt-электрода и Al/Pt-электрода.

Как видно из таблицы 1, значения коэффициента  $b_a$ , рассчитанное для области потенциалов  $1,30 \div 1,50В$  характеризует окислительные процессы на Pt-электроде и от

Данные, полученные методом ЦВАК, были использованы для расчета Q затраченного на восстановление и растворение Al с целью определения выхода по току металла из исследуемого электролита. Чтобы рассчитать этот показатель полученные данные представили в координатах плотность тока - количества пропущенного электричества от номера цикла (рисунок 3).

В данной системе координат знак тока, определяет тип процесса: отрицательные токи соответствуют восстановлению, положительные окислению. Окислительные процессы могут быть двух типов либо растворение Al, либо окисление компонентов электролита. Ввиду того, что с Al/Pt-электрода алюминий растворяется полностью и количество Al присутствующего на Al/Pt-электроде соответствует количеству электричества затраченного на анодное растворение можно сопоставить катодный и анодный процесс по количеству электричества и определить выход по току для восстановления Al из электролита. ЦВАК получены таким образом, что из катодной области, где происходит восстановление

алюминия, потенциал во времени сдвигается в анодную область, и происходит растворение алюминия. После полного растворения токи подаются, образуя минимум, а дальнейший рост токов при сдвиге потенциалов в анодную область уже характеризует окислительные компоненты электролита. Таким образом, на рисунке 3 за каждым пиком восстановления Al сразу следует соответствующий ему пик растворения. Пики, соответствующие окислению компонентов раствора не учитываются и отделяются от растворения Al положительным токовым минимумом. Количество электричества, соответствующее интересующим нас процессам, мы определяем по оси абсцисс как разность значений начала и конца процесса. В таблице 2 приведены данные расчетов Q затраченного на восстановление и соответствующее ему полное растворение Al в зависимости от цикла измерения.

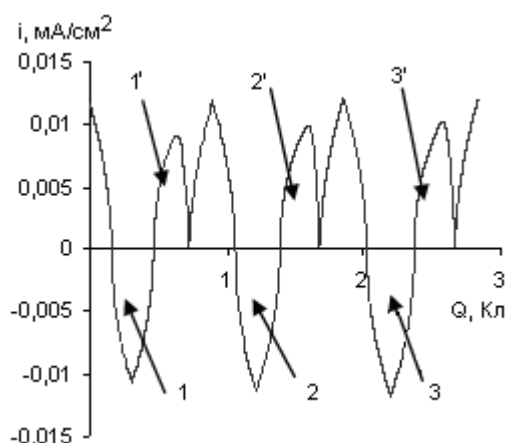


Рисунок 3. Диаграмма для расчета выхода по току восстановления алюминия в электролите: 1), 2), 3)- пики восстановления при 1, 2, 3 циклах; 1'), 2'), 3')- пики растворения при 1, 2, 3 циклах

Как видно из таблицы 2, количество электричества, затраченное на восстановление Al, с номером цикла немного возрастает, также возрастает Q, затраченное на растворение алюминия, что при сравнении несколько снижает выход по току от номера цикла.

Чтобы проверить результаты расчета выхода по току полученные с помощью ЦВАК в исследуемом электролите проводились опыты по электрохимическому осаждению Al в режиме электролиза. В опытах качество осадка и выход по току оценивался гравиметрическим способом, с учетом пропущенного количества электричества.

Таблица 2

Результаты расчета количества электричества

Номер цикла	Q, Кл восст-е Al	Q, Кл раств-е Al	Выход по току, %
1 цикл	0,3073	0,2624	85,40
2 цикл	0,3305	0,2818	85,27
3 цикл	0,3484	0,2921	83,84

Результаты опытов представлены на рисунке 4. Выход по току с течением основного времени электролиза равен 80% и снижается до 35% с выходом из строя электролита. Значения основного выхода по току вполне согласуются с данными, полученными из ЦВАК и расхождение можно объяснить погрешностью измерений гравиметрии.

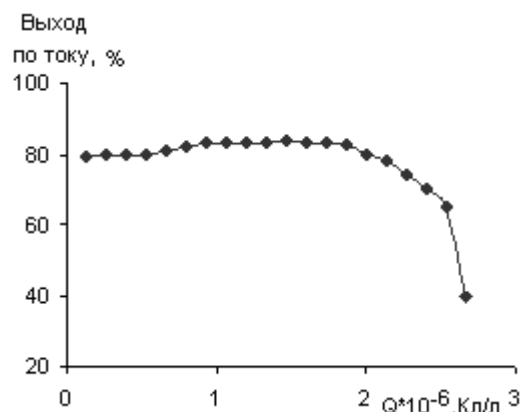


Рисунок 4. Зависимость выхода по току от пропущенного количества электричества

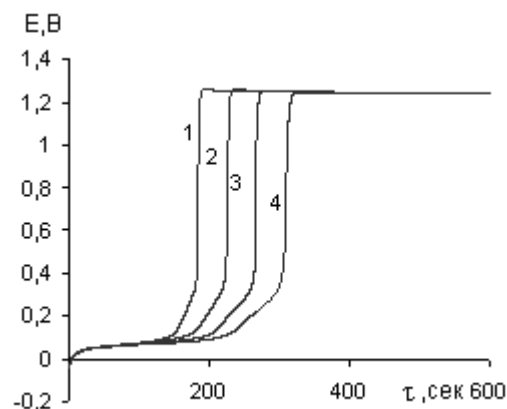


Рисунок 5. Зависимость потенциалов алюминированных электродов от времени: 1)-0,1Кл, 2) -0,125Кл, 3) -0,15Кл, 4) -0,175Кл

В гальваностатическом режиме при плотности тока  $-10 \text{ mA/cm}^2$  на Pt-электроде из исследуемого электролита восстанавливали разное количество Al, при этом фиксировали количество Q, последний параметр опреде-

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАТИМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В КСИЛОЛЬНО-ДУРОЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

лял толщину Al-покрытия. Сразу после осаждения автоматически происходило переключение в режим растворения при плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$ , фиксировалось изменение потенциала от времени и по потенциалу электрода определялось время полного растворения Al с поверхности.

Сопоставляя количество электричества, затраченного на осаждение и растворение, определяли выход по току результаты представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, определенный таким образом выход по току отличается от значений полученных гравиметрией и ЦВАК.

Таблица 3

Результаты расчета количества электричества при гальваностатическом осаждении и растворении.

Номер кривой	Q вост-е, Кл	$\tau$ раст-я алюминия, сек	Q раст-е, Кл	ВТ, %
1	0,1	180	0,09	90
2	0,125	220	0,11	89
3	0,15	265	0,1325	88
4	0,175	308	0,154	88

Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени для Pt-электрода представлена на рисунке 6, где кривая 1 передает поведение чистой поверхности платины, кривая 2 характеризует алюминированную платину, на которую осадили 5,52 Кл алюминия. Потенциал алюминированного Pt-электрода во времени, равен  $-0,25 \text{ В}$ . В следующих опытах восстанавливали различное количества Al и при регистрации E разомкнутой цепи наблюдали ступенчатое изменение электрохимического потенциала (кривые 3-7).

Как видно из рисунка 6 (кривые 3-7), потенциал электрода изменяется от  $-0,25 \text{ В}$  до  $0,7 \text{ В}$ , что свидетельствует о фазовом изменении состава поверхности электрода. Кривых 3-7 характеризующие растворение Al состоят из 2-х участков, 1) от  $-0,25 \text{ В}$  до  $0,0 \text{ В}$ , 2) от  $0,0 \text{ В}$  до  $0,7 \text{ В}$ .

Координаты точки перегиба второго участка, характеризующие переходное состояние поверхности Pt-электрода от алюминированной к чистой, использовали скорости растворения алюминиевого осадка. Чем больше количество электричества затрачено на электролиз при катодном восстановлении алюминия, тем дольше алюминий растворяется с электрода.

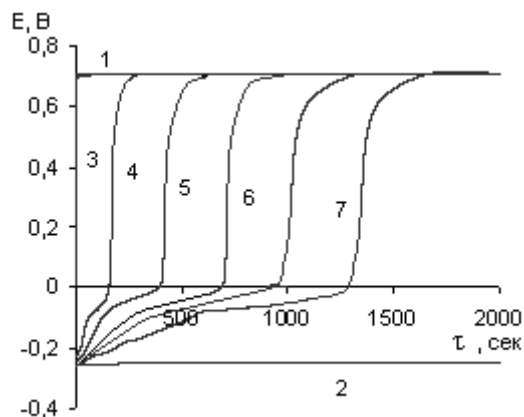


Рисунок 6. Зависимость электрохимического потенциала рабочего электрода от времени в электролите: 1) Pt-электрод; 2-7) Al/Pt-электроды, где 2) 5,52 Кл; 3)  $5 \cdot 10^{-3}$  Кл; 4)  $1 \cdot 10^{-2}$  Кл; 5)  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Кл; 6)  $2 \cdot 10^{-2}$  Кл; 7)  $2,5 \cdot 10^{-2}$  Кл

Таблица 4

Результаты расчета скорости растворения Al в среде электролита.

Номер кривой	Q с учетом ВТ 90%, Кл	$\tau$ , сек	$\nu \cdot 10^8, \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$
3	0.0045	175	3.11
4	0.0090	425	2.56
5	0.0135	750	2.25
6	0.0180	1000	2.18
7	0.0225	1350	2.02*

Как видно из таблицы 4, скорость растворения снижается с увеличением массы осажденного алюминия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты по исследованию потенциала разомкнутой цепи во времени для алюминированного платинового электрода и циклические вольт-амперные кривые для платинового электрода подтверждают предположение об обратимости процесса восстановления алюминия в ксиллол-дурольном электролите. Анализ дополнительных данных полученных с циклических вольтамперных кривых позволил определить выход по току из исследуемого электролита, корректность полученных результатов была подтверждена гравиметрическими измерениями.

Сравнивая значения выхода по току полученного разными способами, можно сказать, что погрешности могут возникать в связи с тем, что алюминий в данных условиях

имеет свойство растворяться в среде электролита и для учета выхода по току необходимо вводить поправку на длительность электролиза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корзанов В.С., Халдеев Г.В., Шавкунов С.П. Электролит алюминирования Пат.

России, заявка №94027467. 16.06.94.

2. Симанавичюс Л.Э., Матуленис Э.Л. // Электрохимия. 1994. Т.30. №2. С.235-238.
3. Шавкунов С.П., Стругова Т.Л. // Электрохимия. 2003. Т.39. №6. С.714-726.
4. Тюрин Ю.М., Ковалев О.Н., Паничева Г.А., Самсонова А. Д., Флеров Вяч. Н. // Электрохимия. 1994. Т.30. №8. С.1028-1031.

## ОЧИСТКА ЛОМА НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г.Н. Колпаков, Н.А. Колпакова, В.А. Кузов, В.И. Хвостов

*Показана возможность очистки лома нержавеющей стали от радиоактивных загрязнений электрохимическим методом. Установлено, что для труб «холодной нитки» системы охлаждения реакторов очистка происходит за один цикл электролиза при катодной обработке очищаемой детали в растворе  $40 \text{ г/дм}^3$  хлорида натрия за 20...30 мин. при плотности тока  $100...130 \text{ мА/см}^2$ . Образцы труб очищаются с 4000 до  $20...10 \text{ β-частиц/см}^2 \cdot \text{мин}$ .*

#### ВВЕДЕНИЕ

Деактивация выводимого из эксплуатации оборудования помимо общей задачи нейтрализации радиоактивных отходов, решает, зачастую, не менее важную задачу возвращения металла в производственный цикл. В частности, это может относиться к сталям нержавеющей класса, имеющим высокую потребительскую стоимость. После работы в активной зоне такие стали имеют твердые отложения, насыщенные радионуклидами.

Известно, что для деактивации от радиоактивных загрязнений оборудования применяют химические, механические, физические и электрохимические способы [1–5]. В практике очистки оборудования АЭС наиболее часто используются химические и электрохимические методы. Для химических методов очистки разработаны составы различных растворов. Если отложения состоят из оксидов алюминия (типа  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), то целесообразно использование кислот. В качестве травильных растворов предлагают фосфорную кислоту или смеси кислот:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Однако использование агрессивных деактивирующих растворов нежелательно, потому что отложения неравномерны по толщине и возможны потери металла с «оголённых» участков. Кроме того, в процессе химической обработки образуется значительное количество жидких радиоактивных

отходов (ЖРО), которые необходимо утилизировать.

Более выгодны электрохимические способы деактивации, которые не привязаны к составу отложений [5–7]. Например, если в результате деактивации радиоактивных загрязнений со свинцовых поверхностей с использованием 29 различных химических растворов коэффициент деактивации составлял 2...14, то с применением электрохимического способа деактивации коэффициент деактивации увеличивался на 1–2 порядка.

Удаление радиоактивных веществ, при использовании электрохимического способа, деактивации зависит от знака заряда, подаваемого на обрабатываемую поверхность. Обрабатываемая деталь помещается в раствор фоновый электролита. Процесс деактивации происходит путем подачи на обрабатываемую поверхность отрицательного или положительного потенциала. В случае положительного потенциала на поверхности имеет место анодная обработка, а при подаче отрицательного потенциала – катодная. Так в работе [5] удаление радиоактивных отложений происходит в растворах азотной кислоты (1...9 М) в катодном режиме (обрабатываемая деталь – катод). Материалом анода служит платина. Процесс очистки осуществляется в течение 10...60 мин. при комнатной температуре (20...30 °С) и плотности тока от 200...500  $\text{мА/см}^2$ . Недостатками этого способа являются: большое количество ЖРО, ис-