

А.Н. Ющишина, П.П. Малюшевский, А.А. Смалько, Л.А. Петриченко, С.М. Тихоненко

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
А/я 255, г. Николаев, 54018, Украина,*

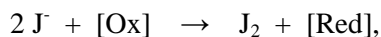
Высоковольтный электрический разряд в жидкости сопровождается рядом физико-химических явлений, одним из которых является послеразрядная объемная кавитация. До недавнего времени этот фактор был скорее нежелательным, поскольку создавал существенные трудности при изучении особенностей электрического разряда в жидкости методом скоростной кинофотосъемки.

Однако в последних наших работах по технологическому применению электрического разряда [1, 2] была высказана гипотеза об определяющем влиянии послеразрядной объемной кавитации на протекание окислительно-восстановительных реакций. Эти химические процессы лежат в основе таких технологий, как обеззараживание воды, отбеливание льняных волокон, очистка алмазных спеков.

В этой связи возникает необходимость разработки методов создания объемной кавитации и способов управления ее технологическими характеристиками. При решении этой задачи особым затруднением является разработка метода количественного определения интенсивности кавитации, поскольку, как известно, электрический разряд сопровождается образованием парогазовой полости, которая может оказывать такое же последствие, как и сама кавитация.

Данная работа посвящена изучению возможности использования йодометрического анализа для определения интенсивности электроразрядной объемной кавитации.

Этот метод хорошо изучен в работах Маргулиса для определения кавитации, вызываемой ультразвуком [3, 4]. Применение этого метода базируется на том предположении, что при схлопывании кавитационных пузырьков создаются условия (световое излучение, высокое давление и температура), вызывающие гомолитический разрыв ковалентных связей в молекуле воды и образование радикалов OH^\cdot , O^\cdot , обладающих повышенной окислительной способностью. Эти частицы при взаимодействии с растворенным в воде KJ окисляют йодид-ион до свободного йода, количество которого пропорционально концентрации образовавшихся окислителей:



где $[\text{Ox}]$ – частица-окислитель; $[\text{Red}]$ – восстановленная форма частицы окислителя.

Таким образом, поскольку количество окислителей прямо пропорционально числу схлопнувшихся пузырьков, то йодометрическое определение может служить косвенным опосредованным методом оценки интенсивности кавитации.

Методика эксперимента

Электроразрядную объемную кавитацию генерировали в разрядной камере, выполненной из алюминиевого сплава и оргстекла, с объемом рабочей жидкости до 20 л. Боковые панели камеры содержали отверстия для пяти электродов типа острие–острие, обеспечивающие возможность варьирования уровня жидкости над электроразрядным каналом. Панели из оргстекла позволяли выполнять визуальные наблюдения за процессом разряда и кавитацией. Энергию в импульсе варьировали от 5 до 250 Дж при следующих параметрах разрядного контура $U = 10\text{--}50$ кВ, $C = 0,1\text{--}4,0$ мкФ. Концентрация KJ в исходном рабочем растворе составляла 1 г/л. Пробы для измерения выделившегося J_2 отбирали через 500–1000 импульсов. Количество выделившегося J_2 определяли объемным титрова-

нием тиосульфатом натрия, используя в качестве индикатора крахмал по методике, описанной в [5]. В некоторых опытах для ускорения процесса образования J_2 в исходный раствор вводили небольшое количество CCl_4 , являющегося интермедиатором электронов в данной окислительно-восстановительной реакции.

Для сравнения были выполнены измерения количества выделившегося йода, а следовательно, и интенсивность ультразвуковой кавитации при акустическом облучении растворов КJ на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А.

Результаты и обсуждение

Как было упомянуто выше, электрический разряд в жидкости сопровождается рядом физико-химических факторов, способных воздействовать на растворенные в воде химические реагенты. Это и высокое давление, и температура, световая и ультразвуковая компоненты разряда, каталитическое и химическое действие ионов материала электрода, воздействие парогазовой полости, импульсный электролиз. Поэтому для решения задачи данной работы необходимо было экспериментально проверить и доказать, что окисление йодид-ионов обусловлено действием только окислителей, образующихся в результате объемной кавитации.

На первом этапе работы следовало определиться с материалом электрода, который был бы инертен в изучаемой реакции, так как хорошо известно, что ионы металлов с переменной валентностью могут выполнять роль переносчиков электронов, а следовательно, влиять на окислительно-восстановительный процесс, лежащий в основе йодометрического метода. В качестве материалов электродов использовали титан, нержавеющую сталь, алюминий и медь. На рис.1 представлен график зависимости концентрации выделившегося йода от удельной энергии при использовании электродов из титана и нержавеющей стали. Видно, что определение интенсивности кавитации йодометрическим методом с использованием электродов из нержавеющей стали может быть достоверным до значений удельной энергии ~ 90 кДж/л, тогда как для титановых электродов это значение не превышает ~ 50 кДж/л. Наблюдаемое понижение концентрации J_2 обусловлено, по-видимому, его адсорбцией на поверхности мелкодисперсных частиц эродированного металла, количество которых увеличивается с ростом числа импульсов. Более низкое содержание J_2 при использовании титановых электродов по сравнению с электродами из нержавеющей стали вызвано, на наш взгляд, хорошо известной реакцией взаимодействия титана с паробразным J_2 и образованием TiJ_4 , используемой для рафинирования этого металла [6]. Поэтому применение титана для изучения электроразрядной кавитации йодометрическим методом неприемлемо. Характер зависимости концентрации выделившегося J_2 при использовании электродов из меди и алюминия близок к наблюдаемому для электродов из нержавеющей стали. Учитывая более высокую стоимость этих металлов, опыты по йодометрическому определению электроразрядной кавитации были выполнены с применением электродов из нержавеющей стали.

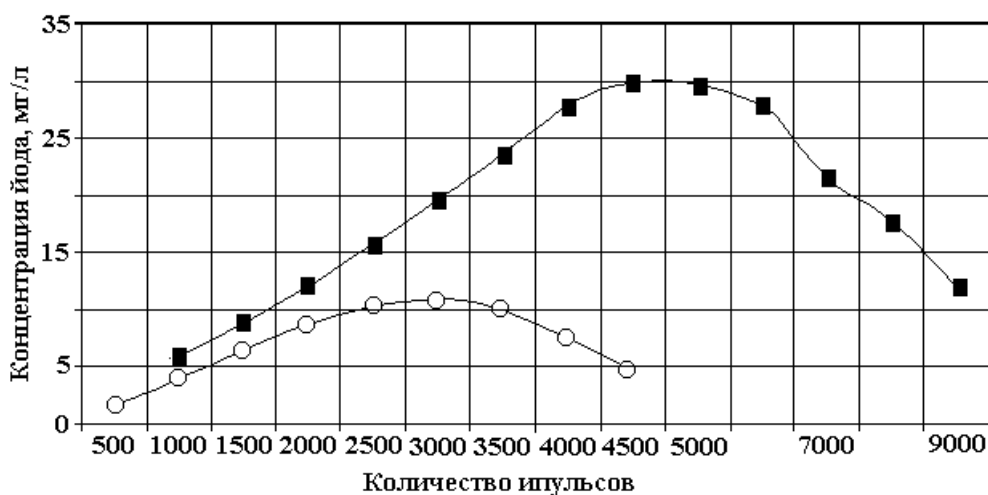


Рис. 1. Зависимость концентрации выделившегося J_2 от удельной энергии; электрод из нержавеющей стали (1) и титана (2).

Важным фактором в процессах генерирования электроразрядной кавитации является наличие свободной поверхности в разрядном реакторе. Волны сжатия–разрежения, возникающие при расширении и схлопывании парогазовых полостей электрических разрядов, взаимодействуют со свободной

поверхностью жидкости, отражаются в противофазе, возбуждая собственно послеразрядную кавитацию. Для уточнения роли этого фактора разряд осуществляли в условиях практически полного отсутствия кавитации. Это достигалось заполнением разрядной камеры безвоздушного зазора. В предварительных экспериментах с применением скоростной кинофотосъемки было показано отсутствие в этом случае кавитационных пузырьков (рис. 2, а,б). Концентрация выделившегося J_2 при обработке раствора КJ в отсутствие кавитации при одном и том же значении удельной энергии в 10 раз меньше, чем в условиях кавитации. Из этого можно заключить, что влияние свободной поверхности в реакторе на окислительно-восстановительные реакции чрезвычайно велико.

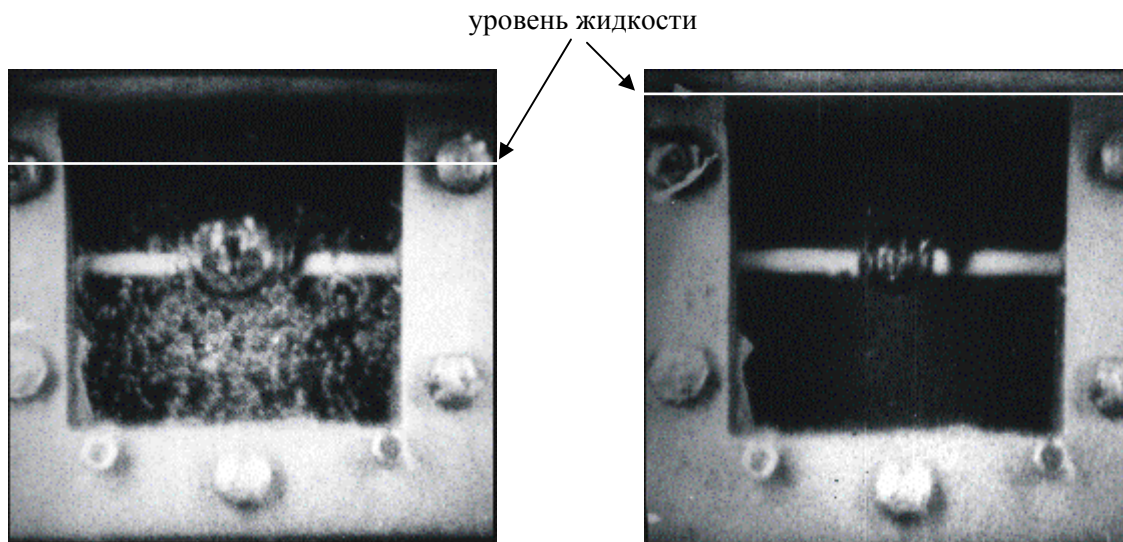


Рис. 2. Кадры скоростной кинофотосъемки подводного электрического разряда при наличии (а) и отсутствии (б) воздушного зазора. Время после завершения активной стадии электровзрыва одинаково и равно 400 мкс.

Следующий фактор электрического разряда, действие которого необходимо было проверить – влияние *акустической (ультразвуковой) компоненты*. Для этого были проведены сравнительные исследования процесса выделения молекулярного йода в условиях ультразвуковой (УЗО) и электроразрядной обработки (ЭРО) растворов йодида калия. Обнаружено, что при УЗО в течение 30 мин на частоте 22 кГц J_2 не образуется. Небольшие добавки CCl_4 приводят к образованию J_2 . В условиях же ЭРО молекулярный йод образуется как в присутствии CCl_4 , так и без этого вещества. Энергозатраты при УЗО и ЭРО составляют соответственно $3 \cdot 10^{-8}$ и $3,2 \cdot 10^{-10}$ моль/л·Дж. Эти данные позволили сделать вывод о том, что вкладом акустической (ультразвуковой) компоненты в процесс выделения J_2 при ЭРО можно практически пренебречь.

Следующим этапом в данном исследовании было изучение возможности протекания фотолитического окисления йодида. С этой целью была разработана установка, позволяющая осуществить обработку раствора КJ газовым электрическим разрядом. В раствор, содержащий КJ, помещали кварцевую трубку с электродами, между которыми осуществляли газовый разряд. При этом энергетические характеристики газового разряда сохранялись такими же, как и в случае подводного разряда ($U = 22,5$ кВ; $C = 0,1$ мкФ; $f = 6$ имп/с). В результате обработки даже при удельной энергии превышающей в три раза таковую при подводном электрическом разряде, образование J_2 не происходит. Это свидетельствует о том, что *световая компонента электрического разряда не влияет на образование молекулярного йода*.

При обработке водного раствора КJ электрическими импульсами наблюдается повышение температуры раствора, обусловленное диссипацией электрической энергии. Для проверки влияния температурного фактора раствор КJ нагревали в течение двух часов при температуре 90–95°C. Установлено, что такая обработка не приводит к выделению J_2 , то есть *йодид калия является термически устойчивым соединением* и не окисляется кислородом воздуха при повышенной температуре.

Комплекс факторов электрического разряда может влиять не только на окисления йодид-иона до свободного йода, но и на химическое равновесие этой окислительно-восстановительной реакции. То есть часть образующегося J_2 может снова восстанавливаться до \bar{J} , занижая результаты йодометрического определения электроразрядной кавитации. Чтобы выяснить, имеет ли место обратная

реакция, растворы йода (I_2) с концентрацией 35 мг/л подвергали электроразрядной обработке в тех же условиях, что и растворы КJ ($U = 22$ кВ; $C = 0,5$ мкФ; $l_{р.п} = 15$ мм; $t = 26^\circ\text{C}$; $f = 2$ имп/с). Максимальная удельная энергия такой обработки составляла 40 кДж/л. Обнаружено, что в этих условиях не происходит заметного изменения концентрации йода по сравнению с первоначальным раствором. Это позволяет сделать вывод о том, что *протекает только прямая реакция окисления*.

Еще одним фактором электрического разряда, способным вызвать выделение свободного йода из раствора йодида, является процесс импульсного электролиза. Хорошо известно, что при электроимпульсной обработке растворов различных веществ могут протекать процессы импульсного электролиза [7]. Ранее нами было показано, что обработка раствора поваренной соли NaCl высоковольтными импульсными разрядами не приводит к образованию молекулярного хлора по реакции импульсного электролиза: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$. Выполнить проверку осуществления такой реакции для растворов йодида калия непосредственно при воздействии высоковольтного импульсного тока по понятным причинам нельзя. Тем не менее, на невозможность протекания подобной реакции указывает тот факт, что в некоторых условиях (при низкой кавитации или ее отсутствии) молекулярный йод не выделяется, хотя через раствор проходит такое же количество электричества, как и при наличии кавитационного процесса.

При частоте посылок электроразрядных импульсов 6 имп/с и выше, в процессе количественного измерения интенсивности объемной кавитации йодометрическим методом обнаружено резкое увеличение выхода окислителей. Это обусловлено ростом уровня объемной кавитации за счет остаточных явлений, – увеличения концентрации микропузырьков (зародышей кавитации), время жизни которых больше 0,1 с, то есть близко времени между смежными импульсами.

Для использования йодометрического метода определения электроразрядной объемной кавитации следует учитывать следующие условия:

1. камера и электроды должны быть инертны к окислителю, к посторонним физико-химическим факторам (выполнены из нержавеющей стали);
2. удельная энергия не должна превышать 80 кДж/л при объеме камеры до 20 л;
3. рекомендуемая частота посылок электроразрядных импульсов до 10 имп/с;
4. рекомендуемая концентрация раствора КJ – 1,0 г/л.

Таким образом, можно сделать вывод, что метод йодометрического титрования применим для косвенного количественного определения интенсивности электроразрядной объемной кавитации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ющишина А.Н., Малюшевский П.П. Интенсификация процессов окисления в технологиях водочистки // Химия и технология воды. 1998. Т.20. № 3. С. 306–310.
2. Малюшевский П.П., Ющишина А.Н., Малюшевская А.П., Смалько А.А., Сокирко Е.В. Движение жидкости в водно-капиллярной системе при электроразрядной делигнификации льноволокна в воде с использованием химвеществ // Электронная обработка материалов. 1998. № 4. С.10–19.
3. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). М., 1984.
4. Эльпинер И.Е. Биофизика ультразвука. М., 1973.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. докт. хим. наук Ю.Ю. Лурье М., 1973.
6. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
7. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский А.В. Импульсный электролиз. Киев, 1989.

Поступила 03.09.2001

Summary

It is shown principle possibility of iodine method of quantitative determination an discharge three-dimensional cavitation. It is proved that when processing the water solutions KJ oxidation of iodine runs in consequence of cavitations processes only. The Installed borders of applicability of given method. Recommendations is Given on: the material of electrodes; the specific energy; the repetition rate an impulse; concentrations of solution KJ.