

## **О НЕКОТОРЫХ ЯВЛЕНИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

**Раева О.В., Попкова И.А., Потехина В.Ю.,  
научный руководитель – канд. техн. наук, проф. Шестаков И.Я.  
Сибирский федеральный университет**

*Широкому внедрению электрохимических методов очистки воды и водных растворов препятствуют энергозатраты, громоздкость оборудования и необходимость расходных материалов. В статье представлен предполагаемый механизм процесса электрохимической очистки однокомпонентных водных растворов.*

*Ключевые слова: электрохимический способ, механизм процесса, переменный ток.*

Проблемы водных ресурсов являются общемировыми. Загрязнены реки и озера, подземные источники (в частности, по России более 70% рек и озер, и 30% подземных источников загрязнены и потеряли питьевое значение). В большой мере причиной тому является сточные воды гальванических производств, содержащие целый ряд ионов металлов, пагубно воздействующих на здоровье людей и окружающую среду.

К одному из наиболее перспективных направлений очистки воды следует отнести электрохимические методы, и в частности, электрохимические методы очистки воды на переменном токе промышленной частоты.

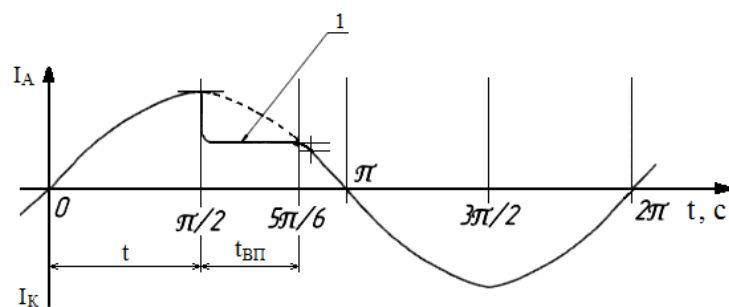
Однако, большое потребление электроэнергии, использование растворимых электродов ограничивают применение электрохимических процессов на практике.

В Сибирском Государственном Аэрокосмическом Университете разработан способ очистки воды и водных растворов от анионов и катионов электрохимическим методом с применением нерастворимых электродов и переменного тока.

В настоящее время процессы на переменном токе мало изучены. Поэтому необходимо исследовать механизм и дать научное обоснование электрохимическим процессам на переменном токе, приводящие к повышению эффективности процесса очистки.

На основе положений теоретической электрохимии, химии комплексных соединений и полученной осциллограммы ток-время предложен механизм перехода растворимых комплексов ионов металлов в нерастворимые комплексы (гидроксиды) под действием переменного электрического поля.

Во время анодного полупериода основная часть тока расходуется на растворение металла, а другая (в силу электрохимических свойств металла) - на образование пассивирующей окисной пленки. Так как титан - активный электрохимический металл, то в основном идет последний процесс. Образование пассивирующей пленки через некоторое время  $t$  после включения напряжения (см. рис. 1) приводит к резкому падению величины рабочего тока. Это объясняется каталитической активностью титана по отношению к водороду, обусловленной тем, что титан обладает значительным сродством к водороду и поглощает его с растворением в поверхностном слое. В катодный полупериод образующийся водород адсорбируется поверхностным слоем титана и десорбируется во время «вынужденной паузы». Находящийся на титане водород находится в активном состоянии и играет важную роль в механизме электровосстановления ионов.



1 - реальный ток

Рисунок 1 - Осциллограмма кривой ток – время

После резкого падения тока наступает время «вынужденной паузы»  $t_{ВП}$  (см. рис. 1). «Вынужденная пауза» (ВП) - это постоянная времени системы электрод-электролит, обусловленная природой материалов электродов и составом электролита. За время «вынужденной паузы» происходит полное или частичное выравнивание концентрации катионов металлов за счет их движения в объеме раствора. Потенциал системы электрод-электролит уменьшается медленно, что характерно для процессов с большой емкостью электрода и малым парциальным током обмена, и это обуславливает выпадение в осадок большого количества электроположительного компонента (образование гидроксидов металлов).

В процессе перевода растворимых комплексов металлов в нерастворимые комплексы можно выделить следующие основные положения:

1. На s-p - металлах достигаются наиболее отрицательные потенциалы в ходе процесса очистки. Со сдвигом потенциалов в отрицательную сторону увеличивается эмиссия гидратированных электронов с электрода, а также эмиссия водородных атомов и их образование за счет взаимодействия гидратированных электронов с молекулами воды.

Облако таких гидратированных электронов вблизи поверхности электрода может оказывать воздействие на строение двойного слоя, образованного переменным током. Участие гидратированных электронов в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в растворах: в анодный полупериод эти электроны могут беспрепятственно участвовать в электродной реакции, в катодный полупериод будет происходить восстановление ионов. В итоге результирующей реакцией окажется процесс восстановления вещества.

Можно допустить, что донорами электронов служат гидроксильные группы, входящие в состав ионных пар вблизи электрода и адсорбированный водород.

При этом быстрое изменение направления тока затрудняет разряд гидроксил-ионов  $\text{OH}^*$  (активные неустойчивые радикалы) и способствует участию их в реакциях с получением промежуточных соединений металлов низшей валентности (роль их довольно значима).

Передача электронов происходит с участием одного или более адсорбированных атомов водорода. Рекомбинация атомов водорода - замедленная, что благоприятствует процессам на титановом электроде с участием адсорбированных атомов.

2. В процессе очистки большую роль играют гидратированные электроны, которые взаимодействуют с растворимыми комплексами металлов (ассоциатами) в момент «вынужденной паузы». Результатом этого взаимодействия является восстановление ионов металлов до низших валентностей, что в итоге приводит к образованию гидроксидов металлов.

3. Наличие различных ионов в растворе способствует образованию неоднородных по своему строению ассоциатов. Неоднородность возникает из-за того, что благодаря своей электронейтральности молекулы воды могут находиться как во внутренней, так и во внешней сферах ассоциата. Их количество определяется центральным ионом. Также молекулы воды могут присоединяться и к внешнесферному аниону. Определяющим является то, что молекулы воды могут притягиваться друг к другу, вследствие этого ассоциаты с разными центральными ионами возможно притягиваются друг к другу молекулами воды (существование ассоциатов, состоящих не из двух, а из большего числа ионов и имеющих общую гидратную оболочку подтверждают источники). Переменное электрическое поле, деформируя гидратную оболочку ассоциатов, способствует отрыву молекул растворителя. Вероятно, неоднородность ассоциата приводит к тому, что переменное электрическое поле воздействует на него не по всей внешней гидратной «оболочке», а лишь по ее части, имеющей во внешней сфере молекулы воды. Причем, при различном соотношении концентраций ионов, находящихся в растворе, структурная неоднородность ассоциатов будет разной, следовательно, степень очистки будет различной, что и подтверждают опыты.

Следующие рисунки поясняют предполагаемый механизм.

На рисунке 2 показан начальный момент времени. Ионы тяжелых металлов (ИТМ) находятся в виде комплексов с гидратной оболочкой и молекулами растворителя.

В ходе процесса под действием асимметричного переменного электрического поля происходит деформация гидратной оболочки и отрыв молекул растворителя.

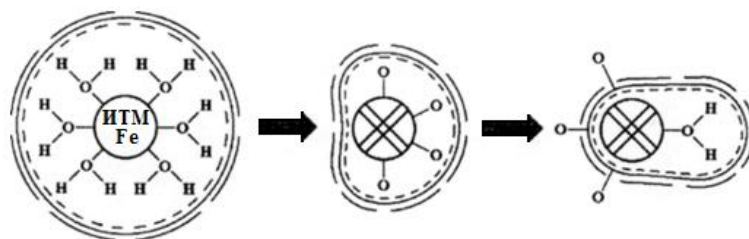


Рисунок 2 - Влияние переменного электрического поля на комплексы ионов металлов

Во время «вынужденной паузы» происходит выравнивание концентрации ассоциатов (комплексов) ионов металлов и гидратированные электроны взаимодействуют с ними (рисунок 3).

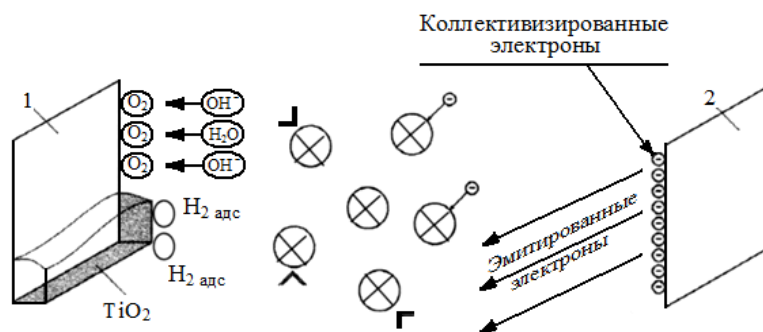


Рисунок 3 - Схема процесса очистки во время «вынужденной паузы»

На рисунке 4 показан механизм образования гидроксида (конкретно, гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Под действием переменного электрического поля гидратированные электроны взаимодействуют с ассоциатом. Этот процесс многостадийный, на рисунке 4 показаны первая стадия и результат.

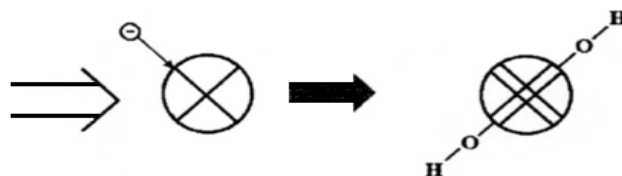
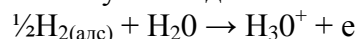


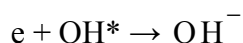
Рисунок 4 - Результат воздействия гидратированных электронов на ассоциат

Процесс взаимодействия гидратированных электронов с растворимыми комплексами металлов можно объяснить следующим образом.

Гидратированный электрон образуется при взаимодействии адсорбированного на титане атома водорода ( $\text{H}_{2(\text{адс})}$ ) с молекулой воды:



При взаимодействии гидратированного электрона с активным неустойчивым радикалом образуется ион гидроксила:

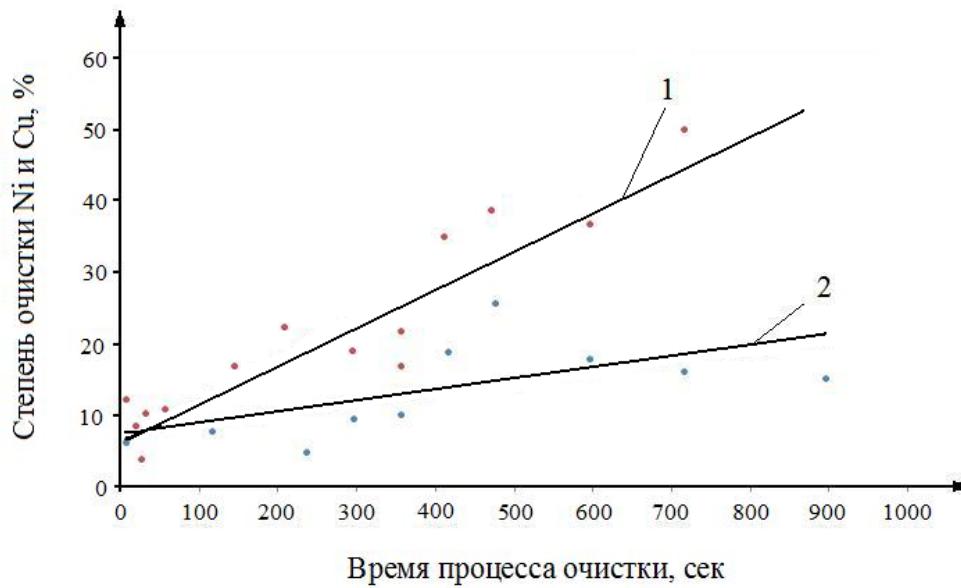


Как и в унифицированной модели Дж. Ловелла передачи заряда в полимерах от одного места цепи сегмента в «ловушку» другой цепи с последующим туннелированием, образование гидроксида иона металла идет в несколько стадий в зависимости от валентности иона-комплексобразователя (число стадий равно заряду катиона-комплексобразователя):



Сначала ион гидроксила и молекула воды во внутренней сфере катиона-комплексобразователя электростатически притягиваются друг к другу. После сближения происходит процесс перескока протона из молекулы воды к иону гидроксила по схеме, представленной выше. Затем к ассоциату подходит другой ион гидроксила, происходит подобное взаимодействие. В итоге образуется гидроксид катиона, а оставшиеся во внутренней сфере молекулы воды выталкиваются в водный раствор.

Для подтверждения предлагаемого механизма процесса перехода растворимых комплексов ионов металлов в нерастворимые комплексы под действием переменного электрического поля были проведены экспериментальные исследования электрохимического метода очистки однокомпонентных водных растворов. Очистке подвергались водные растворы, содержащие ионы никеля и меди с начальной концентрацией около 0,5 мг/л. Результаты экспериментов представлены на рис. 5.



1 – степень очистки меди; 2 – степень очистки никеля

Рисунок 5 – Зависимость степени очистки никеля и меди от времени процесса

Анализ экспериментальных данных показал, что с увеличением времени процесса степень очистки возрастает. Однако дальнейшее повышение степени очистки сопровождается увеличением энергозатрат.