

О. В. Раева, И. Я. Шестаков, О. В. Фейлер

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Широкому внедрению электрохимических методов обработки воды и водных растворов препятствуют энергозатраты, громоздкость оборудования и необходимость расходных материалов. В статье представлены результаты испытаний электрохимического способа очистки сточных вод промышленных предприятий и механизм этого процесса.

Ключевые слова: сточная вода, 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 являются сточные воды гальванических производств, содержащие целый ряд ионов металлов, пагубно воздействующих на здоровье людей и окружающую среду. Попытки создания установок для нейтрализации сточных вод гальванических производств не дают положительных результатов, потому что на нейтрализацию направляют смешанные стоки, содержащие целый «букет» особо опасных тяжелых металлов. Из-за повышенного загрязнения природных водоемов традиционно применяемые технологии обработки воды стали недостаточно эффективными [1–3].

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 СибГАУ разработан способ очистки воды и водных растворов от анионов и катионов электрохимическим методом с применением нерастворимых электродов и переменного тока [4–6].

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

Для получения предварительных данных были проведены экспериментальные исследования электрохимического метода очистки сточных вод некоторых предприятий. Результаты исследований представлены в таблице и опубликованы в работе [7]. При обработке результатов экспериментов была выявлена характерная зависимость изменения тока от времени, которая наблюдалась только для электродной пары: титановый сплав ОТ 4-0 и нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Осциллограмма тока представлена на рис. 1.

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

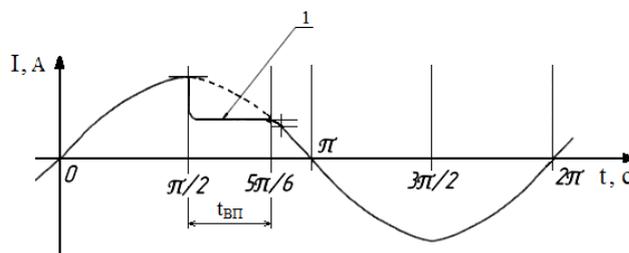


Рис. 1. Осциллограмма кривой ток–время: 1 – реальный ток

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

Лабораторные результаты очистки сточных вод

| Элемент | Начальная концентрация c_0 , мг/дм ³ | Конечная концентрация c_k , мг/дм ³ | Уменьшение в n (c_0/c_k) раз |
|--------------------------------|---|--|------------------------------------|
| ФГУП ЦКБ Геофизики, Красноярск | | | |
| Cu | 1,15 | 0,283 | 4,1 |
| Fe | 9 | 1,15 | 7,8 |
| Cr ⁺³ | 2,345 | 0,507 | 4,6 |
| Cr ⁺⁶ | 3,88 | 1,217 | 3,1 |
| Zn | 1,04 | 0,375 | 2,3 |
| Al | 0,286 | 0,04 | 7 |
| Mn | 0,255 | 0,047 | 5,4 |
| УФМПО, Уфа | | | |
| Fe | 0,62 | 0,045 6 | 13,5 |
| Cu | 0,13 | 0,002 1 | 61,9 |
| Mn | 0,045 | 0,026 | 1,73 |
| Ni | 0,39 | 0,29 | 1,34 |

электрохимический металл, то в основном идет последний процесс. Образование пассивирующей пленки через некоторое время t после включения напряжения (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. При катодной поляризации титана выделение водорода происходит несколько раньше, чем на инертных, по отношению к водороду, материалах, например ртути или свинце. 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 [8].

После резкого падения тока наступает время «вынужденной паузы» $t_{\text{вп}}$ (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. Особую роль в электрохимических реакциях играют электроны и протоны. Химические свойства гидратированного и свободного протона имеют между собой мало общего. Это касается также и электрона. На поверхности металла находятся электроны, которые частично гидратированы. Степень гидратированности, концентрация гидратированных ионов, их подвижности на различных металлах – разные, что является одной из причин влияния материала электрода на электрохимические реакции.

Валентные электроны участвуют в элементарных актах реакций. Они в металлах частично локализованы у атомов, частично находятся в форме электронного газа Ферми (или электронной жидкости Ферми), т. е. это локализованные и коллективизированные электроны.

Величины концентрации коллективизированных электронов, будучи выражены в виде функции от атомных номеров металлов, обнаруживают периодичность, имеющую некую аналогию с периодической зависимостью потенциалов электровосстановления веществ.

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 следующие: 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 [8].

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 OH^* (активные неустойчивые радикалы) и способствует участию их в реакциях с получением промежуточных соединений металлов низшей валентности (роль их довольно значима) [9].

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 [8]. Результатом этого взаимодействия является восстановление ионов металлов до низших валентностей, что в итоге приводит к образованию гидроксидов металлов. Важно отметить, что:

- материал электродов определяет активность и концентрацию гидратированных электронов;
- переменное электрическое поле способствует возрастанию роли гидратированных электронов в процессе очистки.

3. Предположительно, наличие различных ионов в растворе способствует образованию неоднородных по своему строению ассоциатов. Неоднородность возникает из-за того, что благодаря своей электроннойгальности 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 [8]. 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.

4. Процесс очистки идет сверху раствора, что обусловлено тем, что на границе раздела двух фаз (воздуха и

раствора) можно выделить пограничный слой, так называемую поверхностную или пограничную фазу. Она обладает избытком свободной энергии по сравнению с каждой из граничащих фаз. Отношение этой энергии на единицу площади связано с силой поверхностного натяжения. Содержание компонентов в поверхностной фазе может быть существенно иным, чем в объеме фаз.

Известно, что более простые комплексы ионов металлов гидролизуются лучше, чем более сложные. Предполагаем, в верхней части раствора находятся более простые комплексы ионов металлов (гидраты, содержащие наименьшее количество молекул воды как во внешней, так и во внутренней сферах), а в других областях раствора присутствуют различные виды комплексов. Все это заставляет предполагать роль окружающей среды – воздуха – как значительного фактора, влияющего на процесс очистки.

Предполагаем (по аналогии влияния распределения электропроводности в межэлектродном зазоре на скорость растворения в источнике [10]), что в верхних слоях процесс нарастает быстро, в последующем – медленно затухает (замедляется долго); в нижних слоях – процесс нарастает медленно, но идет более эффективно, чем вверх.

Этот механизм предполагается исходя из различного строения комплексов ионов металлов.

5. Рис. 2–5 поясняют предполагаемый механизм.

Начальный момент времени показан на рис. 2. 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 (рис. 3).

Во время вынужденной паузы происходит выравнивание концентрации ассоциатов (комплексов) ионов металлов и гидратированные электроны взаимодействуют с ними (рис. 4).

Механизм образования гидроксида (конкретно, гидроксида железа $Fe(OH)_2$) представлен на рис. 5. Под действием переменного электрического поля гидратированные электроны взаимодействуют с ассоциатом. Этот процесс является многостадийным, на рис. 5 показаны первая стадия и результат.

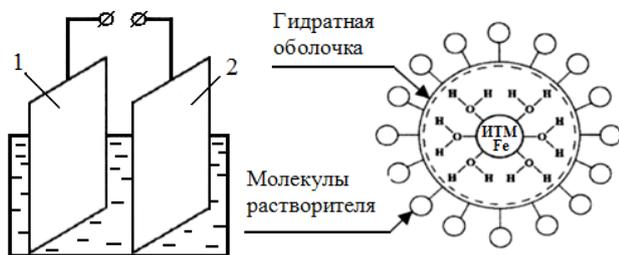


Рис. 2. Схема процесса очистки в начальный момент времени: 1 – титановый; 2 – стальной электроды

Процесс взаимодействия гидратированных электронов с растворимыми комплексами металлов можно объяснить следующим образом. Известно, что ионы гидроксила и водорода обладают значительно более высокой подвижностью в водных растворах, чем другие ионы. Это явление объясняется эстафетным или грот-

тусовским механизмом перемещения ионов водорода и гидроксила.

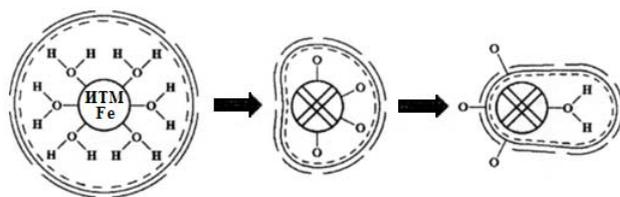


Рис. 3. Влияние переменного электрического поля на комплексы ионов металлов

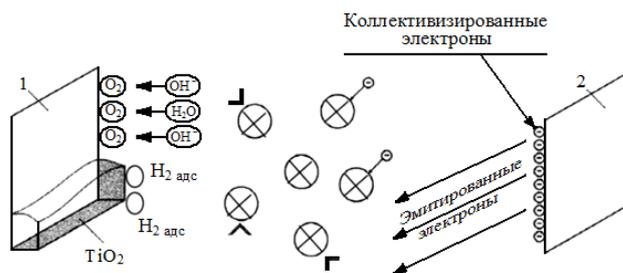


Рис. 4. Схема процесса очистки во время вынужденной паузы

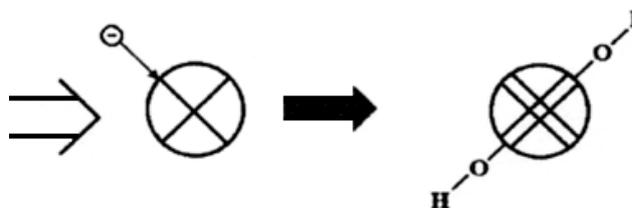


Рис. 5. Результат воздействия гидратированных электронов на ассоциат

Гидратированный электрон образуется при взаимодействии адсорбированного на титане атома водорода ($H_{2(адс)}$) 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 (вероятность передачи туннелированием является сильной функцией расстояния). Затем к ассоциату подходит дру-

гой ион гидросила, происходит подобное взаимодействие. В итоге образуется гидроксид катиона, а оставшиеся во внутренней сфере молекулы воды выталкиваются в водный раствор.

Электрод из титанового сплава, как это было установлено, практически выполняет функцию анода. За счет пульсирующего характера тока создаются благоприятные условия для восстановления ионов металлов, что подтверждается рядом исследований [8].

Дальнейшие работы будут направлены на установление зависимости степени очистки от параметров процесса и свойств удаляемых ионов.

Библиографические ссылки

1. Ключков Б. Я. Экологические проблемы гальванотехники // Машиностроитель. № 6. 1997. С. 33–35.
2. Водное хозяйство промышленных предприятий : справ. В 2 кн. Кн. 1 / В. И. Аксенов, М. Г. Ладыгичев, И. И. Ничкова [и др.] ; под ред. В. И. Аксенова. М. : Тепло-техник, 2005.
3. Яковлев С. В., Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод. М. : АСВ, 2004.
4. Способ очистки воды и водных растворов от анионов и катионов : пат. Рос. Федерации № 2213701 : С 02 F 1/46//С 02 F 103:16 / А. И. Стрюк, И. Я. Шестаков, А. А. Фадеев [и др.] : опубл. 10.10.2003. Б. И. № 28.
5. Установка очистки воды и водных растворов от анионов и катионов. Стрюк А. И., Шестаков И. Я., Фадеев А. А. [и др.] : а. с. № 18532, С 02 F 1/46. ; опубл. 27.06.2001. Б. И. № 18.
6. Шестаков И. Я., Вдовенко В. Г. Способ электрохимической очистки воды и водных растворов от ионов тяжелых металлов : а. с. № 1724591, С 02 F 1/46 ; опубл. 07.04.1992. Б. И. № 13.
7. Шестаков И. Я., Герасимова Л. А. Исследование электрохимических способов очистки воды и водных растворов от ионов тяжелых металлов : сб. статей / САА. Красноярск, 1996. С. 32–35.
8. Шульгин Л. П. Электрохимические процессы на переменном токе. Л. : Наука ; Ленингр. отд-ние, 1974.
9. Костин Н. А. Кинетика и электродные процессы в водных средах. Киев : Наук. думка, 1983.
10. Корчинский Г. А. Влияние конвективной диффузии на электрохимическое выпрямление // Журн. физической химии. Т. 55. № 10. 1981. С. 2650–2653.

O. V. Raeva, I. Ya. Shestakov, O. V. Feiler

ON MECHANISM OF DISCHARGED WATERS ELECTROCHEMICAL CLEANING WITH ALTERNATING CURRENT

Energy consumption, equipment unhandiness and need for consumable materials hinder wide implementation of electrochemical technologies for cleaning water and water solutions. This article presents the results of testing electrochemical method of industrial discharged water cleaning and the mechanism of the process.

Keywords: discharged waters, electrochemical method, mechanism of the process, alternating current.

© Раева О. В., Шестаков И. Я., Фейлер О. В., 2011

УДК 621.313:62-567

Р. Н. Хамитов, Г. С. Аверьянов, А. А. Татевосян

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЕ ДЕМПФИРОВАНИЕ В СИСТЕМАХ АМОРТИЗАЦИИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ОБЪЕКТОВ

Предложено виброзащитное устройство с электромеханическим демпфером для крупногабаритных объектов с пониженной вибрацией при динамических нагрузках. Виброзащитное устройство на базе электродвигателя рассматривается как электротехнический комплекс. Сформулированы задачи для развития данного направления виброзащиты.

Ключевые слова: активная система демпфирования, электромеханический демпфер, пневмоамортизатор, электротехнический комплекс.

Вибродарозащитные устройства (ВЗУ) крупногабаритных объектов содержат амортизаторы различных видов и гидродемпферы [1]. Амортизатор обычно является пневмоамортизатором (ПА) с наличием воздушного демпфирования или без него. Для устранения виброударопо-

роводимости и других недостатков гидродемпфера в динамических режимах работы ВЗУ предлагается вместо них применять электромеханический демпфер на базе асинхронной машины (АМ). ВЗУ является комбинированным и содержит ПА, обеспечивающий статическую