

УДК 628.337

П.П. СТРОКАЧ, Н.П. ЯЛОВАЯ, О.П. БУРКО
Брест, БрГТУ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природная вода представляет собой сложную гетерогенную систему, содержащую разнообразные мелко и крупно суспендированные, коллоидно-растворенные, газообразные и истинно-растворенные вещества [1] и является электролитом, так как растворенные в ней газы, минеральные и органические вещества в той или иной степени диссоциированы на ионы, а коллоидные и взвешенные вещества в большинстве случаев несут определенный заряд.

В связи с использованием в водоподготовке электрохимических процессов, возникает необходимость изучения процессов электрохимического (анодного) растворения металлов. В качестве растворимых применяют электроды, на которых при пропускании тока происходит реакция ионизации металлов:



В переносе тока принимают участие находящиеся в воде ионы, образующиеся при диссоциации электролита, а также коллоидные и взвешенные частицы, несущие заряд.

Подвижность коллоидных и взвешенных частиц ничтожно мала, поэтому основное участие в переносе электричества в природных водах принимают катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и анионы HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- , а также всегда содержащиеся в воде ионы H^+ и OH^- .

При прохождении электрического тока в растворе возникает направленное движение ионов, сопровождаемое их ускорением. Этому ускорению препятствуют силы вязкости, а также релаксационные и электрофоретические

явления, возникающие при движении иона [2]. Поэтому ионы движутся в растворе с постоянной скоростью, обусловленной балансом этих сил. Хотя в переносе тока участвуют все ионы, присутствующие в растворе, на электродах разряжаются только строго определенные из них. Количество электронов, принесенных ионами к границе раздела фаз, компенсирует количество электронов, участвующих в электродных реакциях, до выполнения условия электронейтральности. Из-за разных скоростей движения различных ионов в воде, концентрация ионов, участвующих в переносе, в прикатодном и прианодном слоях неодинакова. Убыль концентрации в прикатодном ΔC_k и прианодном ΔC_a слоях связана со скоростью движения катионов (анионов) $v_{k(a)}$ соотношением (2) по правилу Гитторфа: «Изменения концентраций в приэлектродных слоях при пропускании тока обратно пропорциональны скоростям движения отдельных ионов» [3].

$$\frac{\Delta C_k}{\Delta C_a} = \frac{C_o - C_k}{C_o - C_a} = \frac{v_a}{v_k} \quad (2)$$

Скорость движения иона при градиенте потенциала, равном единице, называют абсолютной подвижностью v_i (см/с):

$$v_i = \frac{z \times F}{6\pi\eta r N_A} \quad (3)$$

где z – заряд иона, валентность;
 F – постоянная Фарадея (96485 К);
 r – радиус иона;
 η – вязкость среды, г/с·см;
 N_A – число Авогадро.

Абсолютная подвижность, умноженная на постоянную Фарадея, называется относительной подвижностью иона v_i^0 (4), или ионной электропроводностью (10^4 См·м²/моль).

$$v_i^0 = \frac{z \times F^2}{6\pi\eta r N_A} \quad (4)$$

Электропроводности ионов v_i^0 зависят от концентрации раствора, температуры и природы растворителя. Установлено [3], что с ростом концентрации электропроводность ионов уменьшается, что объясняется кулоновским взаимодействием ионов между собой; электропроводность «быстрых» ионов с ростом концентрации убывает медленнее, чем электропроводность «медленных» ионов; электропроводность ионов возрастает с увеличением их радиуса; с ростом температуры электропроводность ионов растет, что связано с понижением вязкости раствора и с уменьшением радиусов ионов вследствие дегидратации.

Ионные электропроводности наиболее часто присутствующих в природных водах, приведены в таблице 1. Следует отметить, что ионы H^+ и OH^- имеют аномальную подвижность, которая объясняется трансляционным (эстафетным) механизмом обмена протонами.

Таблица 1 – Ионная эквивалентная электропроводность ν_i^0 (10^4 см 2 /моль) некоторых ионов при различных температурах [3]

Вид иона	Электропроводность ионов при t, °C								
	0	5	15	18	25	35	45	55	100
H^+	225,0	250,1	300,6	315,0	349,7	397,0	441,4	483,1	637
Na^+	26,5	30,3	39,8	42,8	50,1	61,5	73,7	86,9	145
K^+	40,7	46,7	59,7	63,9	73,5	88,2	103,5	119,3	200
Mg^{2+}	28,9	-	-	44,9	53,06	-	-	-	170
Ca^{2+}	31,2	-	47,0	50,7	59,5	73,3	88,2	-	187
Fe^{2+}	28,0	-	-	44,5	53,5	-	-	-	-
Fe^{3+}	-	-	-	-	68,0	-	-	-	-
Al^{3+}	29,0	-	-	-	63,0	-	-	-	-
OH^-	105,0	-	-	171,0	198,3	-	-	-	450
Cl^-	41,0	47,5	61,4	66,0	76,3	92,2	108,9	126,4	212
SO_4^{2-}	41,0	-	-	68,4	80,0	-	-	-	260
HCO_3^-	-	-	-	-	44,5	-	-	-	-

В результате транспорта ионов в объеме межэлектродного пространства возникает градиент концентрации в тонком приэлектродном слое толщиной 0,1-0,5 мм, который в значительной степени зависит от гидродинамической обстановки в межэлектродном пространстве. Теоретически при полном отсутствии перемешивания концентрация транспортируемого иона в межэлектродном пространстве изменяется линейно. При разрядке иона на электроде концентрация его в тонком приэлектродном слое может резко падать, несмотря на повышенную концентрацию вблизи электрода. Однако при возникновении градиента концентрации неизбежно появляется эффект диффузии, стремящийся выровнять концентрацию ионов в растворе. Окончательное распределение концентрации ионов определяется суммой тепловых, электрических и диффузионных эффектов в жидкости [3].

Электродный процесс с применением растворимых металлических электродов сопровождается рядом электрохимических, физико-химических и химических процессов: анодным растворением металлов, катодным восстановлением, адсорбционными процессами на электродах, электрофлотацией и электрофорезом, флокуляционной коагуляцией, скорость которых согласно законам электрохимической кинетики определяется общим значением потенциала на границе «металл–

раствор», составом раствора и условиями диффузии компонентов или продуктов реакции в растворе [4].

Электрохимическое растворение металлов представляет собой процесс восстановления или окисления на электродах компонентов, составляющих электролит, сопровождаемый приобретением или потерей электронов частицами реагирующего вещества (рисунок 1).

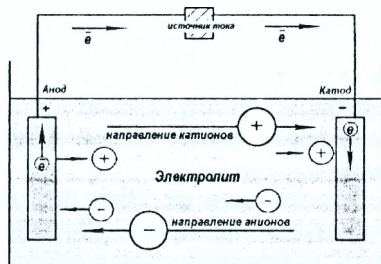
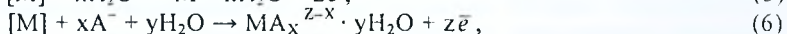
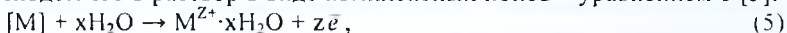


Рисунок 1 – Электрохимическая ячейка

Анодное растворение металла с переходом его в раствор в виде гидратированных ионов может быть представлено уравнением 5 или с переходом его в раствор в виде комплексных ионов – уравнением 6 [5]:



Согласно объединенному закону Фарадея, количество электричества, равное $1 F$, всегда изменяет электрохимически 1 моль-экв вещества независимо от его природы, величины тока, формы и материала электрода, конструкции электролизера (7) [2, 4]:

$$\Delta m = \frac{1}{96485} \times \frac{I t_3 M}{z}, \quad (7)$$

где $96\,485$ Кл – количество электричества, необходимого для электрохимического выделения 1 моль-экв любого вещества (постоянная Фарадея);

I – сила тока, А;

t_3 – продолжительность электролиза, ч;

M – молярная масса, г/моль;

Δm – количество металла, растворившегося в воде в результате электролиза, г.

Теоретически при пропускании электричества, равного $96\,485$ Кл, растворяется 1 моль-экв, или $8,99$ г алюминия; при пропускании электричества, равного 1 А·ч, растворяется $0,3356$ г алюминия.

В реальных условиях встречаются различные комбинации потерь исходных продуктов либо продуктов электрохимической реакции. Отклонения от законов Фарадея влияют на выход по току металла B_T (%), который показывает, насколько правильно и целесообразно организован процесс электролиза (8):

$$B_T = \frac{\Delta m_{np}}{\Delta m_{теор}} \cdot 100\% \quad (8)$$

где Δm_{np} – количество основного целевого продукта, выделившегося при пропускании определенного количества электричества, г;

$\Delta m_{теор}$ – количество основного целевого продукта, которое должно было выделиться теоретически по закону Фарадея при пропускании того же количества электричества, г.

Электрохимическое растворение металлов включает в себя две основные группы процессов: растворение за счет внешнего тока (анодное растворение металла) и химическое растворение за счет химического взаимодействия с компонентами электролита (коррозионные процессы). Например, на алюминиевом аноде могут протекать химические реакции (9), непосредственно не связанные с протеканием электрического тока:



Химическое поверхностное растворение алюминия интенсифицируется с повышением скорости движения жидкости относительно поверхности электрода, наложением постоянного электрического тока, а также в присутствии ионов, способных депассивировать поверхность металла.

При использовании в качестве растворимого анода алюминия или железа, согласно теории электрохимической коррозии, наиболее вероятными реакциями в природной воде могут быть:

1) анодное растворение металла:



2) образование гидроксидов:

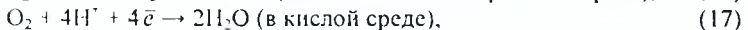


На катоде при этом могут протекать следующие электрохимические процессы:

1) деполаризация мигрирующими ионами:

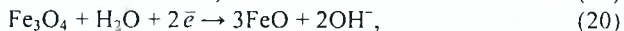


2) деполаризация нейтральными молекулами:

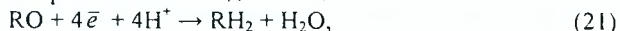




3) восстановление ионов металлов и оксидных пленок:



4) восстановление органических соединений:



где R – радикал или молекула органического соединения [3].

В природной воде из приведенных выше катодных реакций протекают в основном реакции 14, 16, 17. Кроме того, при использовании алюминиевого катода, на нем может протекать химическая реакция взаимодействия алюминия с водой (уравнение 23) за счет значительного повышения pH (до 10,5–12,0) в прикатодном слое во время электролиза и растворения защитной пленки оксида Al_2O_3 :



Процесс электрохимического растворения металла зависит не только от его природы или чистоты, но и от влияния на процесс различных физико-химических факторов: концентрации раствора электролита, pH, температуры, электродного материала, плотности тока, напряжения на электродах, скорости потока воды в межэлектродном пространстве и др., способных ускорять или замедлять скорость электрохимических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – Киев : Наукова думка, 1980. – 524 с.
2. Скорчелетти, В.В. Теоретическая электрохимия / В.В. Скорчелетти. – Л. : Химия, 1974. – 567 с.
3. Яковлев, С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. – Л. : Стройиздат, 1987. – 312 с.
4. Левин, А.И. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. – М. : Металлургия, 1972. – 544 с.
5. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М. : Высшая школа, 1969. – 512 с.