

УДК 628.337

П.П. СТРОКАЧ, Н.П. ЯЛОВАЯ, Ю.С. ЯЛОВАЯ

Брест, БрГТУ

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННУЮ ОЧИСТКУ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Электрохимические процессы на металлических электродах сопровождаются адсорбцией на них неорганических и органических веществ, которые могут ускорять или замедлять скорость электрохимических реакций [1].

Во время процесса электролиза на электродах выделяются пузырьки газа (водорода, кислорода и др.), которые способны к адгезии на поверхности электрода и переносу веществ из жидкости на поверхность электрода по механизму электрофлотации [2]. Как правило, электрофлотация осуществляется пузырьками водорода, выделяющимися на катоде. Степень насыщения жидкости β пузырьками водорода прямо пропорциональна плотности тока i (мА/см²) и обратно пропорциональна скорости подъема пузырьков водорода v_B (см/с):

$$\beta = qB_T \frac{i}{\rho_T v_B}, \quad (1)$$

где q – электрохимический эквивалент водорода, кг·К⁻¹;

ρ_T – плотность газовых пузырьков, кг/м³, мг/см³.

Внешний электрический ток целенаправленно приводит в движение в воде взвешенные твердые частицы, пузырьки газа, капли другой жидкости и коллоидные частицы. Такое явление называется электрофорезом. Скорость движения частиц v_D (см/с) при электрофорезе описывается уравнением 2 [3]:

$$v_D = \frac{3\chi}{2\chi + \chi_1} \times \frac{DH}{6\pi\eta} \xi, \quad (2)$$

где χ и χ_1 – удельная электропроводность взвешенных частиц и жидкости, См/см;

D – диэлектрическая постоянная, Кл/(В·м);

H – градиент потенциала, В/см;

η – вязкость среды, г/(с·см);

ξ – дзета-потенциал, В.

Как показывают данные многих исследований [3–6], процесс анодного растворения алюминия зависит от влияния различных факторов:

концентрации раствора электролита, pH, температуры, электродного материала, плотности тока, напряжения на электродах, скорости потока воды в межэлектродном пространстве и др.

Так, по зависимости 3 определяется количество электрохимически растворенного алюминия C_t [7] с учетом температурного параметра:

$$C_t = C_{20} - 0,037(20 - t), \quad (3)$$

где C_{20} – количество растворяемого алюминия при температуре воды, равной 20°C, мг/см²·ч.

Скорость электрохимической реакции, подобно скорости химической реакции, показывает число химических превращений на границе «электрод-электролит», приводящих к образованию продуктов реакции на единице поверхности раздела фаз за единицу времени:

$$\bar{v} = \pm(m_2 - m_1)/(t_2 - t_1) \times 1/S_3 = \pm \Delta m / \Delta t \cdot 1/S_3, \quad (4)$$

где \bar{v} – средняя скорость реакции, мг/(см²·ч);

Δm – количество прореагировавшего вещества, мг;

Δt – продолжительность времени, ч;

S_3 – общая площадь электродов, см².

Выразив количество прореагировавшего вещества Δm через количество прошедшего электричества It , в соответствии с законом Фарадея скорость электрохимической реакции может быть выражена величиной плотности катодного или анодного токов:

$$\bar{v}_{\text{эл(к)}} = q_{\text{эл(к)}} \times i_{\text{эл(к)}}. \quad (5)$$

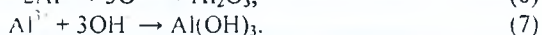
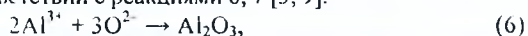
Скорость электрохимической реакции (или плотность тока) зависит от концентрации и температуры раствора электролита, условий перемешивания, материала электрода, абсорбции на электродах веществ из раствора и т.д. Для нас представляло интерес определить оптимальные параметры факторов, оказывающих влияние на плотность тока.

Нет среди исследований точных сведений относительно значений плотности тока и частоты смены полярности электродов. Большинство исследователей считают, что оптимальными являются плотности тока в интервале 5–200 А/м² (0,5–20 мА/см²), при расстоянии между электродами 10–15 мм. Кульский Л.А. и соавторы [6,8] рекомендуют принимать плотность тока в интервале 10–50 А/м² для удаления большинства примесей. Рабочее напряжение по технике безопасности на электролизере не должно превышать 40В.

Для предотвращения образования осадка на поверхности электродов рекомендуется менять их полярность. Однако мы считаем, что смена полярности не всегда эффективна. В период переключения полярности резко снижается выход по току алюминия, что затрудняет удаление электродных осадков.

Хотя наиболее эффективной считается работа электролизеров при высоких плотностях тока, с повышением плотности тока возрастают поляризационные явления и возможна пассивация (инертность) электродов [3]. Это приводит к возрастанию напряжения и непроизводительным потерям электроэнергии на побочные процессы. Более восприимчивыми к пассивации являются железные аноды, чем алюминиевые.

Явление повышенной устойчивости металла к растворению, обусловленное торможением анодного процесса, т.е. пассивацией электродов, связано с образованием на поверхности алюминиевого анода фазовой, оксидной или гидроксидной пленок в соответствии с реакциями 6, 7 [3, 9]:



Явление пассивации было открыто М. Ломоносовым и описано им в 1738 г. в «Диссертации о действии химических растворителей вообще». Пассивное состояние металлов было замечено в 1857 г. Вуффом и Веллером, которые при электролизе в растворе некоторых кислот наблюдали образование на алюминиевом аноде прочной стекловидной пленки и падение силы тока во времени [3].

Толщина и свойства оксидной пленки зависят от условий ее образования [10]. Она может иметь размеры от 40–50 Å, 80–100 Å, 50–1000 Å до 1100–4000 Å.

Таблица 1 – Зависимость оксидной пленки от ее состава и структуры

Состав оксидной пленки	Структура кристаллической решетки	Плотность, г/см ³
α-Al ₂ O ₃	моноклинная	2,53
β-Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	триклинная	2,44
γ-Al ₂ O ₃	кубическая	3,7
Al ₂ O ₃ · nH ₂ O	аморфная (гелеобразная)	3,4

На механизм пассивации и природу пассивных пленок существуют две теории – пленочная и адсорбционная [3, 11, 12]. Пленочная теория объясняет переход металла из активного состояния в пассивное образованием на его поверхности тонкой и невидимой фазовой полимолекулярной оксидной пленки. Основными факторами, определяющими процесс пленочной теории пассивности, являются потенциал металла, концентрация его ионов и гидроксильных ионов. Для обеспечения устойчивого состояния данного оксида, потенциал металла должен быть достаточно положительным. Концентрации металлческих и гидроксильных ионов должны быть относительно велики, чтобы стало возможным образование соответствующих основных солей или гидратов

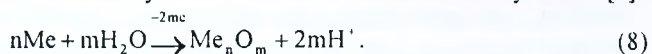
оксидов, последующие превращения которых приводят к пассивирующим оксидам.

Пассивность наступает тем легче, чем выше химическая поляризация прианодного растворения металла и чем ниже скорость удаления ионов металла от поверхности электрода.

Часто наблюдается, что для перехода металла в пассивное состояние требуется совсем незначительное количество кислорода, неспособного образовать на поверхности даже монослой. Для объяснения этого явления и возникло представление об адсорбционной теории пассивации, согласно которой наступление пассивного состояния не обязательно связано с образованием полимолекулярной оксидной пленки. Торможение процесса растворения объясняется адсорбцией на поверхности металла атомов кислорода, появление которых в результате разряда ионов гидроксила (или молекул воды) может происходить при потенциалах более низких, чем те, при которых выделяется кислород или образуются оксиды. Адсорбированные атомы кислорода пассивируют металл либо в результате создания на его поверхности сплошного мономолекулярного слоя, либо в результате блокирования наиболее активных участков поверхности, либо в результате изменения эффективной величины скачка потенциала на границе «металл–раствор».

Сторонники адсорбционной теории также считают, что процесс торможения анодного растворения металла может наступать и за счет образования на нем поверхностных адсорбционных и хемосорбционных соединений. Таким образом, пленочный и адсорбционный механизм дает единое представление о пассивности металла.

В большинстве современных исследований принимают, что пассивирующая оксидная пленка является продуктом анодного электрохимического процесса, протекающего с участием атомов металла и молекул воды [3]:



Однако, наряду с этим, оксидные пленки на поверхности металла могут образовываться и в результате химического взаимодействия с окислителем.

Мешают образованию и способствуют разрушению пассивной пленки ионы-активаторы [34]. По своей способности к активации пассивных электродов анионы располагаются в следующем порядке:



Степень активности алюминиевого анода в значительной мере определяется видом и концентрацией анионов электролита [13]. Из всех анионов на активность алюминиевого анода наибольшее влияние оказывает хлорид-ион.

Анионы хлора Cl^- значительно ускоряют анодное растворение металлов. Механизм активирующего действия анионов хлора связан с их небольшими геометрическими размерами и большой проникающей способностью через пассивирующую пленку, что приводит к ее разрушению [14].

Хлорид-ионы активизируют алюминиевый анод, сильно замедляют процесс образования оксидной пленки и устраняют пассивирующее действие кислорода, адсорбционно вытесняя его с поверхности металла [3, 15]. Активирующее действие хлорид-ионов связывают с их способностью максимально пептизировать вещество пленки.

Скорость коррозии алюминия в нейтральных и кислых растворах в присутствии хлорид-ионов в 1 000 раз выше, чем в присутствии сульфат-ионов в том же эквивалентном количестве [16]. В сильнощелочных растворах скорость коррозии алюминия не зависит от природы присутствующего в растворе аниона и имеет практически одинаковые значения.

Полное угнетение активирующего действия хлорид-ионов на оксидную пленку происходит при повышении концентрации сульфатов по отношению к постоянной концентрации хлоридов [17]. Определенное влияние на увеличение скорости растворения образовавшейся пассивной пленки, уменьшение ее толщины и снижение пассивирующих свойств оказывает изменение температуры воды. С ростом температуры пленка становится рыхлой, легкоудаляемой с поверхности алюминия. В присутствии анионов хлора с повышением температуры разрушение оксидной пленки усиливается, т.к. развивается процесс хемосорбции.

Скорость химического растворения алюминия зависит от чистоты электродного материала [10]. Легирующие элементы в алюминиевом сплаве интенсифицируют процесс его анодного растворения. Причем, интенсифицирующее влияние добавок зависит от их количества и условий протекания процесса. В кислых и нейтральных средах наибольшую скорость электрохимического растворения имеют сплавы, в состав которых входит до 1 % меди и марганца. Введение в сплав 0,5 % магния заметно замедляет растворение алюминия в щелочных средах, т.к. на его поверхности образуется оксидная пленка, содержащая нерастворимый в этой среде гидроксид магния. Поэтому при выборе в качестве электродного материала алюминия необходимо обязательно учитывать его марку и состав сплава.

Анализ литературных данных и их критическое рассмотрение о влиянии различных факторов на электрохимическое растворение алюминиевого анода, электрогенерацию коагулянта, пассивацию электрода показывают, что для выбора оптимальных параметров процесса электрокоагуляции необходимы систематические исследования, в том числе по влиянию состава маломинерализованных природных вод, плотности тока,

напряжения на электродах и др. факторов на электрогенерацию коагулянта гидроксида алюминия, активацию электрохимического процесса растворения алюминиевого анода.

Подробные исследования в систематическом изучении указанных вопросов помогут определить оптимальные технологические параметры процесса электрохимической очистки природных вод в электролизерах с растворимым алюминиевым анодом и расширить область применения электрокоагуляционной технологии в водоподготовке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин, Б.Б. Адсорбция органических соединений на электролитах / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков. – М. : Наука, 1968. – 218 с.
2. Матов, Б.И. Электрофлотация / Б.И. Матов // Новое в очистке жидкости. – Кишинев: Картя молдовеняске, 1983. – 168 с.
3. Левин, А.И. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. – М. : Металлургия, 1972. – 544 с.
4. Яковлев, С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. – Л. : Стройиздат, 1987. – 312 с.
5. Кульский, Л.А. Серебряная вода / Л.А. Кульский. – К. : Навукова думка, 1971. – 124 с.
6. Кульский, Л.А. Технология очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – Киев : Вища школа, 1981. – 328 с.
7. Акагами, Х. Фундаментальное исследование обработки загрязненных вод методом поляризационной конверсии / Х. Акагами. – Денки Гаккай Дзасси. – 1962. – № 11. – 48 с.
8. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – К. : Навукова думка, 1980. – 524 с.
9. Голубев, А.И. Анодное окисление алюминиевых сплавов / А.И. Голубев. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 86 с.
10. Акимов, Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов / Г.В. Акимов. – М. : Изд-во АН СССР, 1959. – 224 с.
11. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М. : Высшая школа, 1969. – 512 с.
12. Палеолог, Е.Н. Электродные потенциалы алюминия с защитной пленкой разной толщины / Е.Н. Палеолог, Г.В. Акимов. – М. : Изд-во АН СССР, 1951. – 160 с.
13. Акимов, Г.Б. Электрохимическое поведение алюминия в растворах с различными анионами / Г.Б. Акимов, Е.Н. Палеолог. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 220 с.

14. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс. – М. : Наука, 1962. – 368 с.

15. Колотыркин, Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов / Я.М. Колотыркин // Успехи химии.– 1962. – Т. 51, вып. 3. – С. 326–328.

16. Кабанов, Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция / Б.Н. Кабанов. – М. : Наука, 1984. – 198 с.

17. Шрейдер, А.В. Коррозионная стойкость и применение алюминиевых сплавов на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах для изготовления конденсационно-холодильного и теплообменного оборудования / А.В. Шрейдер, Г.Л. Черпахова. – М. : ЦНИИТЭ, Нефтехим, 1985. – 144 с.