

## МОДЕЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ МЕТАЛЛОВ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ РАЗРЯДАМИ В ВОДЕ И РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Шахова Н.Б., Юрмазова Т.А.

*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30). e-mail: danilenko@tpu.ru*

На основании определения состава продуктов методами ИК-спектроскопии, РФА, химического, кинетического и термодинамического анализа установлены химические реакции, происходящие при электроимпульсном диспергировании металла (Fe) в водных растворах солей, содержащих ионы  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Показано, что в этих условиях происходят как восстановительные ( $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ), так и окислительные ( $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ) реакции, а также локально инициируемые нагреванием реакции гидролиза и обмена, происходящие без изменения степени окисления растворённого вещества. Восстановление и окисление растворённых веществ определяется образованием и активацией в электрическом разряде высокодисперсного Fe. Представлена модель физико-химических процессов, протекающих при диспергировании металлов импульсными электрическими разрядами в воде и разбавленных растворах солей.

Ключевые слова: импульсный электрический разряд, электроэрозия, электроимпульсное диспергирование металла, химические реакции, очистка воды.

## MODEL OF PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES IN ELECTRIC METAL PULSE DISPERSION IN WATER AND AQUEOUS SALT SOLUTIONS

Shakhova N.B., Yurmazova T.A.

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, 30, Lenin Avenue, 30)*

Chemical reactions in electric metal (Fe) pulse dispersion in the aqueous solutions of inorganic substance ( $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) were determined through IR spectroscopy, X-ray phase, chemical, kinetic, and thermodynamic analyses. Under such conditions, both reduction ( $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ) and oxidation ( $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ) reactions occur, as well as, locally initiated by heating, hydrolysis and exchange reactions without changing the oxidation rate of the dissolved substance itself. Reduction and oxidation of dissolved substances is determined by the generation and activation of high dispersed Fe in an electric discharge. The model of physico-chemical processes in electric metal pulse dispersion in water and aqueous salt solutions is presented.

Key words: pulse electric discharge, electroerosion, electric metal pulse dispersion, chemical reactions, water purification.

### Введение

В последние годы большое внимание уделяется электрическому разряду, с помощью которого можно генерировать окислители и инициировать разнообразные физико-химические процессы, а также возможности применения этих процессов в очистке воды.

Весьма интересным направлением является применение импульсного электрического разряда (ИЭР) в гетерогенных средах, например между металлическими гранулами в воде и водных растворах для получения мелкодисперсных порошков металлов и их соединений, а также для очистки природных и сточных вод [3; 6; 8]. Научный интерес в данной области определяется особыми условиями протекания химических реакций как в объеме, так и на электродах, их кинетикой и механизмом [2; 7].

Можно отметить, что анализ работ [3; 5; 6; 8-10] показывает, что диспергированный в процессе эрозии металл вступает в интенсивное взаимодействие со средой, в которой осуществляется процесс эрозии. В результате чего в продуктах эрозии в большем или меньшем количестве (в зависимости от свойств материала электродов и среды) образуются оксиды и другие соединения элементов, которые входят в состав электродов и среды. Отметим, что в описанном механизме ИЭР действует на металлический электрод (гранулы металла), а не на воду.

В альтернативных механизмах [4] рассматривается физико-химическое действие электрических разрядов на воду, в результате которых происходит образование химически активных частиц –  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ , пероксида водорода, молекулярного водорода, озона, гидратированных ионов.

Очевидно, что в случае применения ИЭР в процессах очистки воды одним из основных действующих факторов, влияющих на эффективность очистки, будут продукты эрозии – их размер, химический состав [1]. Анализ литературы показал, что опубликованные работы по исследованию применения импульсных электрических разрядов в слое металлических гранул в процессах очистки воды [3; 6; 8] содержат фрагментарные сведения о протекающих при этом химических реакциях: рассматривается только сам эффект очистки от примесей; механизм очистки воды при действии ИЭР в слое металлических гранул в ряде работ объясняется коагуляцией или сорбцией примесей на эродированных частицах металла гранул.

Ранее нами [1; 2; 7], были рассмотрены отдельные типы реакций, протекающие при электроимпульсном диспергировании металла (Fe) в водных растворах солей, содержащих ионы  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Данная работа посвящена изучению механизма физико-химических процессов, протекающих в воде и разбавленных растворах солей при электроимпульсном диспергировании металла (Fe), на основании которого будет представлена модель данного процесса.

### **Материалы и методы исследования**

Эксперимент проводили на установке, схема которой приведена в работах [1; 2; 7]. В качестве рабочих растворов применяли растворы, содержащие ионы,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  различной концентрации (от 10 до 500 мг·л<sup>-1</sup>), для приготовления которых использовали дистиллированную воду и соли:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Растворы, содержащие  $\text{As}^{3+}$ , готовили из стандартов ГСО 7264-96.

При обработке импульсными электрическими разрядами металлических гранул, погруженных в рабочий раствор, происходит образование суспензии, состоящей из частиц эродированного металла и раствора. Для получения сухих электроэрозионных порошков суспензию фильтровали через фильтр «синяя лента» для отделения твердофазного продукта, который затем сушили при комнатной температуре или при 80 °С, в зависимости от задачи исследования. Образовавшийся фильтрат анализировали на содержание ионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup> методами вольтамперометрии и фотоколориметрии.

Исследования сухих электроэрозионных порошков проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3,0 по методу порошка. Исследования дисперсности и морфологии частиц проводились на просвечивающем микроскопе ЭМ-125 методом анализа угольных реплик с экстракцией. Исследования химического состава и строения соединений, образующихся при электроэрозии металлических гранул в воде и водных растворах, проводили методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 в инфракрасной области спектра (4000 – 400 см<sup>-1</sup>) на приставке диффузного отражения в КВг (спектральное разрешение 4 см<sup>-1</sup>).

### Результаты исследования и их обсуждение

В работе [1] было показано, что электроэрозия железных гранул в воде и растворах под действием ИЭР происходит с образованием нано- и микрочастиц по уравнению

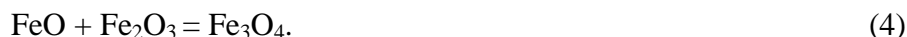
$$[\text{Fe}_n] = k_{\text{Э}} \cdot t^{0,72}, \quad (1)$$

где  $[\text{Fe}_n]$  – концентрация эродированного металла в суспензии, мг·л<sup>-1</sup>;  $t$  – время действия ИЭР, с;  $k_{\text{Э}}$  – эмпирическая константа, зависящая от характеристик ИЭР, свойств электродов и среды, мг·(л·с<sup>0,72</sup>)<sup>-1</sup>. Показатель степени 0,72 учитывает изменение условий ИЭР в ходе электроэрозии.

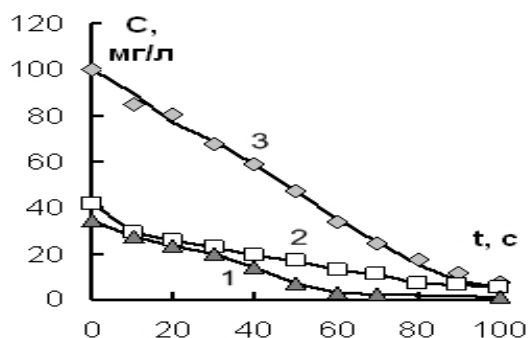
Исследование электроэрозионных порошков и суспензии методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что в них имеются частицы с размерами от единиц нанометров до единиц микрон (наибольший размер 5–10 мкм). Суммарно, по данным химического анализа, РФА и ИК-спектроскопии, основными твёрдыми продуктами, образующимися при диспергировании железа ИЭР в дистиллированной воде, являются:  $\alpha$  – Fe,  $\alpha$  – FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOОН и FeOОН·nH<sub>2</sub>O [2; 7].

Таким образом, на основании проведенных исследований, можно заключить, что при действии ИЭР на слой гранул Fe в воде проявляется исключительно его окислительное действие. Большая часть энергии ИЭР расходуется не на химические реакции, а на нагревание и диспергирование металла [1; 8; 10; 11]. В дальнейшем происходит окисление водой и кислородом диспергированного железа по реакциям:

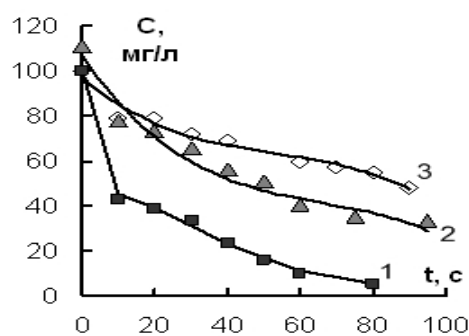




При действии ИЭР на разбавленные растворы солей, содержащих анионы  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HSiO}_3^-$  и катионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , были получены кинетические зависимости, которые представлены на рис. 1 (а, б).



**Рис. 1а.** Изменение концентрации анионов (1) –  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , (2) –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , (3) –  $\text{HSiO}_3^-$  от времени обработки ИЭР. Объем раствора 600 мл.



**Рис. 1б.** Изменение концентрации катионов (1) –  $\text{Ni}^{2+}$  и (2) –  $\text{Mn}^{2+}$ , (объем раствора 100 мл), (3) –  $\text{Ni}^{2+}$  (объем раствора 600 мл) от времени обработки ИЭР.

Удаление примеси из раствора происходит по уравнению:

$$\lg C_i = -k'_i \cdot t^{1+0.72} + \lg C_0, \quad (5)$$

где  $C_0$ ,  $C_i$  – начальная и текущая концентрация иона в растворе,  $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $k'_i$  – эффективная константа скорости, включающая  $k_э$ .

Уравнение (5) было получено при условии, что концентрация диспергированного металла в суспензии изменяется только за счет эрозии, то есть увеличивается.

$$\frac{dC_i}{dt} = k_i \cdot [\text{Fe}_н] \cdot C_i \quad (6)$$

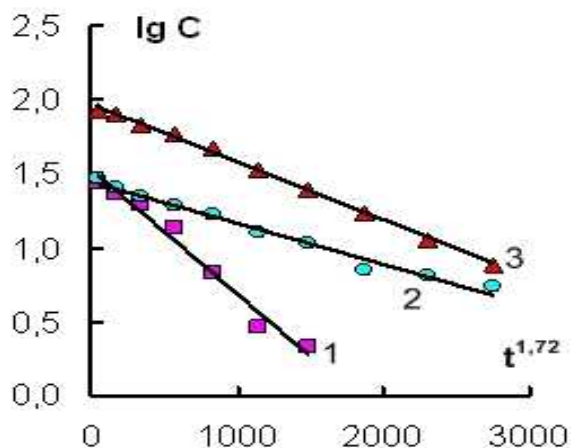
Следовательно, реакция взаимодействия диспергированного железа с примесью имеет первый частный порядок по обоим реагентам. Это значит, что активируются и реагируют все частицы  $\text{Fe}_н$  в зоне разряда. Адекватность описания проверена опытами с прерыванием ИЭР и с изменением начальной концентрации примеси, а также расчётами по другим уравнениям, которые показали значительно меньшую сходимость с экспериментом.

Качественно взаимодействие катионов или анионов соли с диспергированным железом можно представить в виде схемы:

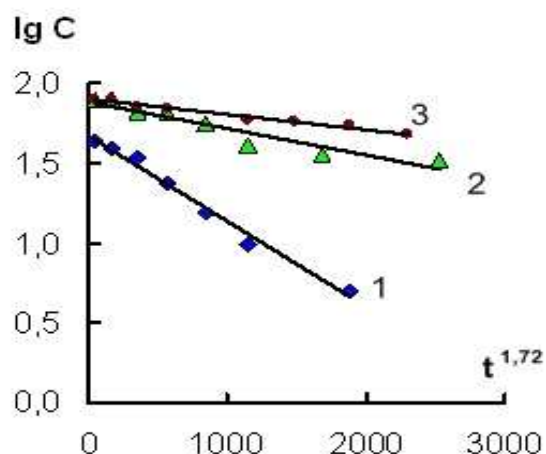


где Fe – это железные гранулы; Fe<sub>н</sub> – диспергированные частицы железа; В – извлекаемый ион или молекула, Р – продукт взаимодействия диспергированного железа с ионом или молекулой.

Для проверки соответствия приведенных выше кинетических зависимостей полученному полуэмпирическому уравнению были построены графики в координатах (lg C; t<sup>1.72</sup>) (рис. 2 а, б).



**Рис. 2а.** Зависимость lg C - t<sup>1.72</sup> при действии ИЭР на железные гранулы в растворе соли, содержащей анионы (1) – H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, (2) – Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, (3) – HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Объем раствора 600 мл.



**Рис. 2б.** Зависимость lg C - t<sup>1.72</sup> при действии ИЭР на железные гранулы в растворе соли, содержащей катионы (1) – Ni<sup>2+</sup> и (2) – Mn<sup>2+</sup> (объем раствора 100 мл), (3) – Ni<sup>2+</sup> (объем раствора 600 мл).

Из рисунка 2 а, б видно, что экспериментальные зависимости соответствуют полученному уравнению (5). Необходимо также отметить, что данное кинетическое уравнение, описывающее извлечение ионов H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> из растворов, оказалось однотипным как для катионов, так и для анионов. Рассчитанные значения величины достоверности аппроксимации для всех кинетических кривых R<sup>2</sup> ≥ 0,98. Сравнение значений эффективных констант для анионов и катионов показало, что катионы удаляются из раствора гораздо медленнее, чем анионы (табл. 1).

**Таблица 1 – Значения эффективных констант для анионов и катионов, приведенных к одному объему 600 мл**

ион	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
k <sub>i</sub> '	8·10 <sup>-4</sup>	4·10 <sup>-4</sup>	3·10 <sup>-4</sup>	9·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-5</sup>

ИК-спектроскопией определен состав продуктов, полученных в результате электроэрозии железных гранул в растворе соли, содержащей [2; 7]:

- 1) анионы H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>: FeO-H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, FeO-H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>, FeAsO<sub>4</sub>, FeAsO<sub>3</sub>;

- 2) анионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeCrO}_4$ ;
- 3) анионы  $\text{HSiO}_3^-$ :  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4) катионы  $\text{Ni}^{2+}$ :  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ;
- 5) катионы  $\text{Mn}^{2+}$ :  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{MnOOH}$ .

На основании экспериментальных данных предложена качественная модель физико-химических процессов, протекающих при диспергировании металлов импульсными электрическими разрядами в воде и разбавленных растворах солей (рис. 3).

Установлена последовательность физико-химических процессов.

(1) Электрический пробой межгранульного промежутка происходит с образованием электропроводящего канала и выделением большой доли энергии на поверхности контактирующих гранул – образование «горячей» искры. Основная энергия расходуется на диспергирование металла, за счет плавления, испарения, разбрызгивания. Менее 10% энергии идёт на разложение воды, при этом образуются радикалы-окислители (O, OH), которые могут частично окислять ионы растворённой соли.

(2) Разогретые частицы металла  $T_{\text{нач.}} \approx 2000 \text{ K}$  [1] реагируют с водой и растворённым кислородом с образованием высших и низших гидроксидов. Параллельно происходят процессы взаимодействия частиц металла с анионами или катионами соли по реакциям, зависящим от природы иона и металла:

– восстановление диспергированным железом ионов ( $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ):  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;  
 ( $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$ ):  $\text{FeAsO}_3$ ;

– высокотемпературный гидролиз ионов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) с образованием соответствующих оксидов и гидроксидов.

(3) Далее происходят вторичные процессы:

– окисление гидроксидов растворённым кислородом ( $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_4$ );

– адсорбция ионов ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ) на поверхности продуктов окисления диспергированного железа с образованием  $\text{FeO-H}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{FeO-H}_2\text{AsO}_3$ ,  $(\text{SiOFeOH})$ ;

– осаждение сверхравновесными ионами металла ( $\text{FeAsO}_4$ ,  $\text{FeCrO}_4$ ); реакции в твёрдой фазе ( $\text{NiFeO}_4$ ,  $\text{FeSiO}_3$ ) и соосаждение гидроксидов ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ );

– окисление As (III) в As (V) продуктами разложения воды (OH, O).

Данная модель еще раз подтверждает возможность использования данного метода в очистке воды.

Схема действия импульсных электрических разрядов на металлические гранулы в водных растворах

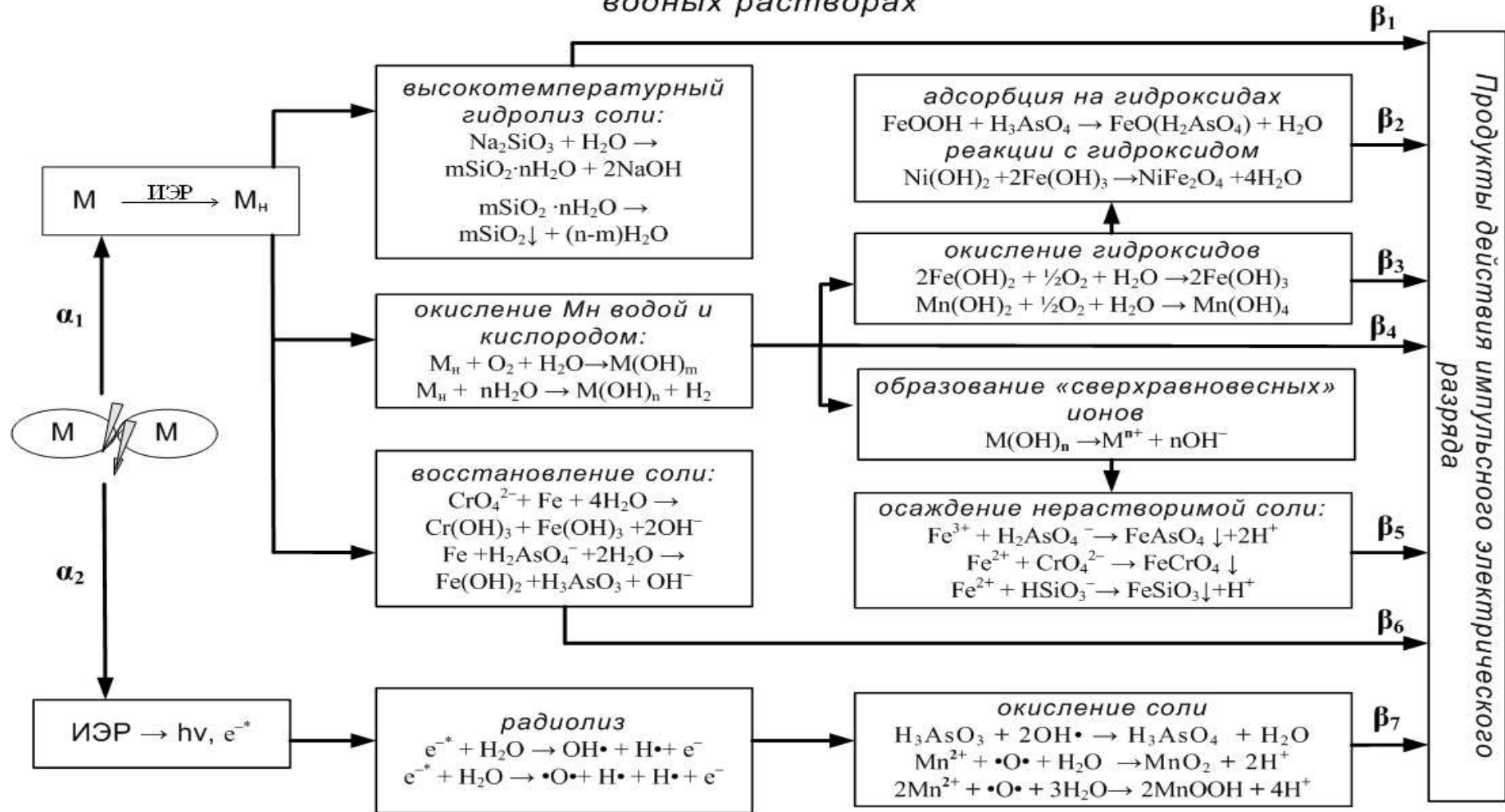


Рис. 3. Модель физико-химических процессов, протекающих при действии ИЭР на слой гранул в растворе ( $\alpha_1, \alpha_2$  – доля энергии, которая идет на диспергирование металла и на разложение воды соответственно, причем  $\alpha_1 \gg \alpha_2, \sum \alpha_i = 1$ ;  $\beta_1 \div \beta_7$  – выходы продуктов химических реакций  $\beta_7 \ll \sum (\beta_1 \div \beta_6)$ ;  $\sum \beta_i = 1$ ).

## Список литературы

1. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др. Очистка воды от As(V) электроимпульсной обработкой активной металлической загрузки // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 10. – С. 1659-1663.
2. Даниленко Н.Б. [и др.] Химические реакции, протекающие при электроимпульсном диспергировании железа в водных растворах // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 5. – С. 767-772.
3. Левченко В.Ф., Глупак А.Н. Электроимпульсная очистка сточных вод машиностроительных предприятий // Проблемы машиностроения. – 1998. – Т. 1. – № 3-4. – С. 138-140.
4. Пискарев И.М. Модель реакций при коронном разряде в системе O<sub>2</sub> (г)–H<sub>2</sub>O // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 3. – С. 546-551.
5. Фоминский Л.П. Некоторые аспекты электроэрозионного способа получения окиси алюминия // Электронная обработка материалов. – 1980. – № 1. – С. 46-49.
6. Хайнацкий С.А., Зубенко А.А., Смалько А.А. и др. Исследования комплексной очистки воды от ионов тяжелых металлов при высоковольтных разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой. Часть 2. Реальные гальваностоки // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 6. – С. 53-58.
7. Шахова Н.Б., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А. Реакции гидролиза и обмена при действии импульсных электрических разрядов на границу раздела фаз металл-раствор солей // Известия Томского политехн. ун-та. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 45-49.
8. Шидловский А.К., Щерба А.А., Захарченко С.Н. Перспективы применения искроэрозионной коагуляции в системах водоподготовки тепловых сетей // Вода і водоочисні технології. – 2003. – № 2. – С. 26-31.
9. Ishibashi V., Araki T., Kisimoto K., Kuno H. Method of producing pure alumina by spark discharge process and the characteristics thereof // Ceramics Japan. – 1971. – № 6. – P. 461-468.
10. Berkowitz A.E., Walter J.L. Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders // J. Mater. Res. – 1987. – V. 2. – № 2. – P. 277-288.
11. Descoedres, C. Hollenstein, G. Walder and R. Perez // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38 (22). – P. 4066-4073.

### Рецензенты:

Коробочкин Валерий Васильевич, д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии, Институт природных ресурсов НИ ТПУ, г. Томск.

Погребенков Валерий Матвеевич, д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологии силикатов и наноматериалов, Институт физики высоких технологий НИ ТПУ, г. Томск.