

На правах рукописи

Даниленко Нина Борисовна

Реакции в разбавленных растворах солей, протекающие при диспергировании
металлов импульсными электрическими разрядами

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Томск – 2007

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте высоких напряжений Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Савельев Геннадий Гаврилович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мокроусов Геннадий Михайлович

кандидат химических наук
Сваровская Наталья Валентиновна

Ведущая организация ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск)

Защита состоится «14» июня 2007 г. в 14.00 часов в 212 ауд. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 при ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, факс: (3822) 52-98-95

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Автореферат разослан «...» мая 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

О.В. Водянкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В последние годы большое внимание уделяется электрическому разряду, с помощью которого можно генерировать окислители и инициировать разнообразные физико-химические процессы. 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. Научный интерес в данной области определяется особыми условиями протекания химических реакций, как в объеме, так и на электродах, их кинетикой и механизмом.

Химические эффекты разрядов в газовых средах изучены достаточно полно, тогда как данных о химическом действии электрических разрядов в конденсированных средах очень мало. Не установлено, какую роль играют известные типы реакций при ИЭР в многофазных системах: реакции в плазме; реакции радикалов, образующихся в воде; реакции восстановления ионов раствора и молекул воды диспергированным металлом; высокотемпературный гидролиз под действием тепла образующихся в процессе ИЭР частиц металла; адсорбция ионов на продуктах окисления диспергированного металла; обменные реакции сверхравновесных ионов металла с катионами соли. Данная информация важна как для понимания механизма действия ИЭР на растворы, так и для разработки новых способов очистки сточных вод и получения новых материалов.

С учетом вышеизложенного, исследование эффектов воздействия импульсных электрических разрядов на водные растворы солей в присутствии металлических гранул представляется актуальной задачей.

Цель работы: установление физико-химических закономерностей, состава и свойств продуктов химических реакций в воде и разбавленных растворах солей, протекающих при диспергировании металлов импульсными электрическими разрядами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

– установить химический состав, морфологию и распределение по размерам продуктов воздействия импульсных электрических разрядов на металлические гранулы (Fe, Al) в воде;

– в зависимости от природы металла гранул, физико-химических свойств раствора установить типы химических реакций протекающих в электроразрядном реакторе, заполненном разбавленными растворами солей, содержащих ионы H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+} ;

– исследовать кинетику диспергирования металлов (Fe, Al) и удаления ионов H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+} из разбавленных растворов;

– разработать модель физико-химических процессов, протекающих в воде и разбавленных растворах солей, которая объясняла бы наблюдаемые закономерности и химические эффекты.

Работа проводилась в рамках (1) госбюджетной темы НИИ высоких напряжений «Исследование природы активации физико-химических процессов и веществ в импульсном электрическом разряде», номер государственной регистрации 01.20.03.07760, (2) госконтракта 02.513.11.3127 выполняемого по Федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 гг.», а также по проектам программ (3) «Развитие научного потенциала высшей школы»: «Исследование процессов разрушения металло – каталитической загрузки и образование коагулянтов в импульсном электрокоагуляторе» МНИО РФ – №8038. (2005 г.); и федеральной целевой научно-технической программы (4) «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 гг «Активация электрокоагулянтов в водовоздушном потоке импульсным электрическим разрядом и исследование их сорбционных свойств», Госконтракт № 02.442.11.7266, шифр темы 2006-РИ-19.0/001/127 (2006).

Научная новизна работы.

1. На основе экспериментальных данных установлены кинетика диспергирования металлов (Fe, Al) и кинетика удаления ионов H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+} при действии импульсных электрических разрядов на металлические гранулы в воде и растворах солей. Во всех рассмотренных случаях кинетика удаления иона имеет первый порядок по концентрации.

2. При действии импульсных электрических разрядов на железные и алюминиевые гранулы реализуется восстановительная функция диспергированного металла – за счёт его реакций с растворёнными веществами (в том числе и с O_2) и водой; наряду с этим происходят процессы без изменения степени окисления – высокотемпературный гидролиз, адсорбция и соосаждение; реакции окисления продуктами разряда дают небольшой вклад.

3. Реакции диспергированного металла (Fe, Al) с водой и ионами (H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+}) идут одновременно в нескольких термодинамически возможных направлениях с заметными выходами, что связано с высокой температурой в электрических разрядах и ее быстрым снижением, приводящим к «замораживанию» высокотемпературных продуктов.

4. Впервые определены закономерности изменения pH при действии импульсных электрических разрядов на дистиллированную воду и разбавленные

растворы солей в присутствии гранул металла (Fe, Al) или их смеси с графитом либо кальцитом. При действии электрического разряда в воде рН определяется произведением растворимости образовавшихся гидроксидов, а при действии электрического разряда в растворах солей рН определяется их гидролизом и разложением сложных ионов. Эти результаты можно использовать для управления химическими реакциями путём использования смеси разнородных гранул, например, при очистке воды.

5. Разработана модель физико-химических процессов, протекающих при диспергировании металлов импульсными электрическими разрядами в воде и разбавленных растворах солей.

Практическая значимость работы.

На основе полученных данных, термодинамического и кинетического анализа процесса удаления ионов (H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+}) из водных растворов, определены условия увеличения эффективности их извлечения из воды. Результаты исследования используются при разработке технологического регламента на процесс очистки сточных вод промышленного предприятия ОАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение», г. Краснокаменск (х/д 10-05/6313 и х/д 12-9/06/10-05/7181), с целью снижения влияния производства на среду обитания.

На защиту выносятся:

1. Кинетические уравнения, описывающие процессы электроэрозии железа и алюминия в воде и удаления из растворов катионов (Ni^{2+} , Mn^{2+}) и анионов (H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^-) при действии импульсных электрических разрядов на металлические гранулы.

2. Типы межфазных превращений, протекающих при действии импульсных электрических разрядов на металлические гранулы в воде и растворах солей, установленные путем экспериментального определения состава продуктов.

3. Общая закономерность действия импульсных электрических разрядов на границе раздела металлические гранулы – вода (растворы солей), заключающаяся в том, что реакции продуктов разряда (диспергированного металла Fe, Al, $\text{OH}\cdot$, $\cdot\text{O}\cdot$) с водой и ионами (H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+}) идут одновременно в нескольких термодинамически возможных направлениях с заметными выходами, что связано с высокой температурой в электрических разрядах и ее быстрым снижением, приводящим к «замораживанию» высокотемпературных продуктов.

4. Экспериментально установленные и теоретически обоснованные закономерности изменения рН при действии импульсных электрических разрядов в воде и растворах солей; влияние исходной рН раствора на выход реакций.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 4 статьи в центральной печати. Работа докладывалась на: Международной научно-

практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2005, 2006, 2007 гг.), IX Международном научном симпозиуме им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2005, 2006 гг.), Научно-практической конференции «Основные водохозяйственные проблемы и пути их решения. К 100-летию Томского водопровода» (г. Томск, 2005 г.), German-Russian Seminar “Hight-Delute Systems: Mass Transfer, Reaction and Processes”, “KarlsTom” (Tomsk, the 15-17 of October 2005); II Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск 2006 г.), IV Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2006 г.), IV Ставеровских чтениях «Ультра дисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение» (г. Красноярск, 2006 г.), Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи НТТМ-2005 и НТТМ-2006 (г. Москва, ВВЦ, павильон 57, 2005 г и 2006 г).

Структура диссертации. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, включающего 158 наименований. Работа изложена на 172 страницах, содержит 42 рисунка и 31 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, сформулирована цель работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) дан анализ литературных данных по современному состоянию исследования физико-химических процессов, происходящих под действием электрических разрядов в воде и водных растворах как за счет диспергирования металлов (с участием материала электрода) так и процессов протекающих без участия материала электрода, на основании которого сформулирована цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны экспериментальная установка, приборы и материалы, методика эксперимента и методики исследования продуктов электроэрозии. Экспериментальная установка состоит из реактора и импульсного источника питания. На дне реактора, изготовленного из диэлектрического материала, помещен слой металлических гранул, которые представляют собой обломки железных или алюминиевых стружек с характерными размерами $\sim 10 \times 5 \times 2$ мм. К внешним электродам, подводящим энергию к слою гранул, прикладывается импульсное напряжение с амплитудой 500 В для гранул железа и 1000 В для гранул алюминия, частотой следования импульсов 300 с^{-1} , длительностью импульса 15-20 мкс. Максимальный ток разряда составлял 250 А. Энергия импульса 0,5 – 2 Дж/импульс.

Для приготовления рабочих растворов, содержащих ионы H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+} различной концентрации (от 10 до 500 мг/л) использовали дистиллированную воду и соли: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$, NaH_2AsO_4 . Для приготовления растворов, содержащих ионы As^{3+} , использовали стандарты 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°C , в зависимости от задачи исследования. Образовавшийся фильтрат анализировали на содержание ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Si^{4+} методами вольтамперометрии и фотокolorиметрии.

Для определения количества эродированного железа или алюминия, аликвоту суспензии растворяли в HCl (конц) для перевода твердых продуктов эрозии в раствор.

Анализ суспензии и сухих электроэрозионных порошков на $\text{Fe}(0)$ и $\text{Al}(0)$ проводили волюмометрическим методом. Исследования сухих электроэрозионных порошков методом рентгенофазового анализа проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 по методу порошка. Расшифровка рентгенограмм проводилась с использованием баз данных картотеки дифракции на порошках Объединенного комитета стандартов дифракции на порошках. Исследования дисперсности и морфологии частиц проводились на просвечивающем микроскопе ЭМ-125 методом анализа угольных реплик с экстракцией. Удельную поверхность сухих электроэрозионных порошков измеряли методом БЭТ по термодесорбции аргона. 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 ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) на приставке диффузного отражения в КВг (спектральное разрешение 4 см^{-1}).

Все эксперименты повторяли не менее 5 раз, статистическую обработку результатов анализа проводили по традиционным алгоритмам ($P=0,95$).

В третьей главе представлены результаты исследований и их обсуждение. Данная глава состоит из двух разделов. В первом разделе приведены результаты исследований продуктов диспергирования металлических гранул, полученных при действии импульсных электрических разрядов в воде.

Исследование суспензии методом химического анализа показало, что содержание не окисленного металла сразу после получения суспензии может

достигать 90% в случае электроэрозии железных гранул, и 60% в случае алюминиевых. Исследование продуктов электроэрозии после высушивания при 80°C методом рентгенофазового анализа показало, что в случае электроэрозии железных гранул полученные продукты содержат в основном фазы α – Fe^0 , FeO , Fe_2O_3 ; в случае алюминиевых гранул – $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al^0 . ИК – спектроскопия высушенных продуктов электроэрозии железных гранул показала, что при действии ИЭР на слой железных гранул в дистиллированной воде образуются следующие соединения железа: Fe_2O_3 (560 и 1480 см^{-1}), FeFe_2O_4 (415 см^{-1}), FeOOH (485 см^{-1}), $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (700, 1030, 1650 см^{-1}).

Исследование динамики накопления железа и алюминия в различных формах в составе суспензии продуктов электроэрозии рис. 1 (а, б) показало, что характер накопления продуктов эрозии для железных и алюминиевых гранул описывается эмпирическими соотношениями:

$$[\text{Al}_n] = k_{\text{Al}} \cdot t \quad (1)$$

$$[\text{Fe}_n] = k_{\text{Fe}} \cdot t^{0,72} \quad (2)$$

где $[\text{Al}_n]$ и $[\text{Fe}_n]$ – количество алюминия и железа в продуктах эрозии, мг/л; t – время обработки импульсными электрическими разрядами, с; $k_{\text{Al}}=1,82$ мг/(л·с), $k_{\text{Fe}}=13,6$ мг/(л·с^{0,72}).

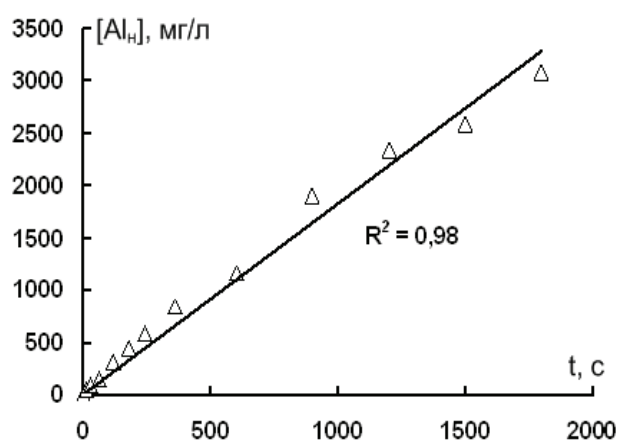


Рис. 1а. Изменение количества алюминия в продуктах эрозии алюминиевых гранул в воде от времени воздействия ИЭР

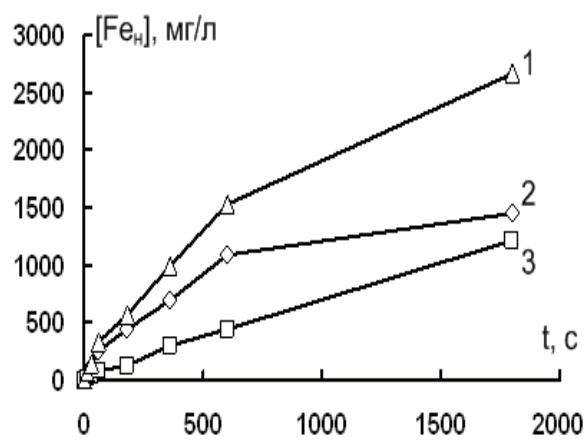


Рис. 1б. Изменение количества различных форм железа: (1) – ΣFe , (2) – Fe^{2+} и Fe^0 , (3) – Fe^{3+} в продуктах эрозии железных гранул в воде от времени воздействия ИЭР

Таким образом, зависимость количества диспергированного металла от времени можно представить общей формулой:

$$[\text{M}_n] = k_{\Sigma} \cdot t^{\nu}, \quad \text{где } \nu \leq 1 \quad (3)$$

для электроэрозии Al , $\nu = 1$, а для Fe $\nu < 1$. Величина k_{Σ} – эмпирическая константа, зависящая от интенсивности и других характеристик разряда, свойств

электродов и среды, мг/(л·с^v). Показатель степени v , вероятно, связан с изменением геометрии контактов в слое гранул и электрофизических характеристик среды.

Исследования электроэрозионных порошков и суспензии методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что в полученных порошках имеются частицы с размерами от единиц нанометров до единиц микрон (наибольший размер 5-10 мкм). При этом наблюдается два максимума распределения частиц по размерам – в области 1 – 30 нм и 0,2 – 10 мкм. По форме образующиеся частицы представляют собой структуры правильной формы (шарообразные) и не правильной формы (с огранкой, пластины, стержни, волокна) – рис. 2 (а, б).

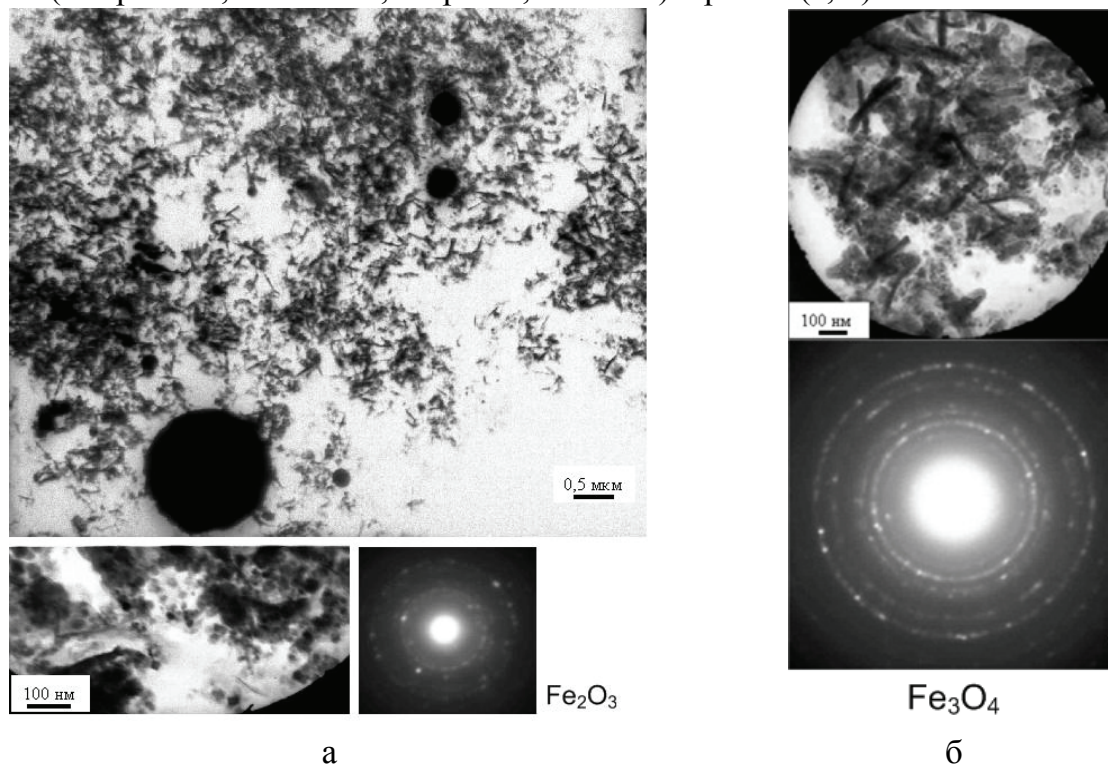


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение (а) – частиц Fe₂O₃; (б) – Fe₃O₄ в образце, полученном в результате обработки железной стружки ИЭР в щелочной среде (рН=11) с предварительной отдувкой аргоном в течение 18 часов. Время действия ИЭР 10 мин.

Как видно из приведенных электронограмм (рис. 2(а, б)), наряду с частицами аморфного строения наблюдаются кристаллические частицы, о чем свидетельствует появление колец из точечных рефлексов. Расчет межплоскостных расстояний полученных структур и их сравнение с табличными показало, что в образцах, полученных в результате обработки железной стружки ИЭР, все мелкие частицы (< 100 нм) представляют собой оксиды - Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO. Крупные частицы электронографически не анализируются или аморфны.

Показано, что при действии ИЭР на слой металлических гранул в воде происходит их эрозия, которая характеризуется выходом 19 молекул на 100 эВ для Fe. Это значительно больше, чем выход радикалов. Поэтому можно считать, что большая

доля энергии ИЭР расходуется на диспергирование металла за счёт его плавления и испарения. Образующиеся в результате металлические частицы по литературным данным первоначально имеют температуру около 2000 К [1]. При взаимодействии со средой они быстро охлаждаются и одновременно реагируют с водой и растворённым в ней кислородом:



При этом все мелкие (до 100 нм) частицы металла полностью окисляются, а более крупные – лишь с поверхности.

Во второй части третьей главы приведены результаты исследования химических реакций, протекающих при действии ИЭР на железные гранулы (стружки) в разбавленных растворах солей. Для этого взяли ряд солей, содержащих ионы ($H_2AsO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, $HSiO_3^-$, Ni^{2+} , Mn^{2+}) очистка от которых практически важна и которые могут демонстрировать возможность проведения реакций различных типов: окислительно-восстановительных, ионообменных, гидролиза, сокристаллизации, адсорбции.

Показано, что кинетические зависимости для всех ионов ($H_2AsO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, $HSiO_3^-$, Ni^{2+} , Mn^{2+}) (см. рис. 3 и 4) линеаризуются в координатах $[lg C_i; t^{1.72}]$ (рис. 5 а, б) и, следовательно – во всех рассмотренных случаях кинетика извлечения иона имеет первый порядок по концентрации.

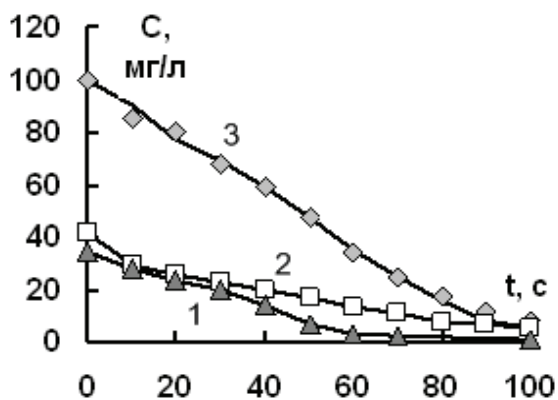


Рис. 3. Изменение концентрации анионов, мг/л (1) – $H_2AsO_4^-$, (2) – $Cr_2O_7^{2-}$, (3) – $HSiO_3^-$ от времени обработки ИЭР, с. Объем раствора 600 мл. $C_0(As^{5+})=36,5$ мг/л; $C_0(Si^{4+})=100$ мг/л; $C_0(Cr^{6+})=41,5$ мг/л.

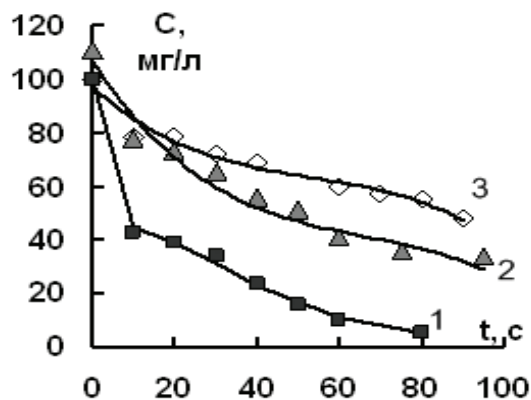
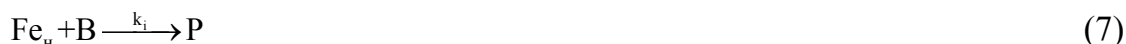


Рис. 4. Изменение концентрации катионов, мг/л (1) – Ni^{2+} и (2) – Mn^{2+} , (объем раствора 100 мл), (3) – Ni^{2+} (объем раствора 600 мл) от времени обработки ИЭР, с. $C_0(Ni^{2+})=100$ мг/л; $C_0(Mn^{2+})=110$ мг/л.

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



где Fe – это железные гранулы; Fe_n – диспергированные частицы железа; В – извлекаемый ион или молекула, Р – продукт взаимодействия диспергированного железа с ионом или молекулой. Тогда скорость взаимодействия иона или молекулы с диспергированным железом:

$$\frac{dC_i}{dt} = k_i \cdot [\text{Fe}_n] \cdot C_i \quad (8)$$

где k_i – эффективная константа, включающая характеристики электрического разряда и константы скорости химических реакций, C_i – концентрация иона в растворе, мг/л, [Fe_n] – количество диспергированного железа, мг/л.

Поскольку порядок реакции (7) по концентрации соли равен единице, а Fe_n постоянно поступает в раствор по уравнению (2), тогда после подстановки уравнения (2) в (8) и интегрирования получим уравнение, описывающее процесс взаимодействия катиона или аниона соли с диспергированным железом:

$$\lg C_i = -k_i' \cdot t^{1,72} + \lg C_0 \quad (9).$$

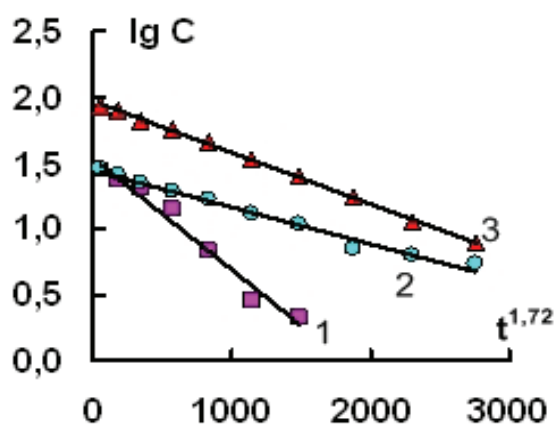


Рис. 5а. Зависимость lg C - t^{1,72} при действии ИЭР на железные гранулы в растворе соли, содержащей анионы (1) – H₂AsO₄⁻, (2) – Cr₂O₇²⁻, (3) – HSiO₃⁻. Объем раствора 600 мл.

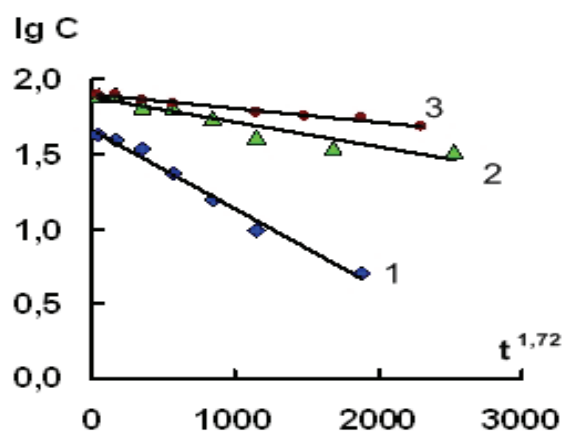


Рис. 5б. Зависимость lg C - t^{1,72} при действии ИЭР на железные гранулы в растворе соли, содержащей катионы (1) – Ni²⁺ и (2) – Mn²⁺, (объем раствора 100 мл), (3) – Ni²⁺ (объем раствора 600 мл)

Как видно из рис. 5(а, б), экспериментальные зависимости соответствуют полученному уравнению (9), рассчитанные значения величины достоверности аппроксимации для всех кинетических кривых (рис. 5) R² ≥ 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 объему
600 мл.

ион	H_2AsO_4^-	HSiO_3^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Ni^{2+}	Mn^{2+}
k'_i	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$

Исследование кинетики удаления ионов H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+} из растворов показывает, что взаимодействие иона с продуктом электроэрозии происходит в основном в момент действия ИЭР, после прекращения разряда процесс почти останавливается.

ИК спектроскопия продуктов, образующихся при электроэрозии железных гранул в водных растворах солей, содержащих ионы H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+} показала, что в случае ионов H_2AsO_4^- происходит как адсорбция иона на продуктах эрозии (полосы $470,6$ и 802 см^{-1}), так и сокристаллизация с гидроксидом железа в виде FeAsO_4 или FeAsO_3 (полоса $644,6 \text{ см}^{-1}$), причём наличие полос $784 - 805 \text{ см}^{-1}$ ясно указывает на частичное восстановление As(V) до As(III) (рис. 6). Специально поставленные опыты с раствором, содержащим H_3AsO_3 , показали, что при действии ИЭР на этот раствор, извлечение ионов As(III) происходит не полностью и имеет место процесс окисления As(III) до As(V) , при этом доля As(V) в растворе достигает $7,5 \%$.

В ИК спектре, для образца, полученного при ИЭР в растворе соли, содержащей ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (рис. 7) проявляются колебания связи 559 см^{-1} , относящиеся к Cr_2O_3 ($552,1 \text{ см}^{-1}$); полосы 430 и $850,6 \text{ см}^{-1}$ соответствуют полосам для Cr(OH)_3 (437 и $847,0 \text{ см}^{-1}$), кроме того полоса 846 см^{-1} может быть отнесена к $[\text{CrO}_4]^{2-}$. Таким образом, можно предположить, что в результате действия ИЭР на раствор соли, содержащей ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ образуются соединения Cr_2O_3 , Cr(OH)_3 , $\text{Fe}[\text{CrO}_4]$, $\text{Fe}_2[\text{CrO}_4]_3$.

В ИК спектре, для образца, полученного при ИЭР в растворе соли, содержащей ионы HSiO_3^- , проявляются полосы поглощения $869,2$, $677,9$, $436,8 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$, FeSiO_3 . В интервале частот поглощения от 1000 до 1600 см^{-1} полосы образца электроэрозионного порошка, полученного при ИЭР в слое железных гранул в дистиллированной воде, совпадают с полосами поглощения SiO_2 и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Об образовании этих продуктов свидетельствует увеличение соответствующих максимумов. Таким образом, механизм извлечения ионов кремния из растворов состоит в том, что при действии ИЭР происходит образование гидроксидов и ионов железа, которые эффективно осаждают силикаты железа. Образование SiO_2 и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может происходить в результате высокотемпературного гидролиза силиката натрия в зоне разряда.

В ИК спектре для образца, полученного в результате действия ИЭР в растворе солей, содержащих ионы Ni^{2+} , проявляются полосы поглощения $417,5$ и $1110,2$ cm^{-1} , которые могут быть идентифицированы как принадлежащие соединению – $NiFe_2O_3$ (феррит никеля), кроме того, полоса поглощения $417,5$ cm^{-1} может относиться и к $Ni(OH)_2$. Из сравнения ИК–спектра образца, полученного в результате действия ИЭР в растворе, содержащем ионы никеля, с ИК–спектром образца, изученного после сорбции ионов никеля (II) из раствора, видно, что может происходить адсорбция ионов никеля на электроэрозионном порошке (полоса поглощения 680 cm^{-1}).

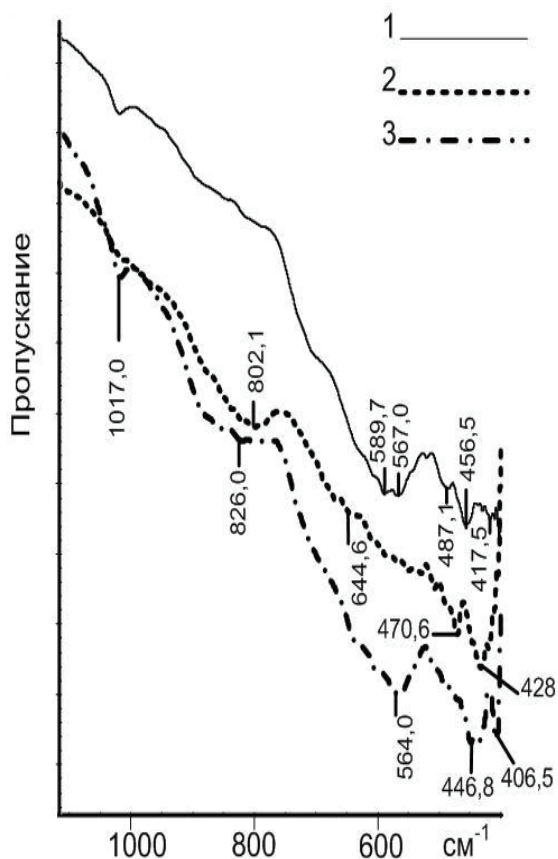


Рис. 6. ИК – спектры образцов, полученных в результате действия ИЭР в реакторе с железными гранулами: (1) – в H_2O ; (2) – в растворе, содержащем ионы $H_2AsO_4^-$; (3) – после сорбции ионов $H_2AsO_4^-$ на электроэрозионном порошке железа

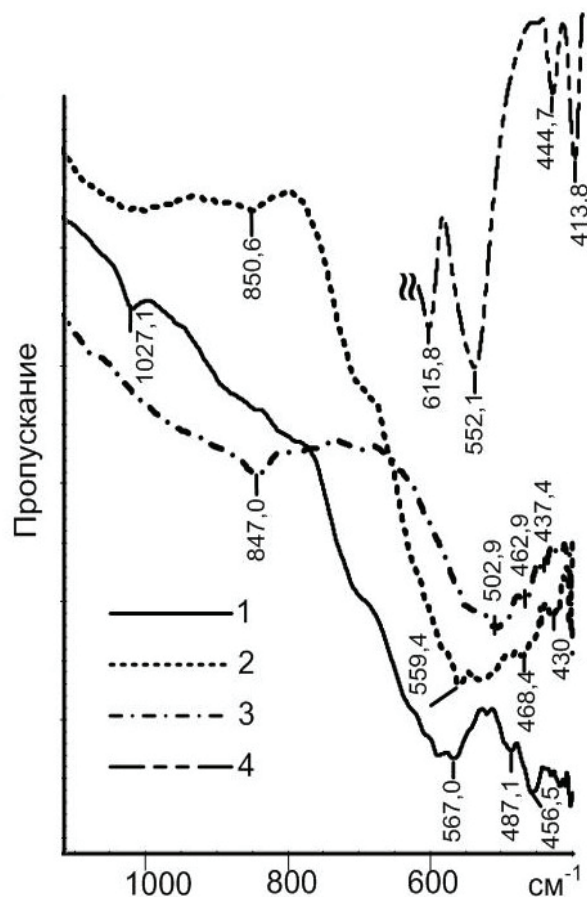


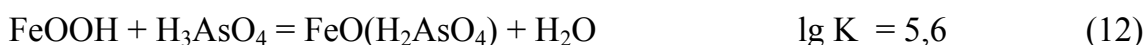
Рис. 7. ИК – спектры образцов, полученных в результате действия ИЭР в реакторе с железными гранулами: (1) – в H_2O (2) в растворе, содержащем ионы $Cr_2O_7^{2-}$; (3) и (4) – спектры $Cr(OH)_3$ и Cr_2O_3 полученных химическим путем

В ИК спектре для образца, полученного в результате действия ИЭР в растворе солей, содержащих ионы Mn^{2+} , проявляются полосы поглощения $972,6$; $731,2$; $470,0$; $420,1$ cm^{-1} , которые относятся к соединениям MnO_2 (характерные полосы 970 , 720 , 420 cm^{-1}) и $MnOОН$ (740 , 550 , 485 cm^{-1}). Увеличение интенсивности полосы

поглощения 1021 см^{-1} по сравнению с полосой поглощения в ИК-спектре образца, полученного при ИЭР в H_2O , указывает на увеличение содержания в образце гидроксидных групп.

Таким образом, соединения, которые получаются в результате действия ИЭР на слой железных стружек в водных растворах солей, содержащих ионы H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+} , по данным ИК-спектроскопии могут образовываться в результате следующих реакций.

1) Для ионов H_2AsO_4^- наиболее вероятен механизм извлечения через их адсорбцию и восстановление As(V) до As(III) с последующей адсорбцией внутрисферных комплексов по реакциям:

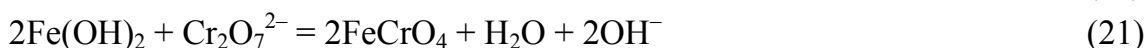
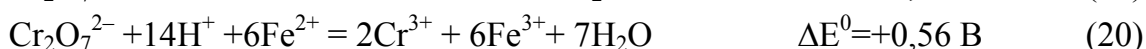
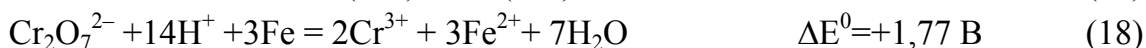
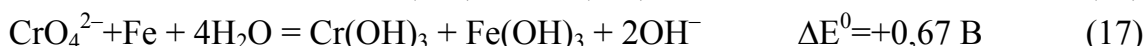
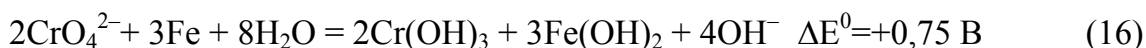


Кроме того, могут иметь значение реакции ионов Fe^{3+} , которые образуются в сверхравновесных концентрациях при ИЭР:



Расчетами показано, что в начале процесса при больших концентрациях мышьяка $C_{\text{As}} \geq 25 \text{ мг/л}$ и низких степенях заполнения $[\text{XH}_2\text{AsO}_4]/[\text{XOH}]$, возможен механизм поглощения As(V) через адсорбцию в виде внутрисферных комплексов (13). При низких концентрациях C_{As} и больших степенях заполнения поверхности, адсорбционный механизм уступает место механизму осаждения, проходящему через жидкую фазу (реакции 14 и 15).

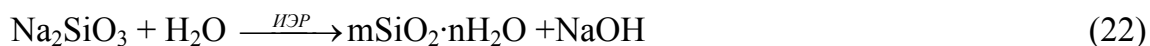
2) При действии ИЭР на раствор соли, содержащей ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в реакторе с железными гранулами происходит непосредственное окислительно-восстановительное взаимодействие эродированного металла с анионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Кроме того, возможно образование нерастворимых хроматов вследствие образования сверхравновесных ионов железа и обменному взаимодействию ионов Cr(VI) с гидроксидами железа:



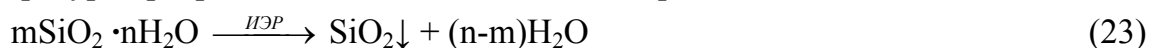
Как видно из приведенных уравнений реакций (16)÷(21), получают экспериментально определяемые продукты: Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и FeCrO_4 .

3) Ионы HSiO_3^- , не вступают в окислительно-восстановительные реакции, но могут выводиться из раствора подвергаясь гидролизу (до SiO_2), адсорбции и сокристаллизации:

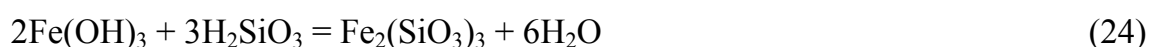
– так как в зоне разряда наблюдаются высокие температуры, то гидролиз может протекать до конца по второй ступени:



Образующаяся по данной реакции поликремнивая кислота при высокой температуре превращается в силикагель SiO_2 по реакции:



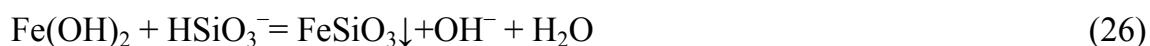
– вследствие высокой локальной температуры в зоне разряда, может протекать реакция:



– при повышенных температурах увеличивается произведение растворимости гидроксидов железа, образующиеся при этом ионы железа также эффективно взаимодействуют с ионами гидросиликата:



– в этих условиях возможна и реакция с гидроксидами:



– возможна также адсорбция SiO_3^{2-} на гидроксиде металла. При этом, так как кремниевая кислота является слабой ($K_{\text{общ}}^{\text{H}_2\text{SiO}_3} = 10^{-22}$), соединение между кремниевой кислотой и ионом металла следует рассматривать как комбинацию $\cdot\text{SiOH}$ с основным ионом металла, таким как $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, где $\cdot\text{SiOH}$ представляет силанольную группу на молекуле поликремниевой кислоты [2]:



Таким образом, могут получаться экспериментально определяемые продукты: FeSiO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$, SiO_2 , $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4) в случае ионов Ni^{2+} может происходить окислительно-восстановительное взаимодействие ионов никеля и эродированных наночастиц железа, с последующим быстрым окислением Ni растворенным кислородом. Образующийся гидроксид никеля сокристаллизуется с гидроксидами железа:



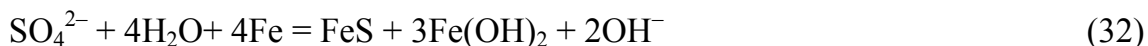
Кроме того, может происходить гидролиз при повышенных температурах:



При этом $\text{Ni}(\text{OH})_2$ может соосаждаться с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и образовывать феррит никеля (NiFe_2O_4):



В случае водных растворов солей, содержащих ионы Ni^{2+} были рассмотрены реакции разрушения аниона. Показано, что химические реакции, протекающие при действии ИЭР в растворе NiSO_4 , идут с разрушением аниона, например:



Образующиеся при этом гидроксид-ионы связывают ионы никеля и железа. В случае раствора NiCl_2 , так как анион не разрушается, повышается концентрация ионов водорода и концентрация ионов железа (см. табл. 2).

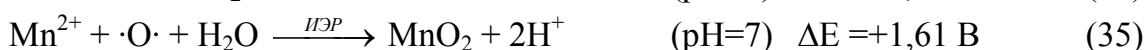
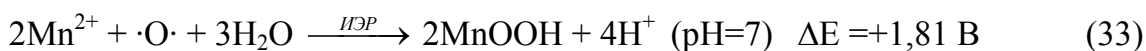
Таблица 2

Изменение концентрации ионов никеля и pH после обработки растворов NiCl_2 и NiSO_4 ИЭР в течение 10 с.

$C_0(\text{Ni}^{2+})$, мг/л	NiCl_2				NiSO_4			
	$\Delta C(\text{Ni}^{2+})$, мг/л	pH до ИЭР	pH после ИЭР	$C(\Sigma\text{Fe})$, мг/л	$\Delta C(\text{Ni}^{2+})$, мг/л	pH до ИЭР	pH после ИЭР	$C(\Sigma\text{Fe})$, мг/л
50	43,9	6,05	6,15	36,4	45,1	5,40	6,83	13,8
100	74,1	6,15	5,30	81,9	74,6	5,55	6,64	26,2
150	76,1	6,20	5,27	103,5	97,2	5,50	6,66	39,7
200	90,5	6,30	5,18	128,6	125,8	5,40	6,50	55,5

Как видно из приведенных уравнений реакций (28)÷(31), получают экспериментально определяемые продукты: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiFe_2O_4 .

5) В случае ионов Mn^{2+} реакции восстановления железом не возможны, так как Mn более активный металл, чем Fe. Извлечение ионов марганца из раствора может происходить в результате реакций гидролиза Mn^{2+} до $\text{Mn}(\text{OH})_2$, окисления Mn^{2+} в Mn^{4+} (Mn^{3+}) и соосаждения гидроксидов марганца (III, IV) с гидроксидами железа. Некоторая часть Mn^{2+} может быть окислена первичными и вторичными продуктами ЭР в воде $\cdot\text{O}\cdot$, $\text{OH}\cdot$.



Однако выход этих продуктов составляет всего около 0,1 молекулы на 100 эВ (расход энергии 108 Дж/моль), поэтому экспериментально наблюдаемый выход продуктов окисления - около 1 молекулы на 100 эВ – может быть обусловлен окислением $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворённым кислородом.

Прямое осаждение Mn^{2+} и Fe^{2+} с последующим окислением растворенным кислородом:



Таким образом, получают экспериментально определяемые продукты: MnO_2 , $Mn(OH)_4$, $MnOOH$.

Уравнения приведенных химических реакций (13)–(36), происходящих при ИЭР, показывают, что при их протекании должен изменяться показатель щёлочности – рН. Экспериментально показано, что в случае действия ИЭР на растворы $NiCl_2$ наблюдается понижение рН, в случае $NiSO_4$ сначала рН почти не меняется, а в дальнейшем, при полном связывании катиона – рН повышается в соответствии с уравнением (32). Данный эффект видимо связан с тем, что сульфат-ион разлагается под действием ИЭР, а хлорид-ион – не разлагается. В случае извлечения анионов повышение рН происходит вследствие разрушения аниона и образования OH^- .

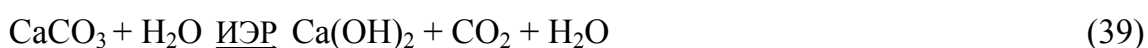
Экспериментально показана возможность изменения рН раствора путем добавления к гранулам металла некоторых непроводящих и нерастворимых веществ. Например, если необходимо повысить рН, то к гранулам металла можно добавить кальцит (мрамор) (табл. 3) или силикаты, содержащие щелочные металлы.

Таблица 3

Сравнение эффективности извлечения ионов никеля при действии ИЭР на железные гранулы или на смесь железных гранул и мраморной крошки в растворе сульфата никеля. Объем раствора 100 мл. $C_0(Ni(II))=100$ мг/л.

t, с ЭР	Железные гранулы		Железные гранулы + мраморная крошка	
	$C(Ni^{2+})$, мг/л	рН	$C(Ni^{2+})$, мг/л	рН
0	100,0	5,85	100,0	5,85
20	40,5	6,45	13,6	8,15
40	23,2	7,05	0,05	9,20
60	6,94	7,70	н/о	10,45
100	н/о	9,35	н/о	11,75

В отсутствие мраморной крошки происходит увеличение рН до 9,35 (в пределе – до 10,4) за счет действия ИЭР на железо, что вызывает образование гидроксида никеля (предельное значение рН = 8,7). При добавлении же к гранулам металла мраморной крошки, действительно, происходит значительное повышение рН раствора при действии на него ИЭР, что приводит к увеличению скорости и степени извлечения ионов никеля. При этом протекают следующие химические реакции:



Как видно из приведенных реакций (39) и (40), при действии ИЭР на минерал, содержащий активный металл, образуется щёлочь, которая осаждает нерастворимые гидроксиды, что и подтверждается в эксперименте.

При действии ИЭР на гранулы графита, происходит понижение pH раствора, за счет образования CO₂:



Установлена последовательность физико-химических процессов, протекающих при действии ИЭР на металлические гранулы в водных растворах солей, которая приведена ниже.

(1) По литературным данным установлено, что 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 ($\cdot O\cdot$, $OH\cdot$), которые могут частично окислять ионы растворённой соли.

(2) Разогретые частицы металла $T_{\text{нач.}} \approx 2000$ К [1] реагируют с водой и растворенным 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 ($Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$): $Cr(OH)_3$; $(As^{5+} \rightarrow As^{3+})$: $FeAsO_3$;

– высокотемпературный гидролиз ионов (Mn^{2+} , $HSiO_3^-$, Ni^{2+}) с образованием соответствующих оксидов и гидроксидов.

(3) Далее происходят вторичные процессы:

– окисление гидроксидов растворенным кислородом ($Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3$; $Mn(OH)_2 \rightarrow Mn(OH)_4$);

– адсорбция ионов ($H_2AsO_4^-$, $HSiO_3^-$) на поверхности продуктов окисления диспергированного железа с образованием $FeO-H_2AsO_4$, $FeO-H_2AsO_3$, ($\cdot SiOFeOH$).

– осаждение сверхравновесными ионами металла ($FeAsO_4$, $FeCrO_4$); реакции в твёрдой фазе ($NiFeO_4$, $FeSiO_3$) и соосаждение гидроксидов ($Ni(OH)_2$, $Mn(OH)_4$);

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

Эти процессы можно представить в виде схемы (рис. 8).

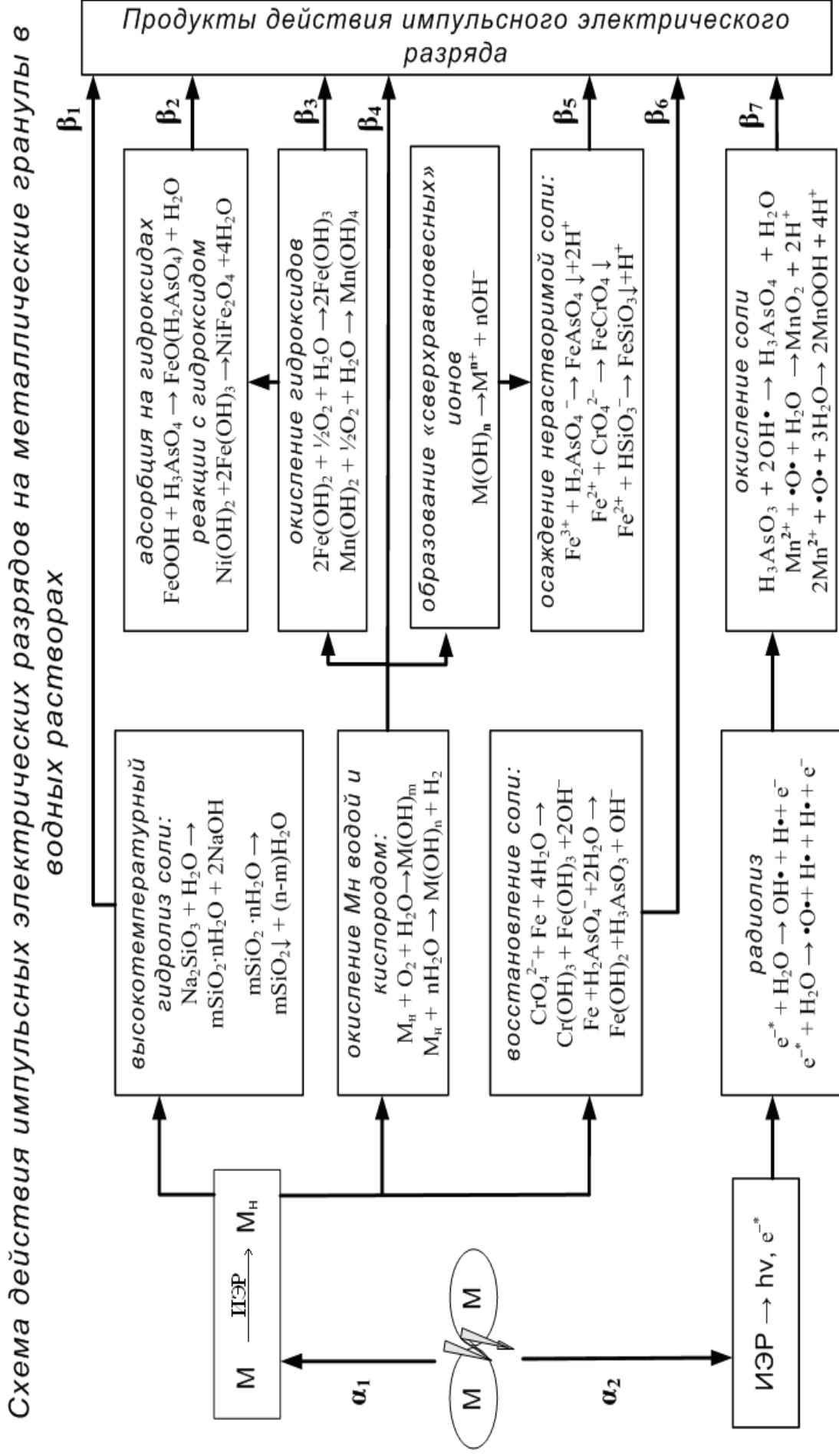


Рис. 8. Схема физико-химических процессов протекающих при действии ИЭР на слой гранул в растворе (α_1, α_2 – доля энергии, которая идет на диспергирование металла и на разложение воды соответственно, причем $\alpha_1 > \alpha_2, \Sigma \alpha_i = 1$; $\beta_1 \div \beta_7$ – выходы продуктов химических реакций $\beta_7 \ll \Sigma(\beta_1 \div \beta_6)$; $\Sigma \beta_i = 1$)

Выводы

1. На основе экспериментальных данных установлена кинетика физико-химических процессов (электроэрозии и извлечения ионов из раствора соли), вызванных действием импульсных электрических разрядов на металлические гранулы в воде и разбавленных растворах солей.

2. На основании экспериментально определенного состава продуктов и известных термодинамических данных установлены первичные и вторичные химические процессы, происходящие при действии импульсных электрических разрядов на слой металлических гранул в растворах солей, содержащих ионы H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+} .

3. Установлена общая закономерность для действия импульсных электрических разрядов на слой металлических гранул в воде и растворах солей, которая состоит в том, что реакции продуктов разряда (диспергированного металла (Fe, Al), $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$) с водой и ионами (H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HSiO_3^- , Ni^{2+} , Mn^{2+}) идут **одновременно** в нескольких термодинамически возможных направлениях с заметными выходами, что связано с высокой температурой в электрических разрядах и ее быстрым снижением, приводящим к «замораживанию» высокотемпературных продуктов:

– при наличии в растворе окислителей (вода, O_2 , H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) преимущественно проявляется восстановительная функция диспергированного металла;

– в случае ионов, устойчивых к окислительно-восстановительным реакциям (HSiO_3^- , Ni^{2+}), они подвергаются высокотемпературному гидролизу;

– в случае присутствия восстановителей (Mn^{2+} , As^{3+}) они частично окисляются за счёт радикалов $\cdot\text{O}$ и $\text{OH}\cdot$.

4. Установлено, что при действии электрического разряда в воде pH определяется произведением растворимости образовавшихся гидроксидов, а при действии электрического разряда в растворах солей их гидролизом и разложением сложных ионов.

5. Разработана качественная модель физико-химических процессов, протекающих при диспергировании металлов импульсными электрическими разрядами в воде и разбавленных растворах солей.

Список цитируемой литературы:

1. Descoeurdes, C. Hollenstein, G. Walder and R. Perez // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38(22). – P. 4066-4073.

2. Айлер Ральф К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов – М.: Стройиздат, 1959. - 288 с.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Сизов С.В., Лернер М.И., Тепер Ф., Каледин Л. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – №1. – С. 102-107. (5/2,5)
2. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Балухтин П.В. Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного реактора // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 9. – С. 1463-1468. (6/3)
3. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А., Хаскельберг М.Б., Шаманский В.В. Очистка воды от As (V) электроимпульсной обработкой активной металлической загрузки // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 10. – С. 1659-1663. (4/2)
4. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А. Химические реакции при действии импульсных электрических разрядов на активную металлическую загрузку в растворе солей хрома (VI) // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – №1. – С. 88-93. (6/3)
5. Danilenko N.B., Sizov S.V. Absorption of Cr(II), Hg(II), As(III) ions from water by Al₂O₃ nanopowder // Modern technique and technologies: Proceeds 9th International Scientific and Practical Conference. – Tomsk, 2003. P. 255-257. (3/2)
6. Danilenko N. B., Saveliev G.G., Yurmasova T.A., Sisov S.V. Cation sorption on fibrous aluminium oxide // Proceedings of 8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. KORUS 2004. – Tomsk, 2004. V.2., P. 79-80. (2/1)
7. Даниленко Н.Б., Гулак Н.В., Шаманский В.В. Очистка воды с использованием метода электроимпульсной коагуляции // Основные водохозяйственные проблемы и пути их решения. К 100-летию Томского водопровода: Материалы научно-практ. конф. – Томск, 2005. С.40-42. (2/1)
8. Даниленко Н.Б., Степанян Е.В. Инициирование физико-химических процессов в водном растворе хрома (VI) импульсными электрическими разрядами // Научная сессия МИФИ-2006: Сб. науч. тр.: В 17 т. М.: МИФИ, 2006. Т. 9. С.141-142. (2/1,5)
9. Даниленко Н.Б., Францина Е.В. Исследование динамики накопления продуктов эрозии при электроимпульсной обработке металлической загрузки // Современные техника и технологии: Материалы XII междунар. научно-практ. конф. – Томск, 2006 – Т.2. – С. 378-380. (3/2)
10. Даниленко Н.Б., Францина Е.В., Витюк О.В. Изучение возможности использования импульсного электрического разряда для извлечения из воды ионов никеля (II) // Проблемы геологии и освоения недр: Труды X междунар. науч. симпозиума им. академика М.А. Усова. – Томск, 2006. С.256-258. (3/2)

11. Даниленко Н.Б., Яворовский Н.А., Савельев Г.Г. Исследование процессов извлечения из раствора ионов тяжелых металлов при действии импульсных электрических разрядов на металлическую загрузку // ЭКВАТЕК-2006: Материалы 7-го междунар. конгресса. – Москва, 2006. С. 78-79. (2/1)

12. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А. Использование наноразмерных продуктов импульсной электроэрозии металлов в процессах очистки воды // Ультра дисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения: Труды Всеросс. науч.-техн. конф. – Красноярск, 2006. С. 317-319. (3/1,5)

13. Даниленко Н.Б., Францина Е.В. Изучение сорбционных свойств нанопорошков, полученных в результате ИЭР в воде // Науч. сессия МИФИ-2007: Сб. науч. тр.: В 17 т. – М.: МИФИ, 2007. Т. 9. С. 174-175. (2/1,5)

Автор признателен Н. А. Яворовскому за помощь при постановке задач исследований и обсуждении полученных результатов. Автор также благодарит Я. И. Корневу, П. В. Балухтина, А. И. Галанова за содействие при проведении экспериментов, Н. И. Радишевскую за помощь в выполнении исследований методом ИК – спектроскопии, Ю. Ф. Иванова за помощь в выполнении исследований методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии, Т. А. Юрмазову за помощь при проведении химических анализов, И. И. Сквирскую за проявленный интерес к работе и плодотворное сотрудничество.