

04;12
©1994

ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.Н.Малинин, В.Е.Сабинин, А.Н.Сидоров

Экспериментально обнаружен эффект осаждения солей тяжелых металлов при воздействии на их водные растворы высоковольтных импульсов электрического тока. На поверхности растворов солей некоторых металлов образуется кристаллообразная пленка.

Эксперименты проводились в основном с растворами солей меди с концентрацией от 1.3 мг/л до 25 г/л. В отдельных экспериментах использовались соли кадмия, кобальта, никеля, железа, серебра, циркония, магния и кальция. Количество обрабатываемого раствора составляло 1–2 л. Применялись источники питания мощностью от 3 до 100 Вт. Время обработки 3–10 мин. Вопрос о режимах обработки достаточно сложен и будет рассмотрен отдельно. Здесь отметим, что выбор режимов основан на представлениях о механизме электрического пробоя длинных разрядных промежутков в воздухе, где образуются локальные электрические заряды [1] в индуцированных вихревых полях [2].

В процессе обработки или непосредственно после нее изменения в растворе визуально не наблюдались. Через 2–20 часов в зависимости от концентрации раствора и режима обработки выпадал осадок, а на поверхности растворов солей меди и кобальта образовывалась четко выраженная кристаллообразная пленка. В растворах солей других металлов пленка выражена слабее или отсутствует. Химический анализ показал, что и в осадке, и в пленке содержится только исходная соль.

Степень осаждения зависит от исходной концентрации и вида катиона. Так, для солей меди с исходной концентрацией 1.3 мг/л остаточная концентрация составляла 0.04 мг/л, т.е. 3% от исходной. При концентрации 2 г/л осаждается 90–95%, 25 г/л — не более 50% за один цикл обработки. В растворе сернокислого циркония 50 г/л осаждается 80%. Режим обработки при этом был один и тот же. Получить в осадке соли хрома, магния и кальция не удалось.

Для выяснения механизма осаждения солей тяжелых металлов и образования поверхностной пленки было сделано предположение, что в процессе воздействия на воду высоко-

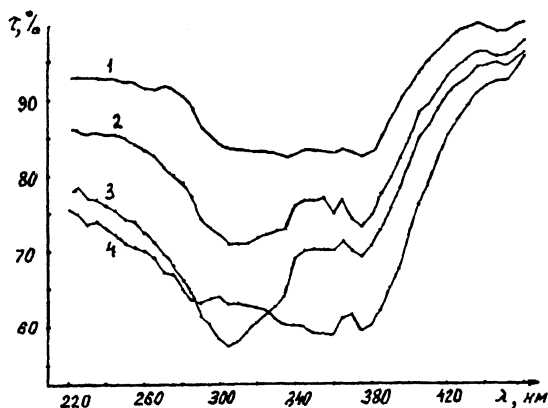


Рис. 1. Зависимость τ_0 (1) и τ (2-4) от λ после обработки: 2 — через сутки, 3 — через 2 суток, 4 — через 6 суток.

вольтных импульсов тока имеет место концентрация электрических зарядов на содержащихся в воде газовых микропузырьках (ГМП) размером 1-10 нм, стабилизированных ионной оболочкой [3]. Концентрация заряда на ГМП может приводить к увеличению их ионных оболочек за счет ионов электролита. По аналогии с воздействием высоковольтных импульсов тока на газовую среду, где в определенных условиях происходит рост локальных электрических зарядов [1], предполагалось, что увеличение заряда на ГМП приведет к увеличению объема газовой фазы и диаметра ГМП, которое может быть зарегистрировано оптическими методами.

Для проверки этих предположений были проведены измерения коэффициентов пропускания необработанной дистиллированной воды τ_0 и обработанной τ в УФ области спектра. Измерения проводились на спектрографе СДС фотоэлектрическим методом. Длина кюветы с водой составляла 36 см. Непосредственно во время обработки изменение τ не зарегистрировано.

Измерялось также рассеяние излучения. Пологий максимум рассеяния расположен на длине волны $\lambda = 300$ нм. Измерение светорассеяния и τ позволяет оценить диаметр ГМП и их концентрацию [4]. Через 2 суток после обработки (рис. 1, кривая 3) ГМП можно разделить на 3 основные группы: диаметром менее 40 нм, т.е. 0.2λ на краю УФ области спектра, диаметром 60-80 нм при концентрации $2-5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (около 1% от объема воды) и диаметром 350-370 нм, занимающих примерно такой же объем. За-

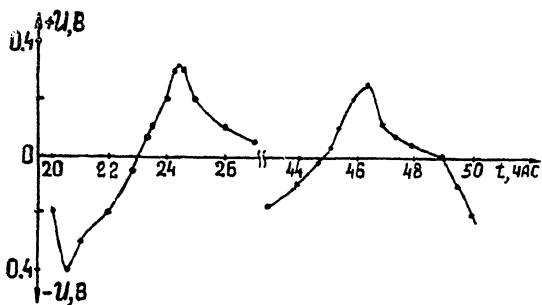


Рис. 2. Зависимость напряжения на электродах от времени.

тем крупные ГМП всплывают, средние — увеличиваются до диаметра более 100 нм, что выражается в сдвиге максимума поглощения в длинноволновую часть спектра (рис. 1, кривая 4). Увеличение размеров ГМП обусловлено тремя параллельно протекающими процессами: молекулярным переносом вещества дисперсной фазы от мелких ГМП к крупным вследствие разности давлений за счет сил поверхностного натяжения в ГМП различного диаметра, слиянием ГМП с созданием единой оболочки и слипание ГМП без разрушения их оболочек — образование кластеров из ГМП [3]. Рост ГМП может быть ускорен или замедлен выбором режимов обработки, так как при импульсном воздействии на воду из-за градиентов потенциала на ГМП концентрируются электрические заряды разной величины и разного знака.

При обработке электролитов начальным процессом является локальное нарушение равновесной концентрации анионов и катионов. Как на исходных ГМП, так и на вновь образующихся в процессе высоковольтного электролиза воды во время обработки, создается множество локальных зон заряда по всему объему электролита. Между локальными зонами с избыточным электрическим зарядом разных знаков также могут происходить процессы электролиза воды и роста ГМП. Соответственно увеличивается поверхность и суммарная концентрация ионов в двойном электрическом слое оболочек ГМП. Наиболее развитую поверхность и, следовательно, концентрацию ионов в оболочках имеют кластеры из ГМП. Через 2–20 часов (в зависимости от итогового удельного веса) ГМП выпадают в осадок или всплывают, образуя поверхностную пленку.

В выпавшем из раствора осадке также происходят процессы перераспределения электрического заряда, в результате которых часть ГМП всплывает. Поверхностная пленка задерживает их, в конечном итоге наблюдается один газовый пузырек диаметром 5–8 мм в одном литре раствора, на

поверхности которого видны игольчатые кристаллические образования.

Избыточный электрический заряд ГМП является причиной повышенной концентрации ионов в оболочках ГМП, поэтому представляет интерес вопрос о величине этого заряда. В связи с этим был проведен следующий эксперимент. Известно, что если два электрода из одного и того же металла погружены в один и тот же электролит, то напряжение в такой системе равно нулю [5]. При наличии в электролите ГМП с избыточными зарядами разных знаков можно ожидать на электродах появление потенциала. Электроды изготавливались из одного куска металла и равной площади. Измерялись ток и напряжение на электродах из титана в растворе сернокислой меди, 2 г/л. В первые часы после обработки напряжение не превышает 30 мВ. По мере появления осадка напряжение возрастает (рис. 2). Затем в течение нескольких суток напряжение в колебательном режиме спадает до нуля, а осадок вблизи электродов растворяется. Максимальное напряжение 1.4 В получено в растворе осадком сернокислого циркония с исходной концентрацией 50 г/л. Величина напряжения, ток и период колебаний зависят от материала электродов. Из этого эксперимента можно сделать вывод, что на электродах разряжается не только избыточный заряд ГМП, но и ионы их оболочек, поэтому определение избыточного заряда ГМП подобным способом представляется проблематичным.

Если полученный после обработки раствора осадок выделить и снова поместить в воду, раствор приобретает электрическую активность. Величина напряжения при этом меньше, а период колебаний больше, чем на рис. 2.

Таким образом, осаждение из водных растворов солей тяжелых металлов при обработке их высоковольтными импульсами тока происходит вследствие концентрации электрического заряда на ГМП, оболочки которых связывают ионы растворенных солей. Получаемый при этом осадок с химической точки зрения является тождественным исходной соли, но находится в ином, не тождественном исходному, фазовом состоянии.

Авторы благодарны Е.А.Зобову за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] Зобов Е.А., Сидоров А.Н. // ПМТФ. 1990. № 4. С. 10-19.
- [2] Зобов Е.А., Сидоров А.Н., // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В13. С. 59-61.
- [3] Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. В. 2. С. 512-527.
- [4] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
- [5] Ротьян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. С. 141.

Поступило в Редакцию
12 ноября 1993 г.
