

THE ELECTROCHEMICAL
ACTIVATION OF WATER

Yu. A. KARBAINOV

The problem of working out new wasteless technologies for the environmental protection is considered. These technologies are based on the electrochemical activation of water solutions.

Рассмотрена проблема разработки новых экологически безопасных ресурсосберегающих технологий, основанных на электрохимической активации водных сред.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
АКТИВАЦИЯ
ВОДНЫХ СРЕД В НОВЫХ
РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ
ТЕХНОЛОГИЯХ**

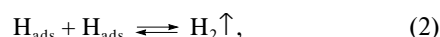
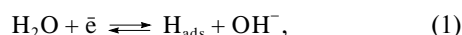
Ю. А. КАРБАИНОВ

Томский политехнический университет

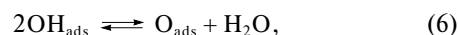
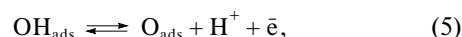
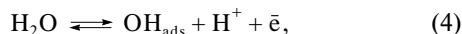
**ЧТО ТАКОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
АКТИВАЦИЯ ВОДНЫХ СРЕД**

В процессе электролиза воды и водных сред при потенциалах, превышающих потенциал разложения воды (1,23 В), возможно протекание следующих электрохимических и химических реакций:

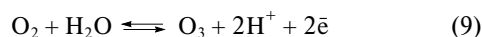
На катоде:



На аноде:



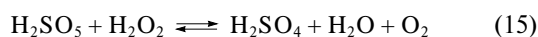
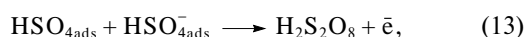
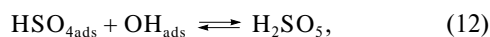
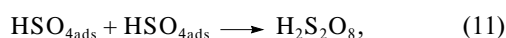
Символом ads здесь обозначены исходные соединения или продукты реакций, которые удерживаются на поверхности катода или анода адсорбционными силами. Если этот процесс осуществляется, например, в двухкамерном электролизере с разделительной мембраной нейтрального типа, то в катодной камере такого электролизера генерируются валентно-ненасыщенные частицы (радикалы) H_{ads} , O_{ads} и OH -ионы, в анодной камере – OH_{ads} , O_{ads} и H -ионы. Возможно также образование перекиси водорода и озона, все зависит от материала электрода и потенциала электролиза:



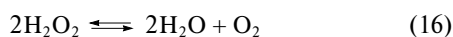
Образовавшиеся таким образом валентно-ненасыщенные частицы (радикалы) обладают повышенной реакционной способностью. Кроме того, сам по себе электрический ток ведет себя как сильнейший окислитель (или восстановитель), более

сильный, чем, например, перекись водорода или бария или бихромат калия.

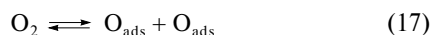
Явление, связанное с формированием смеси различных валентно-ненасыщенных частиц (радикалов) под действием электрического тока, и будем называть электрохимической активацией воды и водных сред. Реакции (1)–(7) являются в принципе общими для процесса электролиза воды, водных растворов кислот, оснований и их солей. В каждом же конкретном случае возможно формирование и других валентно-ненасыщенных частиц. Например, в процессе электролиза растворов серной кислоты при потенциалах платинового анода $\varphi_a > 2,2\text{В}$, возможны реакции



Таким образом, здесь специфической валентно-ненасыщенной частицей является $\text{HSO}_{4\text{ads}}^-$, которая, образовавшись в электрохимически активированном растворе и взаимодействуя с OH_{ads} , образует моноадсерную кислоту, в результате гидролиза последней получается перекись водорода. При разложении перекиси водорода



образуется молекулярный кислород, который, адсорбируясь на поверхности электрода по диссоциативному принципу, дает



Электрохимическая активация водных сред используется в настоящее время в процессе разработки новых, достаточно эффективных экологически чистых ресурсосберегающих технологий, например технологии глубокой очистки воды и технологии очистки поверхности полупроводниковых материалов.

О МЕХАНИЗМЕ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Потребителями ультрачистой воды являются химическая промышленность (в частности, производство высокочистых реактивов и материалов), медицинская промышленность и полупроводниковая техника.

Что же представляет собой ультрачистая вода? Такая вода должна отвечать следующим требованиям: удельное сопротивление ее должно быть не менее 18 МОм/см; содержание органических веществ (перманганатная окисляемость в пересчете на кислород) не более 0,3 мг/л; содержание кремниевой

кислоты (в пересчете на SiO_3^{2-}) не более 0,001 мг/л; содержание ионов железа и меди не более 0,001 мг/л; микроорганизмов менее 1,0 клетки на миллилитр воды. Надо ли подчеркивать, насколько жесткими являются эти требования? Достаточно сказать, что ультрачистая вода не может ни храниться, ни транспортироваться, ее получают непосредственно в процессе ее практического использования.

Электрохимическую активацию воды для целей ее глубокой очистки проводят в двухкамерном электролизере проточного типа (рис. 1). Катодная и анодная камеры его обычно разделены между собой нейтральной мембраной. Для увеличения времени пребывания обрабатываемой воды в электродных камерах последние изготавливают в виде лабиринта. В качестве катода используют сталь (обычно ст. 3), анодом служит графит. Материал анода и катода выбирают из экономических соображений. Катод защищают мембраной (например, МА-40); анод — соответственно мембраной МК-40. Последние — это ионитовые мембраны, избирательно проницаемые для анионов (МА-40) и катионов (МК-40). Являясь гетерогенными, они состоят из двух фаз: ионообменной смолы и наполнителя. В частности, МА-40 готовится на основе анионита ЭДЭ-10 П, а МК-40 — соответственно на основе катионита КУ-2. Мелко-раздробленные иониты и наполнитель (полиэтилен) вальцуют до листа толщиной 0,3–0,4 мм, затем прессуют с армирующей тканью (капроном или лавсаном) при повышенной температуре (140°C) и давлении (около 250 атм).

Рассмотрим, каким образом в результате электрохимической активации воды осуществляется ее

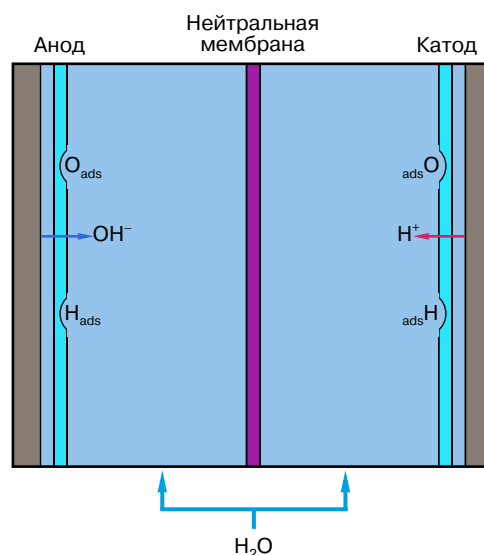
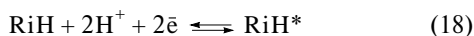


Рис. 1. Электрохимическая активация воды. Двухкамерный электролизер

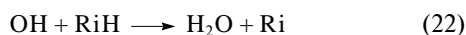
глубокая очистка. Одной из типичных электрохимических реакций органических соединений на катоде является



В частности, по этому механизму восстанавливаются на катоде N-нитрозамины, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. В объеме активированного раствора катодной камеры или на поверхности электрода возможна, кроме того, реакция

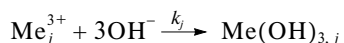
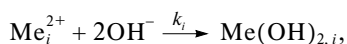


где Ri – исходное органическое соединение (спирты, альдегиды, эфиры, непредельные карбоновые кислоты, оксикислоты, альдегидокислоты). Возможны также реакции типа:



Опыт показывает, что под действием электрического тока валентно-ненасыщенные частицы (радикалы), обладающие свободной валентностью, вызывают достаточно глубокую деструкцию молекул органических соединений вплоть до конечных продуктов разложения, CO_2 и H_2O .

Образующиеся же в результате реакции (1) гидроксид-ионы вступают в химические реакции образования гидроокисей труднорастворимых соединений, соединений двух- и трехвалентных металлов:



Если в процессе электролиза воды выполняются условия, при которых достигается значение произведения растворимости гидроокисей этих металлов, последние отделяются от раствора.

Как показывает опыт, в процессе электрохимической активации воды рН католита изменяется на две-три единицы рН. Это обстоятельство при прочих неизменных условиях понижает концентрацию ионов двухвалентных металлов на четыре порядка, а концентрацию ионов трехвалентных металлов – на шесть порядков.

О МЕХАНИЗМЕ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

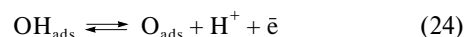
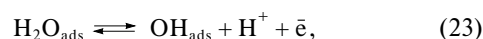
Приведем сначала несколько известных положений по формированию поверхностных связей между полупроводниковым материалом и адсорбированной на его поверхности валентно-ненасыщенной частицей, например адсорбированным атомарным кислородом.

На поверхности любого полупроводникового материала имеются в наличии так называемые обо-

рванные связи *n*- или *p*-типа. Реконструкция в большинстве случаев приводит именно к уничтожению или сокращению числа оборванных связей. Кроме того, адсорбированный атомарный кислород при определенной ориентации на поверхности полупроводника может притягивать на себя электроны из зоны проводимости его, образуя при этом дальнедействующую ионную связь с подложкой.

Итак, допустим, что атомарный кислород и другие валентно-ненасыщенные частицы, являясь весьма неустойчивыми, активно включаются в различные химические превращения на поверхности полупроводникового или в принципе любого твердого материала после его погружения в электрохимически активированный раствор серной кислоты. Следствием этого явится десорбция примесей с поверхности того или иного твердого материала. Кроме атомарного кислорода активную роль играют и другие валентно-ненасыщенные частицы (H_{ads} , OH_{ads}).

Выше рассмотрен механизм активации раствора серной кислоты при потенциалах платинового анода $\phi_a > 2,2$ В (реакции (10)–(15)). В области же средних значений анодных потенциалов $1,2 \text{ В} < \phi_a < 2,2$ В возможно:



Если электрохимическая реакция (23) является замедленной стадией электродного процесса и практически необратимой, можно получить простое выражение для плотности тока в рассматриваемом случае:

$$\frac{i}{2F} = k_{0,1} C_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}} = k_{0,1}^* C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (25)$$

Критерием оценки адсорбции молекул воды на электроде служит, согласно (25), зависимость $\frac{i}{2F} = f(C_{\text{H}_2\text{O}})$, где $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – объемная концентрация воды в растворе серной кислоты. Эта зависимость (с учетом коэффициентов активности) экспериментально получена при потенциале $\phi_a = 1,8$ В (рис. 2).

В основу механизма очистки поверхности полупроводниковых материалов от примесей органических соединений в электрохимически активированном растворе серной кислоты положены те же реакции (18)–(22), которые были описаны выше. И в том и в другом случае основную роль играют валентно-ненасыщенные частицы (радикалы). Что же касается очистки поверхности полупроводникового материала от примесей металлов, то здесь все зависит от растворимости металлов и их оксидов в серной кислоте. Растворение металлов и удаление их с поверхности могут происходить непосредственно, без участия окислителя, с выделением активного водорода, способствующего удалению соединений

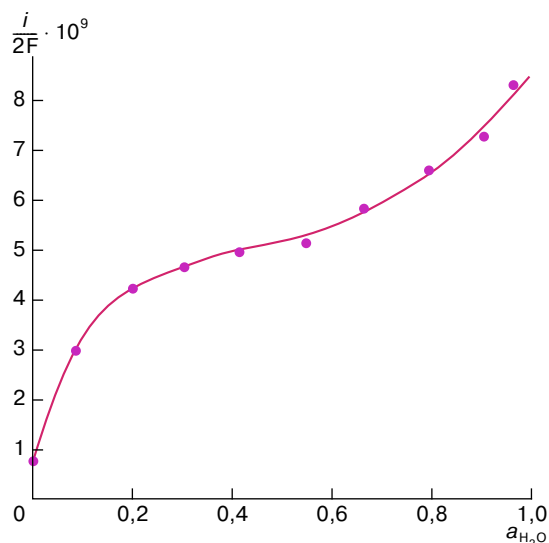
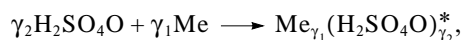
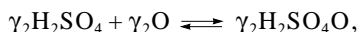


Рис. 2. Зависимость плотности анодного тока от активности молекул воды при $\phi_a = 1,8$ В

хлора и брома (Na, K, Ba, Ca, Zn, Sn, Al и др.), или с участием атомарного кислорода как окислителя (Hg, Fe, Mn, Ag, Cu, Mo и др.) по схеме



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные закономерности электрохимической активации воды и водных сред, используемые в процессе разработки новых экологически безопас-

ных технологий, являются лишь введением в рассматриваемую проблему. Дополнительную информацию о ней можно получить в рекомендуемой литературе. Проблема эта достаточно новая, особенно если ее рассматривать с точки зрения практического приложения, поэтому она требует дальнейшего развития и обобщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
2. Карбаинов Ю.А., Чернова Е.Е., Хаханина Т.И., Ключева Т.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 34, № 5. С. 1213–1218.
3. Карбаинов Ю.А., Хаханина Т.И., Долгушин В.Т., Зуева А.В. // Там же. Т. 36, № 8. С. 88–91.
4. Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990. 536 с.
5. Карбаинов Ю.А. // Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1995. С. 141–142.

* * *

Юрий Александрович Карбаинов, доктор химических наук, профессор Томского политехнического университета, зав. кафедрой аналитической химии и технологии электрохимических производств, действительный член Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ), заслуженный химик РФ, заслуженный деятель науки Бурятии. Область научных интересов – электроаналитическая химия, теоретическая и прикладная электрохимия, кинетика электродных процессов, экологически чистые ресурсосберегающие технологии. Автор 210 научных трудов, трех учебных пособий.