

- gregates of Titanium Oxide Nanoparticles // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2004. – V. 78. – № 4. – P. 515–521.
9. Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В. Зависимость дисперсности нанопорошков металлов и процесса их агломерации от температуры газовой среды при электрическом взрыве проводников // Физическая мезомеханика. – 2004. – № 7. – Ч. 2. – С. 340–343.
  10. Лернер М.И. Образование наноразмерной фазы при электрическом взрыве проводников // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 6. – С. 91–95.
  11. Куприянов Л.Ю. Возможности нанотехнологий для создания новых типов высокочувствительных сенсоров // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 30–35.
  12. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. – М.: Мир, 1968. – 671 с.
  13. Waldner G., Pourmodjib M., Bauer R., Neumann-Spallart M. Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes // Chemosphere. – 2003. – V. 50. – P. 989–998.
  14. Krysa J., Keppert M., Waldner G., Jirkovsky J. Immobilized particulate TiO<sub>2</sub> photocatalysts for degradation of organic pollutants: Effect of layer thickness // Electrochimica Acta. – 2005. – V. 50. – P. 5255–5260.

Поступила 12.02.2009 г

УДК 544.54;628.16

## РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА И ОБМЕНА ПРИ ДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ НА ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ МЕТАЛЛ – РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

Н.Б. Шахова, Г.Г. Савельев, Н.А. Яворовский, Т.А. Юрмазова

Томский политехнический университет

E-mail: danilenko@tpu.ru

*Определены продукты химических реакций, происходящих при действии импульсных электрических разрядов на границу раздела фаз железо – растворы солей, содержащих ионы Ni<sup>2+</sup> и HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Показано, что в формировании продуктов принимают участие локально инициируемые нагреванием реакции гидролиза и обмена, происходящие без изменения степени окисления растворённого вещества.*

### Ключевые слова:

*Импульсный электрический разряд, электроэрозия, диспергирование, оксиды и гидроксиды железа, очистка воды, химические реакции.*

### Введение

В работах [1–3] показано, что при действии импульсных электрических разрядов на растворы солей NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в слое гранул железа имеет место восстановительное действие разряда, а в растворах MnSO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> – окислительное. Это связано с тем, что часть энергии электрического разряда расходуется на диспергирование гранул металла, которые фактически представляют собой электроды, распределенные по объему водного раствора, с образованием высокодисперсного металла. Другая часть энергии расходуется на разложение среды с образованием радикалов OH·. Продукты этих воздействий в зависимости от наличия тех или других реагентов проявляют соответствующие окислительно-восстановительные свойства.

Возможны и другие пути расходования энергии электрического разряда на возбуждение химических реакций. В частности, тепловая энергия, которая выделяется в микронных областях, как непосредственно из плазмы электрического разряда, так и при остывании нагретых до 2000 °C [4] частиц металла, вызывает локальное повышение температуры раствора и может ускорить (сделать возможными) реакции обмена и гидролиза, в том числе и

без изменения степеней окисления элементов растворённого вещества.

Однако пока роль локального нагревания в осуществлении химических реакций в электрических разрядах не выяснена. Очевидно, что роль теплового канала должна сильно возрасти, если исключить реакции окисления-восстановления.

В настоящей работе исследована роль этого теплового канала в возбуждении химических реакций действием импульсных электрических разрядов на границу раздела фаз Fe – растворы. Для этого исследованы системы, в которых не происходит окисление или восстановление растворённых веществ, – растворы, содержащие Ni<sup>2+</sup> и HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### Экспериментальная часть

Опыты проводили на установке и по методике [1–3] при 20 °C. В качестве рабочих растворов применяли растворы, содержащие ионы HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Ni<sup>2+</sup> концентрацией от 10 до 500 мг·л<sup>-1</sup>, для приготовления которых использовали дистиллированную воду и соли: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.».

В качестве гранул, на поверхности которых происходят микроразряды, использовали стружки

железа (сталь Ст3) с характерными размерами ~10×5×2 мм.

На гранулы железа, находившиеся в растворе, действовали импульсами напряжения длительностью 15...20 мкс и частотой следования 300 с<sup>-1</sup>, напряжением 500 В. Максимальный ток разряда достигал 250 А. Энергия импульса – 0,5...2 Дж·имп<sup>-1</sup>.

При обработке импульсными электрическими разрядами железных гранул, погруженных в рабочий раствор, происходит образование суспензии, состоящей из частиц эродированного металла нано- и микрометрового размера и раствора. Для получения сухих электроэрозионных порошков суспензию фильтровали через фильтр «синяя лента» для отделения твердофазного продукта, который затем сушили при температуре 20 °С. Исследования химического состава и строения твердофазного продукта проводили методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 в области спектра (4000...400 см<sup>-1</sup>) с использованием приставки диффузного отражения и носителя КВг (спектральное разрешение 4 см<sup>-1</sup>) [5, 6].

Анализ фильтрата на содержание ионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup> проводили методами фотоколориметрии по соответствующим методикам [7].

**Кинетика.** В экспериментах по определению скорости удаления анионов H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> и катионов Mn<sup>2+</sup> из растворов их солей при действии импульсных электрических разрядов [2, 3, 8] было показано, что процесс описывается законом первого порядка:

$$\lg C_t = -k'_i t^{1+\nu} + \lg C_0, \quad (*)$$

где C<sub>0</sub>, C<sub>t</sub> – начальная и текущая концентрация ионов в растворе, мг·л<sup>-1</sup>; k<sub>i</sub>' – эффективная константа, учитывающая характеристики электрического разряда и константы скорости химических реакций, мг·(л·с<sup>ν</sup>)<sup>-1</sup>; t – время действия импульсного электрического разряда, с; ν – показатель степени, зависящий от геометрии контактов в слое гранул и материала гранул.

Проведенные аналогичные исследования кинетики извлечения анионов HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> и катионов Ni<sup>2+</sup> из растворов солей при действии импульсного элек-

трического разряда в реакторе с железной стружкой показали, что полученные экспериментальные зависимости также соответствуют ур. (\*), рис. 1. При кинетическом анализе первая точка обычно выпадает из ряда, что обусловлено взаимодействием примеси с гранулами до действия разряда.

Как видно из рис. 1, экспериментальные зависимости соответствуют ур. (\*). Для всех кинетических кривых достоверность аппроксимации R<sup>2</sup> ≥ 0,98.

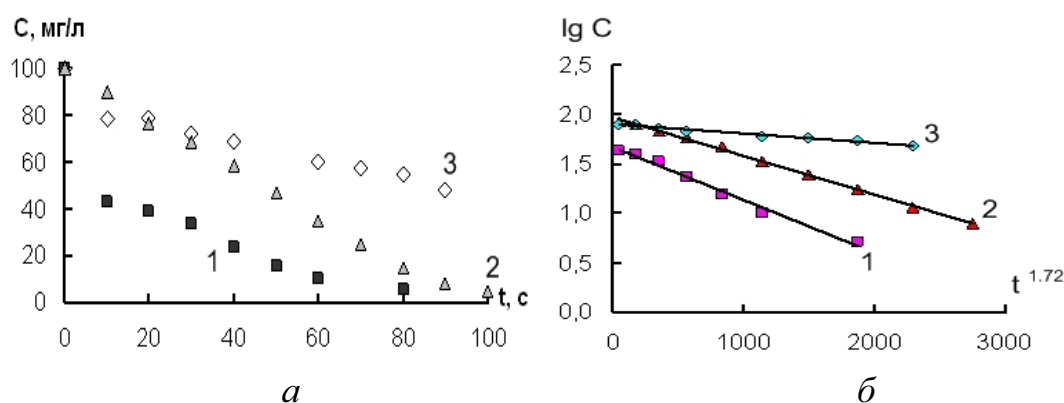
На примере ионов Ni<sup>2+</sup> было изучено влияние объема раствора на скорость извлечения растворённого вещества при постоянном количестве гранул. Как видно из рис. 1, извлечение ионов никеля при объеме раствора 100 мл (при этом раствор только заполняет межгранульное пространство), протекает интенсивнее, чем при объеме 600 мл (большая часть раствора находится вне непосредственного действия разряда). Однако эффективные константы k<sub>i</sub>' для ур. (\*) отличаются, как и объёмы, примерно в 6 раз (9·10<sup>-4</sup> и 5·10<sup>-5</sup>, соответственно), т. е. различие обусловлено простым разбавлением продуктов. Этот факт свидетельствует о том, что реакции в импульсных электрических разрядах сильно локализованы. Представлению о сильной локализации и полном реагировании растворённого вещества в микрообъёмах вспышек соответствует описание процесса одним и тем же уравнением первого порядка по растворённому веществу для весьма разнородных 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> [8].

Таким образом, с учётом данных [2, 3, 8], можно привести значения ряда эффективных констант для анионов и катионов к одному объёму, например 600 мл (табл.).

**Таблица.** Значения эффективных констант для анионов и катионов, приведенных к одному объёму 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>

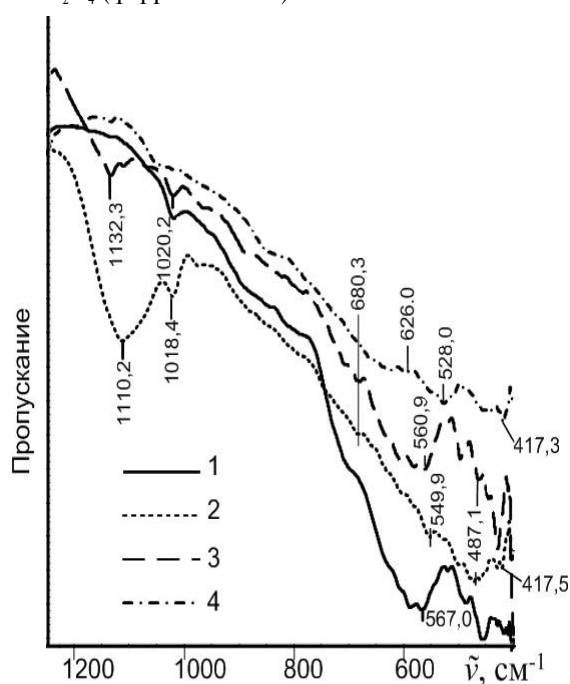
**Анализ твёрдых продуктов.** Для определения в какой форме происходит извлечение никеля и кремния из растворов под действием импульсных



**Рис. 1.** Обработка растворов импульсными электрическими разрядами. Зависимость: а) C(t); б) lg C – t<sup>1.72</sup>. 1) Ni<sup>2+</sup> (V=100 мл), 2) HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> (V=600 мл), 3) Ni<sup>2+</sup> (V=600 мл). C<sub>0</sub>(Ni<sup>2+</sup>)=100 мг·л<sup>-1</sup>; C<sub>0</sub>(Si<sup>4+</sup>)=100 мг·л<sup>-1</sup>

электрических разрядов был проведен ИК-анализ осадка (высушенной суспензии), образующегося при действии импульсных электрических разрядов на железные гранулы в растворе соли, содержащей ионы  $\text{Ni}^{2+}$  (рис. 2), и в растворе соли, содержащей ионы  $\text{HSiO}_3^-$  (рис. 3). Для сравнения на тех же рисунках приведены ИК-спектры продукта электроэрозии железных гранул в дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$ , а также продукта электроэрозии железных гранул в  $\text{H}_2\text{O}$  после сорбции на нем в статических условиях ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{HSiO}_3^-$ . Кроме того приведен ИК-спектр для гидроксида никеля (II), полученного химическим путем.

В ИК-спектре для образца, полученного в результате действия импульсных электрических разрядов в растворе соли, содержащей ионы никеля (рис. 2), проявляются полосы поглощения 417,5 и 1110,2  $\text{см}^{-1}$ . В работе [6] приведены полосы поглощения для  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (415 и 1110  $\text{см}^{-1}$ ). Так как спектры однотипных ферритов близки, то полосы поглощения 417,5 и 1110,2  $\text{см}^{-1}$  могут быть идентифицированы как принадлежащие соединению  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (феррит никеля).



**Рис. 2.** ИК-спектры продуктов, полученных в результате действия импульсных электрических разрядов на гранулы железа: 1) в дистиллированной воде; 2) в растворе соли, содержащей  $\text{Ni}^{2+}$ ; 3) после сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из раствора ( $500 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ), на продукте электроэрозии Fe-гранул; 4) спектр  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , полученного химическим путем

В ИК-спектре для гидроксида никеля, полученного химическим путем, проявляется полоса 417,5  $\text{см}^{-1}$ , поэтому полоса 417,3  $\text{см}^{-1}$  может быть идентифицирована и как принадлежащая  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , так и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

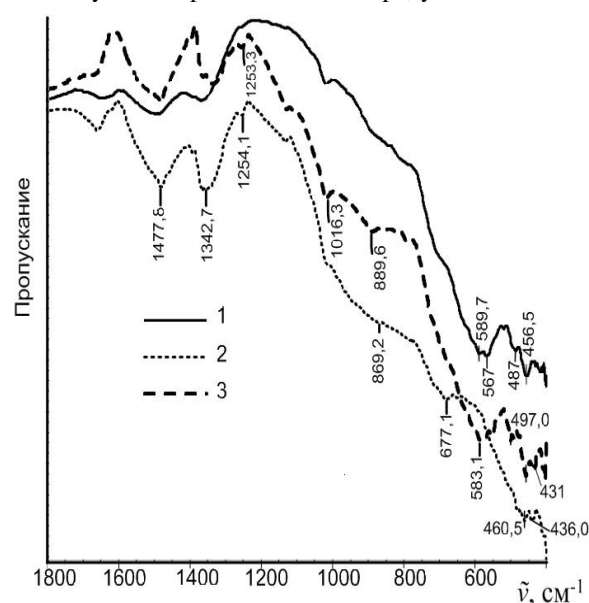
Кроме того в ИК-спектре для образца, полученного в результате действия импульсных электрических

разрядов в растворе соли никеля, проявляется полоса поглощения 680  $\text{см}^{-1}$ . Эта полоса также наблюдается в ИК-спектре для образца, полученного в результате сорбции ионов никеля из раствора на электроэрозионном порошке, поэтому можно предположить, что происходит частичная адсорбция растворенного вещества. Наличие полосы 626  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии в продукте  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Таким образом, согласно ИК-спектроскопическим данным, продукты диспергирования железа при действии на них импульсных электрических разрядов в растворе соли, содержащей катионы  $\text{Ni}^{2+}$ , имеют состав  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Как видно из рис. 3, в случае образцов, полученных при действии импульсных электрических разрядов в растворе соли, содержащей ионы  $\text{HSiO}_3^-$ , в спектре имеются полосы поглощения 869,2; 677,1; 436,0  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 431,0  $\text{см}^{-1}$  также проявилась в спектре образца, полученного после сорбции этих ионов в статических условиях из раствора на электроэрозионном порошке.

В работе [6] приведены полосы 430, 860, 890  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . В интервале частот поглощения от 1000 до 1600  $\text{см}^{-1}$  полосы поглощения образца электроэрозионного порошка, полученного при действии импульсных электрических разрядов в дистиллированной воде, совпадают с полосами поглощения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , что свидетельствует об образовании этих продуктов.



**Рис. 3.** ИК-спектры продуктов, полученных в результате действия импульсных электрических разрядов на гранулы железа: 1) в дистиллированной воде; 2) в растворе соли, содержащей  $\text{HSiO}_3^-$ ; 3) после сорбции ионов  $\text{HSiO}_3^-$  из раствора ( $100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) на продукте электроэрозии Fe-гранул

Таким образом, согласно экспериментальным данным, в состав продуктов диспергирования железа при действии на них импульсных электрических разрядов в растворе соли, содержащей анио-

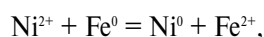
ны  $\text{HSiO}_3^-$ , входят:  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и адсорбированные исходные анионы.

**Химические реакции.** На основании экспериментально определенного состава продуктов и известных термодинамических данных могут быть установлены физические и химические процессы, происходящие при действии импульсных электрических разрядов на слой металлических гранул в растворах солей, содержащих ионы  $\text{HSiO}_3^-$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

В случае ионов никеля, первоначальная быстрая реакция происходит как при действии разряда, так и без него, что может быть объяснено только восстановлением ионов  $\text{Ni}^{2+}$  эродированным железом, так как адсорбция ионов  $\text{Ni}^{2+}$  незначительна. Так как металлический никель в продуктах электроэрозии не обнаруживается, то следует предположить, что он быстро окисляется до гидроксида.

Таким образом, наиболее важными реакциями, протекающими при действии импульсных электрических разрядов в слое железных гранул, погруженных в раствор, содержащий ионы никеля, являются, на наш взгляд, следующие реакции:

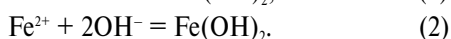
- а) окислительно-восстановительное взаимодействие ионов никеля и эродированных наночастиц железа:



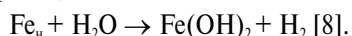
с последующим быстрым окислением Ni:



- б) Прямое осаждение Ni (II) и Fe (II) в щелочной среде и их соосаждение:



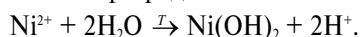
Значительно большее количество  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  получается за счёт реакции эродированного железа с водой по реакции



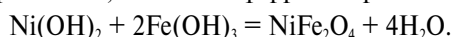
Реакции (1) и (2) возможны, так как при действии импульсных электрических разрядов увеличивается pH раствора. Это увеличение в случае нахождения в растворе сульфат-иона может быть связано с его восстановлением по реакции:



- в) Осаждение ионов никеля по реакции гидролиза, происходящей за счёт нагревания раствора эродированными частицами и непосредственно электрическим разрядом:

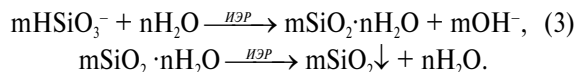


- г) Кроме того, возможно ферритообразование:

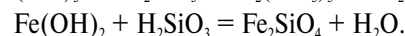
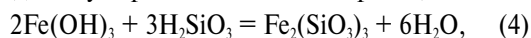


Эта реакция, например, происходит при небольшом (до 600 °С) повышении температуры в продуктах электрохимической коагуляции [10].

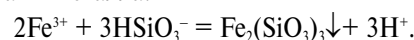
В случае кремнийсодержащих растворов окислительно-восстановительное взаимодействие не возможно. Поэтому первичным химическим процессом может быть только высокотемпературный гидролиз:



При высокой локальной температуре в зоне разряда могут протекать обменные реакции:



Образование силикатов железа возможно также в результате реакции осаждения сверхравновесными ионами металла:



Как показал проведенный анализ ИК-спектров, в случае ионов кремния параллельно протекает адсорбция ионов  $\text{HSiO}_3^-$  на поверхности продуктов окисления диспергированного железа (Y-FeOH). При этом, по данным [11], на поверхности образуется поликремниевая кислота (X-SiOH), силанольные группы которой ·SiOH взаимодействуют с поверхностными OH-группами оксигидроксида железа:



**Эффективность различных каналов расходования энергии разряда** можно оценить по величинам эффективных констант скорости, приведённым в таблице. При этом надо иметь в виду, что локальный нагрев и образование активных частиц в микрорегионах действия разряда имеет место всегда, в то время как реализация конкретных типов реакций – окисления, восстановления, гидролиза и обмена – зависит от природы растворённого вещества (веществ) и металла. Эта природа может быть учтена с помощью соответствующей величины энергии Гиббса, однако затруднительно подобрать однородные системы с одинаковыми термодинамическими характеристиками. Кроме того для сравнения важны и кинетические характеристики (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, сам механизм реакции). Поэтому сравнение может быть только качественным и неполным. Мы выбрали для этой оценки системы, где один из каналов либо единственно возможный, либо самый эффективный. Возьмём, например, систему Fe – раствор  $\text{HSiO}_3^-$ . Здесь возможны только термические реакции – гидролиза (3), обмена (4) и адсорбции (5) – без изменения степени окисления. Эффективность этого термического канала можно оценить величиной  $k_i \approx 4 \cdot 10^{-4}$  (см. табл.). В случае системы Fe – раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , наряду с термическими реакциями гидролиза и обмена, возможны реакции восстановления железом. Эффективная константа скорости этого комбинированного превращения  $k_i \approx 3 \cdot 10^{-4}$  (см. табл.).

Для аналогичной реакции  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$  величина такой константы для суммарного процесса восстановления и адсорбции составляет  $8 \cdot 10^{-4}$ . Близость констант гидролиза и восстановления говорит в пользу того, что восстановление идёт в основном при повышенных температурах, через гидролиз в качестве первой стадии. Превышение константы

восстановления над константой гидролиза может быть истолковано также в качестве довода в пользу протекания реакции после охлаждения. В случае системы Fe – раствор  $Mn^{2+}$  или  $H_3AsO_3$ , в которых происходит окисление растворённого вещества, константы скорости меньше, чем для реакций гидролиза и восстановления, что может свидетельствовать о нетермической природе инициирования, а именно об окислении радикалами  $\cdot OH$ , получающимися при действии разряда на воду.

Таким образом, видно, что для рассмотренной системы эффективность реакций растворённого вещества по ряду: восстановление, гидролиз, окисление – уменьшается.

#### Выводы

1. Установлено, что продуктами реакций, происходящих при действии импульсных электриче-

ских разрядов на границу раздела фаз Fe – растворы солей  $Ni^{2+}$  и  $HSiO_3^-$  являются  $NiFe_2O_4$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Fe_2SiO_4$ ,  $Fe_2(SiO_3)_3$ ,  $SiO_2$ ,  $mSiO_2 \cdot nH_2O$ .

2. Показано, что в этих условиях на границе раздела фаз активный металл – раствор соли наряду с реакциями восстановления и окисления протекают реакции гидролиза и обмена без изменения степени окисления атомов растворённой соли. Эти реакции инициируются за счёт высокой локальной температуры раствора в местах действия микрозарядов.
3. Определены эффективные константы извлечения ряда ионов и молекул из раствора при диспергировании железа действием импульсных электрических зарядов, из сравнения которых следует уменьшение эффективности каналов расходования энергии в ряду: восстановление, гидролиз, окисление.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. – № 10. – С. 1659–1663.
2. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А. Химические реакции при действии импульсных электрических зарядов на активную металлическую нагрузку в растворе солей хрома (VI) // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 1. – С. 88–93.
3. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А. Химические реакции, протекающие при электроимпульсном диспергировании железа в водных растворах. // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – №5. – С. 767–772.
4. Descoeudres A., Hollenstein C., Walder G., Perez R. Time-resolved imaging and spatially-resolved spectroscopy of electrical discharge machining plasma // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38 (22). – P. 4066–4073.
5. Накамото Кадзуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
6. Болдырев А.И. ИК спектры минералов. – М.: Недра, 1976. – 194 с.
7. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
8. Даниленко Н.Б. Реакции в разбавленных растворах солей, протекающие при диспергировании металлов импульсными электрическими разрядами. – Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, ТГУ, 2007. – 24 с.
9. 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. – № 9. – Т. 78. – С. 1463–1468.
10. Климов С.И., Семёнов В.В. Использование ферритизированных гальванических шламов в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Перспективные материалы. – 2003. – № 5. – С. 66–69.
11. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. – М.: Стройиздат, 1959. – 288 с.

*Поступила 03.02.2009 г.*