

УДК 662.02: [531.72 + 544.33]

Г.П. МЕТАКСА, Г.Ж. МОЛДАБАЕВА

НАУЧНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ФЛЮИДОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

(Представлена академиком НАН РК Е.И. Роговым)

В статье приведены общие закономерности изменения свойств флюидосодержащих систем при внешних воздействиях. Прикладной аспект отражен в разработанном способе очистки воды от органических и минеральных примесей.

Электрохимическая активация водных солевых растворов, к которым относится водопроводная вода, неизбежно содержащая растворенные вещества, была обнаружена при электролизе, протекающем в диафрагменном электролизере [1]. Здесь в замкнутом объеме между анодом и катодом помещена пористая диэлектрическая мембрана (диафрагма), препятствующая перемешиванию порций раствора, обрабатываемого в зоне анода и в зоне электрохимическими превращениями – образованием кислот у анода и оснований у катода – происходит аномальное изменение реакционной способности раствора. Та часть, которая обрабатывается в зоне анода, в ряде химических реакций по своим свойствам проявляет себя как очень сильная кислота, а обработана в зоне катода проявляет гораздо более щелочные свойства, чем это следует из законов электролиза. Это происходит потому, что увеличивается внутренняя потенциальная энергия раствора за счет структурно-энергетической перестройки воды, в частности изменения структуры окружающих ионы гидратных оболочек. Аномальное состояние сохраняется сравнительно недолго, но только в течении этого промежутка времени раствор считается активированным.

Аномалии реакционной способности, приобретенные в процессе униполярной (в отделенных друг от друга анодной и катодной зонах) электрохимической активации, тем значительней, чем выше напряженность электрического поля в двойном электрическом слое (ДЭС) электрода. При этом ионный состав при прочих равных условиях проведения электролиза играет ведущую роль в процессах массообмена. В таблице 1 приведены теоретические данные по массопереносу разно-

родных ионов при неизменных условиях проведения электролиза.

Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что массоперенос может отличаться в десятки раз при одном и том же используемом электрическом потенциале электролиза. Использование ДЭС с помощью мембран (границы раздела фаз) показало перспективность их применения для улучшения избирательности (селективности) и энергосбережения в ходе электролитических процессов.

При рассмотрении результатов работы мембран в ходе электрохимических процессов [1-3] отмечается, что наиболее совершенным типом мембран являются биологические мембранны. Используемые в настоящее время синтетические и полимерные мембранны существенно уступают природным как по селективным возможностям, так и по энергопотреблению. Отсюда возникает необходимость изучения физико-химических особенностей поведения флюидосодержащих веществ в ответ на внешние воздействия.

В ходе электролиза могут быть реализованы несколько видов откликов на внешние воздействия, однако преобладающими являются концентрационные и тепловые смещения, обусловливаемые разными типами взаимодействий процессов, протекающих со скоростью механических колебаний (скоростью звука, тепловых колебаний). При наложении дополнительного потенциала от внешнего источника устанавливается новый вид равновесия за счет активизации поляризационных процессов, протекающих со скоростями, характерными для электромагнитных процессов. Для физического представления скоростных электрохимических процессов справедливо соот-

Таблица 1. Теоретические значения количества продуктов электролиза (при прохождении тока 1А/час) [1]

Разновидность иона	Масса, г.
Си – из оксидных солей	
Си – из закисных солей	1,186
2,372	
Ag	4.023
Au из солей Au***	2.451
Au из солей Au*	7.354
Zn	1.219
Fe	1.042
Ni	1.094
Pb	3.857
Sn	1.109
Na	0.859
Mg	0.454
Ca	0.747
Al	0.337
H ₂	0.376
O	0.298
Cl	1.322

ношение между длиной волны λ (геометрический или пространственный признак) и T – времени единичного акта взаимодействия (временной признак).

$$\nu = \frac{\lambda}{T} = \lambda \nu :$$

$\frac{1}{T} = \nu$ – частота взаимодействия.

При электролитической диссоциации происходят фазовые превращения на границах раздела твердой, жидкой и газообразной фаз, математическая модель которых удовлетворяет соотношению Смирнова А.П. [5].

$$\ln \frac{\eta}{1-\eta} - \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} = \varepsilon_i \left(\frac{D-D_i}{D_i} \right)^n$$

Здесь левая часть уравнения, характерная для оценки количественных изменений концентрации возбужденных и невозбужденных частиц, уравновешивается последствиями, обеспечивающими эти изменения в твердой, ($n = \frac{1}{2}$) жидкой ($n=1$) и газообразной фазах ($n = \frac{3}{2}$).

Вода в электрохимических процессах является сильнейшим растворителем. Потенциал электродного процесса в нейтральной среде ($ph=7$) равен $-0.059 \times 7 = -0.41$ В [4].

Уравнение электролитической диссоциации имеет вид $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Или через потенциал φ :

$$\varphi = \varphi_0 - 0.059 ph \text{ В, для } ph=7, \\ \varphi = 1.228 - 0.41 = 0.818 \text{ В}$$

0,059 – потенциал процесса восстановления атомов водорода.

Это экспериментально изученные значения разности потенциалов присущие воде с различными (ph) содержаниями атомов водорода. Потенциал водорода принят равным нулю. С позиций волновой механики это равенство означает равновесие сил в молекуле воды H_2O , где два атома водорода удержать атом кислорода должна обеспечиваться соответствующими скоростными соотношениями.

Если представить графически соотношения для скоростей механических (тепловых) колебаний водорода и кислорода, можно заметить, что в точке изгиба наблюдается равновесие пространственно-временных параметров скорости звука $\sqrt{V_{36}} = K$, (далее обозначим его как кинематический параметр K).

$$\text{Так для водорода при } 0^\circ C \quad x_H = 1284 \text{ м/с} \\ K_H = \sqrt{1284} = 35,8$$

$$\text{Для кислорода при } 0^\circ C \quad x_O = 316 \text{ м/с} \\ K_O = \sqrt{316} = 17,7$$

$\frac{K_H}{K_O} = 2$, то есть валентность в данном случае определяется степенными соотношениями кинетических параметров компонентов воды.

А потенциал φ_0 можно определить как линейное соотношение скорости (звука) тепловых колебаний молекул воды и газообразного и водорода

Таблица 2. Значение потенциала напряжений, рассчитанные по скоростным соотношениям

№	Вещества	Стандартный потенциал, В	Соотношения	Отклонение от расчетного значения, %
1	Ртуть	-0.85	$v_1/v_2 = \varphi_0$ (Тпл. Hg)	0
		-0.92	$1233/1451=0.85$ (0°C) $1339/1451=0.92$	0
2	Железо двухвалентное	0.44	$1339/3180=0.42$	4.5
3	Магний	-2.36	$3080/1339=2.3$	3
4	Никель	-0.25	$1339/4900=0.24$	4
5	Кобальт	-0.277	$1339/4780=0.28$	1
6	Медь 2+	0.337	$1339/3750=0.35$	3.8
7	Медь +	0.52	$1339/2270=0.58$	10
8	Серебро	0.799	$1339/1610=0.83$	3.7
9	Золото 3+	1.498	$1339/1000=1.4$	6.6
10	Золото одновалентное	1.692	$1576/1000=1.5$	11.2
11	Алюминий	-1.66	$K_1/K_2=\varphi$ $55.1/36.6=1.5$	10
12	Цинк	-0.763	$36.6/49.39=0.74$	3
13	Железо 3+	-0.771	$39.6/56.4=0.7$	10
14	Платина	1.18	$41.5/36.6=1.13$	4.3
15	Титан	-1.63	$54.22/36.6=1.48$	8
16	Магний	-1.55	$55.4/36.6=1.55$	0

$$\frac{v_{H_2O}}{v_{H_2}} = \frac{1575}{1284} = 1,227 = \varphi_0$$

Значение величины изменения удельного сопротивление воды при изменении температуры на 1° определяется как $\alpha = \frac{1}{237} = 0.036$, а $K_1 = \sqrt{\alpha} = 0.06$

Этому же значению б равен тепловой коэффициент в формуле изменения скорости звука в воде от температуры: $n_t = n_0 + \beta(t - t_0)$.

Отсюда следует вывод о существовании взаимосвязи между валентностью, температурой, скоростью и удельными значениями потенциала в уравнении электрохимической диссоциации воды.

Если эти соотношения справедливы для воды, тогда зная скорости продольных и поперечных колебаний в твердом веществе можно получить значения стандартных потенциалов для металлов по отношению к водороду в воде. В таблице (2) приведены эти соотношения, в которых справочные экспериментальные данные и расчетные практически совпадают. Это означает, что выявленные взаимосвязи между скоростями механических колебаний на границе раздела фаз могут быть использованы для практичес-

кого применения, например, при очистке воды от техногенных отходов.

В природных условиях процессы естественной электрохимической активации осуществляются на границах раздела твердой и жидкой фаз. Ниже приведены экспериментальные результаты, полученные при очистке воды под действием разности температур.

Оценку изменений, происходящих в воде под действием техногенных факторов, проводили путем последовательного вымораживания легких и тяжелых фракций алматинской водопроводной воды. Так на первой стадии замерзания (первая ледовая корочка на поверхности воды) по данным ИК – спектроскопии в поверхностный слой притягиваются все примеси органического происхождения, в том числе чистый углевод (сажа). Образцы для ИК – спектров готовили путем выпаривания. Остальной незамерзший раствор (тяжелая вода) также подвергали выпариванию и анализировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), т.к. многие полосы ИК – спектра не удается уверенно идентифицировать. По данным РФА видно, что в растворе, имеющем низкую температуру замерзания, концентрируется вещества минерального происхождения такие как

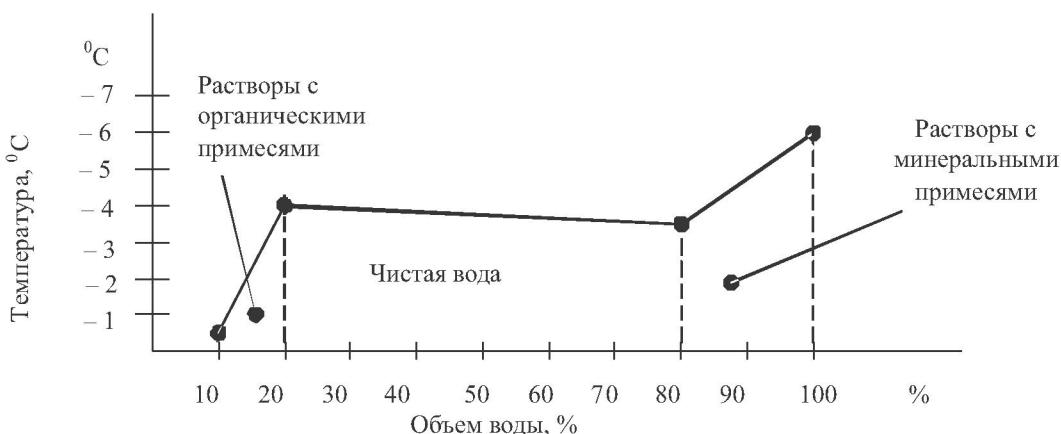


Рис. 1. Объемные соотношения для получения чистой воды вымораживанием

алюмосиликаты (альбит, микроклин, карбонатные соединения и соединения тяжелых металлов (Fe, Pb и др.)

Размороженная предложенным способом вода (3/4 объема) обладает улучшенными вкусовыми качествами и повышенной прозрачностью.

Для оценки изменений, происходящих в воде под действием техногенных факторов, использовали воду водопроводной сети г. Алматы и снеговые осадки этого же региона.

Выделение легких и тяжелых фракций исходной воды произошли вымораживанием по следующей схеме:

I. Замораживание до появления первого ледового слоя

II. Отбор пробы низкозамерзающей воды путем отделения ледовой корочки от основной массы замораживаемого объема[^]

III. Замораживание остатка до стадии неполного замерзания объема[^]

IV. Удаление жидкой фракции «тяжелой» воды

V. Отделение ледовой массы очищенной воды

Полученные 3 фракции воды с различным химическим составом разливали в отдельную химпосуду для проведения инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгенофазового анализа каждого образца.

Для измерения электросопротивления полученных фракций использовали специальный кварцевый баллон. Замеры выполняли на мегоммет-

ре Ф 4102/1 – 1 М (измерительное напряжение 100В.)

Полученные данные свидетельствуют о том, что под влиянием разности температур объема воды и окружающего воздуха в замерзающей воде можно выделить три раствора с разной температурой замерзания. На рисунке 1 приведены объемные соотношения для получения чистой воды вымораживанием.

В проведенном исследовании мы использовали для очистки воды разность температур для чего, выбирали условия, которые можно легко реализовать в бытовых условиях, используя холодильные камеры. Для больших объемов очистки, например, в городских отстойниках такая методика очистки не эффективна. Здесь лучшие результаты может дать электролизная (диализная) технология очистки, при использовании которой основной движущей силой для проведения процесса расслоения является контактная разность потенциалов.

Таким образом, обсуждая совокупность проведенных экспериментальных фактов, можно заметить, что получаемые выводы из конкретных исследований невозможно объяснить, пользуясь узкоспециальными знаниями одной науки, например, химии, физики, биологии. Необходим поиск общих закономерностей, объединяющих разрозненный экспериментальный материал в целостную систему, имеющую ряд специфических признаков, общих для каждой системы. В данной работе представлены теоретические основы существования взаимосвязи между элект-

рическими и механическими параметрами флюидосодержащих композиций, а так же приведены результаты прикладного эксперимента по очистке воды от техногенных отходов путем изменения условий на границе раздела фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изнарышев Н.А. Электрохимия цветных и благородных металлов. М, Цветмет, 1933, 341 с.
2. Жарменов А.А., Журинов М.Ж. Полимерные ионитовые мембранны в гидроэлектрометаллургии меди. Алматы, Наука, 1988, 112 с.
3. Кононенко Н.А., Березина Н.П., Вольфович Ю.М. Исследование структуры ионообменных материалов методом эталонной пирометрии. // Журнал прикладной химии, 1985, т. 58, №10, с. 2199-2203.
4. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д. Электрохимия гранулированных ионитов. Киев, 1972, 220 С.

5. Смирнов А.П. Общие закономерности развития фазовых переходов // Размытые фазовые переходы, Рига, 1978, с. 3-28.

Резюме

Кұрамында флюиді бар жүйелердің сыртқы әсерден кейін қасиеті өзгеруінің жалпы заңдылықтары көлтірілген. Мұның қолданбалы түрғысы біз дайындаған суды зиянды органикалық және минералды қоспалардан тазарту тәсілінен көрінеді.

Summary

The paper contains common regularities of change of properties of fluid-containing systems under external impacts. The applied aspect is reflected in the developed method of water purification from organic and mineral admixtures.

Институт горного дела имени Д.А. Кунаева
г. Алматы

Поступила 21.12.2009 г.