

Опубликовано в журнале  
«Жизнь и безопасность», №3, 2002, с. 302 – 307.

**А.П.Томилов**  
**Электрохимическая активация - новое направление**  
**прикладной электрохимии**

**Историческая справка.** Русский академик В.В.Петров в 1802 году (за 30 лет до открытия М.Фарадеем законов электролиза) с помощью созданной им высоковольтной гальванической батареи обнаружил, что выделение электролизных газов у электродов сопровождается подкислением воды у анода и подщелачиванием у катода. Разделив пространство между анодом и катодом пористой диафрагмой, В.В.Петров впервые получил воду, обогащенную продуктами преимущественно катодных или преимущественно анодных электрохимических реакций - католит и анолит, соответственно.

В 1807 – 1808 гг. английским исследователем Г.Дэви с помощью электролиза были получены неизвестные ранее металлы - натрий и калий, а позднее электролиз был использован для получения магния и алюминия.

В 1837 году член Российской академии наук академик Б.С.Якоби опубликовал сообщение о разработанном им методе гальванопластики – получении металлических копий с рельефных изделий методом электролиза. Это открытие стало основой промышленного рафинирования меди.

Первые электрохимические заводы для рафинирования меди были построены в 70-х годах XIX века, после изобретения динамомшины. В 1886 – 1888 гг. возникли заводы для электролитического получения алюминия и хлорноватистокислых солей. В 1890 г. введены в эксплуатацию заводы для электролитического получения хлора, щелочи и металлического натрия, а затем для получения водорода и кислорода электролизом воды, для получения электролитического никеля, меди, цинка.

В настоящее время электролиз водных растворов солей, электролиз расплавов, производство аккумуляторов и гальванических батарей представляют одну из крупнейших отраслей промышленности – электрохимическую. Задачи электрохимической промышленности разнообразны. Наиболее важными из них являются:

- рафинирование цветных и благородных металлов;
- получение цветных металлов из руд;
- получение щелочных, щелочноземельных и других легких металлов;
- получение водорода, кислорода, хлора и щелочей;
- электролитический синтез неорганических и органических веществ;
- декоративные и антикоррозионные покрытия металлов;
- изготовление электрических аккумуляторов, гальванических элементов и других химических источников электроэнергии;
- электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов.

Практически весь хлор (мировое производство около 50 млн. тонн в год), почти весь гидроксид натрия, такие металлы как магний и алюминий, производятся электрохимическим путем. Электрохимические процессы играют важную роль в металлургии меди, цинка, кадмия, никеля, олова, натрия, бериллия, циркония, индия и в получении ряда благородных металлов, в том числе золота.

Большинство важнейших современных электрохимических производств представлено размещенными на большом пространстве в тысячи квадратных метров



многотонными электролизерами или гальваническими ваннами, связанными в единый производственный комплекс сетью трубопроводов и электрических линий. Работа этого комплекса обеспечивается целым рядом вспомогательных производств – для очистки воды и приготовления исходных растворов, кондиционирования продуктов электролиза, регенерации и нейтрализации отходов и др.

**Что препятствовало открытию электрохимической активации?** Практически все растворы электролитов, применяемых в процессах прикладной электрохимии, имеют высокую концентрацию и низкое удельное электрическое сопротивление, что связано с требованиями минимизации расхода электроэнергии на единицу получаемого продукта.

В связи с тем, что пресная вода или слабоминерализованные исходные растворы не находили практического применения в прикладной электрохимии в качестве растворов электролитов, то за более чем вековую историю ее развития сформировалось представление о том, что электролиз пресной воды невозможен в связи с малым количеством содержащихся в ней ионов. Это представление было основано на традиционно сложившихся подходах к промышленным электрохимическим процессам, для которых диапазон используемых напряжений на электродах единичной ячейки обычно не превышал 6 вольт при силе тока в несколько сотен ампер.

На самом деле электролиз пресной, ультрапресной и даже дистиллированной воды возможен, только для этого требуется высокое напряжение между электродами, а сам процесс электролитического разложения воды протекает при низкой плотности тока, т.е. с очень большими непроизводительными (с позиций промышленного электролиза) затратами электроэнергии.

**Как было обнаружено явление электрохимической активации?** В 1972 году инженер В.М.Бахир впервые обратил внимание на ранее неизвестный факт: анолит и католит, полученные в диафрагменном электрохимическом реакторе из слабоминерализованной воды, очень сильно отличаются по физико-химическим параметрам и реакционной способности от моделей католита и анолита, приготовленных путем растворения в воде химических реагентов, вид и количество которых определены в соответствии с законами классического электролиза. Дальнейшие исследования показали, что различия в свойствах только что полученных католита и анолита разбавленных водно-солевых растворов от их химических моделей-аналогов (растворов стабильных щелочей или кислот) не являются постоянными, стабильными во времени. По прошествии некоторого времени (время релаксации) свойства и реакционная способность анолита и католита, самопроизвольно изменяясь, становятся равными соответствующим параметрам их химических моделей, т.е. в конечном итоге законы электролиза строго выполняются, но не сразу, а лишь по прошествии достаточно длительного времени - в общем случае от десятков минут до десятков и даже сотен часов.

Обнаруженные значительные различия в реакционной способности и физико-химических параметрах дали В.М.Бахиру основание назвать анолит и католит в период времени их релаксации активированными или, иначе, электрохимически активированными растворами (водой) и сформулировать основные принципы технологии электрохимической активации.

**Электрохимическая активация: феномен и технология.** Электрохимическая активация как физико-химический процесс - это совокупность осуществляемых в условиях минимального выделения тепла электрохимического и электрофизического воздействий на воду с содержащимися в ней ионами и молекулами растворенных веществ в области пространственного заряда у поверхности электрода (либо анода, либо катода) электрохимической системы при неравновесном переносе заряда через границу «электрод-электролит» электронами.

В результате электрохимической активации вода переходит в метастабильное (активированное) состояние, которое характеризуется аномальными значениями физико-химических параметров, в том числе окислительно-восстановительного потенциала, связанного с активностью электронов в воде, электропроводности, pH и других параметров и свойств. Самопроизвольно изменяясь во времени, возмущенные предшествующим внешним воздействием параметры и свойства воды, постепенно достигают равновесных значений в результате релаксации.

Процесс получения электрохимически активированной воды и растворов относится к крайне неравновесным и является объектом изучения интенсивно развивающейся новой области химии - синергетики в химических процессах и химической технологии. Если в традиционной прикладной электрохимии основной задачей является отыскание параметров оптимального **приближения** электрохимического процесса к равновесным условиям, то для электрохимической активации важным является определение параметров оптимального **удаления** от условий равновесного протекания электрохимических реакций.

Электрохимическая активация как технология - это получение и последующее использование электрохимически активированной воды либо в процессах ее очистки от нежелательных компонентов, либо в различных технологических процессах в качестве реагента или реакционной среды с целью управления сложными физико-химическими реакциями, экономии энергии, времени и материалов, повышения качества конечного продукта, уменьшения образования отходов.

Следует пояснить, что термин «вода» в приложении к процессам электрохимической активации, обозначает разбавленный водный раствор электролитов простого или сложного состава с общей концентрацией от нескольких миллиграммов до нескольких граммов в одном литре. В общем случае, это и дистиллированная, и ультрапресная, и пресная, в том числе питьевая, и слабоминерализованная (техническая) вода, т.е. водные растворы электролитов, удельная электропроводность которых значительно изменяется при относительно небольшом изменении концентрации. На рис. 1 показана обобщенная зависимость удельной электропроводности большинства неорганических электролитов - кислот, оснований, солей от их концентрации. Эффекты электрохимической активации ярко проявляются для водных растворов, концентрация электролитов в которых меньше 0,1 моль/л и существенно ослабевают в растворах, концентрация электролитов в которых больше 0,1 моль/л.

Необходимо отметить, что, как правило, продукты реакций, полученные с применением активированных растворов, не изменяют своих свойств и состояния во времени, т.е. не подвержены процессам релаксации. Например, если при взаимодействии воды с высоким содержанием ионов железа с активированным катодом в нерастворимые соединения переводится в три раза больше ионов железа, чем при взаимодействии той же воды с химической моделью катода, то результаты реакции необратимы в обоих случаях.

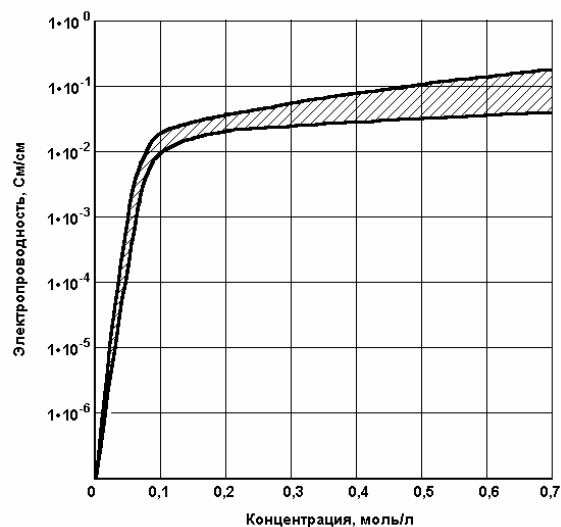


Рис. 1. Обобщенная зависимость удельной электропроводности водных растворов неорганических веществ от их концентрации

**Технические системы для электрохимической активации.** В общем случае, при пропускании постоянного электрического тока через воду на электродах всегда происходят химические реакции и химический состав воды у анода и катода изменяется. Задача электрохимической активации состоит в том, чтобы подвергнуть всю жидкость воздействию электрического поля возможно более высокой напряженности при максимально возможном химическом воздействии и минимальном тепловыделении. Задача весьма непростая, поскольку в любых электрохимических системах, представленных двумя электродами, погруженными в жидкость, наибольшая интенсивность электрофизического воздействия может быть обеспечена только в непосредственной близости к поверхности электрода, т.е. в области двойного электрического слоя (ДЭС).

В связи с этим, для осуществления процессов электрохимической активации необходимы специальные электрохимические реакторы, поскольку традиционные электролизеры, как лабораторные, так и промышленные, сконструированные для оптимальной реализации традиционных технологических процессов прикладной электрохимии, не пригодны для работы на пресной воде или разбавленных водных растворах. Процесс собственно активирования воды происходит только в непосредственной близости к поверхности электрода, где напряженность электрического поля в двойном электрическом слое (ДЭС) достигает сотен тысяч вольт на сантиметр.

ДЭС имеет очень малую толщину: в разбавленных растворах и пресной воде - порядка 0,1 микрона, в концентрированных - намного меньше. Чтобы яснее представить себе, насколько сложно обеспечить соприкосновение всех микрообъемов воды, окружающей электрод, с его поверхностью, допустим, что в стакан погружен электрод в виде металлического прутка диаметром с карандаш. Если допустить также, что область высокой напряженности электрического поля вокруг электрода (область ДЭС) вдруг увеличилась и достигла 1 мм, то, для сохранения пропорций системы, диаметр стакана должен возрасти от 7 сантиметров до 700 метров. Понятно, что обеспечить обработку всей воды этого «озера» у поверхности электрода невозможно, не прибегая к специальным приемам.

Первые специальные технические средства для реализации ЭХА (диафрагменные электрохимические реакторы) были разработаны в 1974 - 1975гг. В.М.Бахиром и его коллегой Ю.Г.Задорожним. В течение почти 20 лет продолжалась напряженная работа по созданию оптимальной конструкции реактора для электрохимической обработки пресной воды и разбавленных водных растворов, которая в конце 80-х - начале 90-х годов завершилась созданием принципиально новой конструкции - проточного электрохимического модульного элемента ПЭМ-1. Но широкое коммерческое использование технологических процессов с применением электрохимически активированных растворов и воды стало возможным лишь в последние 7 - 8 лет благодаря появлению промышленных электрохимических систем нового типа на основе проточных электрохимических модульных элементов третьего поколения (ПЭМ-3, рис. 2.) и реакторов РПЭ в виде блоков элементов ПЭМ-3 различной конфигурации, также созданных вышеназванными изобретателями.

Отличия элемента ПЭМ от известных электрохимических реакторов состоят в следующем:

- Элемент ПЭМ является модульным, имеет малые габариты и вес, в сочетании с высокой производительностью и экономичностью, что позволяет использовать его как в промышленных, так и в бытовых технических электрохимических системах.

- Диафрагма элемента ПЭМ изготовлена из керамики на основе оксидов циркония и алюминия и является очень прочной; она обладает малой фильтрационной способностью, что исключает физическое смешивание катодных и анодных объемов воды, выдерживает трансмембранный градиент давления до 1 атм. при сохранении постоянных размеров электродных камер.
- Диафрагма элемента ПЭМ обладает способностью к адсорбции на поверхности, обращенной к аноду, частиц, заряженных положительно, а на поверхности, обращенной к катоду - отрицательно заряженных частиц, что обуславливает снижение ее электрического сопротивления в разбавленных водных растворах и пресной воде и тем самым снижает расход электроэнергии, а также обеспечивает возможность длительной работы при градиентах давления различных знаков между электродными камерами, что позволяет использовать диафрагму как ионселективную перегородку в электрохимическом реакторе.
- Электродные камеры элемента ПЭМ представляют собой кольцевые удлиненные пространства между цилиндрическими поверхностями электродов и диафрагмы и имеют соотношение размеров, которое позволяет обеспечить одинаковую среднюю скорость движения микрообъемов жидкости в каждом из поперечных сечений, а также создают условия для соприкосновения возможно большего количества микрообъемов воды с поверхностью электрода, т.е. с областью ДЭС.
- Оптимальное сочетание длины и ширины электродных камер в элементе ПЭМ гарантирует отсутствие отрицательного влияния газонаполнения растворов в электродных камерах на энергетические и функциональные характеристики элемента ПЭМ при высокой плотности тока и малом протоке жидкости.
- Элементы ПЭМ в устройствах для электрохимической обработки воды можно соединять гидравлически не только параллельно, но и последовательно в единую гидравлическую цепь без разрыва потока, что невозможно при использовании известных электрохимических реакторов; при этом в цепь можно включать произвольно и в любом порядке как анодные, так и катодные камеры различных элементов ПЭМ, помещая между ними при необходимости вспомогательные устройства (флотационные, каталитические реакторы, системы для регулирования давления, скорости, температуры потоков и т.д.).
- Элементы ПЭМ можно соединять электрически параллельно, последовательно или последовательно-параллельно, что дает возможность не меняя гидравлическую конфигурацию легко переходить при необходимости от схемы биполярного электролизера к схеме монополярного или к схеме биполярно-монополярного электролизера.

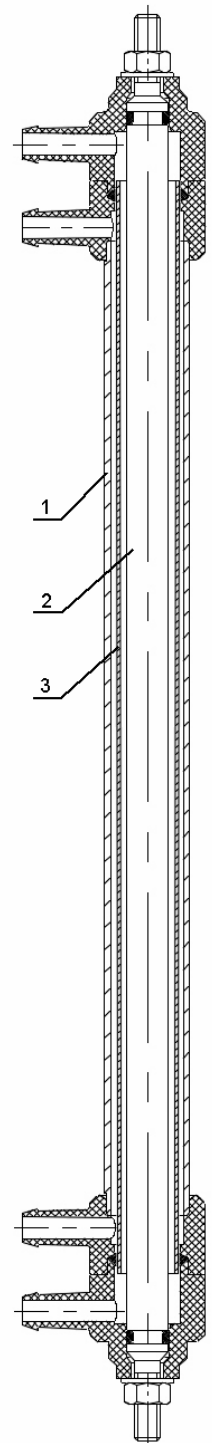


Рис. 2. Элемент ПЭМ в разрезе:

- 1 - катод;
- 2 - анод;
- 3 - диафрагма

В элементах ПЭМ создаются условия, при которых в течение долей секунды большая часть микрообъемов воды подвергается обработке в поле высокой напряженности ДЭС, что позволяет получать у анода воду с ярко выраженными свойствами акцептора электронов (оксидантная вода), в то время, как у катода образуется вода со свойствами донора электронов (антиоксидантная вода). И анолит и католит

являются разновидностями воды с повышенной электрической активностью, которая проявляется в последующих физико-химических или биохимических реакциях не только как самостоятельный фактор, но также как катализатор активности того небольшого количества синтезированных в процессе электрохимического воздействия продуктов анодных или катодных реакций.

**Где электрохимическая активация используется сегодня?** С начала 90-х годов лидером в области исследований ЭХА и разработке различных технологических процессов с использованием электрохимически активированных сред является ОАО «НПО ЭКРАН» и ВНИИИМТ МЗ РФ. Этой же проблемой в сотрудничестве с указанными организациями занимается ряд крупнейших научных учреждений России. К настоящему моменту исследования феномена и технологий ЭХА имеют обширную географию, включая США, Англию, Германию и ряд других стран.

Широкую известность в России и за рубежом получили установки СТЭЛ, которые обеспечивают экологически чистыми стерилизующими и дезинфицирующими растворами (анолитом типа АНК) медицинские и детские учреждения, предприятия коммунального хозяйства, пищевой промышленности, плавательные бассейны.

В таблице 1 показаны сравнительные характеристики электрохимически активированного анолита АНК, полученного в установках СТЭЛ и традиционных химических препаратов для дезинфекции и стерилизации.

Таблица 1

Сравнение характеристик анолита АНК и различных дезинфицирующих растворов

Наименование, страна-производитель	Концентрация рабочего раствора, % (Затемнением показано соотношение концентраций)	Характеристика антимикробного действия					Аллергенность и токсичность: классы по ГОСТ 12.1.007-76 (Затемнением показаны относительные уровни токсичности)	Сочетание дезинфицирующих свойств и моющей способности	Привыкание (адаптация) микроорганизмов к раствору	Стоимость одного литра рабочего раствора (Затемнением показано соотношение цен)
		Бактерии	Микобактерии	Вирусы	Грибы	Споры				
Анолит АНК (Россия)	0,01 – 0,05	+	+	+	+	+	IV	Да	Нет	1 копейка
Гипохлорит натрия (Россия, США и др.)	0,1 – 0,5	+	+	+	+	-	IV	Нет	Да	
Пресепт (США)	0,5	+	+	+	-	-	III	Нет	Да	
Хлорамин (Россия)	1,0 – 3,0	+	+	+	+	-	IV	Нет	Да	
Хлоргексидина биглюконат (Россия)	0,5 – 4,0	+	+	+	-	-	IV	Нет	Да	
Лизоформин-специаль (Швейцария)	0,5 – 4,0	+	-	+	-	-	III	Нет	Да	
Виркон КРКА (Словения)	0,5 – 2,0	+	-	+	-	-	III	Нет	Да	
Лизетол-АФ (Германия)	2,0 – 5,0	+	+	+	+	-	III	Нет	Да	
Сайдекс (США)	2,0	+	+	+	+	-	III	Нет	Да	
Колд Спор (США)	2,0	+	+	+	+	-	IV	Нет	Да	
Деконекс 50ФФ (Швейцария)	0,5 – 4,0	+	+	+	-	-	III	Нет	Да	

Одним из убедительных свидетельств преимущества электрохимически активированного анолита АНК перед традиционными растворами дезинфектантов являются результаты исследований, выполненных в мемориальном институте Battelle (США): установлено, что споры сибирской язвы погибают в анолите АНК в течение нескольких секунд, в то время как в растворе гипохлорита натрия с концентрацией действующего вещества в 12 раз большей, чем в анолите АНК, тот же результат достигается лишь через 30 минут.

Хорошо известны установки типа ИЗУМРУД различных модификаций, снабжающие индивидуальных пользователей, детские учреждения, предприятия пищевой промышленности и общественного питания обеззараженной и структурно улучшенной питьевой водой, не уступающей по полезности родниковой и лучшим минеральным водам. В таблице 2 приведены технические характеристики бытовых медицинских установок ИЗУМРУД различных моделей, серийно выпускаемых в ОАО «НПО ЭК-РАН». Данные установки имеют габариты 230x50x300 мм и вес около 1,9 кг при потребляемой электрической мощности 30-60 Вт.

Таблица 2.

Показатели качества очистки воды в установках «Изумруд».

Наименование загрязняющего компонента	ПДК по данным ВОЗ	Кратная ПДК концентрация загрязнений в исходной воде	Степень очистки, %
Общее микробное число, КОЕ/мл	50 – 100	2 - 10	> 99,9
Коли-индекс, КОЕ/л	3	~ 10 <sup>5</sup>	> 99,99
Вирус полиомиелита, ед/мл	-	до 100 ед/мл	> 99,99
Трихлорэтилен, мг/л	0,005	до 20	70-80
Тетрахлорэтилен, мг/л	0,005	10	89
Бензол, мг/л	0,01	200	74
ПАВ, мг/л	0,5	7 - 8	94
Пестициды(ДДТ), мг/л	-	до 10 мг/л	90
Алюминий, мг/л	0,5	2 8 > 10	63 75 97
Хром, мг/л	0,05	1,5 10 > 100	70 95 > 99
Железо, мг/л	0,3	3 5 10	70 – 80 85 95
Медь, мг/л	1,0	3 – 4 20 - 30	84 от 80 до >99
Цинк, мг/л	5,0	5 10	97 > 99
Мышьяк, мг/л	0,05	3 – 3,5	90
Свинец, мг/л	0,03	2,5 3,5 > 10	65 78 > 95
Фенол, мг/л	0,001	6 10 - 20 > 100	85 50 – 70 80 - 96
Нитраты, мг/л	10	2 3 -3,5	19 – 43 до 10
Нитриты, мг/л	1,0	1,0	80 - 99
Тригалометаны, мг/л	0,1	0,8 2	100 95

**Дополнительные возможности технических систем для электрохимической активации.** Применение проточных электрохимических модульных элементов ПЭМ для решения задач традиционных технологий прикладной электрохимии, позволило создать принципиально новую технологию производства хлора на месте потребления. Данная технология реализована в не имеющих аналогов в мире установках АКВАХЛОР. Сущность процесса, реализованного в установках АКВАХЛОР заключается в том, что в анодные камеры элементов ПЭМ под давлением 0,5 - 0,7

кгс/см<sup>2</sup> медленно, соразмерно скорости электрохимического превращения, вводят 10 - 20 %-ный раствор хлорида натрия. Выделяющийся газообразный хлор удаляется через редуктор на нужды потребителя, например, поступает в эжекторный смеситель и при растворении в воде дает хлорную воду, которую далее используют для обеззараживания природной пресной воды на водоочистных сооружениях или для обработки сточных вод, а католит, образующийся при фильтрации воды и ионов натрия из анодной камеры в катодную через пористую оксидно-циркониевую диафрагму под действием перепада давления, используют в качестве моющего и очищающего агента или реагента-регулятора pH в процессах коагуляционной очистки воды. Важно отметить, что расходные коэффициенты по энергии и хлориду натрия в установке АКВАХЛОР весьма близки к теоретически возможным значениям, что делает данную технологию интересной не только для локальных потребителей хлора, но также для его промышленных производителей.

Источники информации:

1. Бахир В.М., Атаджанов А.Р., Мамаджанов У.Д., Алехин С.А., Мариампольский Н.А., Наджимитдинов А.Х. **Активированные вещества. Некоторые вопросы теории и практики** // Изв. АН УзССР. Сер. техн. наук, 1981, № 5. - С. 68-72.
2. Кирпичников П.А., Бахир В.М., Гамер П.У., Добренев Г.А., Ликумович А.Г., Фридман Б.С., Агаджанян С.И. **О природе электрохимической активации сред** // Докл. АН СССР, 1986. Т. 286. № 3. - С. 663-666.
3. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г. **Электрохимические реакторы РПЭ**. -М.: Гиперокс, 1991. - 35 с; -ил.
4. Бахир В.М., Цикоридзе Н.Г., Спектор Л.Е. и др. **Электрохимическая активация водных растворов и ее технологическое применение в пищевой промышленности**. // Серия: Пищевая промышленность. -Тбилиси: ГрузНИИ научн.-техн. информ., 1988, вып. 3. - 81 с; - ил.
5. Бахир В.М. **Электрохимическая активация**. - М.: ВНИИИ мед. техники, 1992. - 2 ч. - 657 с; - ил.
6. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. **Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия**. - М.: ВНИИИМТ, 1997.- 228 с; - ил.
7. Бахир В.М. **Медико-технические системы и технологии для синтеза электрохимически активированных растворов**. - М., ВНИИИМТ, 1998. -66 с; - ил.
8. Паничева С.А. **Новые технологии дезинфекции и стерилизации сложных изделий медицинского назначения**. - М., ВНИИИМТ, 1998. -122 с; - ил.
9. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И., Сухова О.И. **Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы**. -М.: ВНИИИМТ, 1999, -256 с.; - ил.
10. Бахир В.М. **Современные технические электрохимические системы для обеззараживания, очистки и активирования воды**. -М.: ВНИИИМТ, 1999. - 84 с; - ил.
11. Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Бахир В.М. **Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды**.: -М.: ВНИИИМТ, 1999. - 244 с.; - ил.
12. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. **Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов**. - М.: ВНИИИМТ, 2001. - 176 с.; - ил.

А.П.Томилов. Электрохимическая активация – новое направление прикладной электрохимии. Жизнь и безопасность, №3, 2002, с. 302 – 307.