

УДК 621.382+537.525

РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ ИОНОВ ХРОМА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В КИСЛОРОДЕ

© 0000 г. Д. А. Шутов^а, А. В. Сунгурова^а, А. С. Манукян^а, А. А. Извекова^а, В. В. Рыбкин^{а, *}

^аИвановский государственный химико-технологический университет 153000, Иваново, Россия

*E-mail: rybkin@isuct.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

После доработки 19.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Исследованы кинетические закономерности процессов окисления–восстановления ионов хрома под действием на водный раствор бихромата калия разряда постоянного тока атмосферного давления в кислороде при токах (20–60) мА и концентрациях (0.092–0.39) ммоль/л. Раствор служил катодом разряда. Обнаружено, что под действием разряда начинают протекать обратимые реакции $\text{Cr}^{6+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$ окисления–восстановления ионов хрома. Предельная степень восстановления ионов Cr^{6+} слабо зависит от тока разряда и падает с ростом начальной концентрации раствора. Найдены кажущиеся константы скоростей окисления и восстановления, оценена энергетическая эффективность процесса. Полученные данные сравниваются с ранее полученными результатами для разряда в воздухе и аргоне. Показано, что разряд в аргоне является наиболее эффективным для проведения процесса восстановления.

Ключевые слова: окисление, восстановление, ионы хрома, разряд постоянного тока, раствор

DOI: 10.1134/S0023119319050127

В последнее десятилетие опубликовано несколько сотен работ, посвященных методам очистки воды с использованием различных видов газовых разрядов [1–4]. Основная часть этих работ посвящена окислительной деструкции органических загрязнителей. В то же время работа предприятий различных отраслей промышленности приводит к загрязнению воды солями тяжелых металлов, и, в частности, солями хрома [5]. Соли Cr^{6+} являются сильными токсикантами [5]. Традиционно, Cr^{6+} переводят в менее вредный Cr^{3+} химическими методами [6]. Общим недостатком этих методов является то, что реакции окисления–восстановления являются обратимыми и достижение высокой степени восстановления требует избытка восстановителей, которые являются источником вторичного загрязнения воды. В то же время действие разрядов в разных газах на воду приводит к образованию в ней частиц, обладающих окислительно-восстановительными свойствами [7, 8]. Высокой окислительной способностью обладают радикалы $\cdot\text{OH}$, O , HO_2 , пероксид водорода, озон, тогда как атомы и молекулы водорода и сольватированные электроны являются хорошими восстановителями. Так как образование этих частиц не требует

каких-либо химических реагентов, это делает плазменную обработку привлекательной.

Работ по исследованиям редокс-процессов с участием ионов хрома под действием разряда немного. В работе [9] изучалась кинетика восстановления Cr^{6+} в разряде, называемом Электролиз Тлеющим Разрядом (подводный разряд), при токе 100 мА и концентрации 100 мг/л, и различных добавках фенола. Добавки фенола от 0 до 500 мг/л увеличивали степень восстановления (α) Cr^{6+} от 0.5 до 0.7 за время 900 с. В работе [10] исследовали кинетику разложения фенола и восстановления Cr^{6+} в водных растворах под действием тлеющего разряда в воздухе. Было обнаружено, что в смеси хром–фенол имеет место ускорение как процессов восстановления хрома, так и разложения фенола. В таких смесях энергетическая эффективность восстановления оказалась почти на порядок величины больше, чем в отсутствие фенола [11, 12].

В работе [13] исследовали редокс-процессы в аргоновом разряде при токе 40 мА и концентрации Cr^{6+} 80 мг/л (~1.5 ммоль/л). Максимальная степень восстановления 0.8 достигалась за время обработки 900 с. Данные, полученные в [14] для такого же разряда показали, что величины α

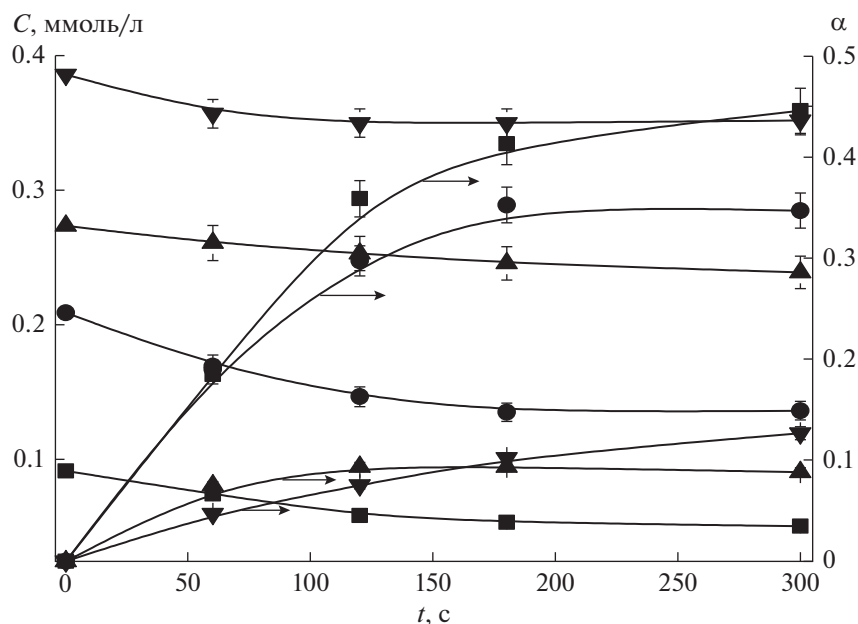


Рис. 1. Изменение концентрации ионов Cr^{6+} и степени восстановления α при разных начальных концентрациях и токе 60 мА. Кривые — расчет по уравнению (2).

сильно зависят от начальных условий (начальной концентрации и тока разряда). Максимальная предельная величина α составила ~ 0.6 при токе 40 мА и концентрации 0.5 ммоль/л.

Насколько нам известно, возможности разряда в кислороде для инициирования редокс-процессов не исследованы. Поэтому целью данной работы было выявление закономерностей кинетики восстановления—окисления ионов хрома под действием разряда в кислороде, и сравнение их с имеющимися литературными данными для разряда в воздухе и аргоне. Можно ожидать, что эти закономерности будут близкими, поскольку качественный состав активных частиц газовой фазы для всех трех плазмообразующих сред является схожим, как и величины катодных падений потенциала [15–17].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов использовалась установка, детально описанная ранее в [16, 17]. Установка включала вакуумный колпак (5 л), внутри которого находился сосуд (70 мл), содержащий водный раствор бихромата калия марки ЧДА заданной концентрации. Диапазон концентраций составлял (0.092–0.39) ммоль/л по иону Cr^{6+} . Технический кислород (99.7%) при расходе $3 \text{ см}^3/\text{с}$ (н.у.) и атмосферном давлении пропусклся через колпак. Разряд зажигали приложением постоянного напряжения между металлическим анодом и раствором (катод). Расстояние ка-

тод—анод составляло 10 мм. Диапазон токов разряда составлял 20–60 мА.

Концентрация бихромат-ионов определялась спектрофотометрически по поглощению на длине волны $\sim 350 \text{ нм}$ (максимум полосы поглощения) [18]. Для измерений использовали спектрофотометр СФ-56 (Россия). Для нахождения суммарной концентрации ионов хрома использовали тот же метод. Для этого ионы хрома со степенью окисления меньшей +6 окисляли персульфатом аммония в кислой среде [19]. Изменения рН раствора в ходе обработки измеряли рН-метром РНТ-028 Kelilong (Китай).

Для получения каждой временной точки кинетической кривой использовали свежую порцию раствора и проводили не менее пяти независимых измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как и для разрядов в воздухе и аргоне, действие кислородного разряда приводит к инициированию редокс-процессов с участием ионов Cr^{6+} (рис. 1). Ход кинетических кривых (выход концентрации на постоянное значение при увеличении времени) показывает, что наряду с расходом ионов Cr^{6+} имеет место и их образование, т.е. процесс протекает обратимо $\text{Cr}^{6+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$.

Формальное описание кинетических кривых мы проводили, используя следующие допущения. Предполагалось, что восстановление ионов

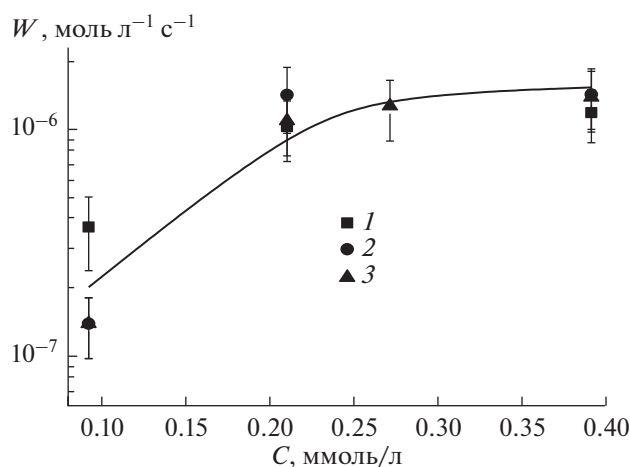


Рис. 2. Зависимость начальной скорости восстановления от начальной концентрации. 1, 2, 3 – токи разряда 60, 40 и 20 мА соответственно.

Cr^{6+} протекает по реакции 1-го кинетического порядка с константой скорости K_{red} , а окисление ионов Cr^{3+} в Cr^{6+} также происходит в реакции 1-го кинетического порядка с константой скорости K_{ox} . Постоянство формальных констант означает, что концентрации частиц, участвующих в окислении–восстановлении, устанавливаются за времена более короткие, чем времена измерений. Измерения показали, что суммарная концентрация ионов хрома не зависит от времени, то есть для каждого времени t

$$[\text{Cr}^{3+}(t)] + [\text{Cr}^{6+}(t)] = [\text{Cr}^{6+}]_0, \quad (1)$$

где $[\text{Cr}^{6+}]_0$ – начальная концентрация ионов Cr^{6+} в растворе.

В рамках этих предположений кинетика ионов Cr^{6+} описывается как

$$[\text{Cr}^{6+}(t)] = \frac{[\text{Cr}^{6+}]_0}{K_{\text{ox}} + K_{\text{red}}} \times \{K_{\text{red}} \exp[-(K_{\text{red}} + K_{\text{ox}})t] + K_{\text{ox}}\}. \quad (2)$$

Оказалось, что соотношение (2) действительно хорошо описывает экспериментальные кинетические кривые (рис. 1). Коэффициент детерминации был не хуже $R^2 \geq 0.98$.

На рис. 1 приведены также степени восстановления α , которые рассчитывались как

$$\alpha = \frac{[\text{Cr}^{6+}]_0 - [\text{Cr}^{6+}(t)]}{[\text{Cr}^{6+}]_0}, \quad (3)$$

где $[\text{Cr}^{6+}(t)]$ – текущая концентрация ионов Cr^{6+} .

При фиксированном токе разряда увеличение начальной концентрации приводит к снижению степени восстановления. Формально, это связано

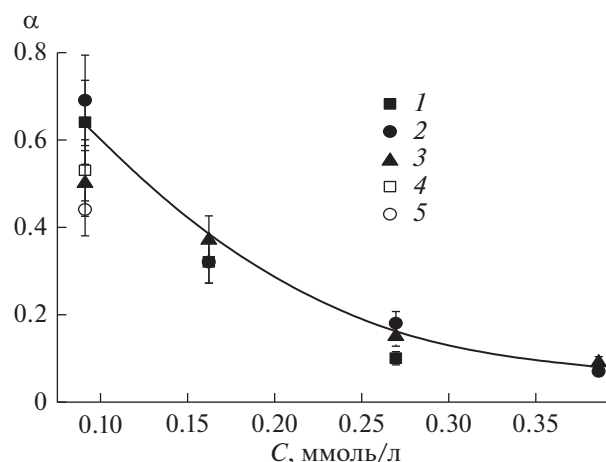


Рис. 3. Зависимость предельной степени восстановления от начальной концентрации при разных токах. 1, 2, 3 – токи разряда 60, 40 и 20 мА соответственно. 4, 5 – аргон и воздух, соответственно, для тока 40 мА [12, 14].

с тем, что с ростом начальной концентрации K_{red} уменьшается, а K_{ox} – увеличивается. Так, для тока 60 мА и концентрации 0.092 ммоль/л K_{red} и K_{ox} составляют $(4.8 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ и $(5.1 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, соответственно, а для концентрации 0.39 ммоль/л – $(2.7 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ и $(2.7 \pm 1) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$. Рост концентрации приводит, вероятно, к тому, что процессы образования активных частиц, участвующих в восстановлении, становятся лимитирующей стадией. Об этом свидетельствуют зависимости скоростей восстановления от начальной концентрации, приведенные на рис. 2. Начиная с определенной концентрации, скорость восстановления перестает зависеть как от начальной концентрации, так и от тока разряда.

Полученные данные о константах, позволяют нам оценить предельно достижимую степень восстановления $\alpha(\infty)$ (рис. 3). Из выражения (2) следует, что при $t \rightarrow \infty$

$$\alpha(\infty) = \frac{K_{\text{red}}}{K_{\text{red}} + K_{\text{ox}}}. \quad (4)$$

Причины уменьшения $\alpha(\infty)$ с ростом начальной концентрации уже обсуждались, а слабая зависимость от тока разряда обусловлена слабой зависимостью K_{red} и K_{ox} от тока. Для всех исследованных плазмообразующих газов (Ar, O_2 , воздух) величины $\alpha(\infty)$ близки, но кинетически предельное значение для разряда в Ar устанавливается наиболее быстро из-за больших констант скоростей (характерное время равно $(K_{\text{ox}} + K_{\text{red}})^{-1}$).

К сожалению, в настоящее время отсутствуют теории, на основе которых можно было бы сравнивать эффективности разрядов разных типов в разных газах. Казалось бы, энергетические показатели

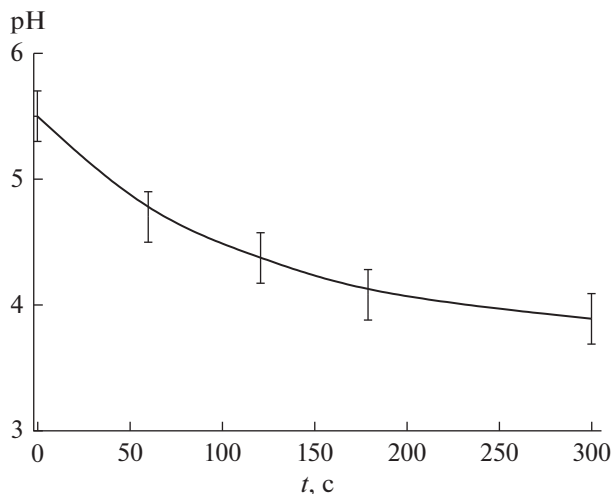
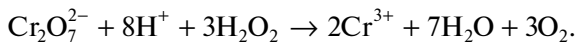


Рис. 4. Изменение pH раствора при действии разряда. Начальные концентрации (0.092–0.39) моль/л. Токи – 20–60 мА. Указан диапазон разброса значений.

(энергетические выходы) должны бы быть самыми общими. Однако, многочисленные данные об энергетических выходах превращения различных веществ, приведенные в работах [20, 21], показывают, что они различаются на несколько порядков величины даже для одного типа разряда, сорта плазмообразующего газа и параметров разряда. Так, в [20] было обнаружено, что кинетика разложения фенола в разряде постоянного тока в воздухе зависит не только от мощности (тока), но и от начальной концентрации, толщины слоя раствора и его объема. Поскольку в работах [12, 14] данные о кинетике окисления–восстановления ионов Cr^{6+} при разряде в воздухе и аргоне были получены в условиях идентичных условиям данной работы, мы можем провести корректное сравнение действия всех трех плазмообразующих газов.

Для разряда в воздухе [12], аргоне [14] и кислороде для концентрации 0.1 ммоль/л и тока 40 мА константы скорости восстановления составили $(4 \pm 0.7) \times 10^{-3}$, $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ и $(2 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Следовательно, концентрации частиц, восстанавливающих Cr^{6+} , в разряде аргона должны быть максимальными, а в разряде в O_2 – минимальными. Согласно данным работы [11], основным восстанавливающим агентом является пероксид водорода. В кислой среде он необратимо восстанавливает бихромат ионы (Cr^{6+}). Стехиометрическое уравнение реакции имеет вид



Наши измерения показали, что при всех токах и начальных концентрациях действие разряда на раствор приводит к его подкислению (рис. 4). Из-

мерение скоростей образования пероксида водорода при разряде в аргоне, кислороде и воздухе было проведено в работе [22]. Было обнаружено, что отношение скоростей образования H_2O_2 равно примерно 1 : 3 : 4 для разрядов в кислороде, воздухе и аргоне, соответственно, а порядок величины скоростей образования составляет несколько мкмоль/(л с). Сравнение этих данных с вышеприведенными данными по константам скоростей и величинами скоростей восстановления (рис. 2) показывает, что гипотеза о роли H_2O_2 является вполне обоснованной.

Используя полученные данные, а также результаты измерений напряженностей электрических полей и катодные падения потенциала, полученные в работах [15–17], мы рассчитали энергозатраты на восстановление 1-го иона Cr^{6+} по соотношению:

$$\eta = \frac{WVN_{\text{AB}}e \times 100}{P}, \quad (5)$$

где W (моль $\text{л}^{-1} \text{ с}^{-1}$) – скорость восстановления при $t \rightarrow 0$, $V = 0.07 \text{ л}$ – объем раствора, $N_{\text{AB}} = 6.02 \times 10^{23}$ – число Авогадро, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ – заряд электрона, P (Вт) – мощность, вкладываемая в разряд.

Расчеты для тока разряда 40 мА и концентрации 0.1 ммоль/л дали следующие значения: аргон – $\eta = 4.2 \times 10^{-2}$ ионов на 100 эВ; кислород – $\eta = 2.9 \times 10^{-3}$; воздух – $\eta = 0.75 \times 10^{-3}$. Несмотря на то, что разряд в воздухе демонстрирует более высокие константы скоростей восстановления, чем разряд в кислороде, энергетическая эффективность разряда в кислороде оказывается выше. Причина связана с тем, что для поддержания одного и того же тока, разряд в воздухе требует больших мощностей.

ВЫВОДЫ

В работе показано, что разряд постоянного тока атмосферного давления в кислороде стимулирует процессы окисления–восстановления с участием ионов хрома в их водных растворах. Предельная степень восстановления Cr^{6+} слабо зависит от тока разряда и уменьшается от 0.7 до 0.1 при увеличении начальной концентрации раствора от 0.09 до 0.39 ммоль/л. Сравнение разрядов в аргоне, воздухе и кислороде показывает, что достигаемые степени восстановления во всех разрядах близки, но в аргоне процесс восстановления протекает быстрее и его энергетические показатели выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 3.1371.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q. // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 348.
2. Locke B.R., Mededovic Thagard S.M. // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. № 5. P. 875.
3. Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 6. С. 3.
4. Magureanu M., Bradu C., Parvulescu V.I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. № 31. P. 313002.
5. Kimbrough D.E., Cohen Y., Winer A.M., Crelman L., Mabuni C.A. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 1999. V. 29. № 1. P. 1.
6. Owlad M., Aroua M.K., Daud W.A.W., Baroutioan S. // Water, Air, Soil Pollut. 2009. V. 200. № 1–4. P. 59.
7. Рыбкин В.В., Шутков Д.А. // Физика плазмы. 2017. Т. 43. № 11. С. 929.
8. Шукуров А.Л., Манукян А.С., Шутков Д.А., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 4.
9. Liu Y. // J. Hazard Mater. 2009. V. 168. P. 992.
10. Шутков Д.А., Сунгурова А.В., Смирнова К.В., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 52. № 1. С. 79.
11. Shutov D.A., Sungurova A.V., Shoukourov A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. V.36. № 5. P. 1253.
12. Бобкова Е.С., Сунгурова А.В., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 3. С. 216.
13. Ke Z., Huang Q., Zhang H., Yu Z. // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. № 18. P. 7841.
14. Шутков Д.А., Сунгурова А.В., Манукян А.С., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 5. С. 429.
15. Bobkova E.S., Smirnov S.A., Zalipaeva Ya.V., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. № 5. P. 721.
16. Smirnov S.A., Shutov D.A., Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. V. 36. № 2. P. 415.
17. Shutov D.A., Smirnov S.A., Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. № 1. P. 107.
18. Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Шербакова Я.И. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 4. С. 216.
19. Национальный стандарт РФ ГОСТ Р 52962-2008. Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома. М.: Стандартинформ, 2008.
20. Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Processing. 2015. V. 35. № 1. P. 133.
21. Malik M.A. // Plasma Chem. Plasma Process. 2010. V. 30. № 1. P. 21.
22. Kovačević V.V., Dojčinović B.P., Jović M., Roglić G.M., Obradović B.M., Kuraica M.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 20. P. 155205.