Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 1 УДК 544.54:628.16

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ НА АКТИВНУЮ МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ЗАГРУЗКУ В РАСТВОРЕ СОЛЕЙ ХРОМА(VI)

© Н.Б.Даниленко, Г.Г.Савельев, Н.А.Яворовский, Т.А.Юрмазова

Научно-исследовательский институт высоких напряжений, Томск
Томский политехнический университет

Поступило в Редакцию 4 мая 2006 г.

Изучено действие импульсных электрических разрядов на водные растворы хрома(VI) в реакторе с алюминиевой и железной загрузкой. Предложен механизм происходящих процессов. Определены изменение величины pH водных растворов хрома(VI), состав и выход образующихся продуктов. Показана возможность очистки воды от храма(VI) этим методом.

В последнее время появился ряд публикаций, посвященных электроразрядному методу очистки воды в реакторах с металлической загрузкой в виде гранул или стружек [1–10]. Условия проведения исследований различались конструкциями применяемых реакторов, расположением, формой и составом электродов, составом и концентрацией растворов. Все это влияет на состав продуктов диспергирования и эффективность извлечения примесей, поэтому пока не существует адекватной модели происходящих процессов. Научный интерес связан с особыми условиями протекания химических реакций в импульсном электрическом разряде (ИЭР), их кинетикой и механизмом. В частности, очевидно, что для различных примесей характерны разные типы реакций: окислительно-восстановительные, кислотно-основные, ионообменные, хемосорбция, соосаждение и др. В то же время тип и характеристики разрядов определяют как условия реакции, так и вид реагентов. Например, в случае безбарьерного разряда материал электрода может участвовать в реакции, причем при изменении электрических параметров могут изменяться доли энергии ИЭР, которые расходуются на электроэрозию (ЭЭ) электрода, нагревание, испарение и ионизацию среды.

Ранее был изучен процесс извлечения из воды примеси As(V) [2] и показано, что полученные результаты можно объяснить в рамках механизма, включающего стадии окисления эродированного металла водой и кислородом с сорбцией арсенат-ионов образующимся гидроксидом железа.

Настоящая работа является продолжением работ [1, 2] и посвящена исследованию химических реакций и зависимости выходов продуктов этих реакций от величины pH и концентрации Cr(VI) при действии ИЭР на металлические загрузки в водных растворах.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на экспериментальной установке, описанной в работе [1]. Электрические параметры, при которых осуществляли исследования: длительность импульса напряжения $\tau_и$ = 10 мкс, частота следования импульсов f = 300 Гц, напряжение U = 500 В для железной загрузки, U = 1000 В для алюминиевой загрузки, максимальный ток I = 250–400 А, энергия одного импульса E = 0.5 Дж.

Обработку раствора проводили в реакторе размерами 10×10 см и высотой 20 см. Загрузка в реакторе имела высоту 2.5–3 см. В работе были использованы модельные растворы $K_2Cr_2O_7$ различной концентрации (от 10 до 400 мг·л$^{-1}$) в дистиллированной воде. Полученную в результате обработки раствора ИЭР суспензию анализировали на общее количество диспергируемого железа $Fe_{общ}$ и, в частности, на Fe(II), Fe(III) путем растворения аликвоты в соляной кислоте [11]. Содержание Fe(0) в суспензии определяли волюмометрическим методом, концентрацию Cr(VI) в фильтрате – после отделения твердого осадка [11]. Состав твердого осадка определяли рентгенофазовым анализом (РФА). Расшифровку данных РФА проводили с использованием баз данных JCPDS (International Centre for Diffraction Data).

В табл. 1 представлены данные о содержании в суспензии Fe(0), Fe(II), Fe(III), из которых видно, что за счет присутствия и участия хрома(VI) происходит окисление большего количества железа. С понижением величины pH доля окисленного железа в суспензии возрастает. Окисление железа хромом(VI) происходит в большей степени до Fe(II), чем до Fe(III). Действие ИЭР на железную загрузку в дистиллированной воде вызывает образование твердого осадка черного цвета. Исследование полученного осадка методом РФА показало, что он содержит Fe(0) и оксиды Fe(II) и Fe(III).

На рис. 1 представлены кривые уменьшения концентрации Cr(VI) в растворе под действием ИЭР при использовании различных загрузок – Al- и Fe-стружек

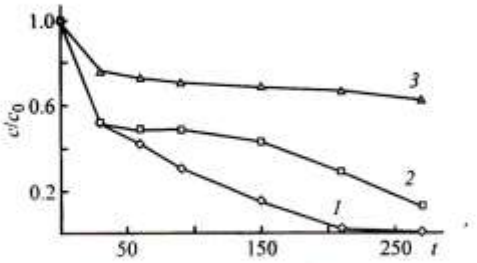

Рис. 1. Зависимость степени извлечения из воды Cr(VI) от времени t (с) действия ИЭР на различные загрузки при c_0 = 25 мг·л$^{-1}$.

c_0 и c – исходная и текущие концентрации Cr(VI) (мг·л$^{-1}$).

Загрузка: *1* – железные стружки, *2* – железные гранулы, *3* – алюминиевые стружки.

Таблица 1

Содержание железа в различных формах в суспензии, получающейся при ЭЭ стружек в воде и растворе Cr(VI)

Исходная концентрация хрома(VI) в модельных растворах $c_{Cr(VI)}$=50 мг·л$^{-1}$, время обработки ИЭР 60 с

Система	pH	Содержание, мас%		
		Fe(0)	Fe(II)	Fe(III)
Fe+вода	2.5	44	3	53
	5.5	87	3.7	9.3
Fe+раствор Cr(VI)	2.5	32	28	40
	5.5	51	35.5	13.5

и гранул Fe. Наиболее эффективно процесс протекает при использовании Fe в виде стружки. Выход реакции восстановления в расчете на единицу массы эродированного металла одинаков для стружек и гранул железа. В отличие от гранул сферической формы при использовании стружки усиливается процесс эрозии, что в свою очередь приводит к ускорению химических реакций восстановления Cr(VI). Хотя алюминий термодинамически активнее железа, он имеет меньшую эффективность в реакции с раствором.

Имеется первоначальный участок быстрого восстановления Cr(VI) металлом (рис. 1), который получается в результате реакции без разряда. После первоначального взаимодействия происходит остановка реакции. Величину данного участка можно определить как в опытах без ИЭР, так и из кривых в условиях ЭЭ. При этом для учета окисления до действия

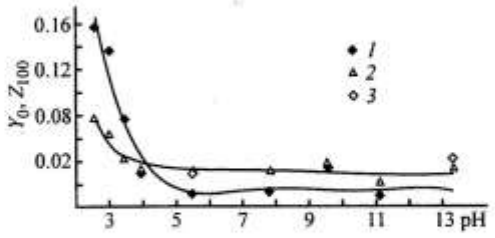

Рис. 2. Зависимость доли восстановленного Cr(VI) от величины pH раствора.

Y_0 – доля хрома(VI), прореагировавшего до действия ИЭР; Z_{100} – относительный выход восстановленного хрома(VI) за время действия ИЭР при t=100 с и c_0 = 50 мг·л$^{-1}$. *1* – Y_0 – экстраполяция уравнения $Y(t)=Y_0+\beta t$, *2* – Z_{100} – при действии ИЭР в течение 100 с, *3* – Y_0 – эксперимент (без ИЭР).

ИЭР можно использовать то обстоятельство, что концентрация хрома(VI) в растворе после первоначального взаимодействия изменяется практически линейно, так что доля прореагировавшего хрома(VI)

$$Y = 1 - c_{Cr(VI)}/c_{0Cr(VI)} = Y_0 + \beta t. \quad (1)$$

На рис. 2 (кривая *1*) приведена зависимость доли хрома(VI) Y_0, восстановленного железом без действия ИЭР, от величины pH. Доля хрома(VI), прореагировавшего до начала действия ИЭР, не зависит от pH в интервале 4–13.5. При pH ниже 4 эта доля резко возрастает. При этом точки, полученные непосредственно в эксперименте, близки к точкам, полученным при экстраполяции.

Измерениями $c_{Cr(VI)}$ после выключения ИЭР также показано, что дальнейшее восстановление Cr(VI) прекращается, т.е. образованная после эрозии поверхность железа быстро пассивируется.

Так как при эрозии железа в воде и растворе ионов Cr(VI) предполагаются реакции (табл. 2) с участием ионов H^+ и OH^-, то в процессе эксперимента измеряли изменение величины pH (табл. 3). Видно, что при эрозии железа в воде pH возрастает примерно до 9.0 (табл. 3). В табл. 3 приведены данные, из которых видно, что pH возрастает при действии ИЭР на кислые и нейтральные растворы солей Cr(VI), лишь при действии ИЭР на щелочные растворы (pH≥11) этот эффект становится незаметным.

Влияние величины pH на эрозию железа и восстановление хрома(VI) в ИЭР представлено на рис. 3, 4. В соответствии с ранее полученными результатами [1] масса эродированного железа пропорциональна $t^{0.72}$ (рис.3). Линеаризация проведена по уравнению $m = k_2 t^{0.72}$ [1]. Зависимость эффективной константы эрозии k_2 от значения pH показана на рис. 4.

Таблица 2

Химические реакции при ЭЭ железной загрузки в воде и растворе Cr(VI)

Реакция		$\Delta\varphi^{0*}$, В
Величина pH >3.5		
$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2$	(1)	+0.9
$2Fe + 6H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3H_2$	(2)	+0.8
$2Fe + 2H_2O + O_2 = 2Fe(OH)_2$	(3)	+1.2
$4Fe + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3$	(4)	+0.85
$2CrO_4^{2-} + 3Fe + 8H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3Fe(OH)_2 + 4OH^-$	(5)	+0.81
$CrO_4^{2-} + Fe + 4H_2O = Cr(OH)_3 + Fe(OH)_3 + 2OH^-$	(6)	+0.70
Величина pH <3.5		
$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$	(7)	+0.44
$2Fe + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2$	(8)	+0.06
$4Fe + 4H^+ + O_2 = 4Fe^{2+} + 2H_2O$	(9)	+1.67
$4Fe + 12H^+ + 3O_2 = 4Fe^{3+} + 6H_2O$	(10)	+1.3
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3Fe = 2Cr^{3+} + 3Fe^{2+} + 7H_2O$	(11)	+2.23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 2Fe = 2Cr^{3+} + 2Fe^{3+} + 7H_2O$	(12)	+2.12
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$	(13)	+0.61

* $\Delta\varphi^0$ – стандартное изменение потенциала.

Выход эрозии Fe при изменении pH проходит через максимум (pH около 7). Это обстоятельство учтено при изучении влияния величины pH на реакцию взаимодействия Cr(VI) с эродированным железом – для сравнения брали массы прореагировавшего хрома(VI), приходящиеся на единицу массы эродированного железа. На рис. 5 показаны примеры влияния величины pH на кинетику взаимодействия Cr(VI) и железа. Видно, что относительный выход восстановления хрома(VI) $Z_t = (m_0 - m)_{Cr}/m_{Fe} = Z_0 + \alpha t$ слабо и почти линейно изменяется при увеличении времени обработки в ИЭР (коэффициент α при t мал).

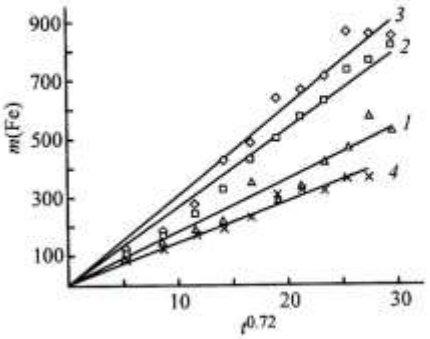

Рис. 3. Зависимость количества эродированного Fe m(Fe) (мг) от времени обработки $t^{0.72}$ (с) в ИЭР при различных значениях pH.

pH: *1* – 3.95, *2* – 5.5, *3* – 7.84, *4* – 13.35.

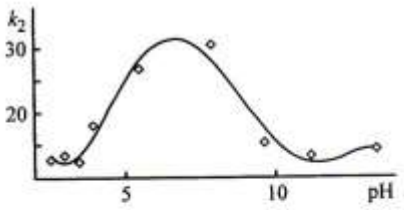

Рис. 4. Зависимость удельной константы эрозии железных стружек k_2 от величины pH.

Зависимости относительного выхода Z_t от величины pH при различном времени качественно одинаковы и аналогичны зависимости выхода Y_0 до действия ИЭР (рис. 2). На рис. 5 такая зависимость показана для t = 100 с. Видно, что выход Z_{100} слабо зависит от pH в интервале значений 3.5–13.5 и резко возрастает при pH ниже 3.5.

На рис. 6 приведена зависимость начального относительного выхода Z_0 от исходной концентрации раствора Cr(VI) при pH 5.5. В отсутствие ИЭР поверхность железа и алюминия покрыта оксогидроксидными пленками. В случае Al пленки тоньше и

Таблица 3

Изменение величины pH при извлечении Cr(VI) из модельных растворов ИЭР в железной загрузке
Исходная концентрация хрома(VI) $c_{Cr(VI)}$ = 50 мг·л$^{-1}$, время обработки ИЭР 110 с

Раствор	Величина pH в растворе							
	K_2CrO_4			$K_2Cr_2O_7$				H_2O
До обработки ИЭР	7.84	9.6	11.15	2.55	3	3.47	3.95	5.5
После ИЭР обработки:								
суспензия	11.5	11.26	11.25	4.43	5.1	6.94	8.5	9.13
фильтрат	11.1	10.82	11	5.48	5.8	6.95	8.2	8.95

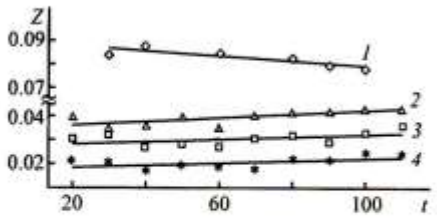

Рис. 5. Зависимость относительного выхода реакции $Z = (m_0 - m)_{Cr}/m_{Fe} = Z_0 + \alpha t$ от времени обработки t (с) в ИЭР при различных значениях pH.
Начальная концентрация хрома(VI) c_0 = 50 мг·л$^{-1}$.
pH: *1* – 2.55, *2* – 3.47, *3* – 7.84, *4* – 11.15.

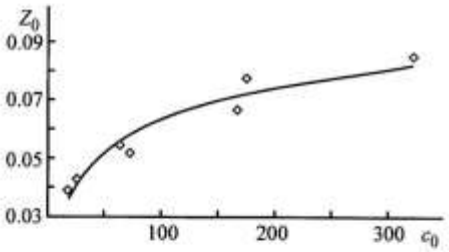

Рис. 6. Зависимость начального относительного выхода восстановления Cr(VI) Z_0 от исходной концентрации хрома(VI) в растворе c_0 (мг·л$^{-1}$).

плотнее. В присутствии ионов-окислителей $Cr_2O_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} пленка может утолщаться и уплотняться за счет образования оксогидроксидов и других соединений Cr(III). Это тормозит и останавливает реакцию, т.е. может иметь место дополнительная пассивация металла. Для Al этот эффект больше, что и видно из рис. 1. При pH 5.5 начальный выход восстановления Cr(VI) железом составляет примерно 0.06 моль Cr на 1 моль Fe, алюминием – 0.05; за пределами первоначального скачка это различие значительно больше: выход составляет 0.02 и 0.005 соответственно. Эти различия, очевидно, связаны с толщиной и плотностью пассивирующих пленок и с тем, что в случае Al пленка образуется быстрее. Видно также, что вследствие пассивации доля используемого металла мала. Если принять, что удельная поверхность эродированного металла составляет около 10.0 м^2·г$^{-1}$. Это характерно для электровзрывных порошков, то на поверхности частиц будет расположено около 0.1% атомов, следовательно, реагируют с хромом(VI) несколько десятков монослоев железа и несколько монослоев Al. Таким образом, в создание пассивирующей пленки дают заметный вклад два процесса – взаимодействие поверхностных атомов металла с Cr(VI) и с водой.

При действии ИЭР на металлические загрузки в воде и водных растворах в местах разрядов происходит разогрев металла до высокой температуры и выброс его микро- и наночастиц в жидкость. Частицы быстро охлаждаются и при этом реагируют с окружающими молекулами и ионами. Реагирует и металл основы в месте отрыва частиц. При этом реакционная поверхность металла сильно возрастает по сравнению с исходной ($\geq 10^4$ раз), что и приводит к увеличению доли прореагировавшей примеси по сравнению с реакцией без разряда. Вследствие изменения геометрии разрядных промежутков количество эродированного железа изменяется во времени не линейно, а пропорционально $t^{0.72}$. В случае алюминиевой загрузки эта зависимость линейна [1], это учтено при обработке экспериментальных данных (рис. 3, 4). При этом доля эродированного металла, вступившего в реакцию, определяется толщиной и плотностью пассивирующей пленки, как собственной, образующейся под действием воды и растворенного в ней кислорода, так и образуемой продуктами восстановления примесей. При действии ИЭР на железную загрузку в дистиллированной воде pH повышается примерно до 9. Следует отметить, что величина pH 9.0 является равновесной для насыщенного при 298 K раствора $Fe(OH)_2$ в воде [12]. Хотя при эрозии, согласно приведенным данным, образуются гидроксиды железа(II) и (III), концентрация растворенного железа определяется более растворимым компонентом $Fe(OH)_2$.

Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными при ЭЭ в дистиллированной воде идут все реакции (1)–(4) (табл. 2). В соответствии с приведенными потенциалами в эксперименте имеет место окисление железа преимущественно до $Fe(OH)_2$. При подкислении воды преимущество окисления железа до Fe(II) еще более возрастает, что связано с понижением потенциала реакции (8). Высокий потенциал Fe^{3+}/Fe^{2+} (φ^0 = 0.77 В), который не зависит от величины pH, не дает возможности для доокисления Fe^{2+} такими окислителями, как H^+ и H_2O. В результате реализуется медленное окисление кислородом O_2 по мере его поступления и растворения в воде. Видно, что выход эрозии Fe при изменении pH (рис. 3, 4) проходит через максимум (pH около 7). Так как эрозия – процесс физический, связанный с проводимостью межгранульных зазоров, такое поведение выхода эрозии можно связать с очевидным изменением проводимости раствора, которая должна проходить через минимум при pH 7. Очевидно, что при увеличении проводимости раствора доля энергии ИЭР, выделяющаяся в раствор, будет возрастать, а расход энергии на нагрев и диспергирование метала – уменьшаться.

Степень окисления железа в продуктах реакции, их состав определяют как термодинамическими, так и кинетическими факторами. Первые можно оценить по стандартным электродным потенциалам [13] φ^0

для электродов в щелочной среде: $Fe(OH)_2/Fe$ = =–0.896, $Fe(OH)_3/Fe$ = –0.79, $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ = –0.58, $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$= –0.086 В. При этом использовано значение потенциала для случая свежеосажденного гидроксида хрома(III). Эти величины говорят о несколько большей термодинамической вероятности окисления железа до Fe(II) по уравнению (5). При концентрации Cr(VI) в растворе 50 мг·л$^{-1}$ и pH 7 значения потенциалов реакций (5) и (6) понижаются на 0.22 В, а при pH 13 почти не изменяются, так что для свежеосажденных осадков обе реакции термодинамически вероятны. И даже понижение концентрации хрома(VI) еще на три порядка не изменяет знак разности потенциалов этих реакций, что говорит о возможности глубокой очистки воды. Окисление до Fe(II) имеет также преимущество в кинетике, так как при этом необходим переход меньшего количества электронов. Наличию этого пути соответствует и приведенное выше значение pH 9, устанавливающееся после действия ИЭР.

В кислой среде важны φ^0 для электродов: Fe^{+2}/Fe = =–0.44, Fe^{+3}/Fe = –0.062 и $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{+3}$= +1.33 В. Эти данные говорят о возможности двух вариантов взаимодействия – реакции (11) и (12). Кинетическим преимуществом, как и в щелочной среде, обладает окисление до Fe(II). Однако после реакции (11) возможно доокисление Fe(II) по реакции (13). Эта жидкофазная реакция кинетически более вероятна, чем окисление $Fe(OH)_2$ до $Fe(OH)_3$ после реакции (5) в щелочной среде, так как эта реакция проходит в твердой фазе. Экспериментально показано (табл. 1), что вклад этих реакций зависит от величины pH исходного раствора: с понижением pH выход Fe(III) растет от 13.5 до 40%, а выход Fe(II), наоборот, уменьшается от 35 до 28% за счет реакции (13).

Видно также, что выход окисления эродированного железа в присутствии Cr(VI) возрастает по сравнению с эрозией в чистой воде, что свидетельствует о протекании реакций (5), (6) и (10)–(13), причем преимущественно протекают реакции (5), (6) и (11). Измерение величины pH растворов при ИЭР (табл. 3) показало, что в соответствии с реакциями (5), (6) и (10)–(13) pH возрастает после действия разряда на растворы, содержащие Cr(VI). Выход реакции восстановления Cr(VI) в расчете на единицу массы металла при действии ИЭР в течение 100 с (рис. 2, кривая *2*; рис. 5) почти не зависит от pH в области значений 3.5–13.5. Резкий рост выхода при pH<3.5 связан с изменением механизма реакции – от описываемого уравнениями (5), (6) к (11). Независимость выхода от pH в интервале 3.5–13.5 свидетельствует о необратимости реакции (5) в условиях эксперимента. Некоторые сведения о пассивации железа при ИЭР в растворе соли хрома(VI) получены определением зависимости относительного выхода реакции от начальной концентрации соли (рис. 6). Эта зависимость слабая, характеризуется кривой с насыщением, что подтверждает образование пассивирующей пленки: в ее отсутствие следовало бы ожидать линейную или сверхлинейную зависимость. В то же время некоторое увеличение выхода с ростом концентрации свидетельствует о низкой, но заметной проницаемости пассивирующей пленки и об участии соединений хрома(VI) в ее формировании.

В заключение подсчитаем затраты энергии для очистки сточной воды от примеси хрома(VI). Положим, что затраты энергии на эрозию железа составляют 0.067 кВт-ч-моль$^{-1}$ [1], а выход очистки от хрома(VI), как показано выше, – 0.02 моль Cr на 1 моль Fe. Тогда при pH выше 3.5 для очистки 300 мг·л$^{-1}$ ионов хрома(VI) из 1 м^3 стоков потребуется затратить около 0.4 кВт-ч электрической энергии (1.44 МДж·м$^{-3}$). Это в десятки раз меньше, чем при действии высоковольтных (3–15 кВ) электрических разрядов на гранулированную железную загрузку [3, 4] – 90 МДж·м$^{-3}$ при c=100 мг·л$^{-1}$. Это различие, возможно, связано с тем, что энергия ИЭР идет как на эрозию металла, так и на испарение и ионизацию раствора в межгранульных зазорах. При этом в соответствии с предложенным механизмом расход на эрозию приводит к очистке воды от примесей, а расход на испарение и ионизацию либо не приводит к очистке, либо очистка происходит по менее эффективному механизму.

Выводы

1. При действии импульсного электрического разряда на растворы Cr(VI) в реакторе с алюминиевой и железной загрузкой за счет диспергирования металла, разрушения пассивирующей пленки и окисления металла до соответствующих гидроксидов происходит непосредственное взаимодействие эродированного металла с примесью.

2. Эффективность взаимодействия с Cr(VI) зависит от скорости образования пассивирующей пленки, величины pH и начальной концентрации раствора: она составляет 0.02–0.03 моль Cr(VI) на 1 моль эродированного Fe.

3. Выход восстановления хрома(VI) почти не зависит от pH в интервале 3.5–13.5 и резко возрастает при pH<3.5. Это связано с изменением механизма реакции: от механизма окисления железа до твердых гидроксидов к механизму окисления до простых ионов Fe(II), Fe(III) в растворе.

4. Затраты энергии на очистку сточной воды от ионов Cr(VI) при c = 300 мг·л$^{-1}$ могут составить около 1.5 МДж·м$^{-3}$, что делает этот метод перспективным для практического применения.

Список литературы

[1] *Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др.* // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 9. С. 1463–1468.

[2] *Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др.* // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 10. С. 1659–1663.

[3] *Хайнацкий С.А., Зубенко А.А., Петриченко Л.А. и др.* // Электрон. обработка материалов. 2005. № 6. С.47–52.

[4] *Хайнацкий С.А., Зубенко А.А., Смалько А.А. и др.* // Электрон. обработка материалов. 2005. № 6. С.53–58.

[5] Пат. 2220110, МПК C02F1/48. Электроимпульсный способ очистки воды.

[6] Пат. 2049733, МПК C02F1/46. Способ очистки воды от металлов.

[7] Пат. 1353743, МПК C02F1/46. Способ электрохимической очистки сточных вод.

[8] *Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савчук О.С.* Электрохимия в процессах очистки воды. Киев: Техника, 1987. 222 с.

[9] *Фоминский Л.П.* // Электрон. обработка материалов. 1980. № 1. С. 46–49.

[10] *Байрамов Р.К., Ведерникова Н.Р., Ермаков А.И.* // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 10. С. 1703–1705.

[11] Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю.Лурье. М.: Химия, 1973. 263 с.

[12] *Школьников Е.В.* // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 11. С. 1819–1823.

[13] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.