

Ф. А. Чмиленко, Т. М. Деркач, Н. М. Щеголихина, А. А. Пивоваров

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ХРОМА В РАСТВОРЕ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Показана возможность применения низкотемпературной неравновесной плазмы пониженного давления для изменения состояния хрома (Cr^{6+} - Cr^{3+}) при использовании реактора специальной конструкции. На примере обработки водных растворов различных соединений хрома доказаны кислотные и окислительно-восстановительные свойства низкотемпературной неравновесной плазмы пониженного давления. Наблюдаемый эффект может быть использован для переработки жидких отходов, так как происходит переход канцерогенных соединений Cr^{6+} в соединения Cr^{3+} , которые являются менее токсичными.

Удаление тяжелых металлов, а также ядовитых и отравляющих веществ, обладающих высокой токсичностью даже в очень малых концентрациях, требует тщательно подобранных методов очистки промышленных сточных вод. Известными химическими методами не всегда удается осуществить окислительно-восстановительные реакции вследствие возникновения равновесных явлений в растворах, а также устойчивости отдельных соединений к изменению валентности при физико-химических воздействиях неэлектрического происхождения [1]. Особенно это характерно для сильно разбавленных растворов, содержащих загрязняющие вещества в ионной форме, например сточные воды гальванических или других производств. Остаточные концентрации в растворах можно снизить путем обработки электрическими разрядами пониженного давления [2]. Подобные методы специфичны и не распространяются на системы с большими объемными расходами, однако для локальных целей, требующих снижения токсичности растворов в небольших объемах могут быть приемлемы.

Электрический разряд пониженного давления используется для плазмохимической подготовки проб при атомно-абсорбционном анализе благородных металлов в технических растворах [3]. При этом имеет место перевод ионов металлов в атомизируемые формы под действием образующихся активных гидроксильных радикалов и частиц ввиду ослабления связей между анионами и катионами [4].

Цель данной работы - исследование состояния различных соединений хрома в растворах, подвергающихся плазмохимическому воздействию. Водные растворы соединений Cr^{6+} и Cr^{3+} обрабатывали электрическим разрядом в вакууме. При этом наибольший окислительно-восстановительный эффект наблюдали в растворах с содержанием хрома от $2,3 \times 10^{-4}$ до $5,3 \times 10^{-4}$ моль/дм³, обработанных не более 20 мин.

Обработку растворов проводили в реакторе, описанном в работе [2], характерной особенностью которого является то, что катод из нержавеющей стали погружен в обрабатываемую жидкость на некоторую глубину l_k , а столб плазмы формируется над ее поверхностью в вакууме. Анод, также из нержавеющей стали, расположен на расстоянии l_a от поверхности жидкой фазы.

При обработке происходит повышение температуры и частичное упаривание жидкости вследствие повышения парциального давления; изменение pH раствора

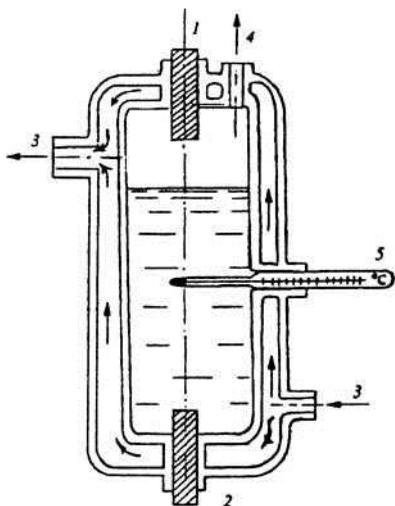


Рис. 1. Схема плазмохимического реактора:
 1 - анод; 2 - катод; 3 - водное охлаждение;
 4 - подсоединение к вакуумному насосу;
 5 - термометр

методом [5]. Измерения температуры растворов проводили в специальном реакторе, отличающемся от обычного тем, что он имеет патрубок для контакта термометра с обрабатываемой жидкостью (рис. 1).

В процессе обработки растворов температура жидкости повышается до определенного значения. Предельное значение её определяется задаваемой силой тока и не превышает 50°C (рис. 2). Аналогичный вид имеет зависимость температуры от времени экспозиции плазмы ($I_{\text{эсп}}$) для исследованных растворов. Количество упаренного растворителя за 20 мин обработки достигало 2,5% от массы исходного обрабатываемого раствора, что учитывали при расчете концентраций.

Воздействие плазмы на растворы с фиксированными начальными концентрациями Cr^{6+} и Cr^{3+} в течение 15-20 мин вызывало изменение pH растворов более чем на четыре единицы. Это объясняется тем, что плазма генерирует частицы, которые, взаимодействуя с жидкой фазой, нейтрализуют гидроксид-ионы,

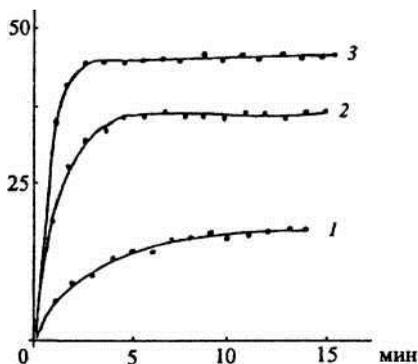


Рис. 2. Изменение температуры в водном растворе $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 2,5 \times 10^{-4}$ моль/дм³), обработанном в течение 15 мин при различной величине тока (мА): 25 (1), 50 (2), 75 (3)

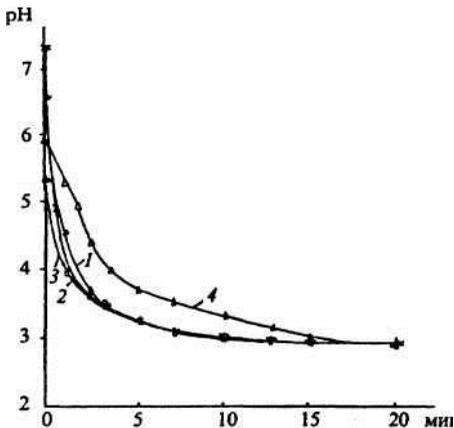


Рис. 3. Зависимость pH среды от времени экспозиции плазмы для водных растворов: $K_2C_2O_7$ (1), K_2CrO_4 (2) ($C_{Cr}=2,5 \times 10^{-4}$ моль/дм³); $KCr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (3) ($C_{Cr} = 2,8 \times 10^{-4}$ моль/дм³); $H_2O_{дист}$ (4)

проявляя при этом свойства сильной кислоты. Характер кривых зависимостей pH от времени обработки для растворов различных соединений хрома (рис. 3) сохраняется, уменьшение pH имеет тенденцию к достижению предела, который близок для всех диаграмм и составляет pH 2,8.

Можно предположить, что уменьшение pH определяется взаимодействием плазмы с молекулами растворителя, что подтверждается зависимостью pH от времени обработки для дистиллированной воды (рис. 3, 4). Следует отметить, что уменьшение pH прямо связано с окислительно-восстановительными процессами. В результате взаимодействия растворителя с возбужденными частицами, генерированными плазмой, в растворе образуются ионы и протоны с сохранением электронейтральности.

Окислительно-восстановительные эффекты проявились в изменении степени окисления хрома. Водные растворы $KCrO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ ($C_{Cr}=2,5 \times 10^{-4}$ моль/дм³) обрабатывали плазмой и абсорбцию раствора записывали как функцию времени экспонирования плазмы. Наблюдали при этом обесцвечивание растворов. Поскольку абсорбция прямо пропорциональна концентрации, то по градуировочным графикам находили концентрации восстановленных форм (рис. 4). Из рисунка видно, что в течение 2 мин происходит 50%-ное восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} с последующим полным превращением за время, превышающее 18 мин экспозиции.

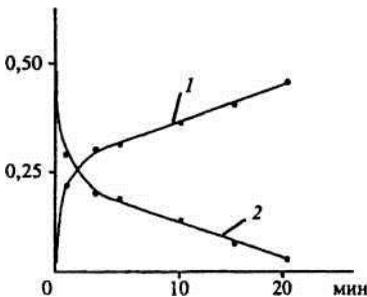


Рис. 4. Восстановление Cr^{6+} (1) до Cr^{3+} в растворе K_2CrO_4 ($C_{Cr} = 2,5 \times 10^{-4}$ моль/дм³ под действием плазмы при $P = 4 \times 10^4$ Па и $I = 25$ мА

При обработке $KCr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ видимых изменений в растворе не происходит. Анализ обработанного раствора также показал, что степень окисления хрома не меняется [6].

Можно предположить, что протекание окислительно – восстановительных процессов происходит при взаимодействии частиц, образующихся под действием разряда, с молекулами растворителя. Природа этих частиц изучена мало. Возможно, образование таких радикалов, как HO^{\cdot} и $H_2O^{\cdot+}$, которые хорошо известны как высокоактивные соединения, образуемые в результате радиолиза воды. Стандартный потенциал системы OH^{\cdot}/OH^- равен 2,8 В и превосходит

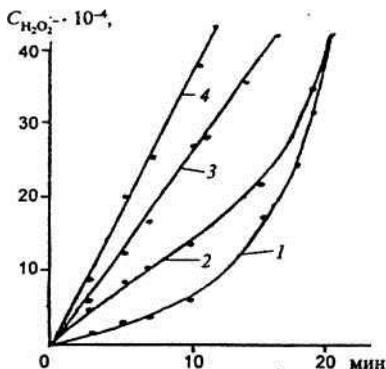


Рис. 5. Образование пероксида водорода при обработке плазмой и водных растворов: $K_2C_2O_7$ - (1); K_2CrO_4 - (2); $KCr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - (3); H_2O (дистиллированная) - (4)

плазменного потока. Расчет проводили на основе экспериментальных измерений образующегося пероксида водорода при обработке плазмой растворов с применением регрессивного анализа и метода наименьших квадратов. Эта зависимость выражается уравнением: $C = a + bt + cI - dtI$, где C - концентрация пероксида водорода; t - время экспозиции плазмы; I - задаваемая величина тока; $a = -4$, $b = -1,3$, $c = 0,084$, $d = 0,424$ - рассчитанные константы; $S_{ocm} = 1580$ - остаточная сумма квадратов отклонений. При выборе уравнения рассматривали следующие варианты: линейное $C = a + bt + cI$, $S_{ocm} = 5402$ и квадратное $C = a + bt + dt^2 + cI^2$, $S_{ocm} = 5165$. Уравнение, в котором значения величины тока I и времени экспозиции плазмы t коррелированы между собой, наиболее точно описывает зависимость. Такой выбор подтверждается наименьшим значением остаточной суммы квадратов отклонений S_{ocm} для данного уравнения.

На примере обработки водных растворов различных соединений хрома показаны кислотные и окислительно-восстановительные свойства низкотемпературной неравновесной плазмы пониженного давления. Кроме теоретических рассуждений о механизме действия такой плазмы на растворы, полученный эффект может быть использован в переработке жидких отходов, так как происходит переход канцерогенных соединений Cr^{6+} в соединения Cr^{3+} , которые являются менее токсичными [6].

Резюме.

Показано можливість застосування низькотемпературної нерівно- важної плазми зниженого тиску для зміни стану хрому різного ступеня окислення при використанні реактора спеціальної конструкції. На прикладі обробки водних розчинів різних сполук хрому доводяться кислотні та окислювально-відновні властивості низькотемпературної нерівноважної плазми зниженого тиску. Отриманий ефект може бути використаний у переробці рідких відходів, так як відбувається перехід канцерогенного Cr^{6+} у Cr^{3+} який є менш токсичний.

более, чем на 1В, потенциал системы HO_2^* , H^+/H_2O_2 равный 1,7 В. Оба значения позволяют HO^* и HO_2^* окислять воду $E_{H_2O/O_2} = 1,23$ В с образованием протонов.

В дальнейшем в результате рекомбинационных процессов образуется пероксид водорода и кислород, наличие которых фиксировали во всех исследуемых растворах. Зависимость количества образующегося пероксида водорода для различных соединений хрома и дистиллированной воды в равных условиях при обработке плазмой приведены на рис. 5.

Формирование частиц HO^* и HO_2^* - следствие электрического разряда, следовательно, число формирующихся частиц должно быть функционально связано с электрическими параметрами

THE CHANGE OF CHROME IONS STATE IN SOLUTION
UNDER THE PLASMA-CHEMICAL PROCESSING

Summary

The possibility of application of low-temperature, non-equilibrium plasma with low pressure in order to change degree of oxidation state of chrome has been shown. This process occurs in the reactor of special construction. The acid and redox properties are proved by the example of processing the water solutions of different chrome compounds. The experiment has not only practical but also theoretical value. The received effect can be used in liquid waste processing, because of transferring the compounds of Cr^{6+} into the less toxic compounds of Cr^{3+} .

State University,
Dnepropetrovsk, Ukraine

1. *Кульский Л.А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды. - Киев: Наук. Думка. - 1980. - 563 с.
2. *Пивоваров А.А., Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М.* и др. // Химия и технология воды. - 1996. -18, №4. С. 416-419.
3. *Чмиленко Ф.А., Пивоваров А.А., Деркач Т.М., Куксенко А.Н.* Журн. аналит. химии. - 1997.-52, №4.-С. 43-44.
4. *Пивоваров А. А., Чмиленко Ф.А.* и др. // В сб. Плазмотехнология -95. - 1995. - Запорожье. - С.43-44.
5. *Лаврухина А. К., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. - М.: Наука, -1979. - 219 с.
6. *Годовская К.И., Рябина Л.В., Новик Е.Ю., Гернер М.М.* Технический анализ. - М.: Высш. школа, - 1967. - 414 с.

Гос. ун-т, г. Днепропетровск, Украина

Поступила 20.01. 98