

ИНИЦИИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия*

Введение

Тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным электродом инициирует протекание в растворе различных окислительно-восстановительных процессов. В настоящее время в ряде работ рассматриваются возможности применения газовых разрядов для очистки воды от различных, преимущественно органических загрязнений.

Однако окислительно-восстановительные процессы, протекающие под действием плазменной обработки в растворах неорганических соединений, исследовались лишь для веществ в основном в условиях пониженного давления [1–13]. В частности, в работе [8] исследовалось окисление гексацианоферрата-II-калия под действием тлеющего разряда в условиях пониженного давления (50 торр, ток 75 мА). Изучение же механизма действия газовых разрядов атмосферного давления на электролиты в системе плазма-раствор с целью практического использования систем требует более детальных исследований.

Цель работы – исследование процесса окисления гексацианоферрата-II-калия (желтой кровяной соли) в гексацианоферрат-III-калия (красную кровяную соль) под действием положительного тлеющего разряда атмосферного давления. Исследовалось влияние начальной концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ и тока разряда на кинетику накопления $K_3[Fe(CN)_6]$, а также добавок хлорида калия в качестве катализатора разложения пероксида водорода и различных спиртов в качестве акцепторов OH^* – радикалов на окисление гексацианоферрата-II-калия.

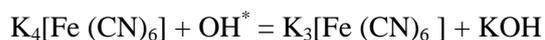
Методика эксперимента

В работе изучалось накопление красной кровяной соли под действием положительного тлеющего разряда атмосферного давления между электродом-острием в газовой фазе и поверхностью водного раствора электролита. Токи разряда составляли 5 и 10 мА, напряжение на электродах не превышало 50 кОм. Объем обрабатываемого раствора равнялся 400 мл. Концентрация образовавшейся красной кровяной соли определялась спектрофотометрически на длине волны 418 нм. Изменение спектра поглощения гексацианоферрата-III-калия в процессе обработки тлеющим разрядом показано на рис. 1.

Схема установки представлена на рис. 2. Использовалась проточная система объемом 400 мл с кварцевой ячейкой, через которую фокусировалось излучение галогеновой лампы на входную щель монохроматора с дифракционной решеткой. Сигнал на выходе монохроматора регистрировался фотозащитным элементом Ф-4, усиливался усилителем постоянного тока и через аналого-цифровой преобразователь (miniLAB-1008) передавался на компьютер. Калибровка измерительной схемы производилась по раствору гексацианоферрата-III-калия, приготовленному по точной навеске соли. В качестве рабочих растворов использовались растворы гексацианоферрата-II-калия с концентрациями: 0,005–0,0001 моль/л.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При воздействии положительного тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом под действием ионной бомбардировки в области катодного пятна образуются гидроксил-радикалы, являющиеся сильным окислителем ($E^0 = 2,8$ В). Вторичным продуктом действия разряда является пероксид водорода, который также служит сильным окислителем ($E^0 = 1,78$ В). Таким образом, предполагается, что в растворе $K_4[Fe(CN)_6]$ протекает окисление гексацианоферрата-II-калия в гексацианоферрат-III-калия:



или

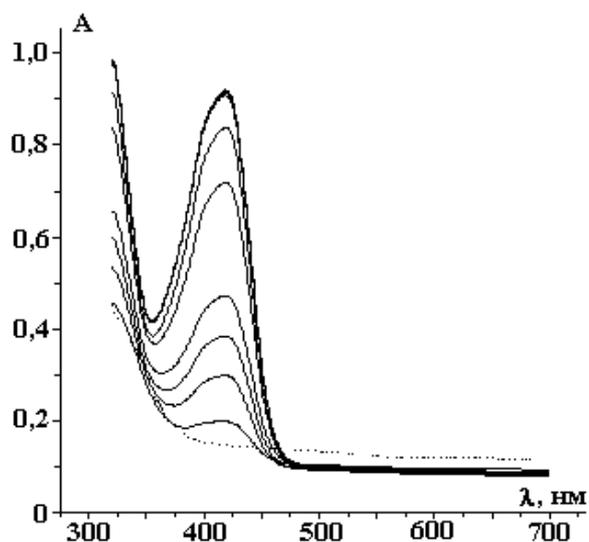
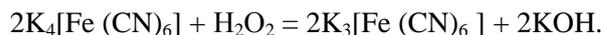


Рис. 1. Изменение амплитуды A спектра поглощения гексацианоферрата-III-калия. C_0 жкс = $=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, объем обрабатываемого раствора 400 мл, ток разряда 10 мА

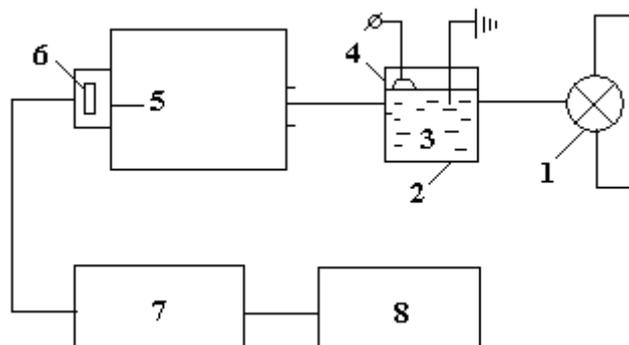


Рис. 2. Принципиальная схема установки для фотометрического определения гексацианоферрата-II-калия. 1 – источник излучения; 2 – кварцевая ячейка; 3 – раствор электролита; 4 – зона плазмы; 5 – монохроматор; 6 – фотоземель и усилитель; 7 – аналого-цифровой преобразователь; 8 – компьютер

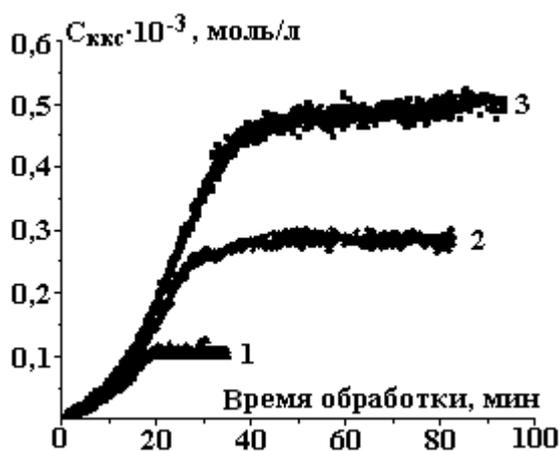


Рис. 3. Зависимость накопления гексацианоферрата-III-калия от начальной концентрации гексацианоферрата-II-калия, моль/л: 1 – $0,1 \cdot 10^{-3}$; 2 – $0,25 \cdot 10^{-3}$; 3 – $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

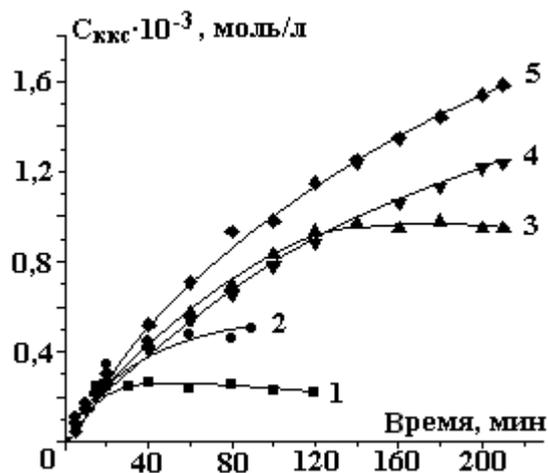


Рис. 4. Кинетические кривые накопления гексацианоферрата-III-калия в зависимости от начальной концентрации гексацианоферрата-II-калия, моль/л: 1 – $0,25 \cdot 10^{-3}$; 2 – $0,5 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1,0 \cdot 10^{-3}$; 4 – $2,0 \cdot 10^{-3}$; 5 – $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Кинетические кривые окисления гексацианоферрата-II-калия в зависимости от его начальной концентрации для токов 5 и 10 мА приведены соответственно на рис. 3 и 4. Концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ увеличивается со временем обработки и при различных временах (в зависимости от исходной концентрации гексацианоферрата-II-калия) выходит на стационарную величину. Стационарная концентрация красной кровяной соли равна исходной концентрации желтой кровяной соли. Этот факт свидетельствует о том, что практически весь гексацианоферрат-II-калия окисляется в гексацианоферрат-III-калия. Достигнутая стационарная концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ не изменяется в течение длительного времени. Это свидетельствует о том, что обратный процесс восстановления гексациано-

феррата-III-калия в гексацианоферрат-II-калия либо не протекает, либо протекает со скоростью, пренебрежимо малой по сравнению со скоростью процесса окисления. В наших экспериментах также не наблюдалось перехода красной кровяной в берлинскую лазурь или турбуллевую синь.

Из кинетических зависимостей видно, что начальные участки кривых практически совпадают. Это означает, что начальная скорость окисления гексацианоферрата-III-калия весьма слабо зависит от исходной концентрации гексацианоферрата-II-калия.

Пример кинетических зависимостей накопления гексацианоферрата-III-калия при различных токах разряда представлен на рис. 5. Очевидно, что при токе 10 мА скорость накопления продукта окисления значительно больше, чем при токе 5 мА.

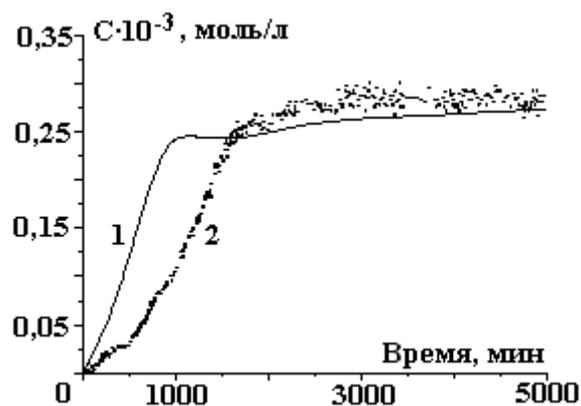


Рис. 5. Накопление красной кровяной соли при токах 10 (1) и 5 мА (2). $C_{0(K_4[Fe(CN)_6])} = 0,00025$ моль/л

По начальным участкам кинетических зависимостей рассчитаны начальные скорости окисления гексацианоферрата-II-калия для различных токов разряда и выходы по току (число молекул гексацианоферрата-III-калия, образующегося на один падающий однозарядный ион).

Расчет выхода по току проводился по формуле

$$f = R_0 \cdot V \cdot N_A / (N_A \cdot I / F),$$

где R_0 – скорость генерации гексацианоферрата-III-калия в начальный момент времени, моль/(л·с); V – объем обрабатываемого раствора, л; N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); I – сила тока; F – постоянная Фарадея ($9,46 \cdot 10^4$ моль/зар). Результаты расчетов приведены в таблице.

Начальные скорости окисления гексацианоферрата-II-калия и выходы по току для различных условий горения разряда

Ток разряда, мА	$C_{0K_4[Fe(CN)_6]}$ моль/л	Начальная скорость окисления, моль/(л·с)	Выход по току, число молекул ККС/пад.ион
10	0,005	$2,27 \cdot 10^{-7}$	0,876
	0,002	$1,91 \cdot 10^{-7}$	0,736
	0,001	$1,99 \cdot 10^{-7}$	0,766
	0,0005	$2,34 \cdot 10^{-7}$	0,899
	0,00025	$2,45 \cdot 10^{-7}$	0,943
5	0,0005	$9,04 \cdot 10^{-8}$	0,697
	0,00025	$7,28 \cdot 10^{-8}$	0,561
	0,001	$6,83 \cdot 10^{-8}$	0,526

Как видно из представленных в таблице данных, выходы по току не превышают 1.

Известно, что основными первичными химически активными частицами, образующимися под действием ионной бомбардировки в тонком поверхностном слое раствора, являются радикалы H^* , OH^* и сольватированные электроны. Пероксид водорода образуется в результате рекомбинации радикалов OH^* . В то же время ответ на вопрос о том, какие частицы инициируют окислительно-восстановительные процессы, существенным образом зависит от физико-химических свойств раствора, например от таких, как pH и наличие растворенного кислорода. Роль активных частиц, образу-

щихся в зоне плазмы, в инициировании конкретных реакций в растворах электролитов практически не исследована. Вопрос о вкладе в процесс первичных (OH^*) и вторичных (H_2O_2) агентов представляется весьма актуальным.

Окисление желтой кровяной соли в ходе разрядной обработки ее водного раствора может протекать как под действием гидроксил-радикала, так и под действием пероксида водорода. Сделано предположение, что, изменяя концентрации окисляющих частиц, можно определить, какой из окислителей участвует в реакции. В качестве акцепторов гидроксил-радикалов использовались этанол, изопропанол, бутанол-1 с концентрацией 0,001 моль/л. Рабочим раствором служил 0,5 мМ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Оказалось, что добавки различных спиртов не оказывают влияния на скорость окисления гексацианоферрата-II-калия. Увеличение концентрации спирта до 0,01 моль/л также не изменило ход кинетических кривых, то есть в рамках условий эксперимента добавки спиртов-«ловушек» не меняют концентрацию гидроксил-радикалов.

Согласно данным, приведенным в [14], хлорид-ион концентрацией $\geq 0,02$ моль/л обладает каталитическим действием на процесс разложения пероксида водорода. Если окисляющим агентом в данном случае является H_2O_2 , то его разложение в присутствии хлорид-ионов приведет к уменьшению скорости окисления гексацианоферрата-II-калия. Эксперименты проводились раствором желтой кровяной соли с начальной концентрацией 0,0005 моль/л. Они показали, что присутствие KCl с концентрацией 0,1 моль/л не повлияло на скорость окисления гексацианоферрата-II-калия. Добавление пероксида водорода в систему (до концентрации, близкой к получаемой в ходе плазмохимической обработки) приводит к значительному ускорению окисления желтой кровяной соли. То есть можно сделать вывод о том, что окисление $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ происходит за счет взаимодействия с гидроксил-радикалами. Почему же тогда добавление акцепторов OH^* -радикалов в систему не оказывает влияния на ход окисления гексацианоферрата-II-калия? Ответить на этот вопрос можно, дав оценки свойствам первичной зоны реакции и взаимодействия первичных активных частиц в этой зоне с водой в качестве катода для случая тлеющего разряда атмосферного давления [15].

В работе [6] предложена схема активируемых разрядом реакций, предполагающая разделение объема раствора на две зоны. В первичной зоне с толщиной, оцениваемой авторами примерно в 10 \AA , происходит генерация первичных активных частиц. Первичные активные частицы и такие продукты их взаимодействия, как пероксид водорода и водород, будут диффундировать вне первичной зоны. Эта диффузия в глубь раствора рассматривается как вторичная зона реакции, в которой радикалы могут взаимодействовать с другими радикалами или удаляться в глубь раствора.

Схематично это можно представить следующим образом:



Радикалы и другие продукты диффундируют в толщу электролита и реагируют между собой или с другими частицами в нижнем слое раствора. Катодное падение потенциала при этих условиях не менее 500 В. Полагая в качестве оценки сверху энергию бомбардирующих поверхность раствора ионов равной 500 эВ и используя данные для пробега в воде протонов [16], получаем максимальную толщину слоя воды, в котором происходит рассеяние энергии ионов, не превышающую 0,03 мкм. Согласно этим оценкам в случае слаботочного тлеющего разряда атмосферного давления (ток разряда 20 мА) площадь катодного пятна составляет около 0,1 см². Если использовать значение выхода радикалов OH^* , равное 7, учитывая их гибель только в процессе димеризации с образованием пероксида водорода ($2k = 1,06 \cdot 10^{10} \text{ дм}^3/\text{моль}$) [17], предполагать также, что скорость генерации радикалов постоянна по толщине первичной зоны, их концентрация в этой зоне составит около 10^{-3} моль/л. Тогда эффективное время жизни радикалов в первичной зоне составит всего около 0,2 мкс. Так как коэффициент диффузии радикалов OH^* равен $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, диффузионный пробег радикалов не превы-

сит 2 мкм. Последнее означает, что радикалы ОН практически не имеют шансов выйти за пределы первичной зоны активации. Таким образом, окислительные реакции, инициируемые радикалами ОН*, могут протекать практически только в первичной активной зоне, а их скорость будет лимитироваться процессами переноса исходных веществ в область катодного пятна и продуктов взаимодействия из этой области.

Работа выполнена при поддержке Гранта президента РФ № нш -1829.2003.3

ЛИТЕРАТУРА

1. Klemenc A., Heinrich G. Glimmlichtelectrolyse. IX. Über die apolare Knallgasbildung als Folge der Entstehung metastabiler Wassermoleken // Z. Phys. Chem. 1938. Bd. A. 183. S. 217–232.
2. Alfons Klemenc, Robert Eder, Glimmlichtelectrolyse. YI. Das Verhalten der Chlorsäure, Perchlorsäure und deren Alkalisalze // Z. Phys. Chem. 1937. Abt.A. Bd. 179. Heft 1. S. 1.
3. Hickling A., Linacre J.K., Glow discharge electrolysis. Part 2. The anodic oxidation of ferrous sulphate // J.Chem. Soc. 1954. N 2. P. 711–720.
4. Denaro A.R., Hickling A. Glow discharge electrolysis in aqueous solutions // Electrochem. Soc. 1958. 105. N 5. P. 265–270.
5. Hickling A., I.O.M. Bockris and B.E. Conway (Eds) // Modern Aspects of Electrochemistry. V. 6. Butterworth. London. 1971. P. 329.
6. Hickling A., Ingram M.D. Glow-discharge electrolysis (review) // Journ. Electroanalytical Chemistry. 1964. V.8. P. 65–81.
7. Dewhurst H.A., Flag J.F., Watson P.K. Oxidation of aqueous ferrous sulphate by glow discharge // Journ. Electrochem. Soc. 1959. V. 106. N 4. P. 366–367.
8. Denaro A.R., Owens P.A. Glow discharge electrolysis of alkaline ferrocyanide solutions // Electrochim. acta. 1968. V.13, N 2. P.157–166.
9. Chabchoub M., J.-L. Brisset J.-L., Czernichowski A. Gliding arc treatment of aqueous solutions near atmospheric pressure // 12th International Symposium on Plasma Chemistry. Proceedings. ISPC 12.1995. Minneapolis. V. 2. P. 801–806.
10. Mazzocchin G.A., Magno F., Bontempelli G. Glow discharge electrolysis on ammonia in aqueous solution // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 45. N 3. P. 471–483.
11. Alfons Klemenc, Hans Kalisch, Glimmlichtelectrolyse. YII. Die Katalitische Reeinflussbarkeit der Elektrodenvorgänge insbesondere durch Chlorwasserstoffsäure // Z. Phys. Chem. 1938. Bd. A 182. S. 91–102.
12. Denaro A.R., Hough K.O. Glow discharge electrolysis of sulfuric acid solutions // Electrochim. acta. 1972. V. 17. N 3. P. 549–559.
13. Denaro A.R., Mitchell A., Richardson M.R. Glow discharge electrolysis of iodide solutions // Electrochem. Acta. 1971. V. 16. N 6. P. 755–763.
14. Шамб У., Семтерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., 1958.
15. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Физико-химические основы вакуумно-плазменной и плазменно-растворной обработки природных и синтетических материалов. М., 2004.
16. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М., 1988.
17. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. М., 1982.

Поступила 06.05.04

Summary

In the present work a study of oxidation of $K_4[Fe(CN)_6]$ to $K_3[Fe(CN)_6]$ under the treatment of positive glow discharge of atmospheric pressure was carried out. The dependence of the $K_3[Fe(CN)_6]$ oxidation kinetics on its initial concentration and on the discharge current was studied as well as the influence of KCl addition as the catalyst of hydrogen peroxide decomposition and that of several alcohols as OH^* -radicals acceptors. Initial rates of $K_3[Fe(CN)_6]$ oxidation and yield-to-current values were obtained for different discharge currents. Oxidation reactions, initiated by OH^* -radicals, were shown to take place in primary active zone of discharge only, and their rates would be limited by the transport of initial substances into the area of cathode spot and of interaction products out of it.