

Т.Н. Витенько, И.Е. Калиниченко, Т.В. Зарецкая

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ЙОДИДА И ЙОДА В УСЛОВИЯХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ

Изучена кинетика накопления H_2O_2 , окисления йодида и восстановления йода при обработке водных растворов в кавитационном устройстве в атмосфере воздуха при рН 6 – 8. Предложена упрощенная модель химических процессов, предусматривающая поступление в раствор после схлопывания кавитационных пузырьков только H_2O_2 и свободных радикалов OH^\cdot и HO_2^\cdot . Определены энергетические выходы этих частиц.

Ключевые слова: гидродинамическая кавитация, йодид, йод, кинетика реакций, пероксид водорода, свободные радикалы, энергетический выход.

Введение. Гидродинамическая кавитация известна давно [1] и как альтернатива звуковой кавитации находит широкое практическое применение при перемешивании растворов [2], гомогенизации [3], измельчении взвешенных веществ [4], экстрагирования [5], обеззараживании воды [6 – 8]. И в настоящее время продолжают развиваться разработки разного типа кавитационных установок [8, 9], детально рассматриваются высокотемпературные процессы в парогазовой фазе [7]. Реакции же в растворах после схлопывания кавитационных пузырьков изучены очень мало. В этих растворах обнаружен пероксид водорода [10]. Окисление добавляемого в воду йодида в результате воздействия образующихся свободных радикалов OH^\cdot исследовано в [9]. Между тем установлено, что при радиолитической обработке воды [11] или при ее звуковой обработке [12] необходимо учитывать и реакцию йодида с H_2O_2 .

Цель данной работы – разработка модели окислительно-восстановительных реакций в обрабатываемых растворах на основе данных по кинетике накопления пероксида водорода и йода, образующегося при окислении йодида, в том числе и при взаимодействии йодида с H_2O_2 .

Опыты проводили при рН 6 – 8 в атмосфере воздуха – в условиях, близких к применяемым в технологиях кавитационной обработки воды. Кроме того, в этих условиях сильно упрощается механизм реакций. Анализ высокотемпературных равновесий в парогазовой фазе показывает, что при достаточно высоком содержании кислорода основными продуктами разложения воды являются частицы H_2O_2 , OH^\cdot и HO_2^\cdot , которые и переходят в раствор. Отпадает необходимость учитывать многочислен-

ные процессы с участием атомарного водорода и гидратированных электронов, которые мгновенно исчезают в реакциях с кислородом.

Методика эксперимента. Для обработки воды применяли кавитационное устройство статического типа, не содержащее металлических деталей, которые бы загрязняли воду при контакте с ней. Установка представляет собой циркуляционный контур с горизонтально расположенным рабочим участком – трубой Вентури с регулируемым срезанным конусом на входе для создания локального сужения потока жидкостью. После этого вода поступает на стабилизатор потока, затем в накопительную емкость и двумя центробежными насосами подается на вход рабочего участка. Основные характеристики установки: общий объем воды – 10 дм³, скорость потока на рабочем участке – до 30 м/с, минимальное число кавитации – 0,6. Температуру воды регулировали термостатом и она составляла 20±1°С.

Применяли препараты KI ("х.ч."), I₂ ("ч.д.а.") и ≈ 30%-ный раствор H₂O₂ ("х.ч."). Точную концентрацию H₂O₂ в более разбавленных свежеприготовленных растворах устанавливали титрованием перманганатом. Очень малые количества H₂O₂ определяли либо известным фотометрическим методом в виде комплекса с Ti (IV) после подкисления пробы серной кислотой, либо в виде комплекса I₃⁻, который образуется при взаимодействии H₂O₂ с избытком йодида. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ в кювете с толщиной слоя 5 см соответственно при 410 и 350 нм. Для полного завершения реакции H₂O₂ с йодидом к 25 см³ пробы добавляли 0,25 г KI и полученный раствор выдерживали в течение трех часов. Растворы йодида готовили по точной навеске KI, исходный раствор йода (~0,01М) – по навеске, которую растворяли в воде при добавлении 5-кратного избытка KI. Точную концентрацию йода находили титрованием тиосульфатом. Малые количества йода, образовавшегося из йодида в кавитационном устройстве, определяли фотометрическим методом в виде комплекса I₃⁻. Так как в отобранной пробе воды йодид продолжает окисляться содержащимся в ней пероксидом водорода, оптическую плотность раствора при 350 нм измеряли несколько раз с интервалом 30 с и полученные результаты экстраполировали на нулевое время. Градуировочный график строили при той же концентрации йодида, при которой измеряли оптическую плотность. Величину pH растворов определяли иономером ЭВ-74 и регулировали с помощью буфера NaH₂PO₄ – Na₂HPO₄; концентрация фосфата составляла 0,01М.

Кинетические параметры изучаемых реакций рассчитывали путем решения дифференциальных уравнений, отображающих накопление H₂O₂ и йода, и систем таких уравнений в аналитической форме согласно аналогичным примерам и рекомендациям [13, 14]. Если такое решение не представлялось возможным, применяли численное интегрирование. Подбирали значения констант скорости отдельных стадий предполагаемого

механизма реакций до совпадения рассчитанных выходов йода через разное время после начала реакции с экспериментально найденными. Расчеты мощности, поглощаемой в кавитационном устройстве (E), проводили согласно [15].

Кинетика накопления H_2O_2 . Опыты показали, что скорость накопления H_2O_2 не зависит от продолжительности обработки воды в интервале 0 – 20 мин и от величины рН в интервале 6 – 8 и определяется величиной E , а также составом парогазовой фазы. Далее приведены типичная зависимость концентрации H_2O_2 от продолжительности обработки воды (t) при рН 7 в атмосфере воздуха при $E = 100$ Вт/дм³

t , с.....150....300....420...540....600....900....1200

$[H_2O_2]$, М·10⁶1,43....2,80...3,96..5,06...5,61...8,36....11,2

и кинетическое уравнение накопления H_2O_2

$$d [H_2O_2]/dt = k_1 \cdot \quad (1)$$

Среднее значение константы k_1 составляет $(9,50 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$ М·с⁻¹. При рН 7 величина k_1 примерно пропорциональна E :

E , Вт/дм³..... 47..... 77.....100

k_1 , М·с⁻¹·10⁹..... 5,13....7,18.....9,50

При рН 7 и $E = 100$ Вт/дм³ в атмосфере кислорода $k_1 = 15,9 \cdot 10^{-9}$, а в атмосфере аргона – $k_1 = 5,63 \cdot 10^{-9}$ М·с⁻¹. Дальнейшие исследования кинетики реакций проводили при максимально достижимой для используемой установки поглощаемой мощности 100 Вт/дм³ в атмосфере воздуха.

Рассмотрим связь между экспериментально определяемой скоростью накопления H_2O_2 и другими реакциями в водном растворе, в который непрерывно поступают частицы H_2O_2 , OH^\bullet и HO_2^\bullet со следующими значениями скорости:

$$d[H_2O_2]_0 / dt = k_2, \quad (2)$$

$$d[OH^\bullet]_0 / dt = k_3, \quad (3)$$

$$d[HO_2^\bullet]_0 / dt = k_4. \quad (4)$$

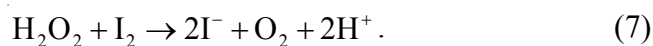
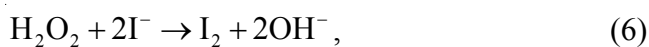
Свободные радикалы OH^\bullet могут реагировать между собой с образованием H_2O_2 ($k = 7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), могут реагировать с H_2O_2 с образованием свободных радикалов HO_2^\bullet ($k = 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), а также со свободными радикалами HO_2^\bullet или продуктом их ионизации $\text{O}_2^{\bullet-}$ (для обеих частиц $k = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) [16]. Пероксид водорода образуется также в результате диспропорционирования свободных радикалов HO_2^\bullet . Скорость образования H_2O_2 в интервале pH 6 – 8 определяется взаимодействием HO_2^\bullet с ионизированной формой $\text{O}_2^{\bullet-}$ ($k = 8,9 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $\text{pK}_a = 4,7$ [16]). Поэтому при pH 6 эффективная константа скорости диспропорционирования должна составлять $4,0 \cdot 10^6$, при pH 7 – $4,4 \cdot 10^5$, при pH 8 – $4,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.

Анализ кинетики перечисленных выше реакций и материального баланса компонентов показывает, что при относительно низком выходе свободных радикалов OH^\bullet их диспропорционирование практически не происходит, они расходуются в реакциях с H_2O_2 и HO_2^\bullet ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Во всех случаях измеряемый выход H_2O_2 должен снижаться на одну и ту же величину, равную половине выхода OH^\bullet . Таким образом, определяемая экспериментально скорость накопления H_2O_2 связана с другими реакциями следующим соотношением:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = d[\text{H}_2\text{O}_2]_0/dt - 0,5d[\text{OH}^\bullet]_0/dt + 0,5d[\text{HO}_2^\bullet]_0/dt. \quad (5)$$

Так как йодид практически полностью перехватывает свободные радикалы OH^\bullet , в его присутствии скорость накопления H_2O_2 должна несколько возрасть – в наших условиях (см. ниже) от $9,5 \cdot 10^{-9}$ до $9,8 \cdot 10^{-9} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$.

Кинетика образования и восстановления йода. Чтобы учесть реакцию йодида с пероксидом водорода, который накапливается при кавитационной обработке воды, а также образовавшегося йода с пероксидом, необходимо было учесть скорость этих процессов в отсутствие кавитации:



Изучено взаимодействие H_2O_2 ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) с $0,06 \text{ M KI}$ при pH 6; 7 и 8, а также с $0,01 \text{ M KI}$ при pH 7. Начальный участок одной из полученных кинетических кривых показан на рис.1. Кинетическое уравнение реакции можно записать в виде

$$d[\text{I}_2]/dt = k_8[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (8)$$

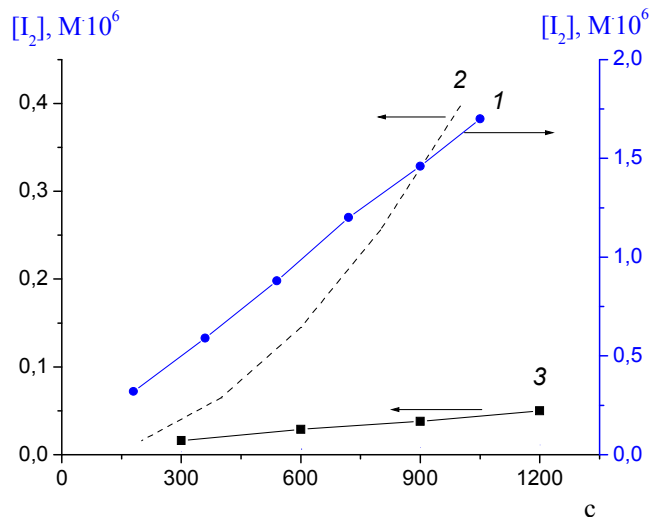


Рис. 1. Кинетика накопления йода при pH 7 и концентрации KI 0,01M: 1 – в отсутствие кавитации при добавлении $2 \cdot 10^{-5}$ M H_2O_2 ; 2 – при наличии кавитации, но без учета восстановления йода (расчетные данные); 3 – то же (экспериментальные данные)

В результате расчетов $k_8 = (8,33 \pm 0,35) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с данными других исследователей [17], изучавших окисление йодида пероксидом в широких интервалах pH и температуры.

Согласно [18] скорость восстановления йода пероксидом водорода при pH 0 – 1 пропорциональна концентрации компонентов:

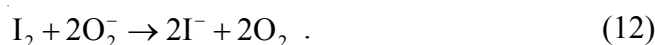
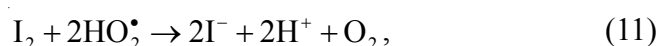
$$-d[I_2]/dt = k_9 [I_2] [H_2O_2]. \quad (9)$$

При этом константа скорости зависит от pH и концентрации йодида, потому что йод реагирует с H_2O_2 в виде кислоты НЮ, которая находится в равновесии с катионом H_2IO^+ , а также в известном равновесии с молекулярным йодом, йодидом и ионами водорода:

$$K = [H^+][I^-][HIO]/[I_2]. \quad (10)$$

По данным анализа кинетики накопления йода в смесях растворов $2 \cdot 10^{-5}$ M H_2O_2 с йодидом (0,001 – 0,06 M) при pH 6 – 8, сделана попытка оценить величину константы k_9 . Расчеты показали, что скорость изучае-

мой реакции резко возрастает при снижении концентрации KI и увеличении pH. При pH 8 и концентрации KI 0,001M значение константы k_9 составляет $\approx 1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, а при концентрации 0,01 M – $\approx 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что в условиях кавитационной обработки воды ($\text{pH} \leq 8$, $[\text{H}_2\text{O}_2] \leq 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{KI}] \geq 0,01 \text{ M}$) можно пренебречь расходом йода в реакции с H_2O_2 по сравнению с его восстановлением свободными радикалами HO_2^\bullet и $\text{O}_2^{\bullet-}$:



На рис. 1, кривая 2 сопоставлена кинетика накопления йода, рассчитанная на основе уравнений (1) и (6), с экспериментальными данными (кривая 3). Видно, что в условиях кавитации восстанавливается основное количество образовавшегося йода, что можно представить следующим образом:

$$d[\text{I}_2]/dt = 0,5k_3 + k_2k_8[\text{I}^-]t - k_{13}[\text{I}_2], \quad (13)$$

где k_{13} – константа скорости восстановления йода псевдопервого порядка. В результате расчетов кинетики для двух концентраций йодида (0,01 и 0,06 M) при pH 7 найдено: $k_3 = 6 \cdot 10^{-10} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_{13} = 0,025 \text{ c}^{-1}$. Отметим при этом, что при более низкой концентрации йодида прямолинейный участок кинетической кривой не проходит через начало координат, а отсекаемый отрезок на оси ординат приблизительно равен отношению $0,5 k_3/k_{13}$, что также соответствует полученным значениям констант (рис. 2).

Для оценки скорости поступления в обрабатываемую воду свободных радикалов HO_2^\bullet изучено изменение во времени концентрации йода, введенного в эту воду предварительно ($3,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ при pH 7 в присутствии 0,06 M йодида). Установлено, что в течение 20 мин обработки воды концентрация йода снижается на 4%. В результате расчета материального баланса образования и расходования йода (реакции (2) – (4), (6), (8), (9)) найдено: $d[\text{HO}_2^\bullet]_0/dt = 4,6 \cdot 10^{-9}$, $d[\text{H}_2\text{O}_2]_0/dt = 7,5 \cdot 10^{-9} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$.

Полученные данные соответствуют следующим значениям энергетического выхода продуктов разложения воды в кавитационном устройстве (частица на 100 эВ): $\text{H}_2\text{O}_2 - 7,2 \cdot 10^{-4}$, $\text{HO}_2^\bullet - 4,4 \cdot 10^{-4}$, $\text{OH}^\bullet - 5,8 \cdot 10^{-5}$. Как и при обработке воды ультразвуком [1], низкие значения выхода можно объяснить непродуктивными потерями поглощаемой мощности на различные побочные процессы.

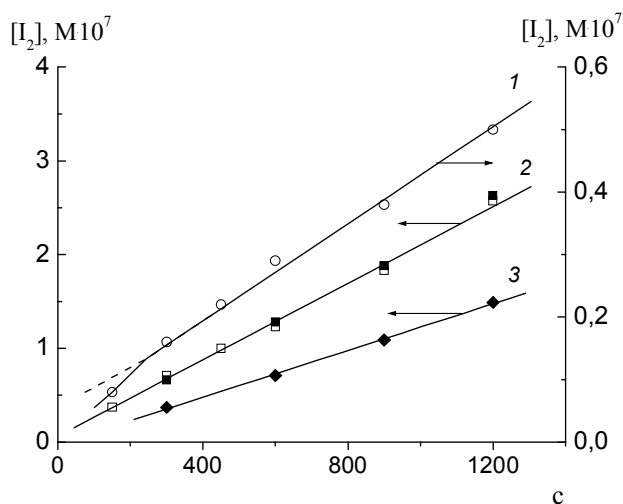
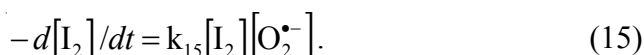
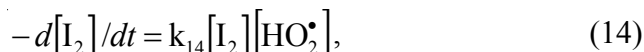


Рис. 2. Кинетика накопления йода в условиях кавитации: 1 – 0,01М KI, pH 7; 2(□) – 0,06 М KI, pH 7; 2(■) – 0,06 М KI, pH 6; 3 – 0,06 М KI, pH 8

Восстановление йода свободными радикалами HO_2^\bullet и $\text{O}_2^{\bullet-}$ можно конкретизировать, определив константы скорости соответствующих реакций:



Для этого была рассчитана кинетика накопления йода при pH 6; 7 и 8 и концентрации йодида 0,06 М (см.рис. 2) на основе моделирования совокупности реакций образования йода и расходования его в реакциях (14) и (15). Учитывали также расходование свободных радикалов HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ на восстановление йода и образование H_2O_2 с использованием приведенных выше констант диспропорционирования свободных радикалов. В результате вычислений найдено: $k_{14}=(1,3+0,1) \cdot 10^7$, $k_{15}=(1,8+0,2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. Такие же значения констант получены для опытов, проведенных при pH 7 и концентрации йодида 0,01 М. Эти данные, на наш взгляд, являются дополнительным свидетельством правильности используемой модели окислительно-восстановительных процессов. Низкую реакционную способность $\text{O}_2^{\bullet-}$ по сравнению с HO_2^\bullet можно объяснить трудностями, возникающими при столкновении частиц с одноименным зарядом, так

как при используемых концентрациях йодида практически весь йод находится в растворе в виде комплекса I_3^- [17].

Выводы. Результаты выполненной работы свидетельствуют о том, что реакции, протекающие в водных растворах в условиях гидродинамической кавитации в присутствии кислорода воздуха, можно идентифицировать с использованием йодида как индикаторного агента при концентрации 0,01–0,06 М и упрощенной модели указанных реакций. Эта модель предусматривает поступление в раствор после схлопывания кавитационных пузырьков только H_2O_2 и свободных радикалов OH^\cdot , реагирующих с йодидом, и HO_2^\cdot , восстанавливающих образовавшийся йод. Другим источником возникновения йода является реакция йодида с H_2O_2 . На основе данных по кинетике накопления H_2O_2 и йода можно определить скорость генерирования частиц H_2O_2 , OH^\cdot и HO_2^\cdot и оценить энергетические выходы этих частиц при поглощаемой мощности ≥ 100 Вт/дм³.

Резюме. Вивчена кінетика накопичення H_2O_2 , окислення йодиду та відновлення йоду під час оброблення водних розчинів у кавітаційному пристрої в атмосфері повітря при рН 6 – 8. Запропонована спрощена модель хімічних процесів, що передбачає надходження в розчин після сплескування кавітаційних бульбашок тільки H_2O_2 , вільних радикалів OH^\cdot та HO_2^\cdot . Визначені енергетичні виходи цих часточок.

T.N. Vitenko, I.E. Kalinichenko, T.V. Zaretska

KINETICS OF REACTIONS INVOLVING IODIDE AND IODINE UNDER HYDRODYNAMIC CAVITATION

Summary

The kinetics of H_2O_2 accumulation, iodide oxidation as well as iodine reduction under the processing of water solutions in the cavitation device in the air atmosphere with pH being 6 – 8 was examined. A simplified model of the chemical processes was introduced. It provides merely H_2O_2 and OH^\cdot and HO_2^\cdot free radicals supply into the solution after cavitation bubbles collapsed. The particles' energy efficiency was determined.

1. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. – М.: Высш. школа, 1984. – 272 с.
2. *Немчина Н.Е.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1987. – 17 с.
3. *Литвиненко О.А., Некоз О.І.* Кавітаційні пристрої в харчовій, переробній та фармацевтичній промисловості. – К.: Нац. ун-т харчових технологій, 1999. – 87 с.

4. Федоткин И.М., Жарик Б.Н., Погоржельский Б.И. Интенсификация технологических процессов пищевых производств.– Киев:Техніка, 1984. – 176 с.
5. Есиков С.А. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1987. – 17 с.
6. Витенько Т.М., Гащун О.Р. // Химия и технология воды.– 2008. – **30**, №5. – С. 567 – 575.
7. Kumar K.S., Moholkar V.S. // Chem. Eng. J. – 2007. – **62**, N10. – P. 2698 – 2711.
8. Sharma A., Gogate P.R., Mohulkar A., Pandit A.B. // Chem. Eng. J. – 2008.– **143**. – N1/3. – С. 201 – 209.
9. Kumar P.S., Kumar M.S., Pandit A.B. // Ibid. – 2000. – **55**, N9. – P. 1633 – 1639.
10. Витенько Т.М. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Тернопіль, 1996. – 16 с.
11. Sawai T., Shinozaki Y., Meshitsuka G. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1966. – **39**, N5. – P.951 – 955.
12. Weissler A., Cooper H.W., Snyder S. // J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – **72**, N4.– P.1769 – 1775.
13. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. – М.: Наука, 1969. – 424 с.
14. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. – Л.: Химия, 1971. – 823 с.
15. Витенько Т.М. //Вісн. Тернопіль. держ. техн. ун-ту. – 2009. – **14**, №2. – С.165 – 170.
16. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е., Ершов Б.Г. Импульсный радиолиз и его применение. – М.: Атомиздат, 1980. – 279 с.
17. Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. – М.: Гостехиздат, 1961. – 840 с.
18. Matsuzaki I., Simic R., Liebhafsky H.A. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1972. – **45**, N 11. – P.3367 – 3371.

Нац. техн. ун-т им. Ивана Пулюя,
г. Тернополь, Украина;
Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 04.11.2010