

УДК 54:661.875 (575.2)(04)

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ЧАСТИЦ В ХРОМСОДЕРЖАЩЕЙ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ

© 2025 г. З. К. Маймеков^{a,*}, Д. А. Самбаева^b, Ж. Б. Изаков^a, Н. Т. Шайкиева^a,
М. Долаз^a, М. Кобыз^a

^aКыргызско-Турецкий Университет “Манас”, Бишкек, Кыргызская Республика

^bКыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика

*e-mail: zarlyk.maymekov@manas.edu.kg

Поступила в редакцию 07.10.2024

После доработки 22.04.2025

Принята в печать 06.05.2025

С целью очистки воды от хрома (Cr^{6+}) осуществлено термодинамическое моделирование процесса электроагуляции в системе $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при широких пределах изменения температуры (278–300 К). Рассчитаны физико-химические (pH , I , Eh , C_p) и термодинамические (H , S , U , G) параметры системы при установленных оптимальных соотношениях исходных компонентов. С учетом расчетных данных проведено экспериментальное исследование и выявлено влияние на процессы электроагуляции: pH , силы тока, вида и концентрации электролитов. Установлено концентрационное распределение отдельных молекул и частиц (катионы, анионы), в том числе: Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO^+ , CrOH^{2+} , Fe^+ , FeOH^+ , FeO^{2+} в растворе, и тем самым исключено применение ионной хроматографии в аналитических целях. Составлена диаграмма Eh - pH с указанием полей присутствия различных форм хрома, и получена формула для расчета величины окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от pH раствора. Показано, что $Eh > 0$, т. е. среда окислительная, и отмечено образование Cr^{3+} в концентрированном растворе ($I > 0.8$). В процессе электроагуляции достигнуто связывание серы и железа в виде FeS_2 и с последующим получением Fe(OH)_3 и соосаждением Cr(OH)_3 . Степень очистки воды от хрома составила более 97% (уменьшение Cr^{6+} в воде от 100 мг/л до 2.29–2.30 мг/л).

Ключевые слова: вода, бихромат калия, железо, хлорид натрия, электроагуляция, концентрационное распределение

DOI: 10.31857/S0040357125020082 EDN: ndohry

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время производственно-хозяйственные и экологические стандарты требуют научного поиска по улучшению технологий удаления Cr(VI) из различных сточных вод. В связи с этим появились инновационные подходы по очистке хромсодержащих сточных вод, где в процессе электроагуляции (ЭК) шестивалентный хром Cr(VI) химически восстанавливается до менее растворимых видов Cr(III) , Fe(II) , а продукт, содержащий Fe и Cr, катализирует окислительно-восстановительную реакцию [1]. Соответственно, продукты серии электрохимических, окислительно-восстановительных и осадительных реакций использовались для создания среды: восстановления Cr(VI) Fe^{2+} и осаждения

$\text{Cr}_x\text{Fe}_y(\text{OH})_z$. Непрерывная система ЭК исключила мониторинг и регулировку pH , повысила простоту эксплуатации и транспортабельность реактора [2]. Использование железо-воздушного топливного элемента в качестве анодного электрода в ЭК привело к образованию в продуктах: магнетита (Fe_3O_4), гематита (Fe_2O_3), гетита $\text{FeO}(\text{OH})$ и прямого соосаждения Cr(VI) [3].

В отдельных работах осуществлена химическая и термическая модификация материалов электрода ЭК на основе микропористого активированного угля из биомассы отходов чая с целью очистки сточных вод с низкой концентрацией Cr(VI) и фтора (F) [4]; в [5] полимерная мембрана, полученная путем циклической олигомеризации фенола с формальдегидом эффектив-

тивно использована для удаления Cr(VI) из промышленных сточных вод.

В работе [6] проанализированы затраты и выгоды биологического и химического удаления ионов шестивалентного хрома Cr(VI) из сточной воды. Согласно результатам сравнения коэффициент удаления хрома Cr(VI) из сточной воды на основе ионного обмена составил 99.68%, тогда как для биологического удаления 59.3%; в [7] неживая высушенная грибковая биомасса показала более высокий потенциал удаления металла, чем живая биомасса различных грибов из-за максимальной удельной поглощающей способности хрома. Установлено, что наличие карбоксилатных ($\text{C}=\text{O}$) и аминных ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2^+$) функциональных групп, обычно присутствующих на поверхности клеток всех грибов, участвовали в связывании хрома. Соответственно, неживая масса грибов может быть использована для биоремедиации Cr(VI) в хромсодержащих сточных водах.

Из изложенного выше следует, что эффективное удаление хрома (VI) из сточной воды осуществляется на основе составления диаграммы Eh - pH и путем выбора доступных технологий [8]. Одним из возможных решений проблемы очистки хромсодержащих вод в практических условиях является электрохимическое восстановление хроматов [9–18], научные основы которых приведены в атласе диаграмме Eh - pH [19], где показаны зависимости окислительного-восстановительного потенциала (Eh) для различных многокомпонентных систем, в том числе для $\text{Cr}-\text{O}-\text{H}$ при $T = 298 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ МПа}$ [20, 21]. В связи с этим в настоящей работе отмечено, что концентрационное распределение молекул, простых и сложных ионов в пятикомпонентной системе: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, обусловленное протеканием процесса электроагрегации, остается открытым.

С учетом изложенных выше обстоятельств определена цель работы: термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение процесса электроагрегации в системе $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ и определение степени очистки воды от хрома.

Определены задачи исследования: осуществление термодинамического моделирования системы $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при минимуме энергии Гиббса; расчет физико-химических и термодинамических параметров системы и определение оптимальных соотношений исходных компонентов и водородного показателя раствора при широких пределах изменения

температуры (278–303 К); установление концентрационного распределения молекул и частиц в растворе; составление диаграммы Eh - pH и получение расчетной формулы; экспериментальное исследование процесса электроагрегации в хромсодержащей модельной воде при различных: pH , силы тока, вида и концентрации электролитов и оценки степени очистки воды от хрома (Cr^{6+}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс очистки хромсодержащей сточной воды ЭК рассмотрен на основе модельной системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, и в экспериментальных исследованиях изучено влияние на ЭК: водородного показателя (pH), силы тока (0.10, 0.20, 0.30 А), вида электролитов (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4) и их концентрации (500, 1500, 3000 г/л). Исследуемый раствор (100 мг Cr^{6+} /л) приготовлен растворением бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, *analytical grade* Merck) в бидистиллированной воде.

Реактор ЭК хромсодержащей модельной сточной воды с объемом 0.5 л изготовлен из цилиндрического органического стекла высотой 0.15 м и диаметром 0.16 м (рис. 1) [22]. В качестве анода использованы стружки железа (25 г), а катода – титан. Электроды подключены к источнику питания постоянного тока (GW Instek, модель SPS-606, 0–6А, 0–60 В). Объем реактора (0.5 л) заполнен водным раствором бихромата калия с концентрацией 100 мг/л.

В процессе ЭК с целью перевода Cr^{6+} в трехвалентный осуществлено подкисление рабочего раствора с 1.1н технической серной кислотой. При этом водородный показатель регулярно контролировался pH -метром типа Thermo Eutech pH 150. Фоновая концентрация электролита обеспечена с добавлением 3 г NaCl к 500 мл хромсодержащей сточной воды. Опыты проводились при комнатной температуре (25°C) с непрерывным перемешиванием и очисткой электролов 10% соляной кислотой. Пробы отбирались из ячейки с интервалами 5 и 10 минут, затем они фильтровались с помощью мембранныго фильтра Millipore 0.45 мм. Определение хрома (VI) в пробах осуществлено по стандартной методике (100 мл раствора + 0.25 мл H_3PO_4 + 2.0 мл дифенилкарбазид) на основе спектрофотометра (Cadas 50 S) [23].

С целью прогнозирования изменения физико-химических (T , Eh , pH , I , Cp) и термодинамических параметров (G , H , S , U) хромсодержащей системы, а также выявления соотношений ис-

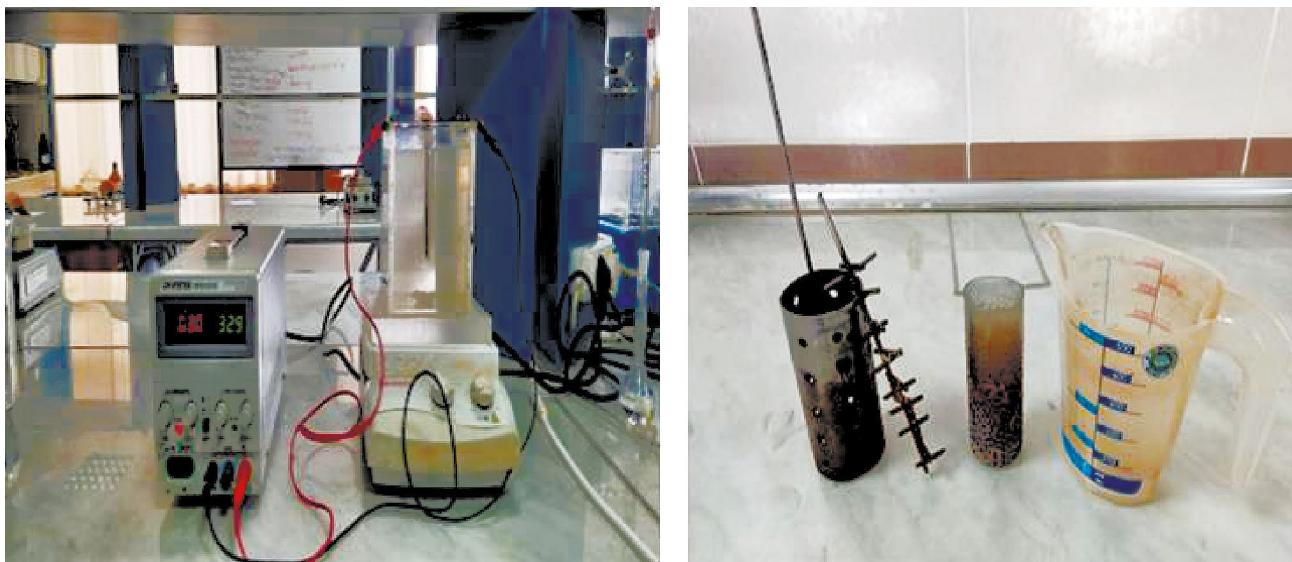


Рис. 1. Экспериментальная установка для изучения модельной системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ и осуществления ЭК хромсодержащей сточной воды.

ходных компонентов (Fe , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl , H_2SO_4 , H_2O) в растворе, сначала осуществлено термодинамическое моделирование процесса электроагрегации в системе $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ в широких пределах изменения температуры (278–303 К, $P = 0.1$ МПа). Равновесные концентрации компонентов и частиц в системе рассчитаны при минимизации энергии Гиббса [24, 25], где сначала составлен банк термодинамических данных (H , S , U , G , C_p) для каждого вещества: Fe , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl , H_2SO_4 , H_2O и их возможных соединений в отдельных фазах (г, ж, т) исходя из водного раствора (a_sprons98.DB); газа (g_sprons98.DB); жидкости (I_reid.DB); твердых частиц (s_sprons98.DB и s_Yokokawa.DB) [26]. В расчетах использован программный комплекс “Селектор” [24, 25] и установлено оптимальное соотношение компонентов в 0.5 кг воды, т. е. в экспериментальных условиях в химической матрице раствора для электроагрегации содержались (г): $\text{Fe} - 25$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 0.1$, $\text{NaCl} - 3.0$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 53.9$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние pH раствора. В реакторе ЭК одновременно протекают окислительно-восстановительные реакции и процессы осаждения. На аноде протекает окислительный процесс: $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$, а на катоде восстановительный процесс: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 14\text{OH}^-$. Ион-железа (Fe^{2+}), образованный на аноде, восстанавливает Cr^{6+} до Cr^{3+} . При этом содержание простых и сложных катионов в растворе составляет (мг/кг): $\text{Fe}^{2+} = 6.67 \times 10^3$; $\text{Fe}^{3+} = 1.43 \times 10^{-5}$; $\text{FeCl}^+ = 2.0 \times 10^2$; $\text{FeCl}^{2+} = 7.38 \times 10^{-6}$; $\text{FeO}^+ = 1.83 \times 10^{-8}$; $\text{FeOH}^+ = 1.26 \times 10^{-4}$; $\text{FeOH}^{2+} = 1.76 \times 10^{-6}$; $\text{Cr}^{3+} = 7.43 \times 10^1$; $\text{Cr}^{2+} = 2.22 \times 10^{-10}$; $\text{CrO}^+ = 8.71 \times 10^{-6}$; $\text{CrOH}^{2+} = 1.22 \times 10^{-1}$; $\text{K}^+ = 2.07 \times 10^1$; $\text{Na}^+ = 9.7 \times 10^2$; $\text{H}^+ = 1.98 \times 10^1$ (табл. 1). Отсюда видно, что концентрация хрома (III) и железа (II) в растворе значительная, поэтому окисленный ион железа (III) взаимодействует с гидроксил-ионом с образованием нерастворимого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Таблица 1. Концентрационное распределение катионов в водном растворе системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при ЭК. $P = 0.1$ МПа, $T = 298$ К

Катионы	Fe^{2+}	Fe^{3+}	FeCl^+	K^+	Na^+	Cr^{2+}	Cr^{3+}
Кол. молей	5.68×10^{-2}	1.22×10^{-10}	1.04×10^{-3}	2.52×10^{-4}	2.01×10^{-2}	2.03×10^{-15}	6.79×10^{-4}
мг/кг р-ра	6.67×10^3	1.43×10^{-5}	2.0×10^2	2.07×10^1	9.7×10^2	2.22×10^{-10}	7.43×10^1
Катионы		CrO^+	CrOH^{2+}	FeCl^{2+}	FeO^+	FeOH^+	FeOH^{2+}
Кол. молей	6.09×10^{-11}	8.44×10^{-7}	3.84×10^{-11}	1.21×10^{-13}	8.22×10^{-10}	1.15×10^{-11}	9.32×10^{-3}
мг/кг р-ра	8.71×10^{-6}	1.22×10^{-1}	7.38×10^{-6}	1.83×10^{-8}	1.26×10^{-4}	1.76×10^{-6}	1.98×10^1

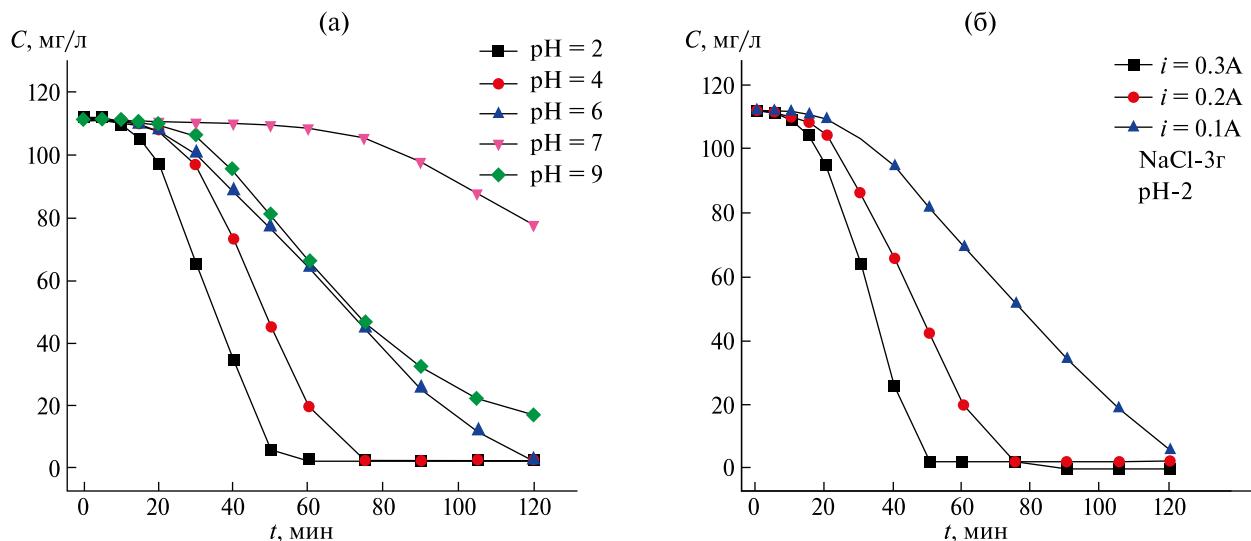


Рис. 2. Влияние водородного показателя раствора (а) и силы тока (б) на процессы электроагрегационной очистки хромсодержащей воды.

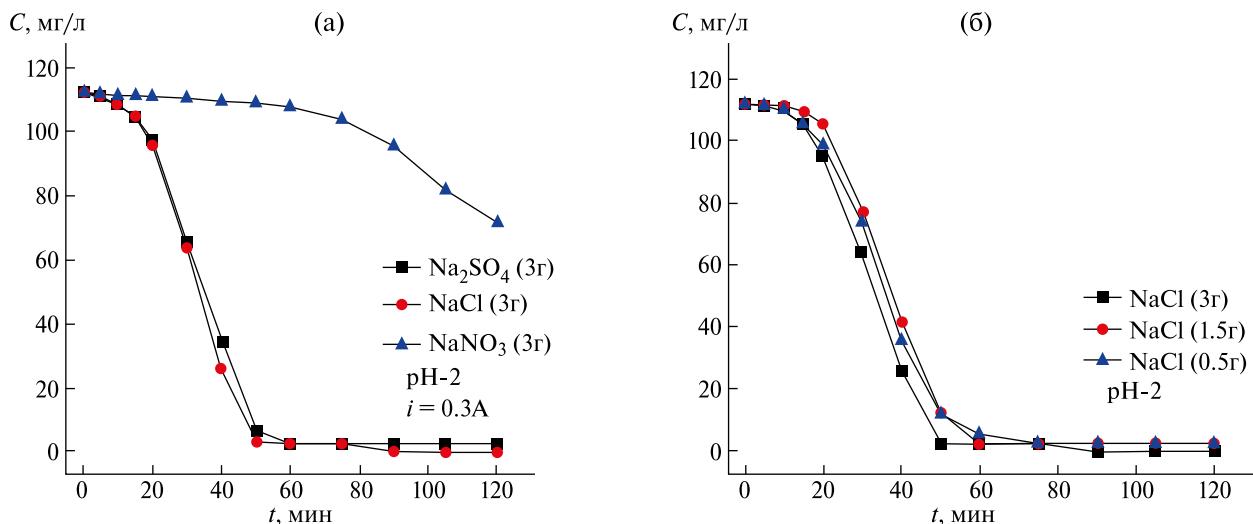


Рис. 3. Концентрационное влияние отдельных электролитов (а) и хлористого натрия (б) на процессы электроагрегационной очистки хромсодержащей воды.

Результаты показали значительное влияние pH раствора на процессы ЭК. С учетом этих обстоятельств в пределах значений pH от 2 до 9, при начальных концентрациях хром-иона (VI) 100 мг/л и величинах сила тока 0.30 А и объемах электролита 3 г/л проведен ряд экспериментальных исследований (рис. 1).

Показано, что с увеличением времени протекания процесса коагуляции до 120 минут и с уменьшением значения pH раствора концентрация хром-иона (VI) в воде уменьшается (рис. 2а). В эксперименте установлено эффективное значение водородного показателя (pH = 2), где степень очистки составляет $> 97\%$, т. е. концентрация хром-иона (VI) из начального 100 мг/л уменьшается до 2.29–2.30 мг/л, а для значений

pH 6, 7 и 9 остаточная концентрация Cr^{6+} составляет 2.94 мг/л ($> 97\%$), 77 мг/л (30%) и 16.87 мг/л (83%) соответственно. В расчетах водородный показатель (pH) системы с увеличением температуры раствора от 278 до 303 К изменяется в пределах от 1.75 до 2.11 (табл. 4). Среднее расчетное значение pH составляет 1.93 при оптимальных соотношениях исходных компонентов в растворе (г): $\text{Fe}(25)-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(0.1)-\text{NaCl}(3.0)-\text{H}_2\text{SO}_4(53.9)-\text{H}_2\text{O}(500)$ и практически соответствует экспериментальным значениям pH = 2. Разница pH_{exp} и pH_{calc} составляет 3.5%.

Влияние силы тока. В процессе ЭК важным параметром является сила тока, которая во время опыта составила 0.10; 0.2 и 0.30 А, а pH = 2 (рис. 2б). Эффективность очистки воды от Cr^{6+} за вре-

Таблица 2. Концентрационное распределение элементов в системе: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при ЭК, $T = 298 \text{ K}$

Элементы	Cr	Fe	K	Na	Cl	S	O	H
Состав	6.7×10^{-4}	0.447	6.7×10^{-4}	0.051	0.051	0.549	29.95	56.61
Кол. молей	1.4×10^{-3}	2.4×10^{-1}	1.4×10^{-3}	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	3.2×10^{-1}	1.29	1.5×10^{-1}
мг/кг, р-ра	7.4×10^1	1.3×10^4	5.59×10^1	2.4×10^3	3.8×10^3	1.0×10^4	2.0×10^4	1.5×10^2

Таблица 3. Концентрационное распределение анионов в водном растворе системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при ЭК, $T = 298 \text{ K}$

Анионы	Cl^-	HS^-	HSO_3^-	HSO_4^-	KSO_4^-	NaSO_4^-
Кол. молей	2.44×10^{-2}	9.07×10^{-15}	1.22×10^{-11}	3.2×10^{-2}	8.76×10^{-5}	6.2×10^{-3}
мг/кг р-ра	1.82×10^3	6.31×10^{-10}	2.08×10^{-6}	6.53×10^3	2.49×10^1	1.55×10^3
Анионы	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	HS_2O_3^-	OH^-	—
Кол. молей	8.87×10^{-13}	7.19×10^{-17}	3.93×10^{-2}	3.13×10^{-13}	2.19×10^{-13}	—
мг/кг р-ра	2.09×10^{-7}	1.21×10^{-11}	7.95×10^3	7.45×10^{-8}	7.84×10^{-9}	—

Таблица 4. Физико-химические и термодинамические параметры системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах ЭК. Водный раствор: $V = 0.0005 \text{ м}^3$, $m = 0.5 \text{ кг}$, $\rho = 1.0 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$, $TDS = 51206.7 \text{ мг/кг}$ растворе; вес: 85.87% H_2O + 12.81% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1.31% FeS_2 (пирит) при $P = 0.1 \text{ МПа}$

T, K	Eh, В	pH	I	G, МДж	H, МДж	S, МДж/К	U, МДж	C_p , ГДж
278	0.233	1.75	0.8375	-16.86	-20.49	4.39	-20.26	493.09
283	0.219	1.82	0.8787	-16.88	-20.47	4.48	-20.23	493.05
288	0.215	1.89	0.9194	-16.9	-20.44	4.57	-20.21	493.61
293	0.21	1.96	0.9597	-16.93	-20.41	4.66	-20.18	494.3
298	0.206	2.03	0.9998	-16.95	-20.38	4.75	-20.16	494.93
303	0.201	2.11	1.0576	-16.97	-20.36	4.84	-20.13	495.32

мя 75 мин: 0.10 А, 97.93% ($C_k = 2.30 \text{ мг/л}$); 0.20 А, 97.95% ($C_k = 2.27 \text{ мг/л}$); 0.30 А за 60 мин, 97.87% ($C_k = 2.36 \text{ мг/л}$), т. е. с увеличением силы тока процесс ЭК протекает эффективно, о чем свидетельствует массовое содержание осадка в растворе (кг/м³): 0.3307, 0.4238 и 0.5158 соответственно.

Влияние фонового электролита. В оптимальном режиме протекания процесса ЭК (0.3 А, pH = 2) выявлено влияние содержания электролита (Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3) в растворе (рис. 3а). Видно, что 100%-ная эффективность достигнута при использовании NaCl за 90 мин; 97% с Na_2SO_4 за 120 мин, а с NaNO_3 70% за 120 мин. Эффективность очистки воды (100 мг/л Cr^{6+}) при использовании 3 г NaCl больше по сравнению (90 мин, 100%) с 1.5 г NaCl (120 мин, 97.6%) и 0.5 г NaCl (120 мин, 97.7%) в растворе (0.3 А, pH = 2) (рис. 3б), и подтверждена концентрационными распределениями натрия и хлора в растворе (мг/кг): $\text{Na} = 2.4 \times 10^3$; $\text{Na}^+ = 9.7 \times 10^2$; $\text{Cl}^- = 3.8 \times 10^3$; $\text{Cl}^- = 1.82 \times 10^3$ (табл. 1-3).

Зависимости Eh = f(pH). В расчетных экспериментах определены физико-химические и термодинамические параметры системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах ЭК (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что окислительно-восстановительный потенциал (Eh) системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ имеет положительное значение ($Eh > 0$) и с возрастанием температуры раствора от 278 до 303 К уменьшается от 0.233 В до 0.201 В. Среда реакции окислительная ($Eh > 0$), и возможно образование солей хрома Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO^+ , CrOH^{2+} в растворе (табл. 1). Протекание и направление окислительно-восстановительного процесса ЭК в системе $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ подтверждены знаками термодинамических величин, таких как энергия Гиббса (G), энталпия (H) и внутренней энергии (U), где они отрицательные, и с увеличением температуры раствора от 278 К до 303 К величина H, U растет, а G уменьшается; ионная сила (I) при T = 278 К составляет 0.8375, и отмечено образование Cr^{3+} в концентрированном растворе ($I > 0.8$) (табл. 4). Энтропия (S) и теплоемкость (C_p) с увеличением температуры растут (от 4.39 мДж/К до 4.84 мДж/К и от 493.09 ГДж до 495.32 ГДж соответственно).

Получена формула для расчета величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh, В) системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от водородного показателя раствора (pH) (рис. 4), что позволяет исключить

использование инструментальных электрохимических исследований при определении Eh :

$$Eh = -0.0616 \text{ pH} + 0.331.$$

Из характеристик фаз также следует, что эквивалентность системы составляет 100%, где водный раствор – 85.87 вес. %, а количество семиводного сульфата железа равно 12.81%, а пирита 1.31% (табл. 5).

Концентрационное распределение элементов в системе: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах процесса ЭК ($P = 0.1$ МПа) в 1 кг раствора составило (мг): Cr – 74; Fe – 13600; K – 55.9; Cl – 3830; Na – 2480; S – 10400; H – 156; O – 20700 (табл. 2). Количество хрома, железа и серы достаточно для образования соединений типа: Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO^+ , CrOH^{2+} , FeO^+ , FeOH^+ , FeOH^{2+} , а также кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и осадка в виде пирита (FeS_2) за счет окислительно-восстановительных сред, обусловленный присутствием Cl, O и H (табл. 1 и 3).

Таблица 5. Концентрационное распределение отдельных молекул и газов в водном растворе системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах процесса ЭК, $P = 0.1$ МПа, $T = 298$ К

T, K	278	283	288	293	298	303
FeCl_2						
Кол. молей мг/кг раствора	2.95×10^{-7} 7.91×10^{-2}	3.12×10^{-7} 8.35×10^{-2}	3.32×10^{-7} 8.89×10^{-2}	3.57×10^{-7} 9.53×10^{-2}	3.85×10^{-7} 1.03×10^{-1}	4.11×10^{-7} 1.09×10^{-1}
H_2						
Кол. молей мг/кг раствора	3.49×10^{-16} 1.49×10^{-12}	6.25×10^{-16} 2.66×10^{-12}	1.11×10^{-15} 4.7×10^{-12}	1.92×10^{-15} 8.17×10^{-12}	3.3×10^{-15} 1.4×10^{-11}	5.43×10^{-15} 2.3×10^{-11}
H_2S						
Кол. молей мг/кг раствора	7.36×10^{-10} 5.31×10^{-5}	8.61×10^{-10} 6.2×10^{-5}	9.97×10^{-10} 7.17×10^{-5}	1.14×10^{-9} 8.2×10^{-5}	1.3×10^{-9} 9.29×10^{-5}	1.43×10^{-9} 1.02×10^{-4}
HCl						
Кол. молей мг/кг раствора	1.12×10^4 8.67×10^0	8.8×10^{-5} 6.78×10^0	6.92×10^{-5} 5.32×10^0	5.46×10^{-5} 4.2×10^0	4.33×10^{-5} 3.32×10^1	3.4×10^{-5} 2.6×10^1
KCl						
Кол. молей мг/кг раствора	2.65×10^{-7} 4.18×10^{-2}	2.89×10^{-7} 4.55×10^{-2}	3.14×10^{-7} 4.93×10^{-2}	3.39×10^{-7} 5.32×10^{-2}	3.64×10^{-7} 5.71×10^{-2}	3.85×10^{-7} 6.02×10^{-2}
KHSO_4						
Кол. молей мг/кг раствора	5.98×10^{-7} 1.72×10^{-1}	6.39×10^{-7} 1.84×10^{-1}	6.82×10^{-7} 1.96×10^{-1}	7.24×10^{-7} 2.08×10^{-1}	7.67×10^{-7} 2.2×10^{-1}	8.03×10^{-7} 2.29×10^{-1}
KOH						
Кол. молей мг/кг раствора	3.76×10^{-12} 4.47×10^{-7}	5.58×10^{-12} 6.62×10^{-7}	8.22×10^{-12} 9.73×10^{-7}	1.2×10^{-11} 1.42×10^{-6}	1.74×10^{-11} 2.06×10^{-6}	2.46×10^{-11} 2.9×10^{-6}
NaCl						
Кол. молей мг/кг раствора	1.53×10^{-4} 1.89×10^1	1.58×10^{-4} 1.95×10^1	1.63×10^{-4} 2.01×10^1	1.68×10^{-4} 2.07×10^1	1.73×10^{-4} 2.13×10^1	1.76×10^{-4} 2.16×10^1
NaOH						
Кол. молей мг/кг раствора	3.93×10^{-16} 3.33×10^{-11}	6.93×10^{-16} 5.86×10^{-11}	1.21×10^{-15} 1.02×10^{-10}	2.1×10^{-15} 1.77×10^{-10}	3.59×10^{-15} 3.02×10^{-10}	5.92×10^{-15} 4.97×10^{-10}

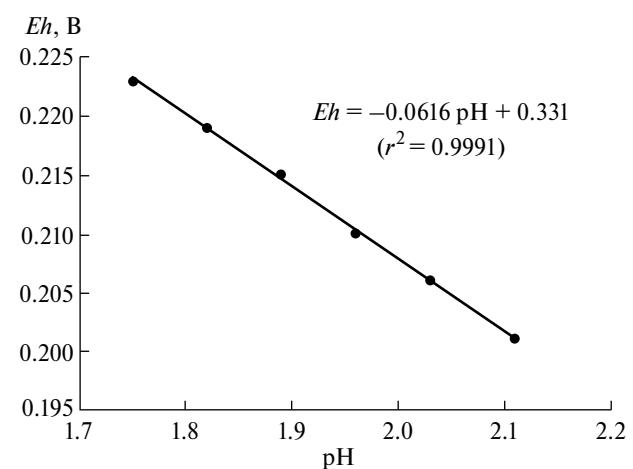


Рис. 4. Зависимости окислительно-восстановительного потенциала (Eh , В) от водородного показателя раствора (pH) при ЭК системы: $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 5. Окончание

<i>T</i> , K	278	283	288	293	298	303
Кол. молей мг/кг раствора	2.21×10^{-12} 3.0×10^{-7}	3.45×10^{-12} 4.67×10^{-7}	5.28×10^{-12} 7.13×10^{-7}	7.92×10^{-12} 1.07×10^{-6}	1.17×10^{-11} 1.57×10^{-6}	1.66×10^{-11} 2.23×10^{-6}
Кол. молей мг/кг раствора	— —	— —	HFeO_2 — —	1.16×10^{-18} 2.16×10^{-13}	4.3×10^{-18} 8.03×10^{-13}	1.49×10^{-17} 2.77×10^{-12}
Кол. молей мг/кг раствора	2.62×10^1 1.0×10^0	2.63×10^1 1.0×10^0	2.63×10^1 1.0×10^0	2.63×10^1 1.0×10^0	2.64×10^1 1.0×10^0	2.64×10^1 1.0×10^0
Кол. молей мг/кг раствора	2.91×10^{-1} 91.37	2.86×10^{-1} 91.2	2.8×10^{-1} 91.04	2.74×10^{-1} 90.87	2.68×10^{-1} 90.69	2.6×10^{-1} 90.43
Кол. молей мг/кг раствора	6.38×10^{-2} 8.63	6.38×10^{-2} 8.8	6.38×10^{-2} 8.96	6.38×10^{-2} 9.13	6.38×10^{-2} 9.31	6.38×10^{-2} 9.57
<i>T</i> , K	278	283	288	293	298	303
Парц. давление, МПа	8.08×10^{-13}	1.53×10^{-12}	H_2 H_2S	2.83×10^{-12} 1.76×10^{-8}	5.12×10^{-12} 2.33×10^{-8}	9.07×10^{-12} 3.02×10^{-8}
Парц. давление, МПа	9.44×10^{-9}	1.3×10^{-8}	O_2	3.28×10^{-64}	5.88×10^{-63}	9.56×10^{-62}
Парц. давление, МПа	7.45×10^{-67}	1.65×10^{-65}	H_2O	1.4×10^{-2}	1.92×10^{-2}	2.6×10^{-2}
Парц. давление, МПа	7.19×10^{-3}	1.01×10^{-2}	SO_2	5.04×10^{-12}	5.24×10^{-12}	1.64×10^{-11}
Парц. давление, МПа	1.36×10^{-12}	2.66×10^{-12}				2.86×10^{-11}

Показано, что в процессе ЭК водного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется Cr^{3+} и достигается связывание серы и железа в виде FeS_2 с последующим получением Fe(OH)_3 и соосаждением Cr(OH)_3 .

Содержание серосодержащих анионов в растворе (HS^- , HSO_3^- , HSO_4^- , KSO_4^- , NaSO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HS_2O_3^-) значительное, например (мг/кг): $6.53 \times 10^3 \text{HSO}_4^-$; $7.95 \times 10^3 \text{SO}_4^{2-}$; $1.55 \times 10^3 \text{NaSO}_4^-$; $2.49 \times 10^1 \text{KSO}_4^-$. Протекание реакции: $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ приводит к образованию мягкого восстановителя типа сульфата железа. С увеличением температуры от 278 К до 303 К концентрация соединений: FeCl_2 , H_2 , H_2S , HCl , KOH , NaOH , SO_2 , HFeO_2 , FeS_2 , O_2 растет, а KCl , KSO_4 , NaCl остаются относительно постоянными, т.е. влияние температуры не наблюдается (табл. 5).

В процессе ЭК в системе $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ выделяется газовая фаза, состоящая из H_2 , H_2S , O_2 , SO_2 и паров воды (табл. 5). Парциальное давление газов с ростом температуры по-

вышается (МПа): H_2 от 8.08×10^{-13} до 1.57×10^{-11} ; SO_2 от 1.36×10^{-12} до 2.86×10^{-11} ; H_2S от 9.44×10^{-9} до 3.86×10^{-8} , что и обуславливает восстановление Cr(VI) до Cr(III).

Количественное определение хромсодержащих частиц в растворе (мг/кг: $\text{Cr}^{2+} = 2.2 \times 10^{-10}$; $\text{Cr}^{3+} = 7.43 \times 10^{-1}$; $\text{CrO}^+ = 8.71 \times 10^{-6}$; $\text{CrOH}^{2+} = 1.22 \times 10^{-1}$) позволило сравнить значение окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ с данными для Cr–O–H по диаграмме Eh–pH (рис. 5) при $T = 298$ К, $P = 0.1$ МПа [15–17] и установить поля концентрационного распределения хромсодержащих частиц: Cr^2 , Cr^{3+} , CrO ; CrOH^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$, HCrO_4^- , CrO_2^{2-} в растворе.

Из диаграммы видно, что экспериментальные и теоретические результаты исследований системы $\text{Fe}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ методом минимизации свободной энергии Гиббса и полученные концентрационные распределения молекул и частиц (мг/кг): $\text{Cr}^{2+} = 2.22 \times 10^{-10}$, Cr^{3+}

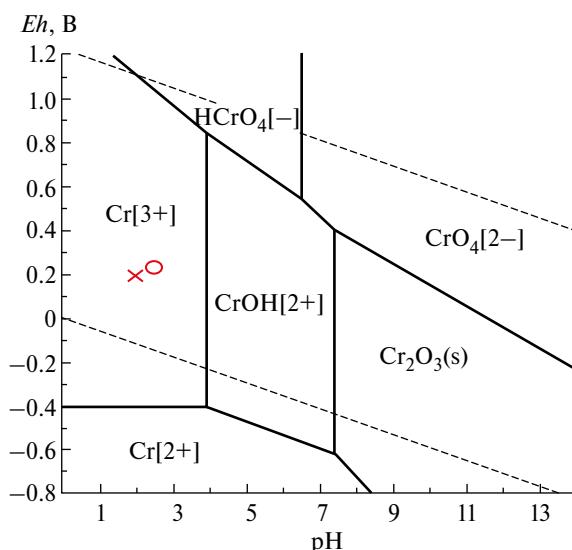


Рис. 5. Диаграмма системы Cr–O–H при $T = 298$ К, $P = 0.1$ МПа [15–17]. \times – результаты настоящей работы для системы Fe–K₂Cr₂O₇–NaCl–H₂SO₄–H₂O (мг/кг: Cr²⁺= 2.2×10^{-10} ; Cr³⁺= 7.43×10^1 ; CrO⁺= 8.71×10^{-6} ; CrOH²⁺= 1.22×10^{-1}) при $T = 298$ К, $P = 0.1$ МПа, pH = 2.03, кружок – по формуле $Eh = 0.331 - 0.0616\text{pH}$.

$= 7.43 \times 10^1$, $\text{CrO}^+ = 8.71 \times 10^{-6}$, $\text{CrOH}^{2+} = 1.22 \times 10^{-1}$ и рассчитанные на их основе Eh и pH (табл. 4) согласуются с литературными данными, в частности работы [19–21].

Таким образом, концентрационное распределение частиц и молекул может быть использовано при установлении равновесных данных в массообменных процессах. Термодинамическое и физико-химические характеристики системы, полученные при минимизации энергии Гиббса, позволили прогнозировать оптимальное соотношение исходных компонентов и автоматизировать экспериментальные работы по определению характера среды (pH, Eh) и ионной силы раствора (I).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс ЭК в многокомпонентной модельной системе: Fe–K₂Cr₂O₇–NaCl–H₂SO₄–H₂O протекает с образованием железа и хромсодержащих молекул и частиц в растворе: Cr²⁺, Cr³⁺, CrO⁺, CrOH²⁺, FeO⁺, FeOH⁺, FeOH²⁺, Fe²⁺, HFeO₂. С ростом температуры раствора величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh) уменьшаются от 0.233 В до 0.201 В. При этом среда реакции окислительная ($Eh > 0$), и возможно образование FeS₂ и восстановленной формы хрома (Cr³⁺) в концентрированном растворе ($I > 0.8$), которая может перейти в Cr(OH)₃

и соосаждаться на поверхности гидрооксида железа.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_k	концентрация, мг/л;
C_p	теплоемкость, Дж/К;
Eh	окислительно-восстановительный потенциал, В;
G	энергия Гиббса, Дж;
H	энталпия, Дж/кг;
I	ионная сила раствора;
M	масса, кг;
P	давление, Па;
pH	водородный показатель раствора;
r^2	величина достоверности аппроксимации;
S	энтропия, Дж/К;
T	температура, К;
TDS	общее количество растворенных веществ в растворе, мг/кг;
U	внутренняя энергия, Дж;
V	объем, м ³ ;
ρ	плотность, кг/м ³ .

ИНДЕКСЫ

exp	экспериментальный;
calc	расчетный;
к	конечный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pan C., Troyer L.D., Catalano J.G., Giamar D.E. Dynamics of Chromium(VI) Removal from Drinking Water by Iron Electrocoagulation // Environmental science & technology. 2017. V. 50. № 24. P. 13502. DOI: 10.1021/acs.est.6b03637.
2. Hu S.Y., Li D., Huang C., Sun D.L., Yuan X.Z. A continuous electrocoagulation system with pH auto-adjusting by endogenous products to treat Cr(VI)-contaminated soil flushing solution // Separation and purification technology. 2017. V. 189. P. 213. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.081.
3. Maitlo H.A., Kim K.H., Park J.Y., Kim J.H. Removal mechanism for chromium (VI) in groundwater with cost-effective iron-air fuel cell electrocoagulation // Separation and purification technology. 2019. V. 213. P. 378. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.058.
4. Gaikwad M.S., Balomajumder C. Tea waste biomass activated carbon electrode for simultaneous removal of Cr(VI) and fluoride by capacitive deionization // Chemosphere. 2017. V. 184. P. 1141. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.074.

5. *Kaya A., Onac C., Alpoguz H.K., Yilmaz A., Atar N.* Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water // Chemical engineering journal. 2016. V. 283. P. 141, DOI: 10.1016/j.cej.2015.07.052.
6. *Demir A., Arisoy M.* Biological and chemical removal of Cr(VI) from waste water: Cost and benefit analysis // Journal of hazardous materials. 2007. V. 147. № 1-2. P. 275. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.076.
7. *Ahluwalia S.S., Goyal D.* Removal of Cr(VI) from aqueous solution by fungal biomass // Engineering in life sciences. 2010. V. 10. № 5. P. 480. DOI: 10.1002/elsc.200900111.
8. *Meshalkin V.P.* Current Theoretical and Applied Research on Energy– and Resource-Saving Highly Reliable Chemical Process Systems Engineering // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 4. P. 563. [Мешалкин В.П. Актуальные теоретические и прикладные исследования по инжинирингу энергосурсосберегающих высоконадежных химико-технологических систем // Теор. осн. хим. технол. 2021. Т. 55. № 4. С. 399].
9. *Кичигин В.И., Цыпин А.В.* К вопросу электрохимической очистки промышленных сточных вод // Материалы 70-й юбилейной Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР / СГАСУ. Самара. 2013. С. 217.
10. *Aoudj S., Khelifa A., Drouiche N., Belkada R., Miroud D.* Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation-electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 267. P. 153.
11. *Kabdash I., Arslan-Alaton I., Olmez-Hancı T., Tunay O.* Electrocoagulation applications for industrial wastewater: a critical review // Environmental Technology Reviews. 2012. V. 1. № 1. P. 2. DOI:10.1080/21622515.2012.715390.
12. *Чернышев П.И., Визен Н.С., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е., Халиуллина Д.Р.* Очистка сточных вод от ионов хрома (VI) // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. XXXII. № 12. С. 79.
13. *Hamdan S.S., El-Naas, M.H.* Characterization of the removal of Chromium(VI) from groundwater by electrocoagulation // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 5. P. 2775. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.006.
14. *Thirugnanasambandham K., Shine K.* Investigation on the Removal of Chromium from Wastewater using Electrocoagulation // International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2018. V. 16. № 5. P. 20170155. DOI: 10.1515/ijcre-2017-0155.
15. *Omwene P.I., Oncel M.S., Celen M., Kobya M.* Heavy metal pollution and spatial distribution in surface sediments of Mustafakemalpasa stream located in the world's largest borate basin (Turkey) // Chemosphere. 2018. V. 208. P. 782. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.031.
16. *Demirbas E., Kobya M., Senturk E., Ozkan T.* Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes // Water SA. 2004. V. 30. № 4. P. 533. DOI: 10.4314/wsa.v30i4.5106.
17. *Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M.* Modelling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions // Adsorption Science and Technology. 2004. V. 22. № 7. P. 583. DOI: 10.1260/0263617042879465.
18. *Kobya M., Erdem N., Demirbas E.* Treatment of Cr, Ni and Zn from galvanic rinsing wastewater by electrocoagulation process using iron electrodes // Desalination and Water Treatment. 2014. V. 56. № 5. P. 1. DOI: 10.1080/19443994.2014.951692.
19. *Takeno N.* Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases // Geological Survey of Japan Open File Report No.419. 2005.
20. FACT (FACT database) bundled with commercially available software FACTSAGE (Fact Sage 5.2). 2002 released by GTT-Technologies.
21. *Bale C.W., Chartrand P., Degtrev S.A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melancon J., Pelton A.D., Petersen S.* FactSage thermochemical software and databases // Calphad, 2002. V. 26. P. 189. DOI: 10.1016/S0364-5916(02)00035-4.
22. *Maimekov Z., Sambaeva D., Izakov J., Shaykiyeva N., Dolaz M., Kobya M.* Concentration Distribution of Molecules and Other Species in the Model System Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O at Various Temperatures of the Electrocoagulation Process // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2023. V. 57. № 2. P. 205 [Маймеков З.К., Самбаева Да.А., Изаков Ж.Б., Шайкиева Н.Т., Долаз М., Кобя М. Концентрационное распределение молекул и частиц в модельной системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 2. С. 205].
23. APHA (American Water Work Association), Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington, DC, 1998, 19th ed.
24. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A.* The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling // American Journal of Science. 2002. V. 302. №. 4. P. 281.
25. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D. A.* Modeling chemical mass transfer in geochemical processes; thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // American Journal of Science. 1997. V. 297. № 8. P. 767.
26. *Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry. 1988. V. 83. P. 27.

CONCENTRATION DISTRIBUTION OF MOLECULES AND PARTICLES IN A CHROMIUM-CONTAINING MODEL SYSTEM: FE-K₂Cr₂O₇-NaCl-H₂SO₄-H₂O AT DIFFERENT TEMPERATURES OF ELECTROCOAGULATION PROCESS

Z. K. Maimekov^{a,*}, D. A. Sambaeva^b, Zh. B. Izakov^a, N. T. Shaikieva^a, M. Dolaz^a, M. Kob'ya^a

^a*Manas Kyrgyz-Turkish University, Bishkek, Kyrgyz Republic*

^b*Razzakov Kyrgyz State Technical University, Bishkek, Kyrgyz Republic*

**e-mail: zarlyk.maymekov@manas.edu.kg*

Abstract. Thermodynamic modeling of the electrocoagulation process in the system Fe-K₂Cr₂O₇-NaCl-H₂SO₄-H₂O at wide limits of temperature change (278-300 K) has been carried out for the purpose of water purification from chromium (Cr⁶⁺). Physicochemical (*pH*, *I*, *Eh*, *Cp*) and thermodynamic (*H*, *S*, *U*, *G*) parameters of the system at the established optimal ratios of the initial components have been calculated. Taking into account the calculated data the experimental research was carried out and the influence on the electrocoagulation processes was revealed: pH, current, type and concentration of electrolytes. The concentration distribution of individual molecules and particles (cations, anions) was established, including: Cr²⁺, Cr³⁺, CrO⁺, CrOH²⁺, Fe⁺, FeOH⁺, FeOH²⁺ in solution and thereby eliminating the use of ion chromatography for analytical purposes. An *Eh-pH* diagram showing the fields of presence of various forms of chromium has been drawn up, and a formula for calculating the value of the redox potential as a function of solution pH has been obtained. It is shown that Eh>0, i.e., the medium is oxidizing, and the formation of Cr³⁺ in concentrated solution (*I*>0.8) was observed. The electrocoagulation process achieved the binding of sulfur and iron in the form of FeS₂ and followed by the production of Fe(OH)₃ and co-precipitation of Cr(OH)₃. The degree of water purification from chromium was more than 97% (reduction of Cr⁶⁺ in water from 100 mg/L to 2.29-2.30 mg/L).

Keywords: water, potassium bichromate, iron, sodium chloride, electrocoagulation, concentration distribution