

**КИНЕТИКА УБЫЛИ  $Cd^{2+}$  В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТА КАДМИЯ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В ВОЗДУХЕ**

**Шмелева Е.С., Торговкина А.Н., Сунгурова А.В., Иванов А.Н., Рыбкин В.В., Шутов Д.А.**

Елена Сергеевна, Торговкина Анастасия Николаевна, Сунгурова Александра Вадимовна, Иванов Александр Николаевич, Рыбкин Владимир Владимирович, Шутов Дмитрий Александрович  
Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия. 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

E-mail: elenashmeleva13@gmail.com, anastasiatorgovkina6@gmail.com, aleksandra.sungurova@mail.ru, ivanovan@isuct.ru, rybkin@isuct.ru, shutov@isuct.ru

*Исследована кинетика удаления ионов кадмия  $Cd^{2+}$  в водных катод и аноде разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе. Диапазон концентраций по  $Cd^{2+}$  составлял  $(10-100) \times 10^{-6}$  моль/л, а токов разряда –  $(20-60)$  мА, время обработки до 600 с. Показано, что ион  $Cd^{2+}$  необратимо связывается и образует нерастворимую фазу под действием разряда в ячейке жидкий анод. В ячейке жидкий катод также происходит быстрое уменьшение концентрации ионов кадмия. С ростом тока разряда при фиксированной начальной концентрации увеличивается как эффективность осаждения, так и начальные скорости этого процесса. Достигнутая степень удаления ионов кадмия достигает 99%.*

**Ключевые слова:** загрязнение кадмием, очистка воды, плазмохимия, кинетика, тяжелые металлы

**KINETICS OF  $Cd^{2+}$  LOSS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF CADMIUM NITRATE UNDER  
THE ACTION OF DC DISCHARGE IN AIR**

**Shmeleva E.S., Torgovkina A.N., Sungurova A.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V., Shutov D.A.**

Elena Sergeevna, Torgovkina Anastasiya Nikolaevna, Sungurova Aleksandra Vadimovna, Ivanov Aleksandr Nikolaevich, Rybkin Vladimir Vladimirovich, Shutov Dmitriy Aleksandrovich

Ivanovo State University of Chemistry and Technology,

Ivanovo, Russia, 153000, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.

E-mail: elenashmeleva13@gmail.com, anastasiatorgovkina6@gmail.com, aleksandra.sungurova@mail.ru, ivanovan@isuct.ru, rybkin@isuct.ru, shutov@isuct.ru

*The process of removing  $Cd^{2+}$  ions (cadmium nitrate solution,  $Cd(NO_3)_2$ ) has been investigated in the aqueous cathode and anode of the DC discharge in the air. The concentration range for  $Cd^{2+}$  was  $(10-100) \times 10^{-6}$  mol/l, and the discharge currents were  $(20-60)$  mA. It is shown that the  $Cd^{2+}$  ion irreversibly binds and forms a solid phase under the action of a discharge. With an increase in the discharge current at a fixed initial concentration, both the deposition efficiency and the initial speeds of this process increase. The achieved degree of cadmium ion removal reaches 99%.*

**Keywords:** cadmium pollution, water purification, plasma chemistry, kinetics, heavy metals

**АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ**

По оценкам всемирной организации здравоохранения природные воды содержат 0,02 - 0,3 мкг/дм<sup>3</sup> кадмия. В регионах с высокой концентрацией промышленных предприятий его концентрация может достигать нескольких десятков микрограмм на литр. ПДК кадмия в воде в соответствии с требованиями СанПиН составляет 1 мкг/дм<sup>3</sup>, а ПДК<sub>рх</sub> – 5 мкг/дм<sup>3</sup> [1].

Соединения кадмия в воде считаются высокотоксичными веществами. Им присвоен 2 класс опасности. При попадании в организм человека кадмий связывает серосодержащие аминокислоты и ферменты. Его растворимые соединения при проникновении в кровь оказывают влияние на ЦНС, почки и печень, нарушают обмен кальция. Хроническое отравление кадмием приводит к разрушению костной ткани и малокровию [2].

Загрязнение питьевой воды кадмием наносит непоправимый вред всей экосистеме. Элемент относится к кумулятивным ядам, то есть имеет свойство накапливаться в организме. Период его полувыведения составляет 13 - 40 лет.

Традиционные способы обезвреживания воды от ионов кадмия, такие как реагентные и ионообменные методы, являются дорогостоящими и имеют ряд недостатков. Известковое умягчение позволяет удалить из воды до 98 % ионов металла. Эффективность коагуляции с помощью сульфата железа сильно зависит от водородного показателя. (90 % при  $\text{pH} \geq 8$  и около 30 % при  $\text{pH} = 7$ ). Эффективность реагентных методов очистки воды от кадмия зависит от содержания других примесей в растворе, поэтому они не могут считаться универсальными. Иониты способны удалить до 97 % кадмия из воды. Недостатки ионообменной очистки воды от кадмия - ограниченный ресурс работы картриджей, необходимость частой регенерации смол.

В тоже время известно, что действие разрядов атмосферного давления, горящих над водой или в ней, в самых разных газах приводит к образованию в жидкой фазе таких активных частиц, как молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ , радикалов  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{NO}_2$  и других, которые могут привести к осаждению ионов кадмия [3]. Преимущества использования разрядных систем очевидны [4]. Они не требуют каких-либо реагентов, а их действие не сопровождается образованием вредных продуктов. Внимание исследователей было в основном сосредоточено на использовании окислительных возможностей разрядов для очистки воды от органических загрязнений. Только за последние 10 лет по этой проблеме было опубликовано несколько сотен работ [5, 6]. Возможности разрядных систем в отношении очистки от неорганических веществ, исследованы существенно хуже. Ранее в работе [7] авторами были проведены подобные исследования воздействия плазмы на растворы нитрата кадмия более высокой концентрации, она была посвящена изучению твердой фазы образующихся соединений. В данной работе исследована кинетика изменения концентрации ионов кадмия в жидкой фазе.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактор, используемый в работе, представлял собой H-образную стеклянную ячейку, плечи которой разделены целлофановой мембраной (рис. 1) так, что раствор в одном из плечей ячейки являлся анодом для разряда (ячейка А), второй – катодом (ячейка К). На титановые элект-

роды, расположенные над поверхностью раствора на расстоянии 5-10 мм, прикладывалось напряжение, достаточное для электрического пробоя воздушных промежутков и поддержания стабильного тлеющего разряда. Обрабатываемый объем раствора составлял 80 мл.

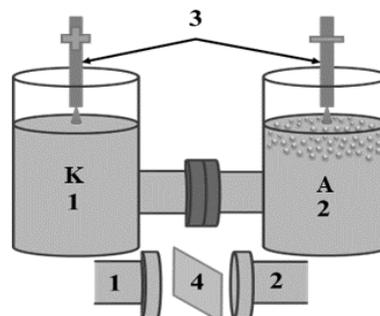


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – жидкий катод, 2 – жидкий анод, 3 – электроды, 4 – целлофановая мембрана  
Fig. 1. Scheme of the experimental setup: 1 – liquid cathode, 2 – liquid anode, 3 –electrodes, 4 – cellophane membrane

Содержание ионов кадмия определяли фотометрически, используя спектрофотометр СФ-56 по методике, описанной в работе [8]. Для каждого времени обработки плазмой использовали новую порцию раствора.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием разряда на растворы нитрата кадмия, наблюдалось слабо заметное образование коллоидной взвеси в области контакта разряда с раствором, и выпадения осадка в анодной ячейке, при временах воздействия от 90 с (рис. 2).



Рис. 2. Анодная ячейка.  $C_{\text{нач}}(\text{Cd}^{2+})$  - 100 мкмоль/л, ток 60 мА, время обработки 180 с  
Fig. 2. Anode cell.  $C_{\text{нач}}(\text{Cd}^{2+})$  - 100  $\mu\text{mol/l}$ , current 60 mA, processing time is 180 s

С ростом тока разряда наблюдается увеличение скорости расходования ионов кадмия на образование осадка (рис. 3, 4). В ячейках заметна хорошо различимая зона реакционного объема с

эффективным конвективным перемешиванием от 1 до 2 см от поверхности, что соответствует 15-30 мл раствора.

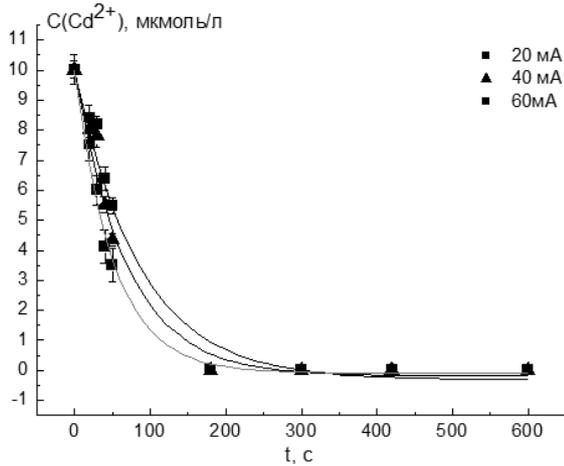


Рис. 3. Изменение концентрации ионов кадмия в аноде, начальная концентрация 10 мкмоль/л.

Точки – эксперимент, линии – расчет по уравнению  
 Fig. 3. Change in the concentration of cadmium ions in the anode, the initial concentration is 10 μmol/l. Points are an experiment, lines are an equation calculation

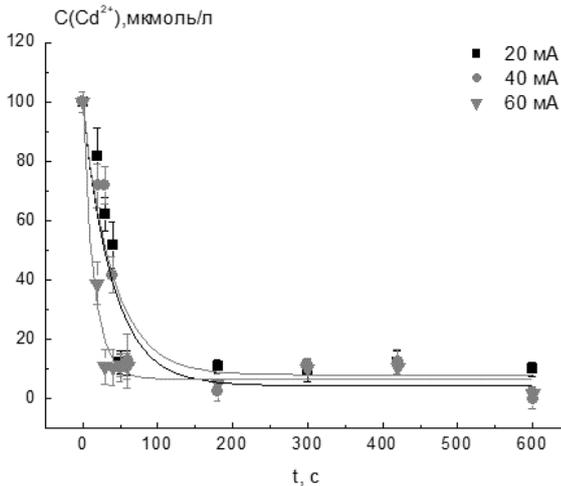


Рис. 4. Изменение концентрации ионов кадмия в аноде, начальная концентрация 100 мкмоль/л.

Точки – эксперимент, линии – расчет по уравнению  
 Fig. 3. Change in the concentration of cadmium ions in the anode, the initial concentration is 100 μmol/l. Points are an experiment, lines are an equation calculation

Мы полагаем, что основными активными частицами, вносящими вклад в процесс осаждения, являются гидроксид ионы OH<sup>-</sup>. В теории в ячейке жидкий анод, при условии образования одного гидроксид-иона OH<sup>-</sup> одним электроном мы могли бы получить максимальную скорость связывания ионов кадмия на уровне, определяемом потоком электронов N<sub>e</sub> из зоны разряда на поверхность воды, например, для тока разряда 60 мА.

$$N_e = \frac{I_p}{e \cdot N_a} \approx \frac{6 \cdot 10^{-2}}{10^5} = 6 \cdot 10^{-7} \left( \frac{\text{моль}}{\text{с}} \right)$$

или 0,6 мкмоль/с (1)

Так как весь поток электронов поступает в ячейку объемом 80 мл, то скорость изменения концентрации гидроксид ионов можно оценить как:

$$W([\text{OH}^-]) = \frac{N_e}{V} = \frac{0,6 \cdot 10^{-6}}{80 \cdot 10^{-3}} = \frac{6 \cdot 10^{-7}}{8 \cdot 10^{-2}} = 7,5 \left( \frac{\text{мкмоль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right) \quad (2)$$

Формально кинетические кривые очень хорошо (коэффициент детерминации R<sup>2</sup>>0,98) описываются соотношением вида:

$$[C(t)] = N - [C_0] \times \exp(-K_D \times t), \quad (3)$$

где N=const, [C<sub>0</sub>]- начальная концентрация Co<sup>2+</sup>, K<sub>D</sub> – константа скорости связывания ионов в нерастворимое соединение.

Скорость изменения концентрации ионов кадмия запишем, как их расходование по первому кинетическому порядку в сумме со скоростью подпитки из глубины раствора W:

$$\frac{d[C]}{dt} = -K_D \times [C] + W \quad (4)$$

Решение данного дифференциального уравнения при начальных условиях C=C<sub>0</sub> при t=0 имеет вид:

$$[C] = \frac{1}{K_D} \times [W - (W - [C_0] \times K_D) \times \exp(-K_D \times t)], \quad (5)$$

где W скорость подпитки ионами кадмия из глубины раствора при усложненном перемешивании горячей части раствора приповерхностного слоя. Все экспериментальные кинетические кривые были описаны данным уравнением и были найдены константы скоростей связывания ионов кадмия и скорости подпитки.

Рассчитанные скорости подпитки ионами кадмия согласуются с теоретически оценёнными по уравнению (1). Так, например, для тока 60 мА и начальной концентрации ионов кадмия 100 мкмоль/л, эта величина составила 7,6 мкмоль/(л·с).

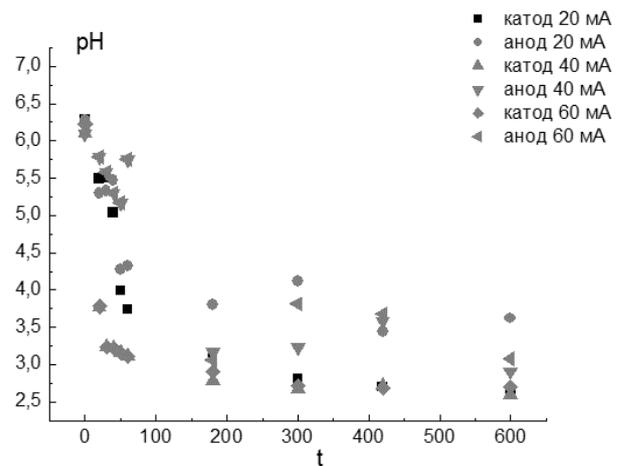


Рис. 5. Кинетика изменения pH растворов при разных токах разряда в ячейках жидкий катод и жидкий анод  
 Fig. 5. Kinetics of pH changes in solutions at different discharge currents in liquid cathode and liquid anode cells

Растворы нитрата кадмия после обработки в разряде анализировались на содержание нитрат ионов и pH. Растворы подвергались центрифугированию и разделялись на 2 группы: осадок и анализируемый раствор.

Исходное значение кислотности раствора составляло от 6 до 6,4. Изменение тока разряда от 20 до 60 мА и начальной концентрации практически не влияет на динамику изменения pH раствора (рис. 5). При увеличении времени горения разряда кислотность раствора увеличивается, достигая значения от 2,5 до 4.

Одним из факторов повышения кислотности является растворение оксидов азота из зоны разряда в воздухе. Об этом говорит повышение концентрации нитрат ионов в растворе.

Степень удаления ионов кадмия в анодной ячейке, при начальной концентрации 10 мкмоль/л составила 99% для всех исследуемых токов и при 100 мкмоль/л от 90 до 99%. В катодной ячейке степень удаления ионов Cd<sup>2+</sup> составила 99% для всех исследуемых токов и концентраций. Наиболее вероятным механизмом быстрого уменьшения концентрации ионов кадмия в ячейке жидкий катод, является электроперенос их в сторону ячейки жидкий анод под действием электрического поля, которое при малых концентрациях раствора до 100 мкмоль/л оказывается значительным для быстрого роста подвижности ионов металлов.

Разряд постоянного тока показал высокую эффективность в отношении обезвреживания воды от ионов кадмия, но в тоже время имеются и неблагоприятные эффекты, такие как повышение кислотности растворов и увеличение концентрации нитрат ионов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FZZW-2023-0010.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fifth session of the Intergovernmental Forum on Chemical Safety. Final report executive summary. - Budapest, Hungary: Forum V - Chemical Safety for Sustainable Development, 25-29 September 2006. – p. 12.
2. Кадмий в воде. Очистка воды от кадмия // Diesel Engineering: интернет-изд. 2024. URL: <https://diesel.ru/article/kadmij-v-vode-ochistka-vody-ot-kadmiya/> (дата обращения: 27.05.2024).
3. **Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q.** // Chem. Ing. J. 2014. V. 236. P. 348.
4. **Гушин А.А., Гриневич В.И., Квиткова Е.Ю., Гусев Г.И., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Манукян А.С., Рыбкин В.В.** Газовые разряды как инструмент очистки газовых и растворных сред и синтеза неорганических материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 120–131. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6835j.
5. **Бобкова Е.С., В.И. Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. № 6. С. 3
6. **Игнатьев А.А., Гушин А.А., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Манукян А.С., Иванова П.А., Рыбкин В.В.** Кинетика разложения парацетамола в водном растворе под действием разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 8 С. 135–140. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6890.
7. **K.V. Smirnova, D. A. Shutov, V. V. Rybkin [et al.]** Kinetics of the synthesis of ultradisperse cadmium and zinc oxide-like powders in a plasma-solution system. *Journal of Physics: Conference Series.* – 2017. – Vol. 927. – P. 012057. – DOI 10.1088/1742-6596/927/1/012057. – EDN ZTZASH.
8. ПНДФ 14.1:2:3.180-02.

#### REFERENCES

1. Fifth session of the Intergovernmental Forum on Chemical Safety. Final report executive summary. - Budapest, Hungary: Forum V - Chemical Safety for Sustainable Development, 25-29 September 2006. – p. 12.
2. Cadmium in water. Water purification from cadmium // Diesel Engineering: интернет-изд. 2024. URL: <https://diesel.ru/article/kadmij-v-vode-ochistka-vody-ot-kadmiya/> (date of the application: 27.05.2024).
3. **Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q.** // Chem. Ing. J. 2014. V. 236. P. 348.
4. **Bobkova E.S., V.I. Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. T. 54. № 6. С. 3
5. **Guschin A.A., Grinevich V.I., Kvitkova E.Yu., Gusev G.I., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., Rybkin V.V.** Gas discharges as a tool for cleaning gas and solution mediums and synthesis of inorganic materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 120–131. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6835j.
6. **Ignatiev A.A., Guschin A.A., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., Ivanova P.A., Rybkin V.V.** Kinetics of decomposition of paracetamol in aqueous solution under the action of a DC discharge at atmospheric pressure in air. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 8. P. 135–140. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6890.
7. **K.V. Smirnova, D.A. Shutov, V.V. Rybkin [et al.]** Kinetics of the synthesis of ultradisperse cadmium and zinc oxide-like powders in a plasma-solution system. *Journal of Physics: Conference Series.* 2017. Vol. 927. P. 012057. DOI 10.1088/1742-6596/927/1/012057. EDN ZTZASH.
8. PNDP 14.1:2:3.180-02.

*Поступила в редакцию (Received) 16.05.2024*

*Принята к опубликованию (Accepted) 20.06.2024*