

— НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

Научная статья

УДК 544.57

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-34-119-126>**Изучение влияния параметров ультразвуковой обработки на процессы в системе KI–H₂SO₄–H₂O**Алена Сергеевна Князева¹, Антон Евгеньевич Кроликов¹, Светлана Васильевна Сайкова^{1,2}¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия²Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

Аннотация. Ультразвук эффективно ускоряет и улучшает химические процессы, повышая выход продуктов и решая проблемы эффективности, экологической безопасности и экономической целесообразности химического производства. В работе изучалось ультразвуковое воздействие на систему KI–H₂SO₄–H₂O с целью выявления влияния параметров УЗ-обработки на ход процесса и перспектив применения этой системы в качестве модельной при изучении эффективности действия ультразвука.

Как известно, при схлопывании кавитационных пузырьков локально возникает повышение давления и температуры, что вызывает образование свободных радикалов и появление в водных средах перекиси водорода, которая окисляет в кислой среде иодид-ионы до молекулярного иода.

Влияние параметров ультразвука исследовали методом математического планирования и обработки результатов эксперимента (ДФЭ 2⁷⁻⁴) – 1/16 реплики полного факторного эксперимента, в результате чего получена регрессионная модель, описывающая влияние использованных реакционных параметров на выход продуктов сонохимической реакции.

Ключевые слова: акустическая кавитация, сонохимия, пероксид водорода, иодид-ионы, молекулярный иод, параметры кавитации.

Для цитирования: Князева А.С., Кроликов А.Е., Сайкова С.В. Изучение влияния параметров ультразвуковой обработки на процессы в системе KI–H₂SO₄–H₂O // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 4. С. 119–126. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-119-126>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-119-126>**Study of the influence of ultrasonic treatment parameters on processes in the KI–H₂SO₄–H₂O system**Alena S. Knyazeva¹, Anton E. Krolikov¹, Svetlana V. Saikova^{1,2}¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia²Institute of Chemistry and Chemical Technologies SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Abstract. Ultrasound effectively accelerates and improves chemical processes, increasing the yield of products and solving problems of efficiency, environmental safety and economic feasibility of chemical production. The work studied the ultrasonic effect on the KI–H₂SO₄–H₂O system in order to identify the influence of ultrasound processing parameters on the course of the process and the prospects for using this system as a model in studying the effectiveness of ultrasound.

As is known, when cavitation bubbles collapse, pressure and temperature drop occur locally, which cause the formation of free radicals and the appearance of hydrogen peroxide in aqueous media, which oxidizes iodide ions to molecular iodine in an acidic environment.

The effect of ultrasound parameters was investigated by the method of mathematical planning and processing of experimental results (DFE 2⁷⁻⁴) – 1/16 replica of a complete factorial experiment, resulting in a regression model describing the effect of the reaction parameters used on the yield of sonochemical reaction products.

Keywords: acoustic cavitation, sonochemistry, hydrogen peroxide, iodide ions, molecular iodine, cavitation parameters.

For citation: Knyazeva, A.S., Krolikov, A.E. and Saikova, S.V. (2024) “Study of the influence of ultrasonic treatment parameters on processes in the KI–H₂SO₄–H₂O system”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 4, pp. 119–126. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-119-126>.



Ультразвук на протяжении последних десятилетий успешно применяют для интенсификации и инициации химических процессов. В частности, он может влиять на ход химической реакции, увеличивая количество образующихся веществ, смещая равновесие химической системы в нужную, исходя из целей, сторону, ускоряя течение процесса, а также делая процесс более или менее выгодным с экономической точки зрения. Акустическое (ультразвуковое) поле является одним из наиболее актуальных и исследуемых в наше время воздействий на химические системы за счет простоты реализации и широкого спектра применения [1, 2].

О существовании ультразвука известно довольно давно, но его практическое применение и изучение в качестве внешнего фактора воздействия на систему началось относительно недавно и требует дальнейших исследований. Использование УЗ-обработки может решить множество проблем, лежащих в основе химического производства, в число которых входят эффективность, экологическая безопасность и экономическая целесообразность.

Ключевым механизмом действия ультразвука в химических процессах является кавитация – процесс образования пузырьков или каверн, заполненных паром или газом. Кавитационные пузырьки возникают там, где давление падает ниже определенного критического порога. Этот порог примерно равен давлению пара жидкости при данной температуре. Одним из способов вызвать кавитацию является пропускание через жидкость мощной акустической волны [1–3].

Для возникновения кавитации недостаточно только наличия ультразвука. Интенсив-

ность звука должна превышать некоторый предел, называемый "порогом кавитации". Только при его превышении в жидкости начинают наблюдаться кавитационные явления. Значение порога кавитации определяется сложным взаимодействием параметров ультразвука и физико-химических свойств жидкости.

"Точками старта" для роста кавитационных пузырьков во время фазы разрежения звуковой волны служат зародыши кавитации [3]. При расширении зародышей кавитации, попадающих в область пониженного давления, в пузырек испаряется жидкость и диффундирует растворенный в ней пар или газ. Если температура жидкости значительно ниже точки кипения, то расширение пузырьков происходит преимущественно за счет диффузии газа или пара из жидкости внутрь пузырька. Испарение жидкости в этом случае играет меньшую роль [3]. Интересно, что даже микроскопические пузырьки газа, не стабилизированные органическими веществами, могут сохраняться в жидкости и служить зародышами кавитации. Это связано с особенностями структуры воды на границе раздела фаз жидкость–газ, которые препятствуют полному растворению таких пузырьков.

При повышении давления во вторую половину периода колебания каверна сжимается, направление диффузии меняется, и молекулы газа или пара диффундируют из пузырька в жидкость. Количество продиффундировавшего газа пропорционально площади поверхности пузырька, которая в стадии сжатия меньше, чем в стадии расширения. Это приводит к тому, что в фазу расширения в пузырек диффундирует больше газа, чем выходит из него в

фазу сжатия. В результате каждого цикла колебания в камере накапливается некоторое количество газа.

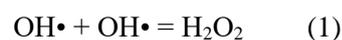
Медленный рост кавитационных пузырьков за счет направленной диффузии газа позволяет им пройти множество циклов колебаний до достижения резонансных размеров. При высокой частоте ультразвука этот процесс особенно заметен. Достигнув резонансного размера, пузырьки начинают пульсировать с максимальной амплитудой, образуя стабильные кавитационные полости. Явление, связанное с существованием в жидкости таких камер, называется стабильной кавитацией [3].

Повышение интенсивности ультразвука приводит к нестабильной кавитации: пузырьки, перемещаясь с потоком в область повышенного давления или во время полупериода сжатия, достаточно быстро (за несколько периодов) достигают резонансного размера, стремительно расширяются, после чего резко схлопываются, излучая при этом ударную волну и микроструи жидкости.

Предполагается, что в момент схлопывания кавитационного пузырька происходит быстрое адиабатическое сжатие содержащихся в нем паров и газов. Поскольку теплообмен с окружающей жидкостью не успевает произойти, резкое уменьшение объема приводит к значительному повышению давления и температуры внутри пузырька и приводит к иницированию и ускорению химических реакций [4, 5]. Благодаря этим эффектам акустическая кавитация всё шире используется для создания новых и совершенствования известных технологических процессов.

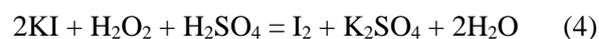
При акустической кавитации в водных растворах эффекты, сопровождающие действие

ультразвука, вызывают диссоциацию молекул воды с образованием свободных радикалов, которые могут диффундировать в раствор и вступать в реакции друг с другом, растворителем или растворенными веществами, инициируя такие радикальные химические процессы, как образование пероксида водорода [5,6]:

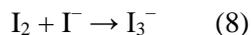
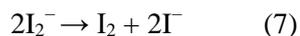
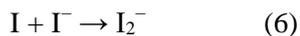
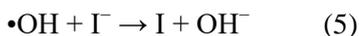


Перекись водорода является сильным окислителем и «запускает» многие окислительно-восстановительные реакции. Количество образующейся перекиси водорода напрямую зависит от степени воздействия ультразвука на систему, а, значит, контролируя это количество, можно исследовать влияние параметров ультразвуковой обработки, а также характеристики используемого оборудования, на степень протекания химических процессов.

В данной работе с этой целью использовали модельную систему, содержащую иодид калия и разбавленный раствор серной кислоты. Образующийся в ходе кавитации пероксид водорода (реакции 1–3) вступает в реакцию с иодидом калия в присутствии серной кислоты, в ходе которой происходит окисление KI до I₂ (реакция 4):



Таким образом, концентрация молекулярного йода определяется количеством образующегося пероксида водорода. Йод, как известно, обладает хорошей поляризуемостью и благодаря межмолекулярным взаимодействиям и радикальным реакциям частично растворяется в полярном растворителе (в рамках данной работы использовалась вода) с образованием молекул I₃⁻ [5]:



Задача данной работы – исследование параметров ультразвуковой обработки растворов, содержащих KI и H₂SO₄, на протекание сонохимической реакции с целью выявления перспектив применения этой системы в качестве модельной при изучении акустических воздействий на химические процессы.

Объекты и методы исследования

В работе были использованы следующие реактивы: KI, (х.ч., имп., ГОСТ 4232–34), H₂SO₄, (стандарт-титр С(H₂SO₄)= 0.05 моль/л), дистиллированная вода.

В типичном опыте был использован 0,1 моль/л раствор KI (приготовленный растворением 8,3 г. х.ч. иодида калия в мерной колбе на 500 мл), с недостатком или избытком растворенных в нем газов (недостаток получали путём кипячения дистиллированной воды для приготовления раствора иодида калия, а для раствора с избытком растворенных газов использовалась дистиллированная вода, не подвергавшаяся нагреванию), доведенный с помощью 0,1 моль/л серной кислоты (приготовленной из стандарт–титра) и рН–метра до рН 3–5, объемом 40–80 мл в сосуде из тонкого пластика или толстого стекла объемом 80 мл. Все сосуды были плотно закрыты пластиковыми крышками с резьбой. Проба помещалась в ультразвуковую ванну с частотой 40–68 кГц, наполненную водой, доведенной до температуры 25–50 °С, которая контролировалась ртутными термометрами, на высоте 0–3 см от дна ультразвуковой ванны. Время ультразвуковой обработки составляло 10 мин. Далее

растворы подвергали спектрофотометрическому методу анализа для обнаружения в растворах ионов I₃⁻.

Спектрофотометрический анализ осуществлялся на спектрофотометре TUV6U (Silab, Китай). Для измерения образец полученного раствора (1 мл) переносили в кварцевую кювету (l = 1 см) и измеряли оптическую плотность при длине волны 350 нм, что соответствует максимуму поглощения ионов I₃⁻ (рис. 1) [5].

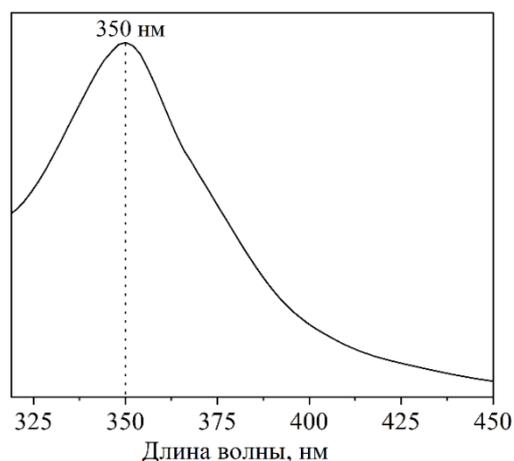


Рис. 1. Оптический спектр поглощения ионов I₃⁻.

Результаты и их обсуждение

Исследование проводилось методом математического планирования и обработки результатов ДФЭ 2⁷⁻⁴. В качестве независимых переменных выбрали следующие факторы, уровни варьирования которых приведены в таблице 1:

- X₁ – количество растворенных в пробе газов;
- X₂ – материал сосуда для УЗ – обработки;
- X₃ – высота сосуда от дна ультразвуковой ванны, см.;
- X₄ – рН раствора;
- X₅ – температура воды, наполняемой ультразвуковую ванну, °С;
- X₆ – частота УЗ, кГц;
- X₇ – объем раствора, мл.

Таблица 1

Значения независимых переменных

Уровни варьирования	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
Верхний	–	Толстое стекло	3	2	50	68	80
Нижний	+	Пластик	0	Как есть	25	40	40

При реализации дробно-факторного эксперимента (матрица планирования приведена в табл. 2) провели две серии по 8 опытов, по результатам (табл. 3) которых определили средние значения частных откликов (\bar{X} в табл. 3),

оценили ошибку воспроизводимости (дисперсию) каждого опыта.

Значения коэффициентов полученного уравнения регрессии, а также величина порога их значимости представлены в табл. 4 (значимые коэффициенты подчеркнуты).

Таблица 2

Матрица планирования ДФЭ 2⁷⁻⁴

№ опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
1	+	–	–	–	+	+	+	–
2	+	+	–	–	–	–	+	+
3	+	–	+	–	–	+	–	+
4	+	+	+	–	+	–	–	–
5	+	–	–	+	+	–	–	+
6	+	+	–	+	–	+	–	–
7	+	–	+	+	–	–	+	–
8	+	+	+	+	+	+	+	+

Таблица 3

Значения функции отклика

№ опыта	Y ₁	Y ₂	Y ₃	\bar{X}
1	0,112	0,102	0,106	0,107 ± 0,011
2	0,023	0,015	0,024	0,021 ± 0,012
3	0,110	0,093	0,100	0,101 ± 0,021
4	0,012	0,014	0,019	0,015 ± 0,009
5	0,070	0,069	0,072	0,070 ± 0,004
6	0,172	0,157	0,165	0,165 ± 0,019
7	0,061	0,060	0,052	0,058 ± 0,012
8	0,075	0,066	0,070	0,070 ± 0,011

В результате эксперимента получили уравнение регрессии, описывающее зависимость оптической плотности растворов I₃[–] при ультразвуковой обработке от исследованных факторов: $d = 0,076 - 0,015X_2 + 0,015X_3 + 0,035X_5$.

Анализ линейной математической модели показал, что влияние на интенсивность соно-

химического процесса оказывают факторы X₂, X₃ и X₅, из которых X₃ и X₅ сонаправлены по верхнему уровню варьирования. Максимальная интенсивность сонохимической реакции наблюдается при температуре 50°C в пластиковом сосуде, погруженном на расстоянии 3 см от дна ультразвуковой ванны.

Значения коэффициентов уравнения регрессии

Δb	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
$\pm 0,014$	0,076	-0,008	-0,015	0,015	-0,010	0,035	-0,012	-0,010

Наибольшее влияние на активность акустической кавитации оказывает температура системы. Повышение температуры приводит к увеличению количества кавитационных пузырьков и мощности их взрыва, усиливая воздействие ультразвука. Это объясняется тем, что изменение температуры влияет на вязкость, поверхностное натяжение, растворимость газов, скорость их диффузии и давление паров жидкости. Однако, по мере приближения к точке кипения растворителя, интенсивность процесса снижается вследствие замены жидкостной кавитации на паровую [7]. Таким образом, температура 50°C может рассматриваться как оптимальная.

При непосредственном контакте реакционного сосуда со дном ультразвуковой ванны (а, значит, с ультразвуковым преобразователем) наблюдается уменьшение интенсивности сонохимической реакции, так как образующиеся ультразвуковые волны сразу же гасятся, встречаясь со дном емкости. Вследствие этого процесс проходит интенсивнее на небольшом расстоянии (3 см) от дна ультразвуковой ванны.

Процесс проходит интенсивнее в пластиковом сосуде по причине большей шероховатости внутренней поверхности емкости (выпуклые мерные деления на внутренних стенках сосуда), что благоприятствует образованию большего количества зародышей кавитации [3, 5].

Довольно удивительно, что в данном исследовании концентрация газов в растворе не являлась значащим фактором. Известно [3], что

парогазовые включения в обрабатываемой жидкости играют ключевую роль в формировании зародышей кавитации и образовании кавитационных пузырьков. Мы связываем этот факт с недостаточным интервалом варьирования данного фактора. Частота ультразвуковых волн обычно также является важным фактором, влияющим на протекание сонохимических процессов, однако в данном исследовании этот фактор также оказался незначимым. Для выявления влияния данных параметров ультразвука и уточнения других влияющих факторов в дальнейшем мы планируем проведение сонохимической реакции окисления иодид-ионов в новом факторном пространстве. Сам подобранный процесс является довольно чувствительным к вариациям условий и может быть использован в качестве модельной системы для исследования акустических воздействий на химические процессы.

Заключение

В данной работе методом математического планирования и обработки результатов эксперимента (ДФЭ 2⁷⁻⁴) изучено влияние параметров УЗ – обработки на систему KI – H₂SO₄ – H₂O. Установлено, что на протекание сонохимической реакции окисления иодид-ионов до молекулярного иода с образованием комплексов I₃⁻ оказывают влияние материал реакционного сосуда, расстояние от его дна до дна ультразвуковой ванны и температура. Наибольший выход продукта сонохимической реакции наблюдается при использовании пластиковых сосудов вследствие шероховатости их внут-

ренной поверхности, повышение температуры до 50°C и с увеличением расстояния от ультразвукового преобразователя до дна реакционной емкости до 3 см.

Показано, что система KI – H₂SO₄ – H₂O может использоваться в качестве модельной

при изучении влияния параметров ультразвуковой обработки на протекание сонохимических реакций вследствие её хорошей чувствительности и удобства оценивания интенсивности протекающего процесса по количеству образующихся ионов I₃⁻.

Список источников

1. *Hinman J.J., Suslick K.S.* Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound // *Topics in Current Chemistry*. 2017. V. 375. P. 1–36.
2. *Wei Z., Spinney R., Ke R. et al.* Effect of pH on the sonochemical degradation of organic pollutants // *Environmental Chemistry Letters*. 2016. V. 14. P. 163–182.
3. *Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д.* Сонохимический синтез неорганических материалов // *Успехи Химии*. 2007. Т. 76. № 2. С. 1–22
4. *Pflieger R., Nikitenko S.I., Cairosc. et al.* Sonochemistry, in: *Characterization of Cavitation Bubbles and Sonoluminescence // Ultrasound and Sonochemistry*. 2019. V. 3. P. 61–71.
5. *Kohn M., Mokudai T., Ozawa T. et al.* Free radical formation from sonolysis of water in the presence of different gases // *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*. 2011. V. 49. P. 96–101.
6. *Викулин П.Д., Викулина В.Б.* Влияние ультразвука на изменение pH воды // *Вода и экология: проблемы и решения*. 2019. № 4. С. 3–6.
7. *Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F. et al.* Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 178. P. 1007–1014.
8. *Fuchs F.J.* Ultrasonic cleaning and washing of surfaces // *Power Ultrasonics*. NY.: Woodhead Publishing, 2015. P. 577–609.

Информация об авторах

Алена Сергеевна Князева, студент, Сибирский федеральный университет (660041, г. Красноярск, Свободный проспект, 79).

Антон Евгеньевич Кроликов, магистрант, Сибирский федеральный университет (660041, г. Красноярск, Свободный проспект, 79).

Светлана Васильевна Сайкова, доктор химических наук, профессор кафедры физической и неорганической химии, Сибирский федеральный университет (660041, г. Красноярск, Свободный проспект, 79), ssai@mail.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 16 декабря 2024 г.; принята к публикации 20 декабря 2024 г.

References

1. Hinman, J.J. and Suslick, K.S. (2017) “Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound”, *Topics in Current Chemistry*, vol. 375, pp. 1–36.
2. Wei, Z., Spinney, R., Ke, R., Yang, Z. and Xiao, R. (2016) “Effect of pH on the sonochemical degradation of organic pollutants”, *Environmental Chemistry Letters*, vol. 14, pp. 163–182.
3. Baranchikov, A.E., Ivanov, V.K. and Tretyakov, Yu.D. (2007) “Sonochemical synthesis of inorganic materials”, *Uspekhi Khimii*, vol. 76, no. 2, pp. 1–22 (in Russian).
4. Pflieger, R., Nikitenko, S.I., Cairos, C. and Mettin, R. (2019) “Sonochemistry, in: Characterization of Cavitation Bubbles and Sonoluminescence”, *Ultrasound and Sonochemistry*, vol. 3, pp. 61–71.
5. Kohno, M., Mokudai, T., Ozawa, T. and Niwano, Y. (2011) “Free radical formation from sonolysis of water in the presence of different gases”, *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*, vol. 49, pp. 96–101.
6. Vikulin, P.D. and Vikulina, V.B. (2019) “The influence of ultrasound on the change in pH of water”, *Journal Water and Ecology: Problems and Solutions*, no. 4, pp. 3–6. (in Russian).
7. Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F. and Chiha, M. (2010) “Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 187, pp. 1007–1014.
8. Fuchs, F.J. (2015) “Ultrasonic cleaning and washing of surfaces” In *Power Ultrasonics*, Woodhead Publishing, pp. 583–584.

Information about the authors

Alena S. Knyazeva, student, Siberian Federal University (79, Svobodniy prospekt, Krasnoyarsk, Russia, 660041).

Anton E. Krolikov, master student, Siberian Federal University (79, Svobodniy prospekt, Krasnoyarsk, Russia, 660041).

Svetlana V. Saikova, professor, Department of Physical and Inorganic Chemistry, Siberian Federal University (79, Svobodniy prospekt, Krasnoyarsk, Russia, 660041), ssai@mail.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 16 December 2024; accepted 20 December 2024