

9. Райзер Ю.П. Лазерная искра и распространение разрядов. М., 1974.
10. Qist A.S., Marshall W.L. Electrical conductance's of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 8000 and at pressures to 4000 bars // Journ. Phys. Chem. 1968. V. 72. 12. P. 684–703.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М., 1986.
12. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. М., 1957.

Поступила 25.01.05

### Summary

Results of experimental investigations of dependence of pulse corona velocity in strong electrolytes are given. The contribution of rate of ionization front propagation to the general corona velocity is theoretically investigated. It is shown that hydrodynamic speed component has more substantial effect at starting points of time. At the same time the account of rate of ionization front propagation along with the hydrodynamic speed allows to receive better model accordance with the experimental data.

---

Л.А. Кузьмичева, А.И. Максимов, Ю.В. Титова

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

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

### Введение

Под действием тлеющего разряда в растворах электролитов образуются первичные активные частицы, такие как атомарный водород, гидроксил-радикалы, сольватированные электроны. Вторичным продуктом, образующимся в плазменно-растворной системе, является пероксид водорода. Появление активных частиц инициирует протекание различных окислительно-восстановительных процессов в растворах, что найдет практическое применение для модифицирования полимерных материалов, стерилизации водных растворов и изделий, очистки воды.

Процессы окисления и реже восстановления неорганических соединений, инициируемые действием плазменной обработки в растворах, исследовались в основном для условий пониженного давления [1–10 по статье]. В то же время для практических целей более удобно использование менее изученного разряда атмосферного давления.

Цель работы – исследование процесса восстановления перманганата калия в водном растворе под действием положительного тлеющего разряда атмосферного давления (анод над поверхностью раствора в газовой фазе). Изучалось влияние тока разряда и начального значения рН раствора на кинетику восстановления, а также явление постэффекта (протекания процесса, инициируемого разрядом в растворе, после прекращения плазменной обработки).

### Методика эксперимента

Изучалось восстановление перманганата калия под действием положительного тлеющего разряда атмосферного давления между электродом-острием в газовой фазе и поверхностью водного раствора электролита в качестве катода. Токи разряда составляли 2,5, 5 и 10 мА, напряжение на электродах не превышало 50 кВ. Объем обрабатываемого раствора – 400 мл. Концентрации рабочих растворов изменялись в пределах 0,1–0,3 ммоль/л. Изменение концентрации перманганата калия регистрировали спектрофотометрически на длине волны  $\text{KMnO}_4$  525 нм. Схема установки представлена на рис. 1.

Через проточную систему объемом 400 мл с кварцевой ячейкой излучение галогеновой лампы попадало на входную щель зеркального монохроматора с дифракционной решеткой. Сигнал на выходе монохроматора регистрировался фотоэлементом Ф-4, повышался усилителем постоянного тока и через аналого-цифровой преобразователь (miniLAB 1008) подавался на компьютер. рН раствора измеряли рН-метром «Аквилон-И500». Концентрация пероксида водорода определялась йодометрическим титрованием с молибдатом аммония по стандартной методике [11].

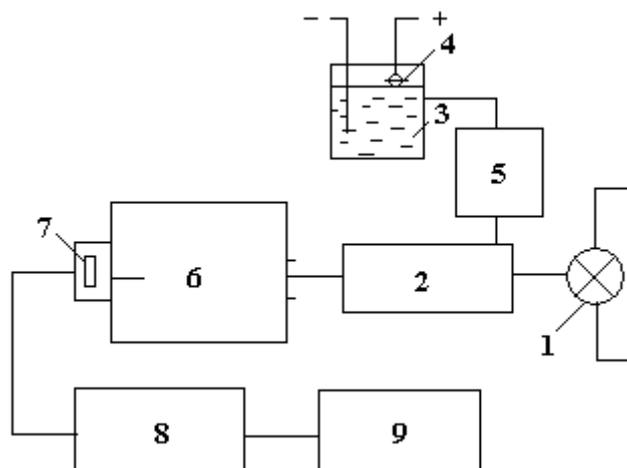


Рис. 1. Принципиальная схема установки для фотометрического определения перманганата калия. 1 – источник излучения; 2 – проточная кварцевая ячейка; 3 – раствор электролита; 4 – зона плазмы; 5 – перильстатический насос; 6 – монохроматор; 7 – фотозлемент и усилитель; 8 – аналого-цифровой преобразователь; 9 – компьютер

Калибровка измерительной системы осуществлялась по стандартному раствору перманганата калия. Восстановлением перманганат-иона под действием кислорода воздуха можно пренебречь. Спектральные измерения проводили на спектрофотометре Spesord M400.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Под действием тлеющего разряда в поверхностном слое раствора (в области катодного пятна) образуются первичные активные частицы, среди которых такие сильные восстановители, как атомарный водород и сольватированные электроны. Вторичный продукт действия разряда на растворы – пероксид водорода – также обладает восстановительными свойствами. В зависимости от условий эксперимента наблюдается восстановление  $\text{KMnO}_4$  до диоксида марганца либо до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

Кинетические кривые восстановления иона  $\text{MnO}_4^-$  в нейтральной среде в зависимости от тока разряда представлены на рис. 2.

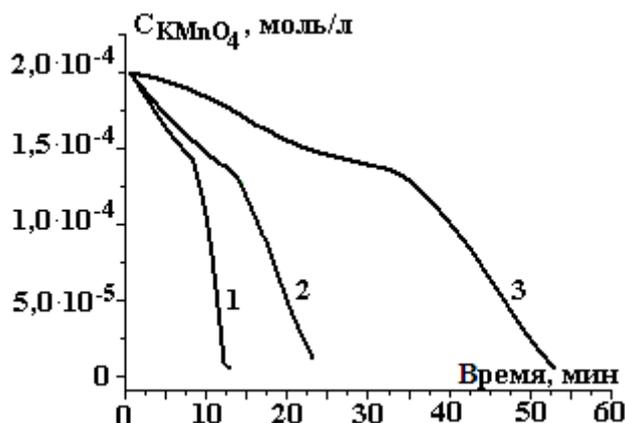


Рис. 2. Восстановление раствора  $\text{KMnO}_4$  при различных токах разряда, мА: 1 – 10; 2 – 5; 3 – 2,5; (концентрация 0,0002 М, объем раствора 400 мл)

Как видно из рисунка, во всех случаях наблюдается самоускорение процесса. Найти возможное объяснение этому позволило исследование влияния начального значения pH обрабатываемого раствора, которое устанавливалось добавками либо серной кислоты, либо гидроксида натрия (рис. 3).

В случае щелочного раствора (pH 10–11) кинетическая зависимость носит практически линейный характер. Исчезала фиолетовая окраска  $\text{MnO}_4^-$  и образовывался диоксид марганца. При дальнейшей обработке  $\text{MnO}_2$  не восстанавливался. Если начальное значение pH раствора находилось в интервале 6–9, то на кинетических кривых появлялся излом, расположение которого смещалось по времени при различных показателях pH. При этом происходил переход  $\text{MnO}_4^-$  в  $\text{MnO}_2$  и при даль-

нейшей обработке – в  $Mn^{2+}$ . При начальном pH раствора 3–5 на кинетических зависимостях наблюдается нелинейность в начальный промежуток времени, а обрабатываемый раствор из фиолетового становится бесцветным, то есть наблюдается переход  $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ .

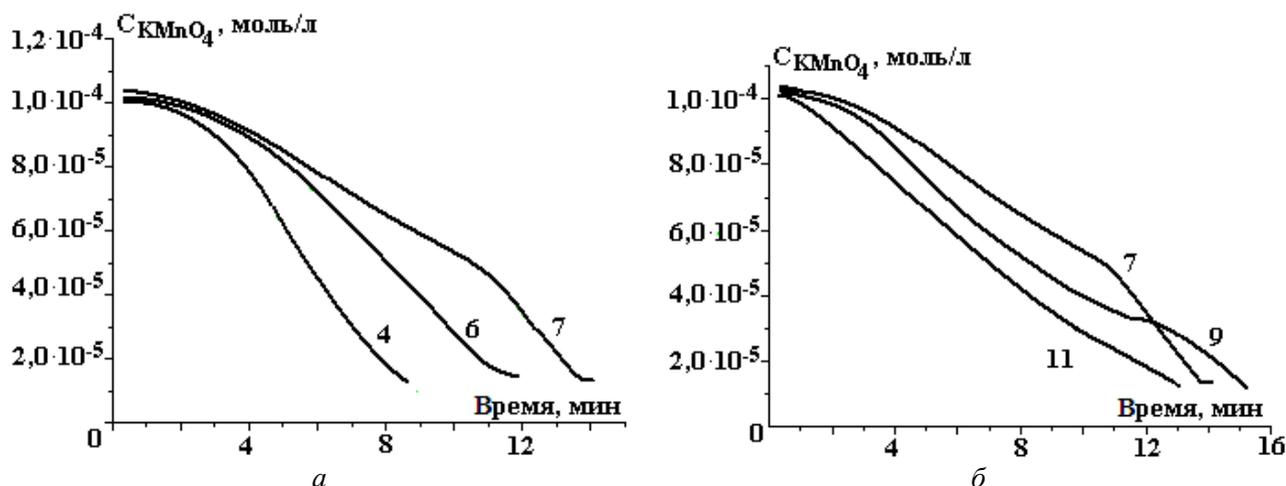


Рис. 3. Кинетические зависимости восстановления перманганата калия в кислой (а) и щелочной (б) средах. Цифры на кинетических кривых обозначают начальное значение pH раствора (0,0001 М, ток 5 мА, объем раствора 400 мл)

На основе полученных зависимостей и наблюдений, а также данных [11] приходим к выводу о том, что ускорение процесса восстановления перманганата калия связано с появлением дополнительного пути его расходования. При достижении кислотности  $\sim 4$  в растворе образуются ионы  $Mn^{2+}$ , которые вступают в реакцию с перманганат-ионами, ускоряя восстановление  $KMnO_4$ .

Восстановление перманганата калия после выключения разряда (постэффект) исследовалось в зависимости от времени предварительной обработки раствора в нейтральной среде. Экспериментальные результаты представлены на рис. 4. Происходящее при этом изменение кислотности раствора показано на рис. 5.

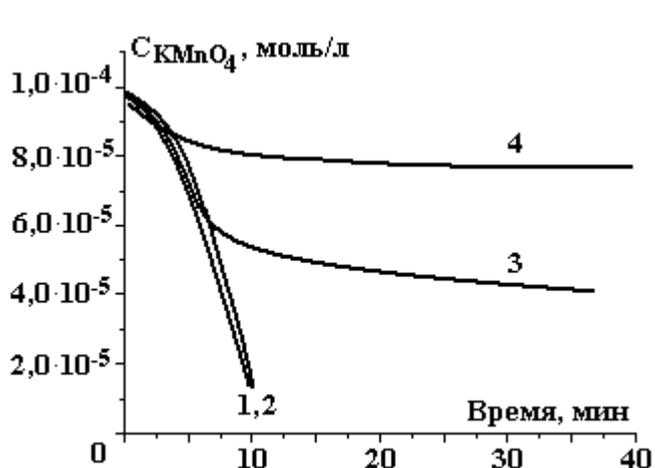


Рис. 4. Изменение концентрации перманганата калия ( $C_0 = 0,1$  мМ, объем 400 мл) при постэффекте в нейтральной среде ( $pH_0 = 6,4$ ), ток 5 мА. 1 – 15; 2 – 10; 3 – 5; 4 – 2,5 мин

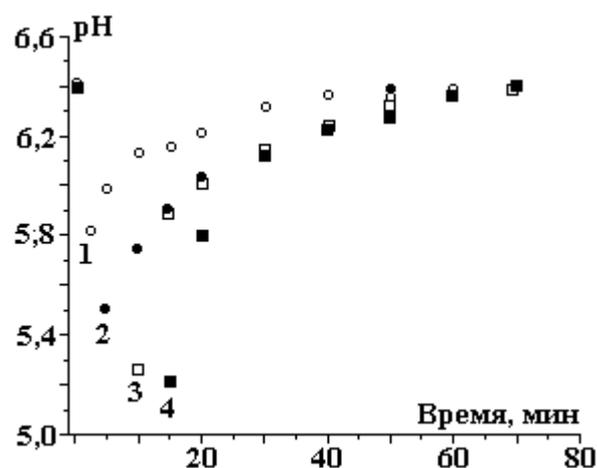


Рис. 5. Изменение pH при постэффекте в нейтральной среде ( $pH_0 = 6,4$ ), 0,0001 М, объем 400 мл, ток разряда 5 мА. Время обработки разрядом. 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15 мин

Согласно данным [12] восстановление перманганата калия сопровождается подщелачиванием среды. В то же время известно, что при горении тлеющего разряда имеет место подкисление раствора (для инертных электролитов (ток разряда 10 мА, объем раствора 400 мл) от 6,5 до 4,5 за 20 мин обработки) [13]. Очевидно, что в нашем случае образование протонов под действием разряда частично компенсируется гидроксил-ионами, образующимися за счет восстановления  $KMnO_4$ . После прекращения плазменного воздействия подкисление раствора заканчивается, а подщелачивание в результате постэффекта восстановления перманганата калия продолжается.

Добавление в раствор перманганата калия хлорида калия, сульфата натрия и карбоната натрия оказывает влияние на характеристики пост-эффекта (рис. 6, табл. 1). На наш взгляд, это связано с изменением количества пероксида водорода, накапливающегося в растворе под действием разряда.

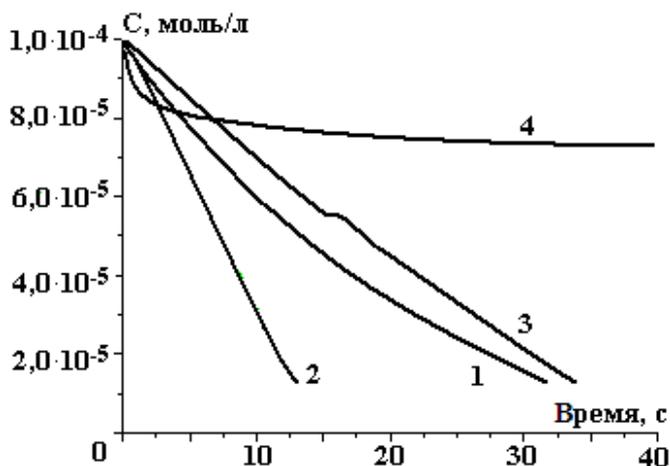


Рис. 6. Сравнение протекания постэффекта в дистиллированной воде (1) и растворах электролитов: 0,1 М KCl (2), 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3), 0,1 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4)

Таблица 1. Концентрации пероксида водорода и изменения pH при обработке дистиллированной воды и протекании постэффекта в растворах электролитов

Раствор	С H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH <sub>0</sub>	pH выд.	pH восст.
Дист. вода	0,00054	6,67	3,85	4,8
0,1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,00082	6,72	4,55	5,2
0,1 М KCl	0,00049	6,6	4,2	5,05
0,1 М Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,00036	11,90	11,55	11,47

Постэффект наблюдается также при добавлении перманганата к дистиллированной воде, предварительно обработанной разрядом (400 мл дистиллированной воды обрабатывали тлеющим разрядом при токе 5 мА). Влияние времени предварительной обработки на кинетику последующего восстановления добавляемого перманганата и изменение кислотности раствора показаны на рис. 7 и в табл. 2.

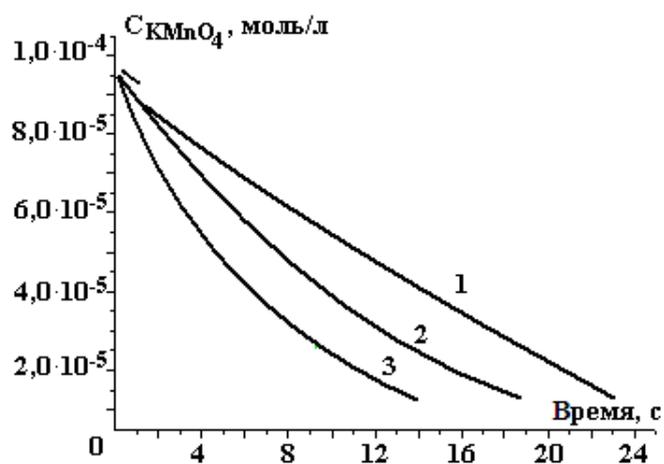


Рис. 7. Зависимость протекания постэффекта восстановления перманганата калия от времени обработки дистиллированной воды, мин: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 20

Таблица 2. Изменения pH при протекании постэффекта восстановления KMnO<sub>4</sub> в обработанной дистиллированной воде

Время обработки, мин	pH <sub>0</sub>	pH обр.	pH восст.
10	6,20	3,92	5,32
15	6,62	3,84	6,80
20	6,28	3,63	6,90

Вид кинетических кривых, полученных в ходе эксперимента, свидетельствует о том, что скорость процесса восстановления зависит от количества пероксида водорода, образовавшегося при предварительной плазменной обработке электролита.

Выдержка дистиллированной воды после предварительной обработки разрядом также влияет на кинетику восстановления добавляемого к обработанной воде перманганата и изменения pH раствора (рис. 8, табл.3).

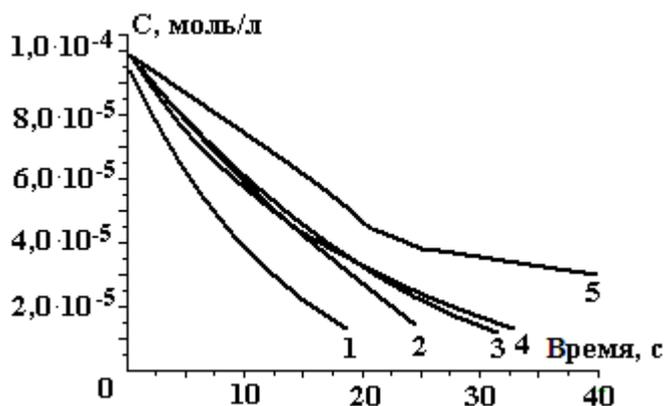


Рис. 8. Зависимость протекания постэффекта восстановления  $KMnO_4$  от времени выдержки обработанной воды. 1 – без выдержки, 2 – 5 мин, 3 – 15 мин, 4 – 60 мин, 5 – сутки

Таблица 3. Концентрация пероксида водорода при постэффекте в обработанной и выдержанной дистиллированной воде и изменения pH

Время выдержки, мин	$C_{H_2O_2}$ , моль/л	pH <sub>0</sub>	pH обр.	pH выд.	pH восст.
0		6,6	3,84	-	6,8
5	0,0005	5,37	3,91	3,9	5,28
15	0,0005	6,67	3,87	3,85	4,8
60	0,0005	7,01	3,80	3,81	4,48
Сутки	0,00035	5,6	3,9	4,06	4,27

Как показывают приведенные данные, активность обработанной воды сохраняется во времени и изменение кислотности при протекании постэффекта связано с окислительно-восстановительным процессом.

Для выявления механизма постэффекта проведен «холостой» эксперимент с добавлением в дистиллированную воду пероксида водорода в количестве, эквивалентном полученному в процессе предварительной разрядной обработки. Кислотность, аналогичную полученной при плазменной активации, получали с помощью добавок серной кислоты. При добавлении  $KMnO_4$  для создания концентрации 0,0001 моль/л наблюдали практически мгновенное обесцвечивание раствора (рис. 9).

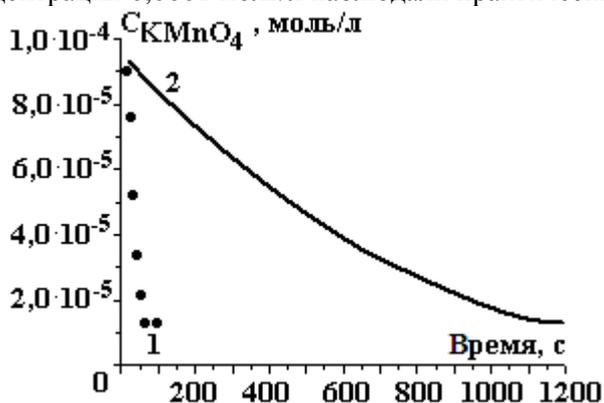


Рис. 9. Восстановление перманганата калия в «холостом» опыте с добавлением  $H_2SO_4$  (1) и в активированной плазмой дистиллированной воде (2)

Причину разницы в скоростях восстановления перманганат-иона в растворе пероксида водорода и в плазмоактивированной воде нашли, проведя спектральный анализ обработанной разрядом дистиллированной воды.

Дистиллированную воду обрабатывали тлеющим разрядом, кипятили для разложения пероксида водорода, а затем сравнивали УФ-спектры активированной воды и раствора азотной кислоты известной концентрации. Как видно из рис. 10, полученные спектры идентичны. Расчеты показали,

что pH обработанной воды можно объяснить накоплением в электролите растворенных оксидов азота, образующихся при горении разряда.

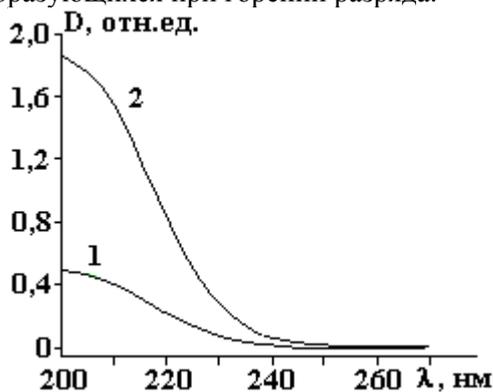


Рис. 10. Спектр поглощения: 1 – 0,0005 М  $\text{HNO}_3$ , 2 – дистиллированной воды, обработанной тлеющим разрядом (время обработки – 1 ч, ток 10 мА, объем – 400 мл)

«Холостой» опыт, аналогичный описанному, но с добавлением не серной, а азотной кислоты показал, что при этом время восстановления  $\text{MnO}_4^-$  оказывается близким к времени восстановления, наблюдавшемуся в плазмоактивированной дистиллированной воде. Таким образом, можно утверждать, что растворенные в электролите оксиды азота, образующиеся под действием тлеющего разряда, оказывают ингибирующее действие на процесс восстановления перманганата калия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Bark Yu.B. Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide // J. Phys D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 993–999.
2. Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Christofi N. Pulsed high voltage electric discharge disinfection of microbially contaminated liquids // Letters in microbiology 2002. № 35. P. 90–94.
3. Hoeven W.F.L.M., van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R. The degradation of aqueous phenol solutions by pulsed positive corona discharges // Plasma sources Sci. Technol. 2000. № 9. P. 361–369.
4. Simor M., Cernak M., Krump H., Hudes I. Surface modification of polyester cord by diaphragm underwater electrical discharge // 13 Symp. on Application of Plasma Processes. 2001. P. 136–137.
5. Hickling A., Linacre J.K. Glow discharge electrolysis. Part 2. The anodic oxidation of ferrous sulphate // J.Chem. Soc. 1954. N 2. P. 711–720.
6. Hickling A., Ingram M.D. Glow-discharge electrolysis (review) // Journ. Electroanalytical Chemistry. 1964. V.8. P. 65–81.
7. Klemenc A., Kalisch H. Uber die Vorgange in der Losung und im Gasraum bei der Glimmlichtelectroluse. // Z. Phys. Chem. 1938. Bd A 182, S. 91–102.
8. Baxendale J.H. The flash photolysis of water and aqueous solutions // Radiat Res. 1962. 17. №.3. P. 312–326.
9. Anpilov A.M., Bark Yu.B., Barkhudarov E.M. Source of a dense metal plasma // Plasma Source Sci. Technol. 1998. № 7. P. 141–148.
10. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
11. Шамб У., Семтерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Издательство иностранной литературы, 1958. С. 373–429.
12. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия, книга 1. М., 2001.
13. Brisset J.L., Doubla A., Lelievre J., Amouroux J. Acido-basicité et effet corona: caractérisation à l'aide d'indicateurs colore // Analusis.-1990. V.18. N3. P. 185–191.

Поступила 24.02.05

#### Summary

The subject of present study was the reduction of  $\text{KMnO}_4$  in aqueous solutions under the action of glow discharge of atmospheric pressure. The influence of the discharge current and the initial solution pH on the reduction process rate was investigated. The course of post-effect was studied at various conditions of discharge treatment. The post-effect was shown to be due to the accumulating of hydrogen peroxide and nitrogen acid in the solution, while the later acts as the inhibitor of the reduction.