

ФИЗИКА. МЕХАНИКА. ХИМИЯ

doi: 10.51639/2713-0576_2022_2_1_19

УДК 628.316.6.094.3

ГРНТИ 61.01.94

ВАК 05.26.06

Исследование воздействия диэлектрического барьерного разряда на раствор перманганата калия

*Иванова П. А., Игнатъев А. А., Гриневиц В. И., Иванов А. Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, г. Иваново, просп. Шереметевский 7*email: [*poliv3@mail.ru](mailto:poliv3@mail.ru), ignadr@yandex.ru, grin@isuct.ru, ivan100475@mail.ru

Установлено, что применение газовых разрядов атмосферного давления является эффективным способом нейтрализации ионов тяжёлых металлов, таких как марганец, при контроле промышленных стоков. Способ очистки от ионов тяжёлых металлов включает воздействие на модельные сточные воды активных частиц плазмы в среде кислорода, получаемых при возбуждении разряда над поверхностью раствора. Неравновесная низкотемпературная плазма обеспечивает очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов, не используя при этом дополнительных реагентов. Проведены исследования по оценке эффективности восстановления перманганат ионов, определены кинетические зависимости процесса.

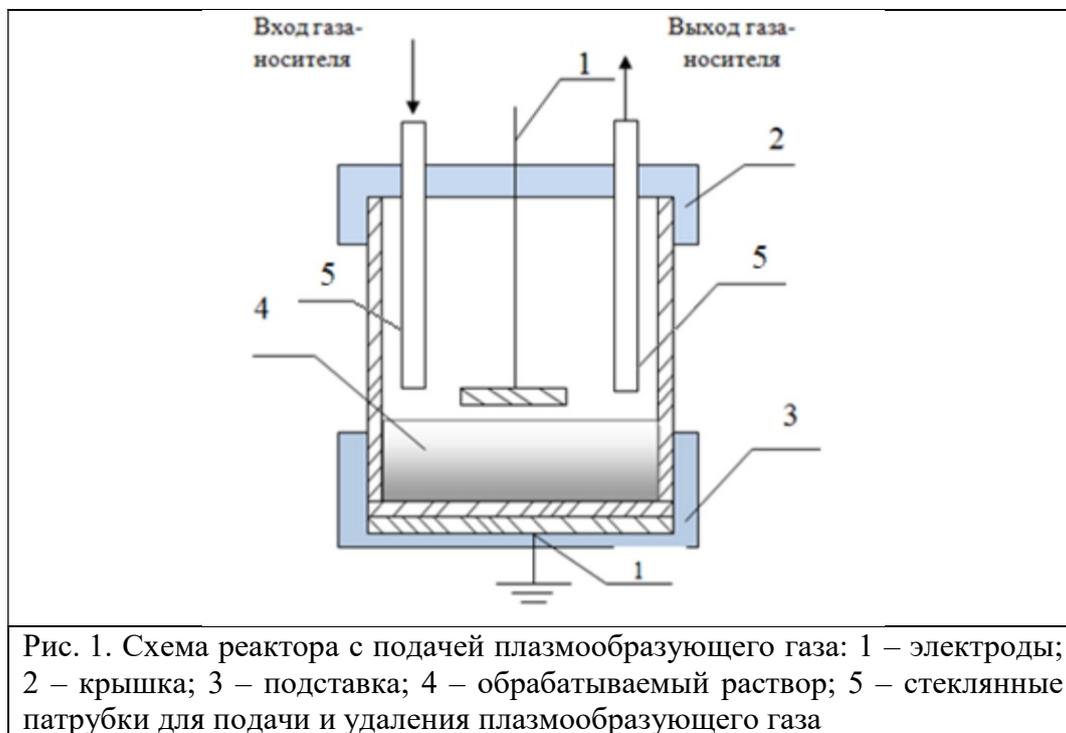
Ключевые слова: металлосодержащие сточные воды, плазма, водоочистка, кислород.

Теория и методы исследования

Очистка и повторное использование воды из промышленных и бытовых истоков становится все более привлекательным подходом к решению проблем нехватки чистой воды и ухудшения ее качества [1]. Таким образом, актуальной является задача разработки и применения многофункциональных, энергоэффективных, компактных, надёжных и не содержащих химикатов систем водоподготовки [2]. Поскольку вода является неотъемлемой частью нашей повседневной жизни, необходимы действенные технологии удаления критериальных загрязнителей [3]. Среди многих направлений решения экологических проблем значительный интерес со стороны ученых проявляется к методам химии высоких энергий, таким как радиационные, фотохимические и плазмохимические. Характерной чертой таких методов является высокая эффективность обезвреживания обрабатываемых соединений, а также возможность их использования для удаления или деструкции критериальных загрязнителей природных и сточных вод, таких, например, как солей тяжёлых металлов (ТМ), в частности, ионов хрома, меди, марганца. Одним из наиболее перспективных для охраны окружающей среды методов химии высоких энергий является применение неравновесных газовых разрядов различного типа [4–6].

Основной целью научно-исследовательской работы являлось изучение кинетики восстановления водных растворов перманганата калия, под действием диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в замкнутом реакторе в среде кислорода.

В качестве объекта исследования использовались водные растворы перманганата калия с различными начальными концентрациями, равными: 5 мг/л; 20 мг/л; 50 мг/л; 80 мг/л. Эксперимент проводился на установке, основным элементом которой служил плазмохимический ДБР реактор, представленный на рис. 1.



Плазмохимический реактор представлял собой стеклянный сосуд цилиндрической формы, внутренний диаметр которого составлял 60 мм. Дно ячейки располагалось на подставке 3, выполненной из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Толщина диэлектрического барьера между электродом из алюминиевой фольги ($\varnothing 60$ мм, толщиной 20 мкм) и обрабатываемым раствором составляла 3 мм. Сосуд герметично закрывался крышкой, выполненной из ПТФЭ, в которой был вмонтирован электрод, изготовленный из алюминия ($\varnothing 30$ мм). Для регулирования межэлектродного зазора, верхний неизолированный электрод монтировался в крышку с помощью резьбы. Для подачи и удаления плазмообразующего газа в крышку были также вмонтированы два стеклянных патрубка. Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора, величина приложенного к электродам напряжения составляла 10...20 кВ, ток разряда 0,25 мА. Контроль значений первичного напряжения на высоковольтном трансформаторе осуществлялся вольтметром марки Д 5015. Расход газ-носителя регистрировался с помощью ротаметра. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород (расход 3 см³/с). Время обработки раствора варьировалось от 1 до 60 минут. Раствор нужной концентрации готовили растворением навески перманганата калия (KMnO₄) квалификации ЧДА в дистиллированной воде. Концентрацию перманганата калия до и после обработки измеряли спектрофотометрическим методом «UNICO, мод. 2804». Рабочая длина волны составила 507 нм, так как она позволяет использовать более широкий диапазон концентраций исходного раствора перманганата калия, не превышая значения оптической плотности более четырёх.

Величина pH исследуемых растворов в ходе экспериментов до и после обработки определялась с помощью pH-метра «pH-150МИ».

Эффективность восстановления водных растворов перманганата калия(α) оценивалась по формуле:

$$\alpha(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100$$

где C_0 и C — начальная концентрация перманганата калия до обработки и после соответственно.

Полученные результаты и их обсуждение

При обработке исходного раствора происходит восстановление перманганата калия, в присутствии образующегося пероксида водорода, до диоксида марганца. С увеличением времени обработки раствора наблюдается преобразование окраски, которое зависит от начальной концентрации растворов и времени проведения эксперимента в диэлектрическом разряде (рис. 2.). При увеличении времени обработки до 1 часа ($C_0 = 5$ мг/л) интенсивность окраски раствора значительно снижается. Переход фиолетового окраса в ярко выраженный бурый наблюдается, начиная с 20 минут воздействия разряда на раствор. С увеличением времени обработки раствора значительного изменения рН не наблюдалось.



Рис. 2. Растворы перманганата калия через 1, 5, 10, 20, 30 минут обработки в реакторе ДБР. Ток разряда 0,25 мА, концентрация 5 мг/л

Эффект воздействия ДБР на раствор перманганата калия заметен и спектрофотометрически (рис. 3).

На кинетических зависимостях изменения концентраций во времени выделяются два участка. Для высокого содержания перманганат ионов ($C_0 = 20, 50, 80$ мг/л) начальный участок аппроксимируется кинетикой псевдо-первого порядка. При достижении в среднем 20...25 минут выделяется переход механизма восстановления перманганата калия на реакцию нулевого порядка. При этом характер изменения для данного диапазона концентраций практически идентичен (рис. 4). Для минимального содержания целевого загрязнителя ($C_0 = 5$ мг/л) фиксируется кинетика первого порядка восстановления перманганат ионов во всём диапазоне времён обработки с характерным временем процесса в 19 минут.

Эффективность восстановления перманганат ионов, при времени обработки 30 минут, для максимальных концентраций не превышает в среднем 25 ± 4 %.

При концентрации раствора 20 мг/л, кинетическая зависимость более выражено меняется при достижении первой минуты обработки. Степень восстановления при этом составляет 8 ± 4 %. В дальнейшем кинетический характер вновь меняется на нулевой порядок с постоянной скоростью степени разрушения анионов в $1,25 \cdot 10^{-2} \% / c (\alpha = 29 \%)$.

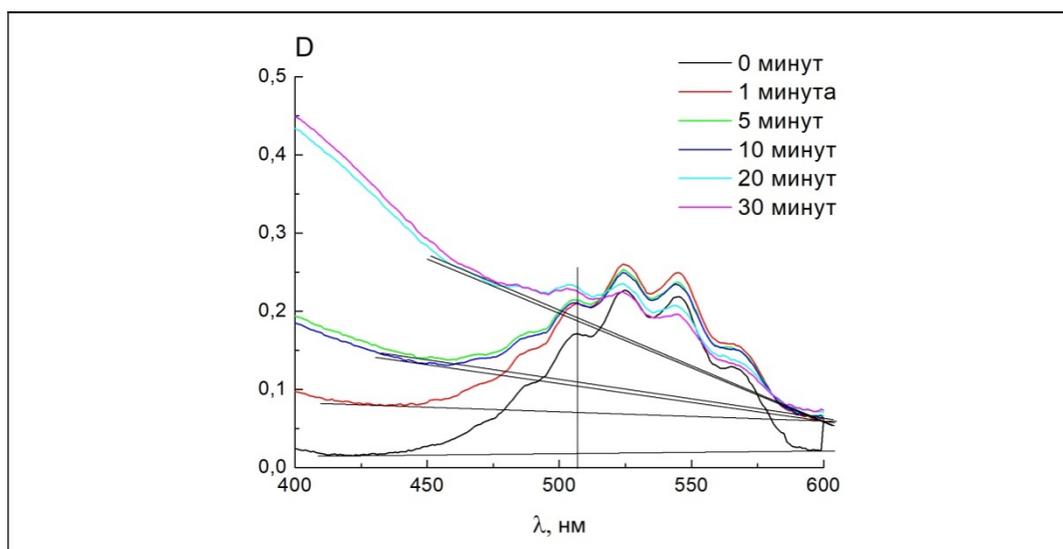


Рис. 3. Оптическая плотность водных растворов KMnO_4 , при разном времени обработки раствора разрядом. Концентрация 5 мг/л ($\lambda=507$ нм), ток разряда 0,25 мА

концентрации практически идентичен (рис. 4). Для минимальной концентрации загрязнителя ($C_0=5$ мг/л) фиксируется кинетика первоначально перманганат ионов во всем диапазоне времен обработки с характерным временем 19 минут.

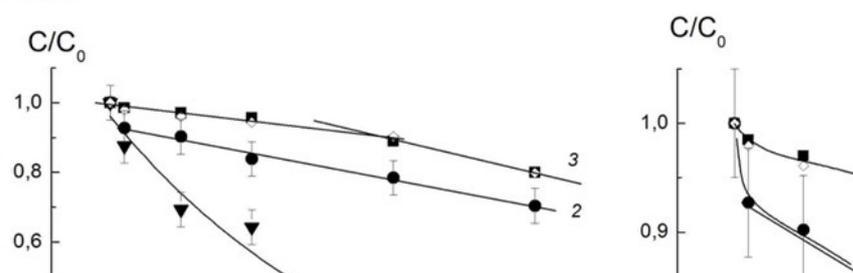
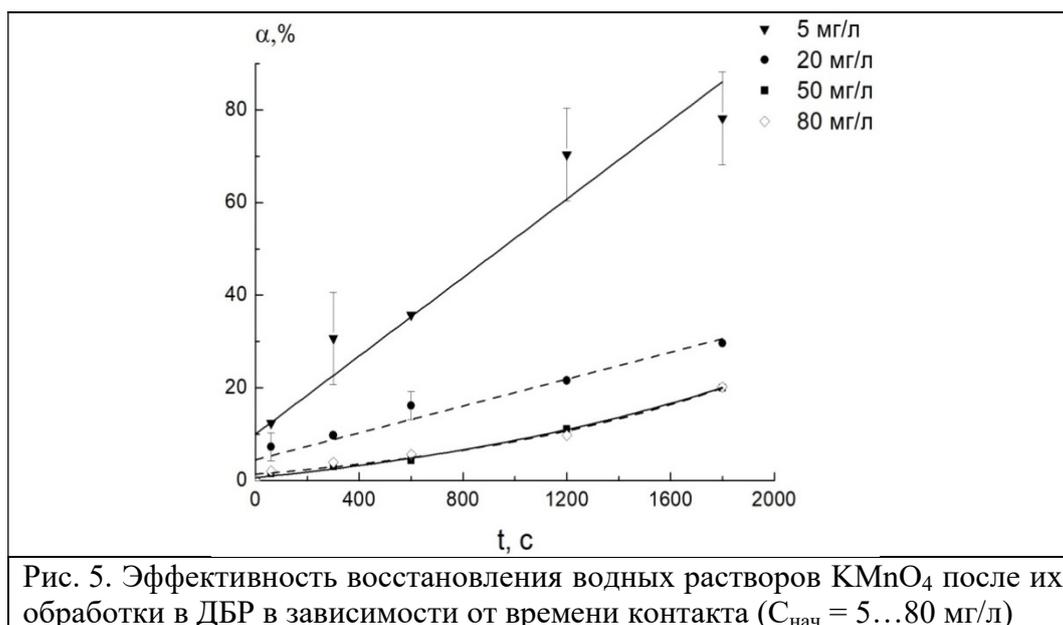


Рис. 4. Кинетика восстановления водных растворов KMnO_4 при воздействии ДБР. Концентрация 5 (1), 20 (2), 50 и 80 (3) мг/л, ток разряда 0,25 мА. (б) увеличенный масштаб по оси ординат (относительной концентрации)

Для минимальной начальной концентрации перманганата калия в водном растворе (5 мг/л), эффективность восстановления в целом достигается $78 \pm 4\%$ (рис. 5).

Из представленных зависимостей следует, что конверсия ионов тяжелых металлов, в частности марганца в составе перманганата калия, в сточных водах, содержащих низкие концентрации данных загрязнителей, в реакторе ДБР планарного типа, может быть весьма эффективным и перспективным методом. При том, что степень восстановления диоксида марганца зависит от начального содержания KMnO_4 в воде. В свою очередь характерное время восстановления составляет 20 ± 3 минут для всего диапазона исследуемых концентраций.

Полученные в данной работе результаты показывают, что плазменная обработка является эффективным методом очистки воды от ионов марганца (VII), переводя их в менее токсичные формы. Результат очистки зависит от начальной концентрации растворов и параметров разряда.



Дальнейшим этапом работы по данной теме исследования будет изучение электрофизических свойств разряда ДБР планарного типа (основываясь на осциллограммах тока и напряжения на разряде) над водными растворами перманганата калия в среде воздуха и определение зависимостей степени восстановления от тока разряда и соответственно вкладываемой мощности.

Список литературы

1. Eray E., Boffa V., Jørgensen M. K., Magnacca G., Candelario V. M. Enhanced fabrication of silicon carbide membranes for wastewater treatment: From laboratory to industrial scale J. Membr. Sci., 606 (2020).
2. Sun M., Wang X., Winter L.R., Zhao Y., Ma W., Hedtke T., Kim J.-H., Elimelech M. Electrified membranes for water treatment applications ACS ES&T Eng., 1 (2021).
3. Kuhn M., Bakshi A., Sheridan E., Rodrigues F., Vincent A., Moeller M., Neufert R. Silicon carbide membranes for water filtration applications in: Ceramics for Environmental Systems John Wiley Sons, New Jersey (2016).
4. Bobkova E.S. Modeling chemical composition for an atmospheric pressure DC discharge in air with watercathode / E. S. Bobkova, S. A. Smirnov, Y. V. Zalipaeva, V. V. Rybkin // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. № 4. P. 721–743.
5. Jamrz P., Greda K., Pohl P., Zyrnicki W. Atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode: production of active species and application in wastewater purification processes // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. № 1. P. 25–37.
6. Бобкова Е. С., Кобелева Н. А., Сунгурова А. В., Рыбкин В. В. Очистка воды от ионов Cr^{6+} и Mn^{7+} с использованием разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе // ВОДА: ХИМИЯ и ЭКОЛОГИЯ № 12 декабрь 2015. с. 77–82.

Investigation of the effect of a dielectric barrier discharge on a solution of potassium permanganate

Ivanova P. A., Ignatev A. A., Grinevich V. I., Ivanov A. N.

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology
153000, Russia, Ivanovo, Sheremetievskiy Avenue 7*

It has been established that the use of atmospheric pressure gas discharges is an effective way to neutralize heavy metal ions, such as manganese, in the control of industrial effluents. The method of purification from heavy metal ions includes the effect on the model wastewater of active plasma particles in an oxygen medium obtained when a discharge is excited above the surface of the solution. Nonequilibrium low-temperature plasma provides wastewater treatment from heavy metal ions without using additional reagents. Studies have been carried out to assess the effectiveness of the reduction of permanganate ions, the kinetic dependences of the process have been determined.

Keywords: metal-containing wastewater, plasma, water treatment, oxygen.