

# НАКОПЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕНАХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

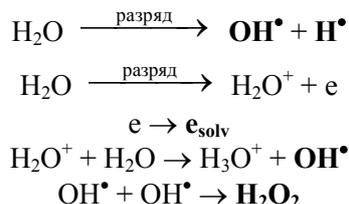
Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, [jvt@isc-ras.ru](mailto:jvt@isc-ras.ru)

Получены кинетические зависимости накопления пероксида водорода при длительных временах воздействия тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов. По линейным участкам кинетических зависимостей были рассчитаны начальные скорости генерации  $\text{H}_2\text{O}_2$  и его первичные выходы. Установлено, что времена достижения стационарной концентрации пероксида водорода (или прохождения ее через максимум) являются достаточно длительными и составляют несколько часов. По кинетической зависимости, полученной в системе тлеющий разряд–вода, был оценен выход  $\text{OH}^\bullet$  и рассчитаны начальный выход пероксида водорода и его эффективное время жизни.

УДК 537.525

## ВВЕДЕНИЕ

Тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом является эффективным инструментом для инициирования целого набора химических реакций в жидкой фазе. При воздействии разряда на раствор электролита поверхность раствора, непосредственно контактирующая с плазмой (область катодного пятна), подвергается бомбардировке положительными ионами из зоны плазмы. Ионная бомбардировка вызывает диссоциацию и ионизацию молекул воды и появление в области катодного пятна первичных активных частиц, таких как атомарный водород, гидроксил-радикалы и сольватированные электроны [1]:



Одним из основных устойчивых окислителей, образующихся при воздействии тлеющего разряда на водные растворы электролитов, является пероксид водорода. Накопление  $\text{H}_2\text{O}_2$  исследовалось в работах [2–5]. Наши предыдущие исследования [6, 7] показали, что выход пероксида водорода составляет от 0,5 до 9 молекул/ион в зависимости от условий эксперимента (ток 10–40 мА, объем обрабатываемого раствора – 80–500 мл). Время плазменной обработки растворов электролитов не превышало 120 минут. В то же время можно ожидать, что при длительном воздействии газового разряда на водные растворы будет достигаться стационарное состояние. Ответ на этот вопрос требует исследований накопления пероксида водорода в течение длительного времени, что и явилось целью данной работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема экспериментальной установки и ячейка для исследования воздействия тлеющего разряда атмосферного давления на растворы электролитов представлены в [8].

Эксперименты по накоплению  $\text{H}_2\text{O}_2$  под действием тлеющего разряда атмосферного давления проводили в дистиллированной воде, водных растворах сульфата натрия, гидроксида натрия и азотной кислоты концентрацией 0,01 моль/л. Объем обрабатываемого раствора составлял 100 мл. Ток разряда – 10 мА, катод – Мо, Си, расстояние анод–поверхность раствора составляло ~ 2 мм. Во избежание перегрева раствора ячейка помещалась в ванну с водой. При этом температура рабочего раствора не превышала 45 °С.

Концентрацию  $\text{H}_2\text{O}_2$  определяли спектрофотометрически ( $\lambda = 254$  нм) на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453, а также контролировали методом йодометрического титрования по стандартной

методике с добавлением молибдата аммония в качестве селективного катализатора реакции пероксида водорода с йодид-ионами [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вид кинетической кривой накопления пероксида водорода, соответствующий предсказываемой простой моделью, был получен в экспериментах с дистиллированной водой в качестве исходного электролита [10].

Кинетические зависимости накопления  $H_2O_2$  в растворах азотной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия показаны на рис. 1–3.

Как видно из рис. 1, в кислой и щелочной средах на кинетических зависимостях наблюдаются максимумы, причем ход кинетических кривых накопления  $H_2O_2$  различается: начальный выход  $H_2O_2$  в щелочной среде вдвое превышает аналогичные показатели в кислой среде (см. таблицу). Появление максимумов на кинетических зависимостях ранее наблюдалось в 0,1 М растворе хлорида калия [6]. В случае раствора сульфата натрия наблюдалось лишь постепенное замедление начальной скорости генерации пероксида водорода. Видимо, время эксперимента при этом было недостаточным.

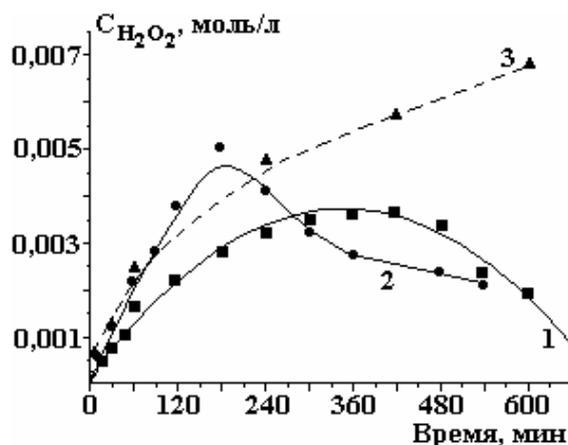


Рис. 1. Накопление пероксида водорода под действием тлеющего разряда в растворах азотной кислоты (1), гидроксида натрия (2), сульфата натрия (3); катод — Мо

Характеристики накопления пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления с жидким катодом

Условия эксперимента	Время достижения максимальной концентрации $H_2O_2$ , мин	Значение максимальной концентрации $H_2O_2$ , моль/л	Начальная скорость генерации $H_2O_2$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Первичный выход $H_2O_2$ , молекул/ион
$H_2O$ дист., Мо — катод	240	0,0035	$8,04 \cdot 10^{-7}$	0,77
$Na_2SO_4$ , 0,01 М, Мо — катод	(600)*	(0,007)*	$6,95 \cdot 10^{-7}$	0,67
$HNO_3$ , 0,01 М, Мо — катод	360	0,004	$2,51 \cdot 10^{-7}$	0,24
NaOH, 0,01 М, Мо — катод	180	0,005	$4,79 \cdot 10^{-7}$	0,46
NaOH, 0,01 М, Cu — катод	120	0,0048	$6,71 \cdot 10^{-7}$	0,65
NaOH, 0,001 М, Cu — катод	540	0,006	$6,92 \cdot 10^{-7}$	0,67
NaOH, 0,1 М, Cu — катод	(600)*	(0,011)	$7,17 \cdot 10^{-7}$	0,69

\* Значения не являются экстремальными; максимальные значения концентрации  $H_2O_2$ , полученные за время проведения эксперимента.

Если кинетические характеристики процессов разрушения пероксида водорода в ходе газоразрядного воздействия не меняются, кривая накопления продукта должна плавно стремиться к пределу. Появление экстремумов на кинетических зависимостях может быть обусловлено накоплением в растворе некоего компонента, катализирующего разрушение  $H_2O_2$ . В рассматриваемой плазменно-растворной системе могут накапливаться два компонента, способные катализировать разрушение пероксида водорода: азотная кислота (и изменение pH среды) [11] и ионы, поступающие в раствор при разрушении катода [12].

Азотная кислота появляется в растворе под действием разряда в результате окисления азота воздуха в зоне плазмы. В то же время в случае дистиллированной воды и сульфата натрия появления максимумы не наблюдались. Полученные нами данные не позволяют сделать однозначный вывод о роли ионов, поступающих с катода. Действительно, во всех приведённых выше случаях использовался молибденовый катод. Ионы молибдена служат эффективными катализаторами разложения пероксида водорода [13]. Однако максимумы на кинетических кривых мы наблюдаем не во всех случаях. На рис. 2 показаны кинетические кривые накопления пероксида водорода при использовании молибденового и медного анодов. Ионы меди менее эффективно катализируют процесс разложения пероксида водорода, чем ионы молибдена, однако кинетические кривые в обоих случаях достаточно близки.

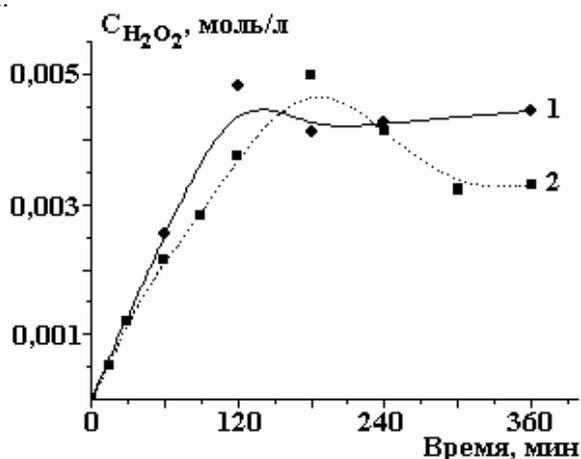


Рис. 2. Накопление  $H_2O_2$  в 0,01 M растворе гидроксида натрия под действием тлеющего разряда при использовании медного (1) и молибденового (2) катодов

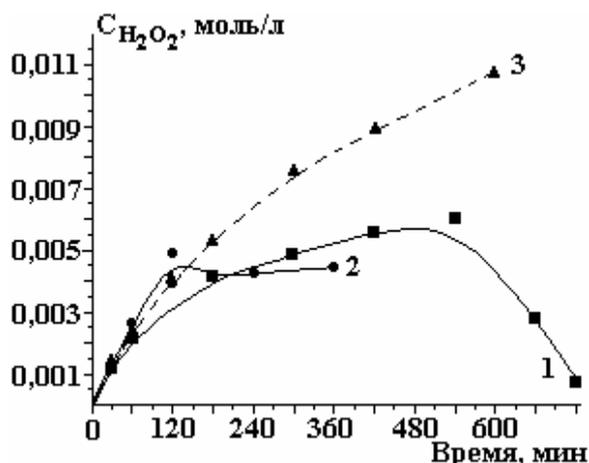


Рис. 3. Кинетические зависимости накопления  $H_2O_2$  в растворах NaOH различной концентрации: 1 – 0,001M; 2 – 0,01M; 3 – 0,05M (катод – медь)

Для того чтобы установить влияние pH на ход кинетических кривых накопления  $H_2O_2$ , были проведены эксперименты с растворами NaOH различной концентрации. При этом качественный состав раствора оставался постоянным. Кинетические зависимости накопления пероксида водорода в растворах гидроксида натрия, представленные на рис. 3, показывают, что и в этом случае однозначного ответа на вопрос нет. По-видимому, для более корректного выяснения механизма генерации и разрушения пероксида водорода в плазменно-растворных системах необходимо провести эксперименты с инертными электродами в атмосфере инертного газа при контролируемом ионном составе раствора.

Выше было показано, что простая форма кинетической кривой, отвечающая разработанной нами модели [10], наблюдается только в случае плазменной обработки дистиллированной воды.

Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны начальные скорости генерации пероксида водорода (по линейному участку кинетической кривой), выходы радикалов OH и первичные выходы  $H_2O_2$ . Расчет выхода пероксида водорода по току проводился по уравнению

$$f = \frac{R_0 V N_A}{(N_A / F) I},$$

где  $R_0$  – скорость генерации пероксида водорода в начальный момент времени, моль/лс;  $V$  – объем обрабатываемого раствора, л;  $N_A$  – число Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;  $I$  – сила тока, А;  $F$  – постоянная Фарадея,  $9,46 \cdot 10^4$  моль/заряд.

В случае разряда с дистиллированной водой эти величины составили: 1) выход гидроксил-радикалов – 5,0 радикалов/ион; 2) первичный выход  $H_2O_2$ , рассчитанный по начальному линейному

участку кинетической зависимости, –  $\sim 0,8$  молекул/ион, начальная скорость генерации пероксида водорода –  $8 \cdot 10^{-7}$  моль  $\text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$ ; 3) эффективное время жизни пероксида водорода оценено как  $\approx 7 \cdot 10^3$  с.

В таблице представлены экспериментальные данные о временах достижения и значениях максимальной концентрации пероксида водорода в растворах электролитов.

Данные таблицы показали, что для представленных растворов времена установления стационарной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  (или времена прохождения концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  через максимум) являются достаточно длительными и составляют несколько часов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. *Высокотемпературный радиолитиз воды и водных растворов*. М.: Энергоатомиздат, 1988. 136 с.
2. Иванников А.А., Лелевкин В.М., Токарев А.В., Юданов В.А. Воздействие тлеющего разряда атмосферного давления на воду. *Химия высоких энергий*. 2003, **37**(2), 148–151.
3. Sunka P., Babicky V., Clupek M., Lukes P. et al. Study of Wastewater Treatment by Radicals Using DC and Pulsed Corona Discharge Over Water. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999, (8), 258.
4. Lukes P., Appleton A.T., Locke B.R. Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas-liquid Electrical Discharge Reactors. *Acta Phys. Slov.* 2004, **54**, 135.
5. Максимов А.И., Хлюстова А.В. Физическая химия плазменно-растворных систем. *Химия высоких энергий*. 2009, **43**(3), 195–201.
6. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов. *Электронная обработка материалов*. 2004, **40**(4), 57–61.
7. Maximov A.I., Kuzmicheva L.A., Khlustova A.V., Titova J.V., Dydykin M.G. The Role of Transport Processes of Solution Components to Plasma Zone in Chemical Reactions, Initiated by Glow Discharge in Electrolyte Solutions. *Mendeleev Communication*. 2007, (5), 1–3.
8. Kuz'micheva L.A., Titova Yu.V. and Maksimov A.I. Investigation of Atmospheric-pressure Gliding Discharge Action on an Electrolyte Solution. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(2), 106–109.
9. Скуг Д., Уэст Д. *Основы аналитической химии*. Том 1. М.: Мир, 1979. 406 с.
10. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Выходы гидроксил-радикалов и пероксида водорода в системе тлеющего разряда с жидким катодом. *Электронная обработка материалов*. 2011, **47**(6), 45–47.
11. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Влияние газофазных процессов, инициируемых тлеющим разрядом, на свойства растворов электролитов. *Электронная обработка материалов*. 2006, **42**(3), 148–152.
12. Баланцева Е.В., Антипа Е.В., Титова Ю.В., Максимов А.И. *Сборник трудов IV Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. 13–18 мая 2005 г., Иваново, Россия. Т. 1. 252–254.
13. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. *Перекись водорода*. М.: Иностранная литература, 1958. 373–429.

Поступила 30.06.11

## Summary

Kinetic curves of hydrogen peroxide accumulation in electrolyte aqueous solutions were obtained under long-term exposure to atmospheric pressure glow discharge. Initial rates of  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation and its primary yields were estimated from linear sections of kinetic dependences. The times needed for  $\text{H}_2\text{O}_2$  to reach the stationary concentration (or its maximum value) were shown to be long enough (an order of several hours). The estimations of  $\text{OH}^\bullet$  and initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  yields and  $\text{H}_2\text{O}_2$  effective life times were obtained from kinetic data for the system glow discharge – water.