

## ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

### 1. Введение

Действие газового разряда на водные растворы электролитов инициирует протекание в них окислительно-восстановительных процессов, которые могут быть использованы и используются для очистки воды и реализации ряда технологических процессов [1–4]. Одним из активных агентов, образующихся в указанных условиях в растворах и инициирующих окислительные процессы, является пероксид водорода. Его накопление в растворах в условиях тлеющего разряда пониженного давления исследовано довольно подробно [5–7]. В то же время химические процессы, инициируемые тлеющим разрядом атмосферного давления, имеющим большие перспективы практического применения, изучены очень мало. Исследование накопления пероксида водорода в водных растворах электролитов под действием тлеющего разряда атмосферного давления явилось целью настоящей работы.

### 2. Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. При исследованиях образования пероксида водорода под действием разряда в инертном газе (Ar) использовалась герметичная ячейка (рис.2), позволявшая барботировать аргон через раствор в течение 10–15 мин перед зажиганием разряда. В случае горения разряда в воздухе крышка на ячейке отсутствовала. Все эксперименты проводились при положительной полярности расположенного в газовой фазе электрода. Анод изготавливался из медной проволоки диаметром 2 мм. В качестве материала катода использовались медь, алюминий, нержавеющая сталь и титан. Ток разряда во всех экспериментах изменялся в пределах 5–50 мА при напряжении на ячейке, не превышавшем 5 кВ.

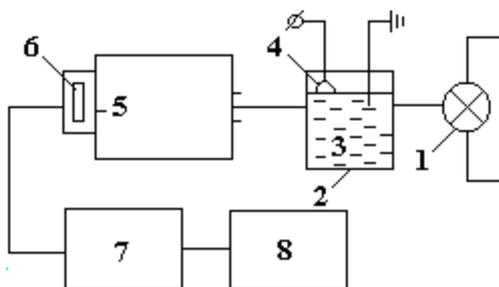


Рис. 1. Принципиальная схема установки для фотометрического измерения пероксида водорода. 1 – источник излучения, 2 – экспериментальная ячейка, 3 – раствор электролита, 4 – зона плазмы, 5 – монохроматор, 6 – фотозлемент, 7 – усилитель, 8 – потенциометр

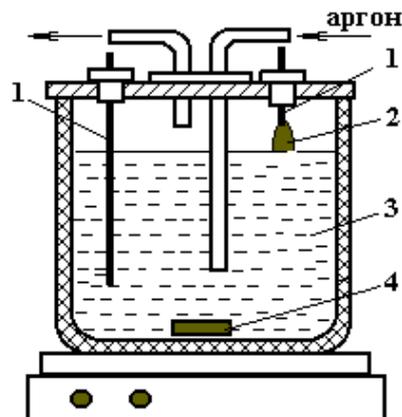


Рис. 2. Экспериментальная ячейка для изучения влияния плазмообразующего газа на накопление пероксида водорода. 1 – электроды, 2 – зона плазмы, 3 – раствор электролита, 4 – магнитная мешалка

Образование пероксида водорода изучалось методом йодометрического титрования с молибдатом аммония [8, 9] и фотометрически. Во втором случае в качестве ячейки использовалась сфери-

ческая кварцевая колба, служившая одновременно линзой, фокусирующей излучение ртутной лампы ДРТ-2 на входную щель зеркального монохроматора с дифракционной решеткой. Для контроля образования пероксида водорода измерялось поглощение раствора на длине волны 254 нм излучения линии ртути. Калибровка измерительной схемы производилась по растворам пероксида водорода с известной концентрацией и требуемыми значениями pH. В качестве рабочих растворов использовались 0,01М, 0,1М, 0,5М водные растворы КОН, а также 0,1 М растворы хлорида калия и сульфата натрия. Время обработки растворов электролитов составляло от 60 до 90 мин.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Влияние условий проведения процесса на выход пероксида.

В наших экспериментах варьировались ток разряда, состав электролита и его концентрация, pH раствора, объем ячейки. Сопоставление полученных нами результатов с данными для тлеющего разряда пониженного давления проведено в табл.1. Влияние концентрации и природы электролита, а также кислотности среды проиллюстрировано данными табл. 2–4.

Таблица 1. Влияние условий эксперимента на выход пероксида водорода

N	Условие эксперимента	Разряд пониженного давления [7]	Разряд атмосферного давления
1	Ток разряда	При токах 50, 75 и 100 мА удельные характеристики процесса близки	При увеличении тока разряда от 10 до 40 мА начальный выход $H_2O_2$ уменьшается
2	Объем электролита	Изменение объема электролита в пределах 25, 50, 75, 100 мл на удельные характеристики не влияет	Изменение объема электролита в пределах 80–500 мл влияет на выход пероксида водорода. Экспериментальные результаты не обобщаются в координатах количество пероксида – прошедшее количество электричества (рис. 3)
4	Площадь поверхности раствора	При площадях поверхности 10, 19, 38 см <sup>2</sup> результаты близки	Не исследовалась
5	Расстояние между металлическим анодом и поверхностью раствора	При расстояниях 0,75, 1,0, 1,5 и 2,0 см выход пероксида водорода одинаков	При изменении расстояния в пределах 1–3 мм его влияния на выход пероксида не наблюдалось
6	Материал и форма электродов	Платиновые аноды в виде прямой и L-образной проволоки и в виде диска дали одинаковые выходы пероксида, выход не изменился при использовании анодов из Pt, W, Ni, Cu, С, нихрома	Влияние материала и формы анода на выход пероксида не наблюдалось
7	Природа первичного плазмообразующего газа	Исследованы воздух, $N_2$ , $O_2$ , $H_2$ , $N_2O$ в статической системе и в потоке	Исследованы Ar и воздух. Начальные выходы $H_2O_2$ составляют соответственно 0,69 и 0,66 молекул/ион для аргона и воздуха соответственно. При больших временах наблюдается тенденция более быстрого накопления $H_2O_2$ в атмосфере аргона (рис. 4)
8	Давление газа над раствором	Наблюдается небольшой спад выхода пероксида с ростом давления	Эксперименты проводились при атмосферном давлении
9	Природа электролита	Влияет	Влияет (см. ниже)
10	Концентрация электролита	Рост концентрации электролита независимо от его природы ведет к небольшому повышению выхода пероксида водорода	Рост концентрации электролита приводит к повышению выхода пероксида (табл. 2)
11	Температура раствора	Рост температуры раствора от 20 до 40 <sup>0</sup> С немного увеличивает выход пероксида	Не исследовалась

12	Катализаторы разложения пероксида	Добавки 0,01М MnSO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , CoSO <sub>4</sub> к 0,05 М раствору K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ведут к слабому падению выхода H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Наличие ионов Cl <sup>-</sup> катализирует разложение образовавшейся в растворе перекиси, использование медного катода приводит к уменьшению выхода продукта
----	-----------------------------------	---	--

Таблица 2. Зависимость выходов H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (молекул/ион) от концентрации электролита (30 мА, объем раствора 200 мм, без перемешивания)

Концентрация Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/л	0,5	0,1	0,05	0,01	0 (H <sub>2</sub> O)
Выход H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , моль/фарадей	1,18	0,90	0,85	0,69	0,64

Таблица 3. Выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в щелочной среде (объем раствора 450 мл, ток разряда 8 мА)

Концентрация КОН, моль/л	0,01	0,1	0,5
Выход H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , моль/фарадей	6,6	3,0	2,3

Таблица 4. Выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в электролитах разной природы (объем раствора 450 мл, ток разряда 8 мА)

Электролит (0,1М)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl	KOH
Выход H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , моль/фарадей	9,75	3,0	1,63

### 3.2. Процессы, сопровождающие образование пероксида водорода.

По существующим представлениям, основанным прежде всего на результатах радиационно-химических исследований, пероксид водорода образуется в процессе димеризации радикалов OH – продуктов диссоциации молекул воды под действием ионной бомбардировки [6]. Другие пути образования пероксида в воде и водных растворах в литературе по радиационной химии, как правило, не обсуждаются. Это значит, что выходы пероксида, определяемые как число молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, образующихся в расчете на один попадающий из плазмы в раствор ион, не могут превышать выход радикалов OH. Анализ литературных данных показывает, что, как правило, это условие выполняется.

Область образования радикалов ограничена тонким слоем катодного пятна. Толщина этого слоя определяется длиной пробега ионов, бомбардирующих раствор. По данным работы [10] катодное падение потенциала в условиях наших экспериментов составляет 500 – 700 В. При этом длина пробега ионов заведомо не превышает 0,03 мкм [11]. Используя в качестве грубого приближения кинетические коэффициенты для радикалов OH, измеренные при комнатной температуре, несложно показать, что радикалы OH не только образуются в области катодного пятна, но в этой же области димеризуются и во многих случаях вступают в окислительно-восстановительные реакции, конкурирующие с образованием пероксида водорода. К таким процессам можно отнести взаимодействие ионов OH с Cl<sup>-</sup>, ведущее к образованию атомов хлора и ионов ClOH<sup>-</sup> [12]. Возможно, именно в этом состоит известное [13] ингибирующее действие этих ионов на образование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Бомбардировка положительными ионами поверхности раствора, служащего катодом, вызывает перенос компонентов раствора в зону плазмы – процесс, аналогичный хорошо известному в физике тлеющего разряда пониженного давления катодному распылению. Коэффициент переноса молекул растворителя (воды) в случае разбавленных растворов достигает 1000 [14]. Это говорит о существовании достаточно интенсивного неравновесного потока пара от поверхности электролита. Оценки показывают, что линейная скорость этого потока может составлять 100 – 1000 см/с. Он должен вызывать компенсирующий поток в жидкой фазе с линейной скоростью от 0,1 до 1 см/с. Эксперимент показывает, что такие конвективные потоки в объеме раствора действительно возникают, причем их характер зависит от геометрии ячейки и параметров разряда.

Таким образом, судьба пероксида водорода (как и любого другого продукта, образующегося в пределах катодного пятна) даже при отсутствии принудительного перемешивания может быть следующей.

1. Разрушение под действием ионной бомбардировки до выхода за пределы катодной области.
2. Перенос в газовую фазу.
3. Унос потоком в основную зону раствора с вступлением в химические реакции при средней температуре раствора.

Наличие перемешивания влияет, прежде всего, на переход продуктов в неактивируемую область раствора. При этом, как показывает опыт, изменение измеряемого накопления пероксида зависит от конкретных условий эксперимента.

3.2. Возможности обобщенного описания накопления пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления.

На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления пероксида водорода, построенные по результатам наших измерений, а также по данным разных авторов [6, 15–17] для тлеющего и контактного разрядов. Различия в токах разряда в указанных экспериментах были относительно невелики. В то же время предельные концентрации различаются почти на два порядка величины, причем максимальное различие наблюдалось для одного типа разряда – контактного. Таким образом, причиной этого различия не может быть тип разряда сам по себе. В качестве аппроксимации данных рис. 3 используем известное экспоненциальное соотношение

$$C = C_{\infty} (1 - e^{-at}). \quad (1)$$

Здесь  $C, C_{\infty}$  – текущее и предельное (стационарное) количество образовавшегося пероксида водорода (моль),  $I$  – ток разряда,  $t$  – время. Величину  $a$  можно рассматривать как эффективную “константу скорости” распада пероксида под действием разряда.

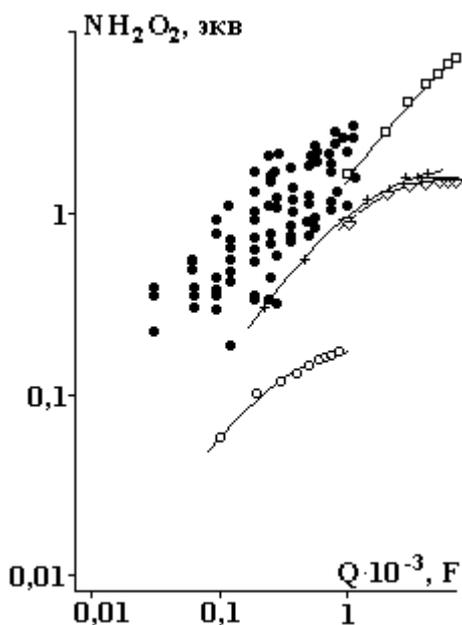


Рис. 3. Кинетические кривые накопления пероксида водорода в растворах под действием газового разряда. • – 0,5М сульфат натрия, тлеющий разряд, 1 атм, 10–40 мА, 80–200 мл, о – 0,05 М сульфат калия, контактный разряд, 1 атм, ▽ – 0,4 М серная кислота, тлеющий разряд, 75 мА, 50 торр + – 0,05 М гидрофосфат натрия, контактный разряд, 100 мА, 50 торр, □ – 0,04 серная кислота, контактный разряд, 110 мА, 1 атм

Очевидно, что

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = C_{\infty} a I.$$

Учтя, что  $I = eJ$ , где  $J$  – поток ионов,  $e$  – элементарный заряд,  $N_A$  – число Авогадро, из последнего выражения получим:

$$G_0 = N_A C_{\infty} a e, \quad (2)$$

где  $G_0$  – начальный выход пероксида водорода.

Обработка данных, приведенных на рис. 3, показывает, что при существенно различающихся стационарных концентрациях пероксида водорода его начальный выход во всех указанных экспериментах близок и составляет около 1,5.

Из соотношений (1) и (2) следует, что в случае независимости от тока разряда и объема раствора в ячейке начального выхода пероксида и коэффициента его распада, инициируемого потоком ионов, результаты измерений с разными объемами раствора, в разных ячейках и при разных токах должны обобщаться в координатах количество накопленного пероксида – количество прошедшего электричества.

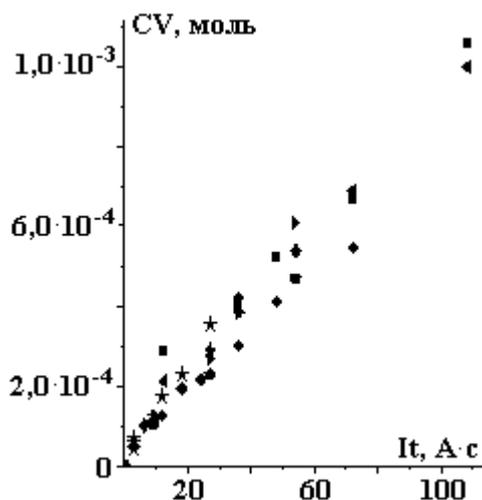


Рис. 4. Обобщенная зависимость накопления пероксида водорода в растворе сульфата натрия от количества прошедшего через систему электричества (без перемешивания). Условия горения разряда: объем раствора – 80–500 мл, ток разряда – 10–40 мА

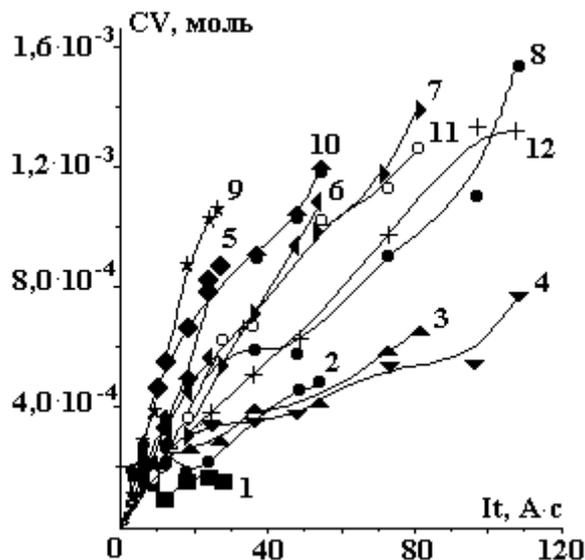


Рис. 5. Кинетические кривые накопления пероксида водорода в обобщенных координатах при перемешивании. 1 – 80 мл–10 мА, 2 – 80 мл–20 мА, 3 – 80 мл–30 мА, 4 – 80 мл–40 мА, 5 – 200 мл–10 мА, 6 – 200 мл–20 мА, 7 – 200 мл–30 мА, 8 – 200 мл–40 мА, 9 – 500 мл–10 мА, 10 – 500 мл–20 мА, 11 – 500 мл–30 мА, 12 – 500 мл–40 мА

На основе измерений накопления  $H_2O_2$  в ячейках разного объема, при разных токах разряда и времени обработки мы попытались проверить возможность обобщения всех результатов в координатах количество образовавшегося пероксида – прошедшее количество электричества. Полученные результаты представлены на рис. 4, 5. Как видно из приведенных данных, при отсутствии перемешивания во время горения разряда все данные удовлетворительно обобщаются в единую зависимость (рис. 4). В то же время использование перемешивания приводит к тому, что количество накапливающегося пероксида несколько возрастает, но данные, полученные для разных условий, не обобщаются (рис. 5). Первое позволяет утверждать, что перемешивание заметным образом увеличивает долю продукта, успевающего переходить из области катодного пятна в основной объем раствора. В то же время потерю возможности обобщения результатов мы связываем с (резкой) зависимостью соотношения естественных конвективных потоков и потоков принудительного перемешивания от геометрии системы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ampilov A.M., Barkhudarov E.M., Bark Yu.B. // J. Phys D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 993–999.
2. Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Christofi N. // Letters in microbiology 2002. № 35. P. 90–94.
3. Hoeven W.F.L.M., van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R. // Plasma sources Sci. Technol. 2000. № 9. P. 361–369.
4. Simor M., Cernak M., Krump H., Hudes I. // 13 Symp. on Application of Plasma Processes. 2001. P. 136–137.
5. Hickling A., Linacre J.K. // J. Chem. Soc. 1954. N2. P. 711–720.
6. Hickling A., Ingram M.D. // Journ. Electroanalytical Chemistry. 1964. V.8. P. 65–81.
7. Klemenc A., Kalisch H. // Z. Phys. Chem. 1938. Bd A 182, S. 91–102.
8. Baxendale J.H. Radiat. Res. 1962. №17. P. 312
9. Bark Yu.B., Barkhudarov E.M. // Source Sci. Technol. 1998. №7. P. 141 – 148.

10. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
11. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М., 1988.
12. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. М., 1982.
13. Шамб У., Семтерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., 1958. С. 373–429.
14. Хлюстова А.В., Максимов А.И. // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 35–40.
15. Davies R.A., Hickling A. // J. Chem. Soc. 1952. P. 3595–3602.
16. Denaro A.R., Hough K.O. // Electrochim. Acta. 1972. V. 17. № 3. P. 549–559.
17. Sengupta S.K., Sighn O.P. // Journal of electroanalytical chemistry. 1994. V. 369. № 1/2. P. 113–120.

Поступила 29.12.03

### Summary

The aim of this study was to investigate the hydrogen peroxide formation in aqueous solutions under the action of glow discharge of atmospheric pressure in dependence on composition of solution and gas phase, pH and discharge current. The kinetics of formation and main characteristics of the process were shown to be close to those for the low pressure discharge. The influence of processes initiated by the discharge at the kinetics of peroxide formation was analyzed, including the transfer of solution components into gas phase. It was shown that properties of electrolyte solution in the active zone, formed by the action of ion bombardment in the cathode spot area, play the key role.

---

Т.И. Шахтагинский

## О ВЛИЯНИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ НА РАЗРЯДНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ ГАЗОВ ПРИ БОЛЬШИХ ДАВЛЕНИЯХ

*Азербайджанская государственная нефтяная академия,  
пр. Азадлыг, 20, г. Баку, Az1010, Азербайджан*

Анализ экспериментальных данных о пробивных напряжениях в различных газах под давлением показывает, что с увеличением давления газа между плоскопараллельными электродами в области больших давлений наблюдается отклонение прямолинейности характеристики зависимости разрядного напряжения от давления: рост пробивного напряжения замедляется [1–3]. В настоящее время причиной наблюдаемого отклонения от закона подобия разрядов в газах считают влияние микроскопических шероховатостей на поверхности электродов на начальной стадии развития разряда. При этом действие шероховатостей при больших давлениях (соответственно при больших напряженностях) связывают с интенсификацией автоэлектронной эмиссии с поверхности катода [4, 5], или возрастанием удельного значения столкновений частиц, попадающих в зону локально усиленных полей микроскопических выступов [3, 6, 7].

В настоящее время с целью уменьшения влияния микровыступов на электрическую прочность газов при повышенных давлениях поверхность электродов покрывается тонким слоем оксидной, полиэтиленовой изоляции или тонким слоем оксидной пленки [8, 9]. Однако из литературы [8, 10] известно, что в большинстве случаев наблюдается обратное явление: при больших давлениях газа разрядное напряжение между электродами с покрытой поверхностью оказывается меньше, чем у непокрытых электродов.

Эксперименты методом моделирования условия, при котором возрастает удельная роль микровыступов на поверхности электродов в ионизационном процессе газового разряда при повышен-