

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМАХ

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, jvt@isc-ras.ru*

Введение

Плазменно-растворные системы – весьма перспективные с точки зрения разработки эффективных методов очистки и стерилизации воды, водных растворов и изделий [1]. Механизмы подобных процессов могут быть достаточно сложны, но они, как правило, включают реакции генерируемых в растворе под действием плазмы радикалов ОН и продукта их димеризации – пероксида водорода. H_2O_2 – относительно устойчивый вторичный окислительный агент, образующийся при газоразрядной обработке водных растворов электролитов.

Удобными для практических применений являются разряды с электролитным катодом с использованием источников постоянного напряжения или напряжения промышленной частоты с относительно невысоким напряжением порядка одного или нескольких киловольт. К ним относятся тлеющий и скользящий тлеющий разряды с электролитными электродами, а также такие разряды, возбуждаемые внутри объема раствора, как диафрагменный и торцевой. [1, 2]. Химические процессы, инициируемые действием тлеющего разряда в растворе, могут протекать под действием радикалов ОН лишь в малой области непосредственного воздействия разряда на раствор (в катодном пятне), в остальном же объеме раствора реакции идут с участием пероксида водорода [1], и, следовательно, увеличение выхода H_2O_2 имеет практическое значение. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда достаточно подробно изучалось нами ранее [1, 3, 4]. Действие скользящего разряда на раствор электролитов исследовалось в работах [5–7]. В них было показано, что этот тип разряда более эффективный, чем тлеющий, с точки зрения инициирования окислительных процессов.

Очевидно, что выход H_2O_2 в плазменно-растворной системе зависит как от характеристик разряда, так и от химического состава и концентрации раствора электролита [1, 2]. Известно, что некоторые спирты являются эффективными ловушками радикалов ОН, что используется при исследованиях процесса образования гидроксил-радикалов и пероксида водорода в плазменно-растворных системах [8, 9]. Однако наши эксперименты показали, что малые добавки этих веществ к раствору электролита, подвергнутому действию газового разряда, способны увеличить выход H_2O_2 в несколько раз.

Цель данной работы – изучение влияния добавок спиртов (этанола и пропанола-2) на накопление пероксида водорода под действием тлеющего и скользящего разрядов.

Методика эксперимента

Схемы экспериментальных установок приведены и описаны в работе [7]. Тлеющий разряд зажигали в воздухе между металлическим анодом – острием, находящимся в газовой фазе и над поверхностью раствора. Величина разрядного промежутка равнялась 4 мм. Скользящий разряд возбуждался между анодом переменной кривизны и поверхностью электролита. Поток воздуха подавался над поверхностью раствора в направлении возрастания разрядного промежутка. Межэлектродное расстояние составляло 4–8 мм. Более подробное описание двух типов разряда приведено в работах [3, 5–7].

Накопление пероксида водорода определяли методом йодометрического титрования с молибдатом аммония в качестве селективного катализатора по стандартной методике [10]. Рабочими растворами служили дистиллированная вода и 0,01М растворы Na_2SO_4 с добавлением этанола и пропанола-2 до концентраций от 0,05–1 моль/л. Объем рабочего раствора составлял 100 мл, ток разрядов – 10 мА. Растворы электролитов перемешивали во время всего процесса плазменной обработки. В ходе экспериментов контролировали также рН и электропроводность растворов.

Результаты

Поскольку спирты являются достаточно эффективными ловушками ОН-радикалов, можно

было бы ожидать, что с увеличением концентрации спиртов в растворе электролита выход H_2O_2 как продукта OH^\bullet димеризации должен уменьшиться. Однако экспериментальные данные показывают, что выход пероксида водорода при малых добавках спиртов существенно возрастает по сравнению с чистым раствором (рис. 1). Так, добавка этанола до концентрации 0,1 моль/л к 0,01М раствору Na_2SO_4 обуславливает при 30-минутной обработке возрастание выхода H_2O_2 с $5,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а добавка пропанола-2 до концентрации 0,05 моль/л увеличивает выход пероксида водорода до $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

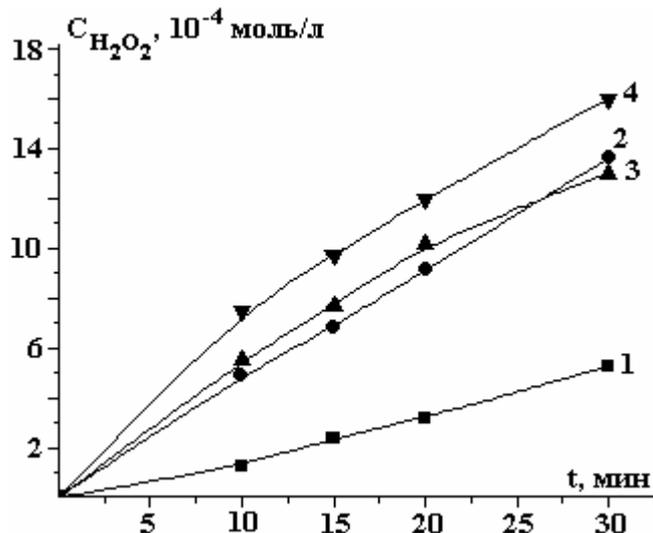


Рис. 1. Накопление пероксида водорода под действием тлеющего разряда: 1 – в 0,01М растворе Na_2SO_4 ; 2 – в 0,01М растворе Na_2SO_4 с добавлением этанола до концентрации 0,1М; 3 – в 0,01М растворе Na_2SO_4 с добавлением пропанола-2 до концентрации 0,1М; 4 – в 0,01М растворе Na_2SO_4 с добавлением пропанола-2 до концентрации 0,05М

По начальным участкам кинетических кривых были рассчитаны выходы H_2O_2 по току в растворах сульфата натрия под действием тлеющего разряда как число образующихся молекул пероксида водорода в расчете на один падающий однозарядный ион (или количество вещества H_2O_2 , образующегося в растворе при прохождении через него одного Фарадея электричества). Расчет проводился по формуле

$$f = R_0 V N_A / (N_A I / F),$$

где R_0 – скорость генерации пероксида водорода в начальный момент времени, моль/(л·с); V – объем обрабатываемого раствора, л; N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; I – сила тока, А; F – постоянная Фарадея, $9,46 \cdot 10^4$ моль/заряд (или моль/Ф). Результаты полученных расчетов представлены в таблице.

Выход пероксида водорода по току в растворе 0,01М Na_2SO_4 с добавлением спиртов под действием тлеющего разряда при токе 10 мА

Концентрация спирта, моль/л	Выход H_2O_2 , моль/Ф	
	Этанол	Пропанол-2
0	0,28	0,28
0,01	0,48	0,45
0,05	-	1,1
0,1	0,61	0,77
0,3	0,30	-
0,5	0,23	0,15

Зависимость концентрации H_2O_2 , полученной в растворе в результате 30-минутной плазменной обработки тлеющим и скользящим разрядами, от концентрации спиртов представлена на рис. 2. Прохождение кривых через максимум говорит о том, что спирты участвуют не только в процессах

образования пероксида водорода, но и в процессах расходования H_2O_2 . Причем с ростом температуры раствора скорость обратного процесса возрастает. Таким образом, скорость расходования пероксида водорода возрастает как с ростом концентрации спирта, так и с ростом средней температуры раствора. Тогда положение максимума на кривой будет зависеть от того, как быстро нагревается раствор. В случае скользящего разряда при прочих равных условиях нагрев раствора значительно меньше, чем в случае тлеющего разряда (так как область катодного пятна не локализована). Следовательно, при действии скользящего разряда возрастает величина максимума и его положение смещается в сторону более высоких концентраций спирта.

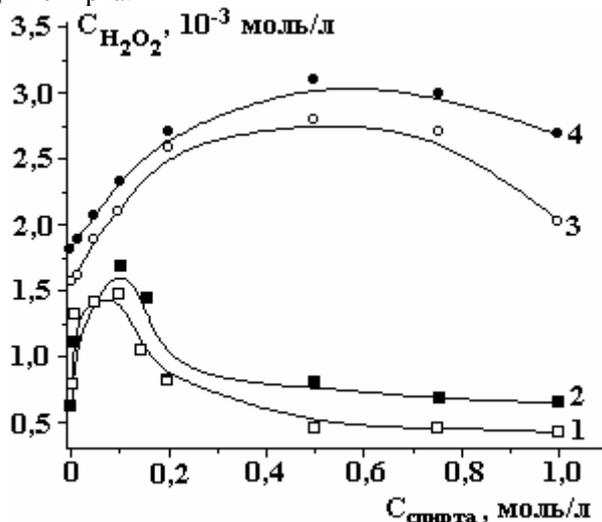
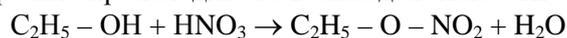
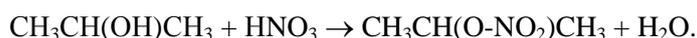


Рис. 2. Накопление H_2O_2 в воде под действием тлеющего (1, 2) и скользящего (3, 4) разрядов от концентрации этанола (2, 4) и пропанола-2 (1, 3) в растворе. Объем раствора 100 мл, ток разряда 10 мА, время обработки 30 мин

Действие тлеющего разряда на раствор приводит к уменьшению pH растворов электролитов [1]. Однако в случае использования смесей раствор электролита–спирт подкисление раствора в результате плазменной обработки протекало либо в гораздо меньшей степени, либо вовсе не наблюдалось (рис. 3). На наш взгляд, этому факту можно дать следующее объяснение. В работе [11] показано, что при воздействии тлеющего разряда на раствор электролита в жидкой фазе имеет место накопление азотной кислоты, обуславливающее рост кислотности в системе. Можно ожидать, что при наличии спирта в растворе электролита происходит его взаимодействие с HNO_3 [12]:



или



Расходование кислоты в этих реакциях приводит к тому, что конечное значение pH раствора оказывается выше, чем при использовании электролита без добавок спиртов.

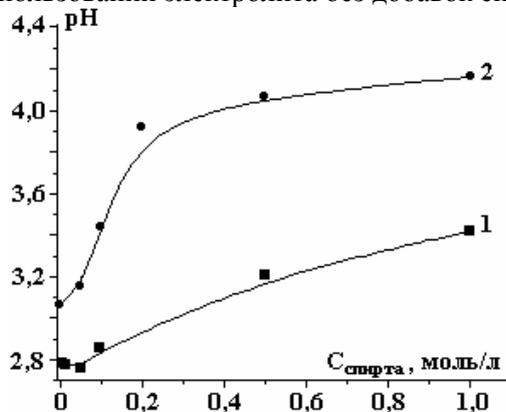


Рис. 3. Влияние концентрации спирта на значение pH раствора после 30-минутной обработки скользящим (1) и тлеющим (2) разрядами. Вода, объем раствора 100 мл, ток разряда 10 мА

Различие в величинах pH, наблюдавшееся в ходе экспериментов, скорее всего связано с тем, что выход образования оксидов азота в газовой фазе (а следовательно, и азотной кислоты в растворе) связан с характером горения разряда. В процессе горения скользящего разряда область контакта зоны

плазмы с раствором значительно больше и, значит, выход азотной кислоты выше, что приводит к более низким значениям pH раствора.

Рост выхода пероксида водорода в рассматриваемой плазменно-растворной системе, на наш взгляд, обусловлен химическими реакциями с участием спиртов, инициированными действием тлеющего разряда. Действие тлеющего разряда на раствор этилового спирта при пониженном давлении исследовано в работе Альмубарака и Вуда [13]. Основными продуктами взаимодействия являлись ацетальдегид, пероксид водорода и 2,3-бутандиол. Авторами предложен ряд основных реакций, протекающих в растворе, и показаны дополнительные каналы (кроме димеризации ОН-радикалов) образования пероксида водорода. Один из них связан с промежуточным образованием органического перекисного радикала ($\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot$), второй включает радикал пероксил ($\text{HO}_2\cdot$) как промежуточный продукт. Поскольку тлеющий и скользящий разряды близки по своей природе, можно предположить, что действие последнего на растворы с добавками спиртов приводит к качественно подобным результатам.

Необходимо отметить, что замена водного раствора на смесь раствор электролита–спирт влияет и на свойства самого разряда. При концентрации спирта более чем 0,5 моль/л внешний вид разряда меняется: зона плазмы значительно сужается, а цвет разряда изменяется с фиолетового на голубой. Последнее означает, что химический состав газовой фазы также изменился в результате переноса молекул спирта и продуктов их окисления из раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260–278.
2. Maximov A.I. Physics, Chemistry and Applications of the AC Diaphragm Discharge and Related Discharges in Electrolyte Solutions. Contr. Plasma Phys. 2007. V. 46. N 1–2. P. 1–8.
3. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 57–61.
4. Maximov A. I., Kuzmicheva L.A., Khlustova A.V., Titova J.V., Dydykin M.G. Transfer of solution components to a plasma zone in chemical reactions initiated by a glow discharge in electrolyte solutions. Mendeleev Communications. 2007. 17. P. 1–3.
5. Janca J., Kuzmin S., Maximov A., Titova J., Czernichovski A. Investigation of the chemical action of the gliding and “point” arcs between the metallic electrode and aqueous solution. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1999.V. 19. N. 1. P. 53–67.
6. Maximov A.I., Titova J.V. The Investigation of Chemical Action of Gliding and Glow Discharges Between Metallic Electrode and Aqueous Solution // Электронная обработка материалов. 2002. № 1. С. 64–68.
7. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Исследование действия скользящего разряда атмосферного давления на раствор электролита // Электронная обработка материалов. 2008. № 2. С. 35–38.
8. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т.9. № 9. С. 749–757.
9. Joshi A.A. et al. J. Hazardous Materials. 1995. V. 41. P. 3
10. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т.1. М.: Мир, 1979. 406 с.
11. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Влияние газофазных процессов, инициируемых тлеющим разрядом, на свойства растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 148–152.
12. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т.1. 410 с.
13. Almubarak M.A., Wood A. Chemical action of glow – discharge electrolysis on ethanol in aqueous solution // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. N 9. P. 1356–1361.

Поступила 24.12.07

Summary

The influence of alcohol additions (ethanol and propanol-2) to electrolyte solution at hydrogen peroxide formation under the action of glow and gliding discharges of atmospheric pressure was under study. It was found out, that alcohol additions up to 0.1 mol/l increase H_2O_2 yield essentially.