

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

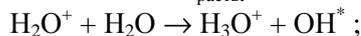
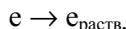
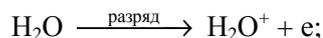
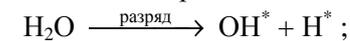
ГЕНЕРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО И ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДОВ

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

Введение

Плазменно-растворные системы применяются для стерилизации воды, водных растворов и различных объектов [1], для очистки воды от органических примесей [2], модифицирования поверхности полимерных материалов [3, 4]. Для разработки и оптимизации этих процессов необходимо знание природы активных частиц, и прежде всего окислительных частиц, образующихся в растворах под действием разрядов.

При воздействии тлеющего разряда на раствор электролита (рис. 1) 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.



Димеризация гидроксил-радикалов приводит к образованию в растворе пероксида водорода [5]. Как правило, пероксид водорода считается относительно устойчивым вторичным окислительным агентом, образующимся при газоразрядной обработке водных растворов. На наш взгляд, основным механизмом его образования является указанная выше димеризация ОН-радикалов, хотя в [6] был предложен механизм образования H_2O_2 , минуя промежуточную стадию образования ОН-радикалов, и выдвинуты предположения об образовании озона в жидкой фазе в процессе газоразрядной обработки водных растворов, а также о его дальнейшем участии в процессах окисления.

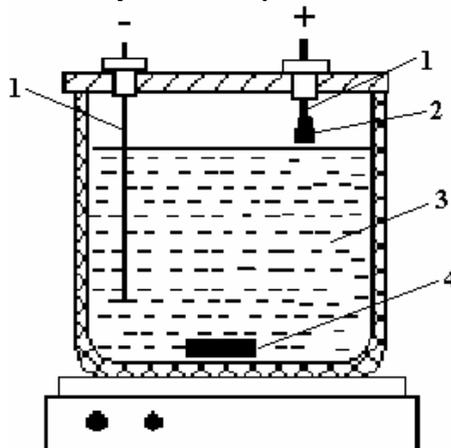


Рис. 1. Принципиальная схема ячейки для тлеющего разряда: 1 – электроды, 2 – зона плазмы, 3 – раствор электролита, 4 – магнитная мешалка

По нашему мнению, процессы, наблюдающиеся при воздействии на раствор и диафрагменного, и тлеющего разрядов, близки. Действительно, диафрагменный разряд возбуждается в объеме раствора при электрическом пробое паровых пузырей, образующихся в малом отверстии (диафрагме) в диэлектрической перегородке, разделяющей плазменно-растворную ячейку (рис. 2), при возрастании плотности тока до критического значения. В этот момент прохождение тока прекращается, и вся внешняя ЭДС оказывается приложенной к возникшему паровому зазору. Если ее величина достаточно велика, имеет место электрический пробой, и в пузыре возникает электрический разряд. Пузырь «схлопывается», цепь снова замыкается, и описанный процесс повторяется. В результате внутри объема раствора возникает квазипериодический (диафрагменный) разряд. В активный период горения диафрагменного разряда его структура близка к структуре тлеющего разряда с такой же ролью области катодного падения потенциала. Основное различие между ними заключается в том, что при «схлопывании» плазменной зоны диафрагменного разряда в растворе распространяется интенсивная звуковая волна, физико-химический эффект которой может быть существен [1].

Цель работы – сопоставление эффективности накопления пероксида водорода в растворах под действием тлеющего и диафрагменного разрядов и анализ возможной роли озона в иницировании окислительных процессов в этих системах.

Методика эксперимента

В случаях диафрагменного тлеющего разряда и использовали растворы сульфата натрия различных концентраций (0,01–0,1 моль/л). Объем обрабатываемого раствора составлял 400 мл. Исследования проводили в стеклянных ячейках, схемы которых представлены на рис. 1 и 2. Ток разряда в случае диафрагменного разряда составлял 40, 100, 150 и 200 мА, в случае тлеющего разряда – 10–40 мА. В качестве материалов электродов использовали нержавеющую сталь и графит.

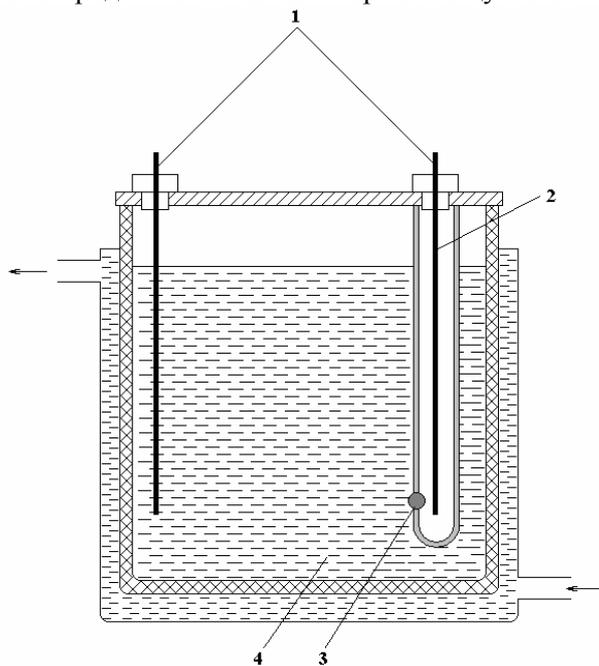


Рис. 2. Принципиальная схема ячейки для диафрагменного разряда: 1 – электроды, 2 – диафрагма, 3 – зона плазмы, 4 – раствор электролита

Накопление пероксида водорода в растворе под действием газовых разрядов контролировали спектрофотометрически (схема экспериментальной установки приведена в [7], $\lambda=253,7$ нм), а также йодометрическим титрованием с молибдатом аммония.

Поскольку озон спектрофотометрически определяется в той же области, что и пероксид водорода, для его обнаружения была использована система аналитических методов [8].

1. Перманганатометрическим титрованием определяли содержание H_2O_2 в растворе (пероксид определяется как восстановитель, O_3 не определяется).

2. Йодометрическим титрованием с молибдатом аммония определяли H_2O_2 ($(NH_4)_2MoO_4$ используется как селективный катализатор реакции йодид-иона с пероксидом водорода, O_3 не мешает определению).

3. Йодометрическим титрованием по стандартной методике определяли совместное присутствие окислителей в растворе (определяются H_2O_2 и O_3).

Результаты

В данной работе исследовалась зависимость накопления H_2O_2 в растворе электролита под действием диафрагменного разряда от тока разряда. При сравнительно небольшом времени воздействия разряда на раствор скорость накопления пероксида водорода возрастает с увеличением тока разряда (рис. 3). Однако при более длительной обработке содержание пероксида водорода в растворе начинает снижаться (рис. 4), что, очевидно, связано с его термическим разложением при более интенсивной разрядной обработке. Кроме того, при горении диафрагменного разряда происходит разрушение катода, и материал электрода попадает в раствор. С увеличением тока разряда и продолжительности воздействия интенсивность разрушения катода возрастает, соответственно растет и содержание его материала в растворе. В данном эксперименте использовался катод из нержавеющей стали, а ионы железа, накапливающиеся в растворе в процессе газоразрядной обработки, как известно, являются катализатором разложения H_2O_2 .

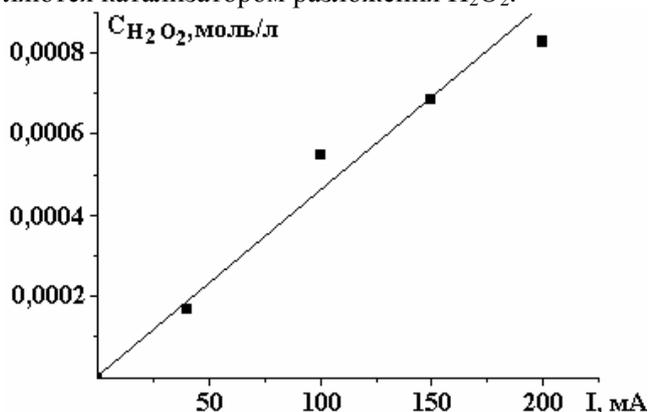


Рис. 3. Зависимость накопления пероксида водорода от тока разряда под действием диафрагменного разряда. Условия эксперимента: электролит – $0,01 M Na_2SO_4$; объем раствора – 400 мл; время обработки – 8 мин; электроды – графит и нержавеющая сталь

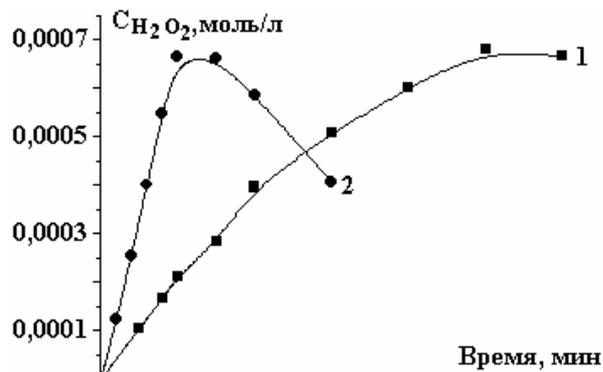


Рис. 4. Кинетическая зависимость накопления пероксида водорода в растворе под действием диафрагменного разряда при различных токах, мА: 1 – 40 ; 2 – 100 . Условия эксперимента: электролит – $0,01 M Na_2SO_4$; объем раствора – 400 мл; электроды – графит и нержавеющая сталь

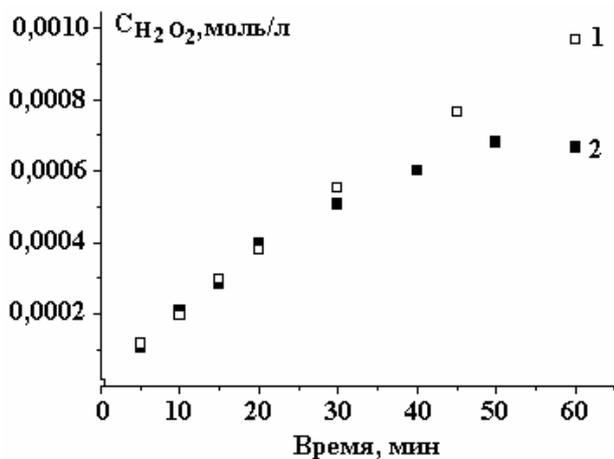


Рис. 5. Влияние материала электродов на накопление пероксида водорода под действием диафрагменного разряда. Условия эксперимента: электролит – $0,001 M Na_2SO_4$; объем раствора – 400 мл; ток – 40 мА; электроды: 1 – графит – графит, 2 – графит – нержавеющая сталь

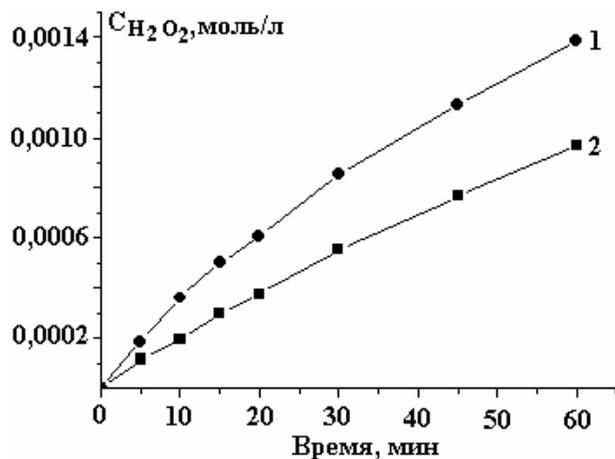


Рис. 6. Накопление пероксида водорода под действием тлеющего (1) и диафрагменного (2) разрядов. Условия эксперимента: электролит – $0,001 M Na_2SO_4$, объем раствора – 400 мл; ток разряда – 40 мА; электроды – графит-графит

Материал электродов как в случае тлеющего разряда [7], так и диафрагменного оказывает влияние на образование H_2O_2 в растворе. На рис. 5 представлены кинетические кривые накопления пероксида водорода при использовании электродов из графита и нержавеющей стали. В случае тлеющего разряда существенное влияние на разложение H_2O_2 оказывает только материал катода, так

как анод вынесен в газовую фазу и не контактирует с раствором. Как видно из представленного рисунка, в случае использования графитовых электродов содержание H_2O_2 в растворе выше, чем при использовании электродов из нержавеющей стали. Аналогичные результаты были получены нами и для тлеющего разряда.

Мы сравнили эффективность тлеющего и диафрагменного разрядов по отношению к процессу накопления H_2O_2 . Как показано на рис. 6, при прочих равных условиях (ток разряда, объем и концентрация раствора) скорость накопления H_2O_2 выше под действием тлеющего разряда, чем диафрагменного.

Сравнительные результаты титрования растворов электролита по различным методикам

Время обработки, мин	Содержание окислителей в растворах после разрядной обработки $C \cdot 10^4$ (моль/л)					
	Тлеющий разряд (0,01M Na_2SO_4 , 200 мл, 30 мА)			Диафрагменный разряд (0,01M Na_2SO_4 , 400 мл, 100 мА)		
	методика 1	методика 2	методика 3	методика 1	методика 2	методика 3
5	3,7 ⁴	3,5	3,8	3,3	3,3	3,3
15	9,5	9,0	9,0	6,8	6,6	6,6
30	12,6	12,7	12,9	4,1	4,1	4,2

В растворах, подвергавшихся воздействию тлеющего и диафрагменного разрядов, определялось содержание как пероксида водорода, так и озона. Сопоставляя результаты титрования по методике 3 (совместное присутствие окислителей) с результатами определения пероксида водорода по методикам 1 и 2, можно оценить количество O_3 , находящегося в растворе.

Наши эксперименты показали, что титрование по всем трем методикам дает практически одинаковые результаты, что и представлено в таблице. Наблюдающиеся различия в значениях не превышают погрешность экспериментального титрометрического метода. Следовательно, в условиях наших экспериментов пероксид водорода является единственным устойчивым вторичным продуктом, образующимся под действием диафрагменного и тлеющего разрядов на растворы электролитов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-96316 цгр-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Стройкова И.К., Максимов А.И.* Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления // *Электронная обработка материалов.* 2002. № 6. С. 43–49.
2. *Иванников А.А., Лелевкин В.М., Токарев А.В., Юданов В.А.* Воздействие тлеющего разряда атмосферного давления на воду // *Химия высоких энергий.* 2003. Т 37. № 2. С. 148–151.
3. *Титов В.А., Шикова Т.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Экспериментальное исследование химизма плазменно-растворного модифицирования природных и синтетических полимерных материалов // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 3. С. 22–28.
4. *Konstantin N. Zheleznov, Alexander I. Maximov* The influence of plasma–solution treatment on the electrokinetic’s properties of powder cellulose // *Mendeleev Communication.* 2005. (5) P. 214–215.
5. *Лукаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е.* Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. М.: Энергоатомиздат, 1988, 136 с.
6. *De Baerdemaeker F., Monte M., Leys C.* Czechoslovak Journal of Physics, **54**(2004). 1062–1067.
7. *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. 51–67.
8. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. Том 1. М.: Мир, 1979. 406 с.

Поступила 20.11.06

Summary

The subject of present investigation was the formation of hydrogen peroxide and ozone in electrolyte solution under the action of the diaphragm and glow discharges of atmospheric pressure. Kinetic of H_2O_2 formation depending on diaphragm discharge current and cathode material was under study. Hydrogen peroxide was found out to be the only stable secondary product, formed in solution under the action of both diaphragm and glow discharges.