

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ РАЗРЯДНОГО ПРОМЕЖУТКА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ СИСТЕМЕ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

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

Введение

Электрические разряды, воздействующие на водные растворы электролитов, позволяют реализовать многие технологические процессы, такие как стерилизация растворов, материалов и предметов медицинского назначения [1], очистка воды от органических примесей [2], модификация поверхности полимерных материалов [3].

В данной статье рассматривается тлеющий разряд атмосферного давления (ТРАД) с электролитным катодом. Схема разряда представлена на рис. 1.

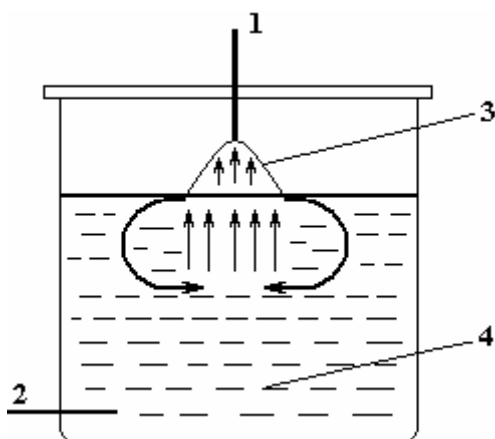
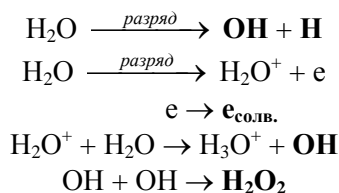


Рис. 1. Принципиальная схема тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным электродом. 1 – анод, 2 – катод, 3 – зона плазмы, 4 – раствор электролита

При горении тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом происходит ионная бомбардировка тонкого поверхностного слоя раствора, непосредственно контактирующего с зоной плазмы – катодным пятном. В результате такой активации в катодной области образуются первичные активные частицы – H , e , OH [4]:



Димеризация гидроксил-радикалов приводит к генерации H_2O_2 . Эта же ионная бомбардировка вызывает перенос компонентов раствора из области катодного пятна в газовую фазу – аналог катод-

ного распыления металлов. Характеристикой переноса компонентов раствора является коэффициент переноса – количество молекул воды, выбиваемых одним ионом, попадающим на поверхность раствора. В работе [5] показано, что растворенное вещество переносится в газовую фазу в соответствии с его мольной долей в растворе. При этом имеются данные, свидетельствующие о том, что расстояние между анодом и поверхностью раствора влияет на эффективность химической активации раствора, что может быть связано с изменением выхода пероксида водорода [2].

Цель работы – исследование влияния величины межэлектродного расстояния на накопление пероксида водорода и перенос компонентов раствора в зону плазмы.

Методика эксперимента

Концентрация H_2O_2 определялась методом йодометрического титрования с молибдатом аммония в качестве селективного катализатора реакции пероксида водорода с иодид-ионом [6]. Рабочим раствором служил $0,01M Na_2SO_4$. Ток разряда равнялся 10 и 20 мА, объем обрабатываемого раствора – 50, 250, 400 мл. Время обработки составляло до 60 мин. При плазменной обработке раствор принудительно не перемешивали. Расстояние от анода до поверхности раствора – 0,5–4 мм. Весовым методом исследовали массоперенос компонентов раствора из жидкой фазы в газовую под действием ионной бомбардировки. Схема установки представлена на рис. 2.

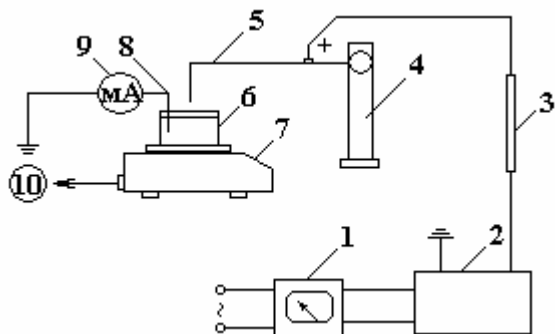


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для изучения влияния межэлектродного расстояния на коэффициент переноса компонентов раствора в газовую фазу: 1 – автотрансформатор; 2 – источник питания; 3 – балластное сопротивление; 4 – штатив с микрометрическим винтом; 5 – анод; 6 – стеклянная ячейка с раствором электролита; 7 – электронные весы; 8 – катод; 9 – микроамперметр; 10 – компьютер

Коэффициент переноса определялся как отношение измеряемого потока компонентов раствора в газовую фазу к потоку ионов, попадающих на поверхность раствора.

Результаты и их обсуждение

Исследования показывают, что расстояние анод–поверхность раствора влияет на кинетику накопления H_2O_2 . Пример кинетической зависимости накопления пероксида водорода от межэлектродного расстояния для объема обрабатываемого раствора 400 мл представлен на рис. 3. Аналогичные зависимости получены для объема раствора 250 и 50 мл и токов разряда 10 и 20 мА.

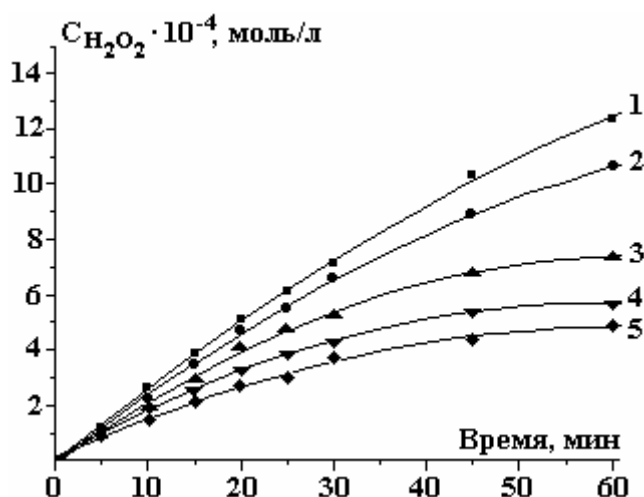


Рис. 3. Влияние межэлектродного расстояния на кинетику накопления пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления. Межэлектродное расстояние, мм: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4. Условия эксперимента: $0,01 M Na_2SO_4$, ток 20 мА, объем раствора 400 мл

Согласно результатам экспериментов, начальный выход пероксида водорода уменьшается с ростом межэлектродного расстояния. При межэлектродном расстоянии 0,5 мм начальный выход H_2O_2 составляет 1,8 моль/Ф и при 4 мм – 1,0 моль/Ф для объема раствора 400 мл и тока 20 мА. Для всех межэлектродных расстояний были рассчитаны начальные скорости генерации H_2O_2 (рис. 4). Аналогичные данные получены для объемов обрабатываемого раствора 250, 50 мл и токов разряда 10 и 20 мА.

Как видно из рис. 3, с увеличением межэлектродного расстояния выход H_2O_2 уменьшается. В работе [2] для ТРАД в проточной системе показано, что с увеличением расстояния анод-поверхность раствора увеличивается площадь катодного пятна и выход пероксида водорода возрастает. В нашем случае (стационарная система без принудительного перемешивания) причину уменьшения выхода пероксида водорода с ростом расстояния анод-поверхность раствора мы видим в возрастании переноса H_2O_2 в газовую фазу под действием ионной бомбардировки, что подтверждают наши расчеты, приведенные ниже.

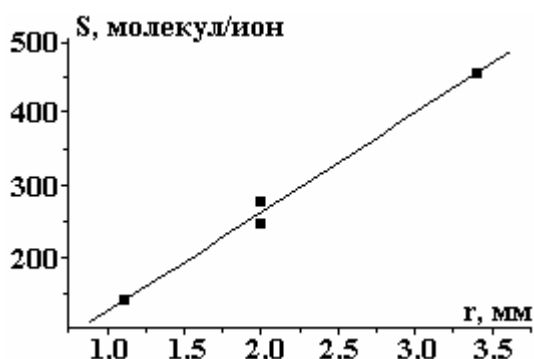


Рис. 4. Влияние межэлектродного расстояния r на скорость накопления пероксида водорода R_0 для 0,01 М Na_2SO_4 (400 мл, 20 мА)

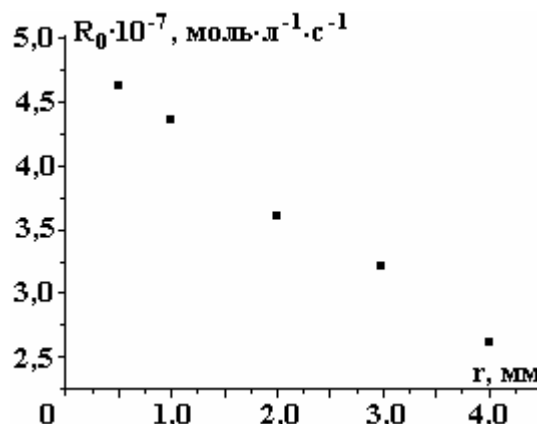


Рис. 5. Зависимость коэффициента переноса S компонентов раствора от длины разрядного промежутка r (0,01 М Na_2SO_4 , 50 мл, 10 мА)

Значения коэффициентов переноса компонентов раствора в зону плазмы были получены весовым методом (ток 10 мА и объем раствора 50 мл), эти данные представлены на рис. 5. Нами предложена кинетическая модель окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворе под действием ТРАД [7], где OH и H_2O_2 являются основными окисляющими агентами. Расчеты проводились для следующих условий эксперимента: объем рабочего раствора инертного электролита 50 мл, ток разряда 10 мА. Поскольку в данном случае указан инертный электролит, балансы OH и H_2O_2 могут быть представлены в следующем виде. Баланс гидроксил-радикалов включает в себя образование OH в области катодного пятна под действием ионной бомбардировки и расходование OH в процессах димеризации с образованием H_2O_2 и рекомбинации с атомарным водородом, а также перенос OH в газовую фазу под действием ТРАД:

$$\frac{Sn}{N_a V} = k_1 [OH \cdot]^2 + k_2 [OH \cdot][H] + \frac{Ss}{N_{H_2O} V N_a} [OH \cdot],$$

где S – поток ионов из зоны плазмы, для тока 10 мА составляет $6,25 \cdot 10^{16}$ ион/с, s – коэффициент переноса компонентов раствора, для молекул воды варьируется от 100 до 500 молекул/ион в зависимости от межэлектродного расстояния, N_{H_2O} – концентрация молекул воды в растворе, 55,5 моль/л, V – объем катодной области, $3 \cdot 10^{-10}$ л, N_a – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль; k_1 – константа скорости взаимодействия OH радикалов, $8 \cdot 10^9$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ [4], k_2 – константа скорости рекомбинации OH -радикалов с атомарным водородом, $2,2 \cdot 10^{10}$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ [4], в квадратных скобках указаны концентрации соответствующих частиц, моль/л.

Баланс пероксида водорода включает его образование по реакции димеризации OH -радикалов, а также перенос в газовую фазу под действием ионной бомбардировки и накопление H_2O_2 в растворе, рассчитанное из экспериментальных данных:

$$k_1 [OH \cdot]^2 V = \frac{Ss}{N_{H_2O} N_a} [H_2O_2] + \frac{R_0}{C_\infty} [H_2O_2],$$

где R_0 – начальная скорость генерации H_2O_2 , полученная из экспериментальных данных $1,24 \cdot 10^{-7}$ моль/с; C_∞ – предельная концентрация H_2O_2 , $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

На основе представленных балансов были рассчитаны доли ОН–радикалов и пероксида водорода, переносимых из раствора в газовую фазу под действием ионной бомбардировки для коэффициентов переноса 100 и 500 молекул/ион, соответствующих минимальному и максимальному межэлектродным расстояниям. Результаты расчетов представлены в таблице.

Количество ОН–радикалов и пероксида водорода, переносимых под действием ионной бомбардировки в газовую фазу

Коэффициент переноса s, молекул/ион	Доля ОН–радикалов, переносимых в газовую фазу, %	Доля H ₂ O ₂ , переносимого в газовую фазу, %
100 (r min)	7,55 10 ⁻³	0,75
500 (r max)	3,78 10 ⁻²	3,6

Расчеты, проведенные для таких условий, показывают, что доля переносимого в газовую фазу под действием ионной бомбардировки пероксида водорода значительно превышает аналогичный показатель для ОН–радикалов. Таким образом, процесс переноса компонентов раствора в газовую фазу под действием ионной бомбардировки оказывает влияние на физические свойства газоразрядной системы, и его необходимо учитывать в анализе любых химических реакций, инициируемых тлеющим разрядом атмосферного давления с электролитным электродом.

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.
3. *Титов В.А., Шикова Т.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Модифицирование полимеров в плазменно-растворной системе // Электронная обработка материалов. 2004. № 3. С. 22–28.
4. *Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е.* Высокотемпературный радиолитоз воды и водных растворов. М.: Энергоатомиздат, 1988.
5. *Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М., 2004.
6. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. Т. 1. М., 1979.
7. *Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Кинетическая модель окислительных реакций, инициируемых в растворах электролитов тлеющим разрядом // Горение и плазмохимия. 2005. Т.3. № 4. С.247.

Поступила 26.04.07

Summary

The accumulation of hydrogen peroxide in inert electrolyte solution (Na₂SO₄) under the action of glow discharge of atmospheric pressure was under study. Amounts of OH-radicals and hydrogen peroxide, transferred from solution into gas phase were estimated. H₂O₂ yield was shown to be decreased with the increase of interelectrode distance due to the growth of hydrogen peroxide transfer into gas phase under the action of ion bombardment of solution surface.

-
- 1 *Стройкова И.К., Максимов А.И.* Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления // *Электронная обработка материалов.* 2002. №6. С. 43.
 - 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.
 - 3 *Титов В.А., Шикова Т.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Модифицирование полимеров в плазменно-растворной системе // *Электронная обработка материалов.* 2004. №3. С. 22
 - 4 *Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е.* Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. – М.: Энергоатомиздат, 1988.
 - 5 *Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. – М.: Наука, 2004.
 - 6 *Д. Скуг, Д. Уэст* Основы аналитической химии, т1, М.: «Мир», 1979
 - 7 *Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Кинетическая модель окислительных реакций, инициируемых в растворах электролитов тлеющим разрядом // *Горение и плазмохимия.* 2005. Т.3 №4. С.247.