

**А.В. Мамаенко, С.А. Доленко, В.В. Гончарук**

## **ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО КОРОННОГО РАЗРЯДА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РАЗНЫХ ТИПАХ ВОДЫ**

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев  
mamaenko\_1407@ukr.net

*На примере обнаружения пероксида водорода показана возможность генерации высокоактивных радикалов в различных типах воды (высокоомной, дистиллированной и водопроводной) при их обработке импульсным положительным коронным разрядом. Установлено влияние режима образования плазмы, продолжительности обработки и температуры раствора на выход пероксида водорода, а также на изменение некоторых физико-химических свойств исследованных образцов воды.*

**Ключевые слова:** гидроксильный радикал, импульсный положительный коронный разряд, пероксид водорода.

**Введение.** К настоящему времени загрязнение природных вод достигло такого уровня, что существующие водопроводные очистные сооружения уже давно не в состоянии препятствовать попаданию в питьевую воду веществ, которые представляют реальную угрозу для здоровья человека [1]. Это приводит к необходимости поиска новых альтернативных технологий водообработки, использование которых позволило бы получить безопасную питьевую воду. Считается, что наиболее перспективными являются инновационные технологические схемы, получившие название Advanced Oxidation Processes (AOP). Суть которых заключается в окислении токсикантов генерированными высокорезакционными частицами активированного кислорода, наиболее активными из которых являются  $\cdot\text{OH}$ -радикалы [1], способные окислять большинство органических соединений до углекислого газа и воды [2, 3].

Особо можно выделить использование вакуумного ультрафиолетового излучения [4] и электроплазменных методов [5]. Перспек-

© А.В. Мамаенко, С.А. Доленко, В.В. Гончарук, 2016

тивность данных методов обусловлена тем, что высокоактивные  $\cdot\text{OH}$ -радикалы образуются непосредственно в процессе обработки и не требуют использования дополнительных химических реагентов (окислителей, катализаторов) [6]. Так, благодаря энергии высоковольтного разряда происходит разложение молекул воды, кислорода и азота в воздухе. В результате плазменный поток, попадающий в раствор, состоит из радикалов  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$ ,  $\text{NO}_x\cdot$ ; ионов  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ , а также высокоэнергетичных электронов и недиссоциированных молекул кислорода, пероксида водорода, азота и озона [7, 8]. Эффективность внедрения указанных методов непосредственно связана с исследованиями, направленными на повышение выхода высокоактивных радикалов, образование которых априори должно зависеть от режима образования плазмы (величины тока, напряжения, расстояния между электродом и поверхностью вод), а также от физико-химических свойств водного раствора (температуры, pH среды, наличия микропримесей и др.).

Цель данной работы – исследование влияния режима образования импульсного коронного разряда, продолжительности обработки и температуры раствора на образование  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а также на изменение некоторых физико-химических свойств изученных образцов воды.

Поскольку пока не существует способа детектирования непосредственно радикалов воды, разложение воды может наблюдаться только опосредованно через обнаружение продуктов рекомбинации радикалов, например через пероксид водорода, что и было использовано в нашей работе.

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования выбраны образцы дистиллированной воды; деионизированной высокоомной воды (не менее 18 МОМ·см при 25°C), полученной в результате очистки первой комбинацией обратного осмоса и ионного обмена, а также водопроводной воды г. Киева.

Концентрацию  $\text{H}_2\text{O}_2$  определяли по методике, основанной на окислении восстановленной формы фенолфталеина пероксидом водорода в присутствии ионов меди (II) в качестве катализатора [9]. Значения pH измеряли с помощью pH-метра pH-262, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) – прибором mV ORP, электропроводность – портативным кондуктометром  $\mu\text{S}$  DIST 3. Оба прибора фирмы "HANNA". При определении оптической плотности раствора использовали спектрофотометр СФ-26.

При обработке образцов воды использовали импульсный положительный коронный разряд через газовую фазу при напряжении 11 – 15 кВ и величине тока 150 – 350  $\mu$ А. Расстояние между электродом и поверхностью жидкости – 15 мм. Схема установки приведена на рис. 1.

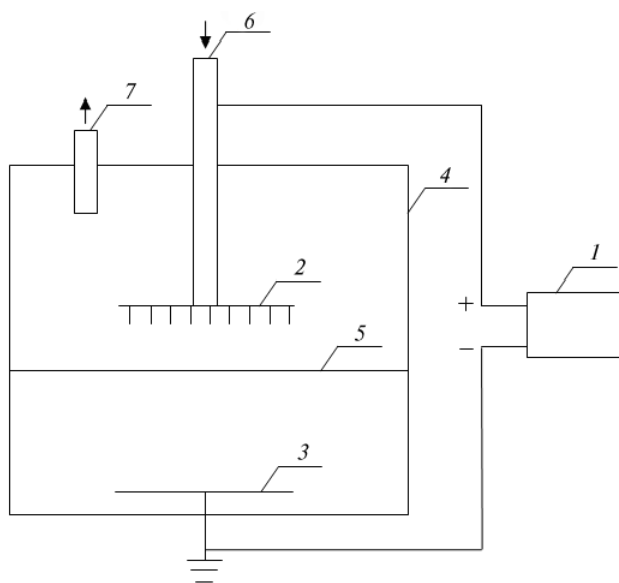


Рис. 1. Схема установки: 1 – генератор плазмы, 2 – анод, 3 – катод, 4 – корпус реактора, 5 – обрабатываемая жидкость, 6, 7 – трубки для подачи и вывода газа из камеры реактора.

**Результаты и их обсуждение.** На примере дистиллированной и водопроводной вод изучено влияние режима образования электрического разряда, а именно величин тока и напряжения, на выход пероксида водорода. Показано, что с ростом величин тока и, соответственно, напряжения повышается концентрация пероксида водорода (рис. 2). Взаимосвязь этих величин представлена на рис. 2, а. Причем при параметрах электроразряда по току до  $\sim 150$   $\mu$ А и напряжении  $\sim 11$  кВ выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  незначительный. Кроме того, концентрация образовавшегося пероксида водорода существенно зависит от продолжительности обработки раствора и типа воды. Для водопроводной воды концентрация нарабатываемого  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 10 – 30 раз ниже, чем для дистиллированной.

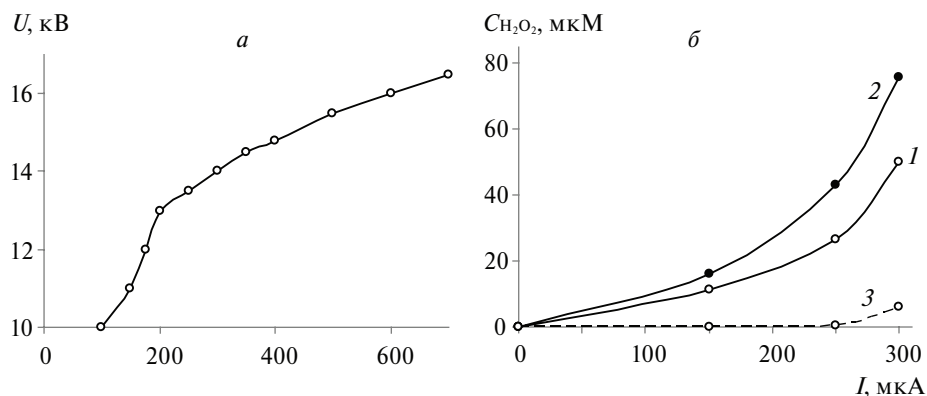


Рис. 2. Зависимость напряжения (а), концентрации  $H_2O_2$  (б), образующегося при обработке плазмой образцов дистиллированной (1, 2) и водопроводной вод (3), от величины тока. Продолжительность обработки – 5 (1) и 10 мин (2, 3);  $T - 16^\circ C$ .

Установлено, что исследованные характеристики влияют также на рН, электропроводность и ОВП (рис. 3). Как видно из рис. 3, а, при росте величины тока почти на две единицы уменьшается рН дистиллированной воды, а для водопроводной – наблюдается незначительный прирост (на 0,5 ед.). Уменьшение рН наиболее вероятно связано с образованием оксидов азота в зоне плазмы с их последующим растворением и естественным подкислением раствора за счет образования азотной и азотистой кислот. При этом существуют и другие гипотезы, которые, например, связывают данное явление с образованием синглетного кислорода в плазме с дальнейшим его растворением в жидкой фазе или с процессами неравновесного переноса компонентов раствора в газовую фазу, или с накоплением пероксидных и надпероксидных соединений в растворе [10]. Малое изменение рН раствора для водопроводной воды связано, вероятно, с влиянием солей, а именно с образованием бикарбонат-карбонатного буферного раствора.

Показано, что при обработке обоих типов воды наблюдается увеличение электропроводности и величины ОВП (см. рис. 3, б, с). При этом электропроводность водопроводной воды изменяется незначительно (см. рис. 3, б, кривая 3). Очевидно, увеличение ОВП, характеризующегося содержанием окисленных и восстановленных форм всех редокс-пар, присутствующих в растворе, и электропроводности (см. рис. 3, б) связано с растворением в воде окислителей, которые образуются в процессе разряда.

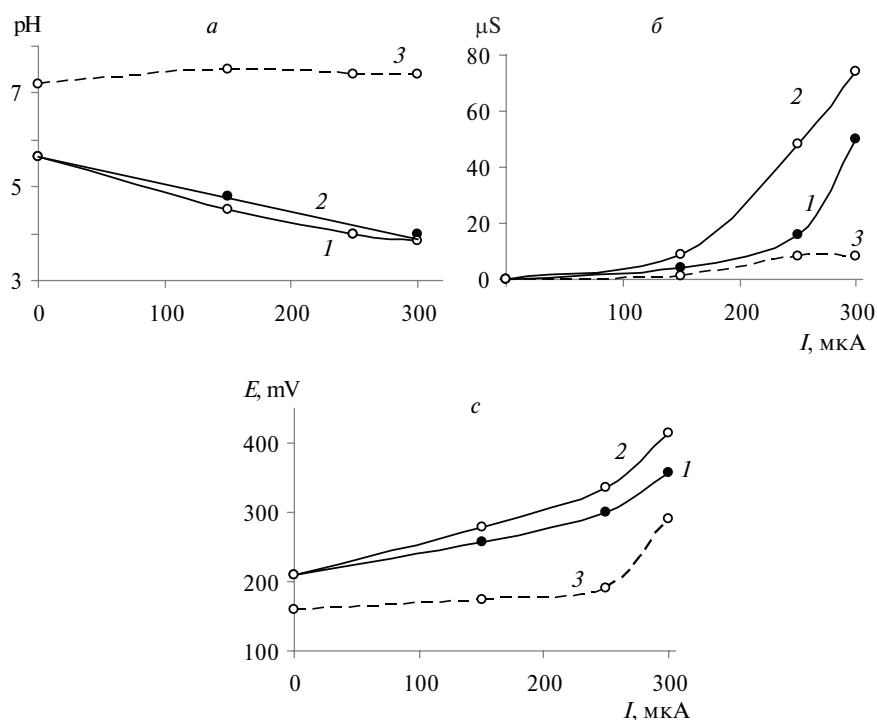


Рис. 3. Зависимость рН (а), электропроводности (б) и ОВП (в) при обработке плазмой образцов дистиллированной (1, 2) и водопроводной вод (3) от величины тока. Продолжительность обработки – 5 (1) и 10 мин (2, 3);  $T = 16^\circ\text{C}$ .

Установлено, что характер зависимости выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  от температуры (рис. 4) также зависит от типа воды. При этом для дистиллированной и водопроводной вод наблюдается монотонный рост концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в зависимости от температуры, причем для дистиллированной воды – незначительный (кривая 1), а для водопроводной – более существенный (кривая 3). В случае высокоомной воды выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  до  $\sim 20^\circ\text{C}$  практически не зависит от температуры. Дальнейший рост температуры до  $\sim 35^\circ\text{C}$  приводит к резкому повышению концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  (более чем в  $\sim 1,5$  раза). Так как пероксид водорода является продуктом химических реакций, которые происходят в растворе при воздействии коронного разряда, то его концентрация зависит от скорости этих реакций, которые в свою очередь зависят от температуры. Для деионизированной высокоомной воды становится заметным вклад структурных изменений воды. Резкий скачок в наблюдаемой зависимости может быть связан с существенным увеличением доли свободных молекул воды при  $> 35^\circ\text{C}$  [11, 12].

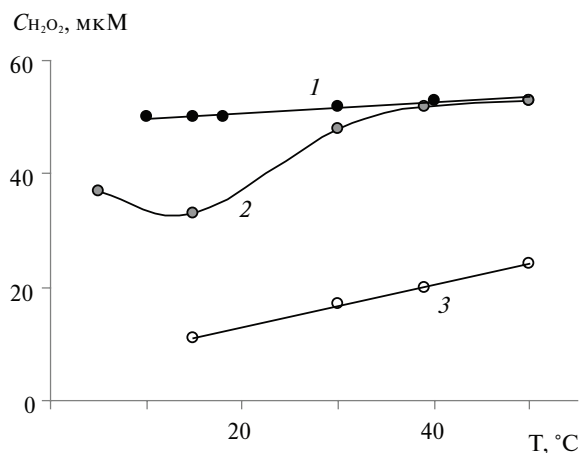


Рис. 4. Зависимость концентрации  $H_2O_2$ , образующегося при обработке плазмой образцов дистиллированной (1), высокоомной (2) и водопроводной вод (3) от температуры. Продолжительность обработки – 5 (1, 2) и 10 мин (3);  $I$  – 300 мкА;  $U$  – 15 кВ.

Более наглядным примером влияния плазмы на разные типы воды являются кинетические кривые, представленные на рис. 5. Из рис. 5, а видно, что наибольшее количество  $H_2O_2$  образуется в дистиллированной воде (кривая 1), а наименьшее – в водопроводной (кривая 3). Это указывает на то, что добавки солей могут как снижать (случай с водопроводной), так и повышать (случай с дистиллированной водой) концентрацию  $H_2O_2$ . Кроме того, в присутствии солей может изменяться и рН (см. рис. 5, б): увеличиваться в случае водопроводной или уменьшаться в случае дистиллированной и высокоомной вод.

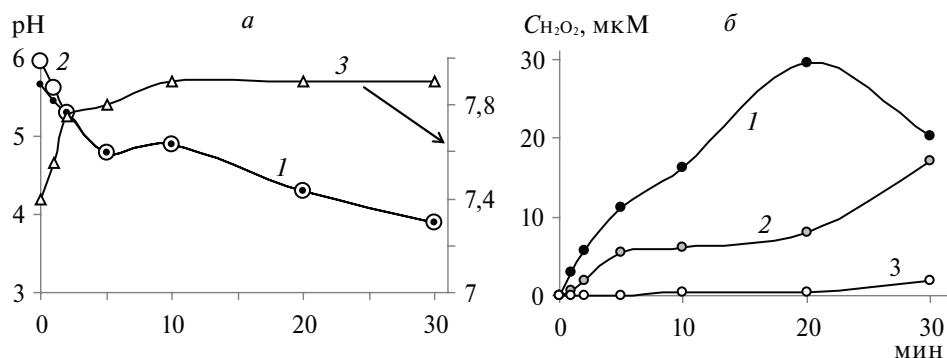


Рис. 5. Зависимость концентрации  $H_2O_2$  (а), образующегося при обработке плазмой образцов дистиллированной (1), высокоомной (2) и водопроводной вод (3), а также рН (б) от времени.  $I$  – 150 мкА;  $U$  – 11 кВ;  $T$  – 16°C.

**Выводы.** Установлено, что режимы образования плазмы, продолжительность обработки и температура раствора влияют на образование активных форм, а также на некоторые физико-химические свойства исследованных образцов воды. Показано, что отмеченные характеристики зависят и от типа воды, что может быть связано с влиянием солей.

Авторы благодарны А.О. Самсоний-Тодорову и В.А. Яременко за предоставленную возможность работать на плазменной установке.

**Резюме.** На прикладі виявлення пероксиду водню показана можливість генерації високоактивних радикалів в різних типах вод (високоомній, дистильованій і водопровідній) при їх обробці імпульсним позитивним коронним розрядом. Встановлено вплив режиму утворення плазми, тривалість обробки і температури розчину на вихід пероксиду водню, а також зміну деяких фізико-хімічних властивостей досліджених зразків води.

*A.V. Mamaenko, S.A. Dolenko, V.V. Goncharuk*

## **THE INFLUENCE OF PULSE CORONA DISCHARGE ON FORMATION OF HYDROGEN PEROXIDE IN DIFFERENT TYPES OF WATER**

### Summary

For example, the discovery of recombination radicals of water – hydrogen peroxide shows the possibility of the generating highly active radicals in different types of water (high-resistance, distilled and tap water) during their processing pulsed positive corona discharge. Established the influence of regime the formation of plasma, processing time and temperature of the solution on the formation of hydrogen peroxide, as well as the change certain physical and chemical properties of test samples of water.

## Список использованной литературы

- [1] Гончарук В.В. Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 511 с.
- [2] Oppenlander T. Photochemical purification of water and air, Advanced Oxidation Processes (AOP): principles, reaction mechanisms, reactor concepts. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – 368 p.
- [3] Stasinakis A.S. // Global NEST J. – 2008. – **10**, N3. – P. 376 – 385.
- [4] Зверева Г.Н. // Оптический журн. – 2012. – **79**, № 8. – С. 45 – 54.
- [5] Гончарук В.В., Мамченко А.В., Клименко Н.А. Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды. – К.: Наук. думка, 2011. – 407 с.
- [6] Goncharuk V.V., Vakulenko V.F., Shvadchina Yu.O., Sova A.N., Sitnichenko T.N., Kalinichenko I.E. // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – **30**, N 6. – P. 335 – 343.
- [7] Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). – М.: Наука, 1974. – 322 с.
- [8] Chernyak V.Ya., Tarasova Ya.B., Trofimchuk V.A. et al. // J. Water Chem. and Technol. – 2002. – **24**, N 6. – P. 31 – 38.
- [9] Бишоп Э. Индикаторы / Пер. с англ; под ред. И.Н. Марова. – В 2-х т. – М.: Мир, 1976. – Т. 1. – 496 с.
- [10] Кузьмичева Л.А. Титова Ю.В., Максимов А.И. // Электрон. обраб. материалов. – 2006. – № 3. – С. 148 – 152.
- [11] Давыдов А.С. Биология и квантовая механика. – К.: Наук. думка. – 1979. – 296 с.
- [12] Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Укр. хим. журн. – 2009. – **75**, № 6. – С. 80 – 85.

Поступила в редакцию 18.02.2016 г.