

# Фарадеевские процессы при взаимодействии низкотемпературной плазмы с водой и водными растворами

\* В. С. Кублановский<sup>а</sup>, А. В. Кравченко<sup>б</sup>, О. Л. Берсирова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
Национальной академии наук Украины, г. Киев, 03142, Украина, \*e-mail: [kublan@ukr.net](mailto:kublan@ukr.net)

<sup>б</sup>ГВУЗ Украинский государственный химико-технологический университет,  
г. Днепр, 49005, Украина

Рассмотрены механизмы реакций, приводящих к изменению физико-химических свойств воды при электрохимической активации ее неравновесной низкотемпературной плазмой. Уникальность метода низкотемпературного плазменного электролиза (НТПЭ) состоит в том, что один электрод расположен в жидкой фазе, а другой вынесен на некоторое расстояние от поверхности жидкости, что приводит к новым возможностям электрохимического метода. Показано, что при НТПЭ обработке в воде протекают деструктивные изменения, приводящие к образованию пероксидных и надпероксидных соединений, обладающих высокими окислительными свойствами. Высказано предположение о том, что механизм этих процессов основан на возникновении и биполярного электрода на границе жидкость–газ.

*Ключевые слова:* активация воды, фарадеевский процесс, низкотемпературная плазма, плазменный электролиз, электролиз воды.

УДК 537.527+66.088

DOI: 10.5281/zenodo.1297933

## ВВЕДЕНИЕ

Воздействию низкотемпературной плазмы на водные растворы различных соединений посвящено достаточно работ [1–20]. В большинстве из них описывается синтез различных классов органических соединений как аналогов природных реакций, протекающих под воздействием электрических разрядов, солнечного света, ионизирующих излучений и других факторов.

Практически не встречаются работы, где бы рассматривались механизмы процессов, происходящих при прохождении фарадеевского тока, возникающего под действием низкотемпературной плазмы.

В настоящей работе нами исследуется изменение свойств воды и водных растворов в этих условиях.

Рассматриваемые процессы условно можно разделить на электрохимические (превращения на электродах) и плазмохимические (контактное воздействие на жидкофазные системы ультрафиолетовым излучением, ионизацией газовой среды с образованием заряженных частиц и ультразвуковым облучением).

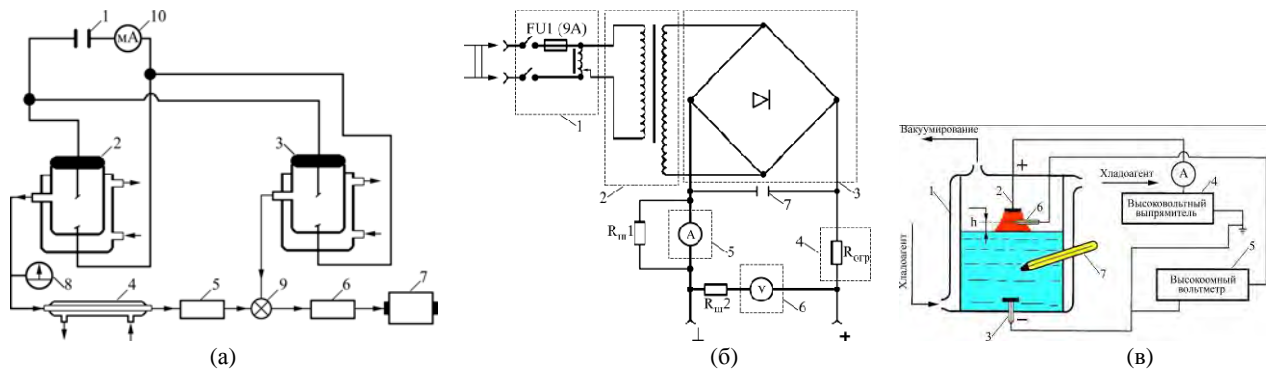
Суть низкотемпературного плазменного электролиза (НТПЭ) заключается в том, что один электрод в электролизере находится в жидкой фазе, а другой – вынесен на некоторое расстояние от поверхности раствора, при этом в цепи проходит довольно значительный фарадеевский ток, поэтому на границе раздела жидкость–газ могут протекать такие окислительно-восстано-

вительные процессы, осуществление которых невозможно при использовании «классического электролиза» или воздействия на электролит «чистой» плазмы дугового, коронного, таунсендовского или барьерного разрядов.

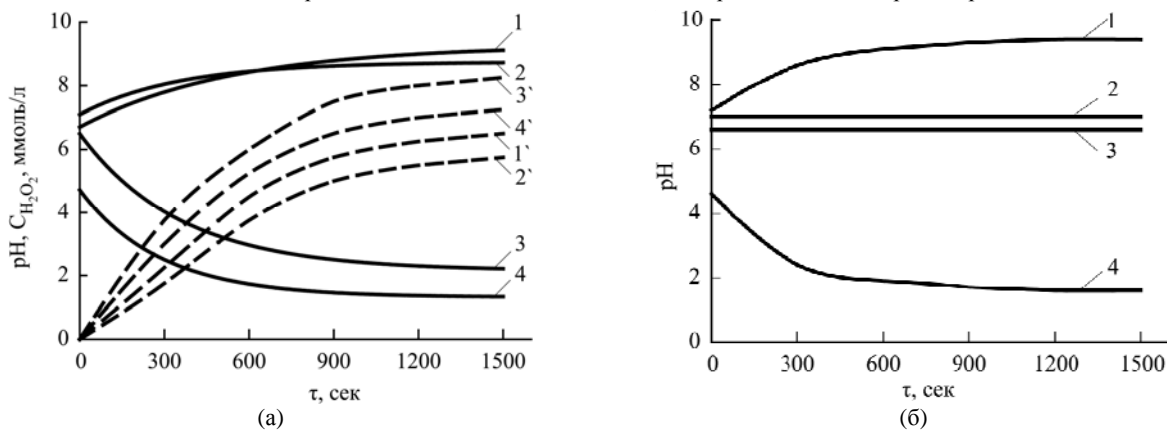
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны вода дистиллированная с величиной электропроводности  $6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , вода природная со средним содержанием солей  $280 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  (рН 7,2), соответствующая категории ГОСТ 2874-82 «вода питьевая», а также растворы хлорида натрия концентрацией  $0,005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и сульфата меди концентрацией  $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Исследования проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1а. Электрическая схема источника питания представлена на рис. 1б. Питание системы осуществлялось от сети переменного тока частотой  $50 \pm 1 \text{ Гц}$  и напряжением 220 В через регулятор переменного тока с предельной величиной тока 9 А. Повышающий напряжение трансформатор имел коэффициент 7,9. В диодном мосте применялись высоковольтные диоды КЦ201Е. В работе использовалось балластное сопротивление не менее 27 кОм, что обеспечивало все необходимые условия реализации тлеющего разряда. Сглаживающий конденсатор имел значение емкости  $0,5 \pm 5\% \text{ мкФ}$ .



**Рис. 1.** Схемы установки низкотемпературного плазменного электролиза: принципиальная (а), электрическая (б) и для изучения распределения потенциала в газовой и жидкой фазах (в); (а): 1 – источник питания; 2 – рабочая ячейка; 3 – вспомогательная ячейка; 4 – обратный холодильник; 5 – емкость для конденсата; 6 – ресивер; 7 – вакуумный насос; 8 – манометр; 9 – трехходовой кран; 10 – миллиамперметр; (б): 1 – регулятор напряжения; 2 – повышающий трансформатор; 3 – диодный мост; 4 – балластное сопротивление; 5 – амперметр; 6 – вольтметр; 7 – сглаживающий конденсатор; (в): 1 – ячейка; 2 – анод; 3 – катод; 4 – высоковольтный выпрямитель; 5 – высоковольтный вольтметр; 6 – зонд; 7 – термометр.



**Рис. 2.** Зависимость pH и концентрации образующегося пероксида водорода при воздействии низкотемпературного плазменного (а) и классического (б) электролиза. Кривые со штрихом – концентрации перекиси водорода. 1, 1' – вода питьевая; 2, 2' – раствор 0,005 М NaCl; 3, 3' – вода дистиллированная; 4, 4' – раствор 0,02 М CuSO<sub>4</sub>.

После зажигания плазма принимала форму заостренного вверх конуса между вершиной электрода и поверхностью электролита. Для поддержания разряда требовалось около 600 В, а ток, в зависимости от условий, поддерживали на уровне 0,002–0,2 А. Объем обрабатываемого раствора в ячейке в основной серии экспериментов составлял 30 см<sup>3</sup>.

В эксперименте использовались основная и вспомогательная ячейки, а вакуумное пространство было разделено таким образом, что предусматривало во время проведения опытов использование объемов 500 или 10000 см<sup>3</sup>. В качестве газовой фазы применялась водородно-кислородная смесь с парами воды или атмосферный воздух с указанной выше смесью.

При использовании водородно-кислородной смеси эксперимент осуществлялся следующим образом. В ячейку 2 и во вспомогательную ячейку 3 заливался исследуемый раствор. Затем система вакуумировалась до вскипания растворов в ячейках 2 и 3, выдерживалась 5 мин до полной дегазации растворов, после чего краном 9 отсоединялся от основной вакуумной системы малый круг, и в ячейке 3 реализовывался тлеющий разряд в течение времени, которое позволяло в малом круге подняться давлению до

20,27–20,33 кПа. После достижения указанного давления ячейка отключалась, избыточное давление сбрасывалось через кран 9 в ресивер 6, и малый круг снова отсоединялся от общей системы. После выполнения вышеизложенных действий ячейка 2 употреблялась для проведения эксперимента. При использовании атмосферного газа система вакуумировалась до необходимых условий, и проводился эксперимент. Для сравнения на этом же оборудовании проводился классический электролиз с нерастворимыми платиновыми электродами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены зависимости изменения pH раствора и образования перекисных соединений в воде дистиллированной, питьевой и растворах солей.

Как видно, в одних случаях pH раствора в процессе проведения низкотемпературного плазменного электролиза увеличивается, а в других – снижается. Рассмотрим с позиции электрохимии наблюдаемое явление.

В катодном пространстве возможно протекание следующих реакций:



Таблица 1. Изменения рН и электропроводности воды во времени

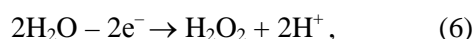
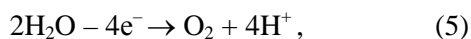
Среда	Время	Электропроводность, Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	рН
Необработанная вода	1 ч	10,05·10 <sup>-6</sup>	6,80
	6 ч	9,85·10 <sup>-6</sup>	6,70
	1 сут	9,90·10 <sup>-6</sup>	6,80
	10 сут	10,02·10 <sup>-6</sup>	6,75
	30 сут	10,01·10 <sup>-6</sup>	6,82
Вода после обработки методом низкотемпературного плазменного электролиза	1 ч	0,020	2,10
	6 ч	0,019	2,08
	1 сут	0,022	2,05
	10 сут	0,020	2,10
	30 сут	0,022	2,07
0,01 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 ч	0,018	2,00
	6 ч	0,020	1,95
	1 сут	0,022	2,01
	10 сут	0,020	2,02
	30 сут	0,019	1,97

Таблица 2. Коррозионные характеристики воды, обработанной методом НТПЭ

Металл	Cd		Bi		Zn	
	H <sub>2</sub> O	0,01 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	0,01 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	0,01 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Среда	H <sub>2</sub> O	0,01 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	0,01 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	0,01 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
I <sub>к</sub> , мкА	23,2	10,8	32,8	24,1	7,6	3,1
R <sub>к</sub> ·10 <sup>-3</sup> , Ом	0,70	1,85	1,31	1,18	5,51	9,21
E <sub>к</sub> , В	0,62	-0,67	-0,15	0,00	-0,86	-0,94



В анодном пространстве – соответственно:

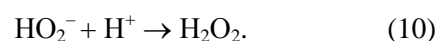
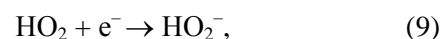
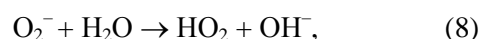


где M<sup>n+</sup> – ион металла-деполяризатора.

Из анализа приведенных реакций видно, что в случае реализации реакции (2) в исследуемом растворе величина рН должна понижаться вследствие образования кислоты (кривая 4 на рис. 2б). Если же реакция (2) отсутствует, то вследствие баланса катодно-анодных реакций рН раствора после перемешивания катодно-анодных пространств должен оставаться неизменным. В действительности при классическом электролизе, как видно из рис. 2б, в вышеупомянутых растворах рН остается практически неизменным только при электролизе воды дистиллированной. В случае с питьевой водой и водой, содержащей определенные количества NaCl, наблюдается тенденция к некоторому его повышению.

Следует отметить, что при низкотемпературном плазменном электролизе тенденция к повышению рН выражена более явно. Во всех случаях при обычном электролизе образование пероксида водорода в заметных количествах обнаружено не было.

При низкотемпературном плазменном электролизе во всех без исключения случаях в большей или меньшей степени образовывался пероксид водорода. Учитывая, что под воздействием УФ излучения на катоде могут реализовываться реакции:



Следовательно, пероксид водорода может образоваться как на катоде, так и в области раздела фаз раствор–газ в результате последовательных реакций:



Анализ представленных данных показывает, что при воздействии низкотемпературной плазмы на воду, очищенную от неорганических примесей методом дистилляции, ее свойства резко отличаются от таковых при обычном электролизе.

Так, значение рН этой воды при воздействии низкотемпературного плазменного электролиза резко понижается до некоторого постоянного значения и в дальнейшем сохраняет эти свойства (табл. 1). Величина удельной электропровод-



**Рис. 3.** Спектры  $^1\text{H}$  ядерно-магнитного резонанса. Дистиллированная вода до (а) и после обработки (б) низкотемпературной плазмой. Сигналы синглета метильной группы ацетона (1) и протонов воды (2).  $\delta$  – химический сдвиг (м.д.).

ности повышается и в дальнейшем также сохраняет эти свойства. Резко возрастают коррозионные свойства воды активированной.

Согласно данным табл. 1, рН и электропроводность активированной в разряде химически чистой воды соизмеримы с аналогичными характеристиками для 0,01 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , однако коррозионная активность воды превышает показатель для 0,01 М раствора серной кислоты. Анализ данных, полученных путем коррозионных измерений методом вольтамперометрии, представленных в табл. 2, показывает, что для активированной воды этот показатель в 1,5–2 раза выше, чем для раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При столь выраженных приобретенных свойствах активированной воды следовало бы ожидать возможных изменений в ее структуре.

Однако, как это видно из рис. 3, химический сдвиг протонов водорода до и после обработки воды дистиллированной остается практически неизменным. Последнее может быть связано с тем, что количество образуемого в воде агента меньше порогового количества, обнаруживаемого данным методом, которое может изменить структуру исследуемой воды. Тем не менее некоторые изменения в спектрах прослеживаются, что можно отнести к появлению пероксида водорода. Как показывает анализ данных на рис. 2, количество пероксида водорода, получаемого при определенных условиях, не пропорционально длительности процесса, и по истечении определенного интервала времени скорость его образования резко снижается, что затрудняет измерения.

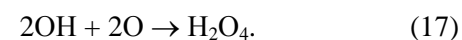
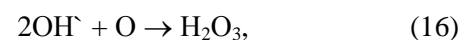
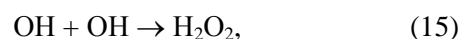
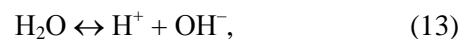
Таким образом, количество продуктов по массовому отношению к общему объему в процессе низкотемпературного плазменного электролиза незначительно, и можно прийти к выводу, что изменение структуры общей массы раствора вряд ли возможно, тем более что характер возникающих связей не столь сильно отличается от уже имеющихся. Учитывая, что приобретенные свойства активированной воды

довольно стабильны, представилась возможность определить ее основные электрохимические характеристики.

В табл. 3 представлены значения чисел переноса, подвижности и константы диссоциации образуемых продуктов под воздействием низкотемпературного плазменного электролиза.

Сопоставление подвижности положительно заряженных частиц с табличными данными позволяет сделать вывод, что в качестве протона образуемого соединения при электролизе выступает протон водорода. Анионная частица по своим характеристикам (подвижность, число переноса) сильно отличается от аниона  $\text{OH}^-$  и приближается по своим свойствам к  $\text{SO}_4^{2-}$ , что позволяет предположить возможное образование аниона  $\text{HO}_4^-$ , характерного при образовании надпероксидных соединений щелочных и щелочно-земельных металлов. В пользу последнего также свидетельствует и сопоставление констант диссоциации исследуемого соединения и перекиси водорода.

Таким образом, можно достоверно предположить образование при низкотемпературном плазменном электролизе воды дистиллированной наряду с пероксидом водорода также надпероксидных соединений типа  $\text{H}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_4$ . Один из возможных механизмов этих реакций может быть представлен следующей схемой:



Необходимо отметить определяющую роль в процессе подкисления реакции образования  $\text{H}_2\text{O}_4$  с его последующей диссоциацией:

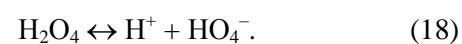


Таблица 3. Характеристики проводимости активированной воды

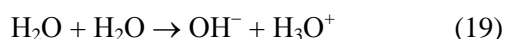
Кратность разбавления	Числа переноса анион-активных частиц		Подвижность заряженных частиц, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1} / \text{В} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 10^{-8}$				Константа диссоциации	
			положительных		отрицательных			
	определяемые частицы	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1 М)	определяемые частицы	$\text{H}^+$	определяемые частицы	$\text{SO}_4^{2-}$	определяемые частицы	$\text{H}_2\text{O}_2$
0	0,17	0,175						
2	0,17	0,175						
4	0,17	0,175	32,1	32,4	6,9	7,1	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
5	0,17	0,175						
10	0,17	0,175						

Так, при обработке химически чистой воды низкотемпературным плазменным электролизом в ней протекают деструктивные изменения, приводящие к образованию пероксидных и надпероксидных соединений, обладающих высокими окислительными свойствами. Механизм этих процессов, вероятно, основан на возникновении и работе биполярного электрода.

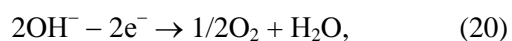
Эти же результаты подтверждаются измерениями формальных окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) электролита, подвергнутого обработке НТПЭ. Измерения проводили на платиновом электроде относительно хлорсеребряного электрода сравнения в ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами.

В результате измерений было установлено, что ОВП вначале быстро возрастает, достигая значений 1,2–1,3 В, а затем скорость замедляется, причем картина зависит как от величины поляризующего тока, так и от природы электролита. Наиболее быстро возрастает ОВП для дистиллированной воды. В отдельных опытах значения ОВП для дистиллированной воды были достаточно высоки и составляли порядка 1,5 В.

Рассмотрим возможные механизмы возникновения и работы биполярного электрода на границе раздела вода–газовая фаза (рис. 4). При наложении электрического поля между катодом и анодом молекулы воды на границе раздела ориентируются в соответствии с данными рис. 4а. Затем поверхностные молекулы диссоциируют по уравнению:



с образованием двухслойной прокладки (рис. 4б). И наконец, после формирования биполярно заряженной поверхности ионы  $\text{OH}^-$  эмитируют электроны в газовую фазу (рис. 4в). При этом возможны протекания реакции



а также реакций (14–17).

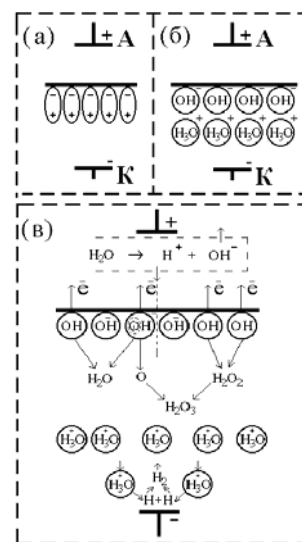
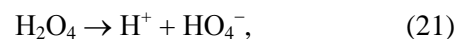


Рис. 4. Механизмы возникновения и работы биполярного электрода.

Необходимо отметить определяющую роль в процессе закисления, образования и диссоциации полиоксида водорода:



для которого предельное значение водородного показателя составляет 2,1, что на три порядка выше, чем для пероксида водорода. Этим и можно объяснить падение pH воды при низкотемпературном плазменном электролизе.

Возникновение биполярной поверхности позволяет сделать вывод о наличии нового типа электрохимических жидкостных электродов второго рода, появляющегося вследствие специфики процесса только при достижении определенной напряженности поля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при активации воды НТПЭ в ней протекают деструктивные изменения, приводящие к образованию оксидных и надпероксидных соединений, обладающих высокими окислительными свойствами. Механизм этих процессов основан на возникновении и работе биполярного жидкостного электрода, который может быть

эффективно использован при реализации других процессов в разрядах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Harada K., Nomoto M.M., Gonji H. *Tetrahedron Lett.* 1981, **22**(8), 769–772.
2. Kravchenko A.V., Berlizova S.A., Nesterenko A.F., Kublanovskii V.S. *High Energ Chem.* 2004, **38**(5), 333–337.
3. Kravchenko A.V., Rudnitskii A.G., Nesterenko A.F., Kublanovskii V.S. *Russ J Appl Chem.* 2002, **75**(8), 1265–1268.
4. Kostin N.A., Kublanovskii V.S. *Pulse electrolysis of alloys*. Kiev: Naukova Dumka, 1996.
5. Kravchenko A.V., Rudnitskii A.G., Nesterenko A.F., Kublanovskii V.S. *Ukr Chem J.* 1994, **60**(11), 11–13.
6. Кравченко А.В., Кублановский В.С., Пивоваров А.А., Пустовойтенко В.П. *Низкотемпературный электролиз: теория и практика*. Днепропетровск: Акцент ПП, 2013. 229 с.
7. Кравченко А.В., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. *Доповіди НАН України*. 1996, **7**, 115–120.
8. Кравченко А.В., Рудницкий А.Г., Барский В.Д., Кублановский В.С. *Вопросы химии и химической технологии*. 2004, **5**, 226–229.
9. Кравченко А.В., Кублановский В.С. *ЭОМ*. 2003, **39**(3), 70–75.
10. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В., Хлюстова А.В. *Химия высоких энергий*. 2013, **49**(1), 71–75.
11. Sirotkin N.A., Khlyustova A.V., Maksimov A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(4), 323–329.
12. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. *ЭОМ*. 2012, **48**(1), 73–76.
13. Jie Ren, Mengqi Yao, Wu Yang, Yan Li, Jinzhang Gao. *Cent Eur J Chem.* 2014, **12**(12), 1213–1221.
14. Gao Jin-Zhang, Wang Xiao-Yan, Hu Zhong-Ai, Hou Jing-Guo et al. *Plasma Sci Technol.* 2001, **3**(3), 765.
15. Susanta K. Sengupta, Om Prakash Singh. *J Electroanal Chem.* 1994, **369**(1–2), 113–120.
16. Gardi R.B., Roth J.R., Montie T.C., Kelly-Wintenberg K. et al. *Surf Coat Technol.* 2000, **131**, 528–542.
17. Ковалев В., Ковалева О. *Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды*. Кишинев: Изд. МолдГУ, 2003, 415 с.
18. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A. et al. *Surf Coat Technol.* 1999, **122**, 73–93.
19. Habibi A., Khoie M., Mahboubi F., Urgen M. *Bull Mater Sci.* 2017, **40**(2), 355–365.
20. Chu P.K., Lu X.-P. *Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications*, CRC Press, 2013. 493 p.

Поступила 20.02.18

После доработки 18.05.18

#### Summary

The paper considers the mechanism of the reaction that leads to a change in the physicochemical properties of water in case of its electrochemical activation with non-equilibrium plasma. The uniqueness of the method of low-temperature plasma electrolysis (LTPE) consists in the fact that one electrode is in the liquid phase while the other is placed at some distance from the liquid surface, which offers new possibilities of the electrochemical method. It is shown that when water is treated by LTPE, destructive changes take place in it, which results in the formation of peroxide and superoxide compounds that have good oxidation properties. It is supposed that the mechanism of these processes is based on the occurrence and functioning of a bipolar electrode at the liquid-gas interface.

*Keywords:* water activation, faradaic process, low-temperature plasma, plasma electrolysis, water electrolysis.