

Сопоставление изменения физико-химических свойств растворов под действием надводных и подводных разрядов

С. В. Силкин

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: SSV-bunker@rambler.ru*

Исследовалось изменение физико-химических свойств раствора электролита под действием надводных и подводных разрядов атмосферного давления. Сопоставлялось накопление пероксида водорода, изменение удельной электропроводности и pH электролитов, подвергавшихся воздействию тлеющего, диафрагменного и торцевого разрядов. Показано, что наибольшие изменения физико-химических свойств раствора наблюдаются под влиянием тлеющего разряда с электролитическим катодом, наименьшие – под действием торцевого разряда.

Ключевые слова: надводный разряд, подводный разряд, пероксид водорода.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно разрабатываются методы очистки и стерилизации воды и водных растворов с использованием плазменно-растворных систем. При этом разряды возбуждаются как над поверхностью раствора, так и в объеме электролита [1–3]. Надводные разряды представляют собой газовые разряды атмосферного давления, в которых плазма контактирует с раствором электролита, являющимся катодом. Активные частицы в данных разрядах образуются в тонком поверхностном слое раствора – области катодного пятна [4]. Первичными активными частицами являются атомарный водород, гидроксил-радикалы и сольватированные электроны. Димеризация гидроксил-радикалов приводит к образованию в растворе вторичного окислительного агента – пероксида водорода [5]. Генерация химически активных окислителей под действием тлеющего и диафрагменного разрядов изучалась ранее в [6].

В подводных разрядах зона плазмы находится внутри жидкой фазы, что приводит к образованию активных частиц в объеме электролита. Процессы генерации первичных активных частиц в подводных и надводных разрядах близки [7]. Это объясняется тем, что подводные разряды инициируются в парогазовом пузырьке. Сценарий развития диафрагменного и торцевого разрядов описан в [8]. Различие свойств плазмы диафрагменного и торцевого разрядов определяется различными электрическими параметрами горения разряда и, следовательно, различным влиянием на физико-химические свойства электролита.

Цель данной работы – сравнение изменения физико-химических свойств растворов при дей-

ствии тлеющего разряда атмосферного давления с электролитическим катодом с действием диафрагменного и торцевого разрядов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом инициировали в диапазоне токов 10–40 мА. Подводные разряды возбуждали на постоянном и переменном токе в диапазоне 40–100 мА. Рабочим раствором служил 0,001М Na₂SO₄. Объем электролита составлял 500 мл. В качестве электродов во всех разрядах использовали графитовые стержни.

Схемы экспериментальных плазмохимических ячеек представлены на рис. 1.

Концентрация пероксида водорода определялась методом йодометрии по стандартной методике с добавлением молибдата аммония в качестве селективного катализатора реакции пероксида водорода с йодид-ионом [9, 10].

Изменение кислотности и электропроводности электролита до и после обработки разрядом определяли с помощью pH-метра И-160МИ и кондуктометра inoLab Cond Level 1 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Сопоставление данных накопления пероксида водорода в различных плазменно-растворных системах при различном токе разряда показало, что H₂O₂ наиболее интенсивно образуется под действием тлеющего разряда (рис. 2). Концентрация пероксида водорода линейно растет с ростом тока тлеющего разряда в изученном диапазоне токов. Под действием диафрагменного и торцевого разрядов зависимость концентрации накопленного пероксида водорода от тока носит нелинейный характер.

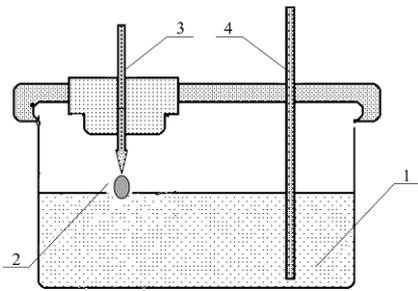


Рис. 1а. Ячейка тлеющего разряда: 1 – раствор электролита; 2 – зона разряда; 3 – потенциальный электрод; 4 – заземленный электрод.

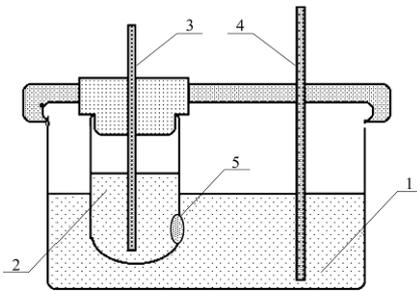


Рис. 1б. Ячейка диафрагменного разряда: 1 – раствор электролита; 2 – внутренний сосуд; 3, 4 – электроды; 5 – диафрагма.

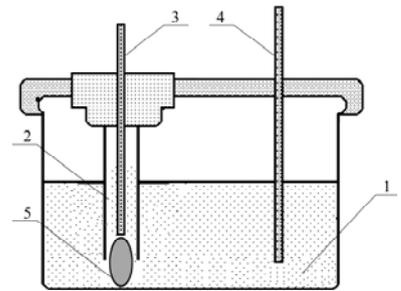
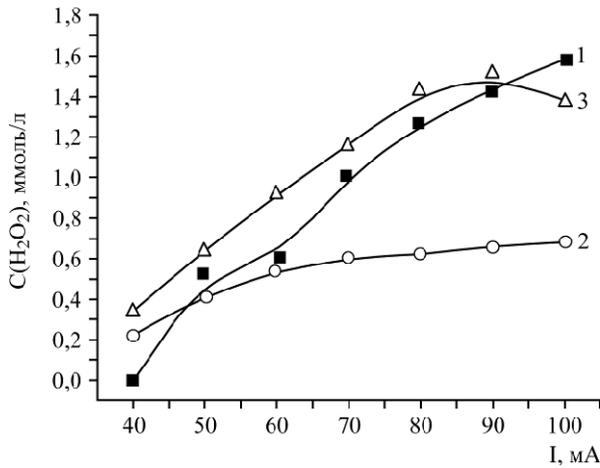
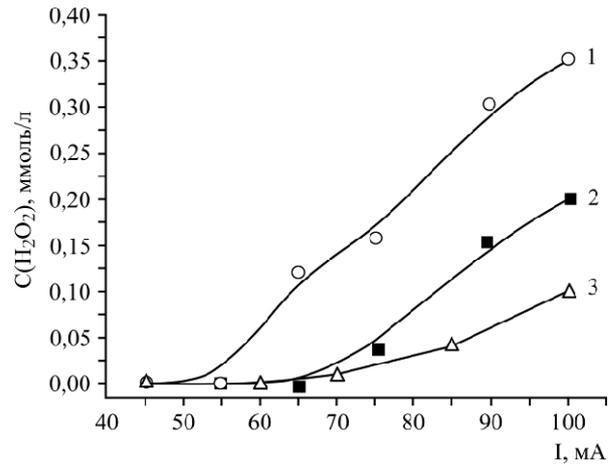


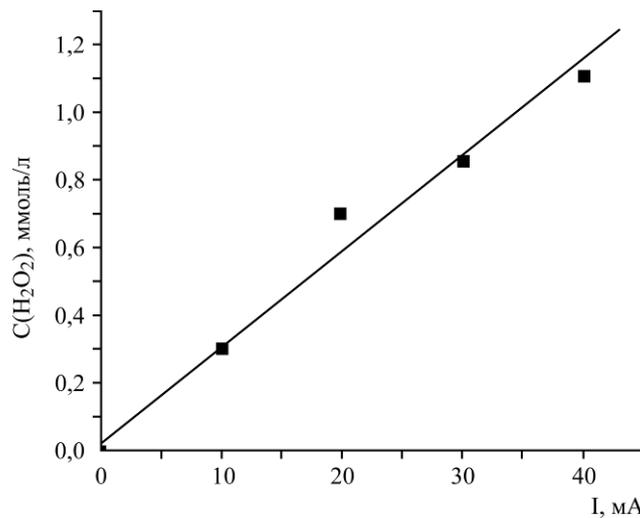
Рис. 1в. Ячейка торцевого разряда: 1 – раствор электролита; 2 – диэлектрическая трубка; 3, 4 – электроды; 5 – зона разряда.



(а)



(б)



(в)

Рис. 2. Зависимость накопления пероксида водорода от тока разряда ((а) – диафрагменный; (б) – торцевой; (в) – тлеющий) при 30 минутах плазменной обработки: 1 – с электролитическим катодом; 2 – с электролитическим анодом; 3 – на переменном токе. Условия эксперимента: электролит – 0,001М сульфат натрия объемом 500 мл, электроды – графит, графит.

Действие диафрагменного и торцевого разрядов с электролитическим катодом приводит к большему накоплению пероксида водорода, чем с электролитическим анодом при одинаковых условиях горения разряда. Накопление пероксида водорода при горении торцевого разряда на переменном токе ниже, чем при горении на постоянном токе с электролитическим катодом, но выше, чем с электролитическим анодом. Действие диафрагменного разряда на переменном токе приводит к наибольшему накоплению пероксида

водорода по сравнению с его действием на постоянном токе при одинаковых условиях горения разряда.

Следует отметить отсутствие пероксида водорода в плазменно-растворных системах с торцевым разрядом при токе до 55 мА с электролитическим катодом и при токе до 70 мА с электролитическим анодом, а также на переменном токе.

Кинетические кривые накопления H_2O_2 в течение 60 минут показывают нелинейное увеличение концентрации продукта под действием

тлеющего и торцевого разрядов. Кинетические кривые накопления пероксида водорода под действием диафрагменного разряда проходят через максимум, что связано, по-видимому, с термическим разложением молекул H_2O_2 (рис. 3).

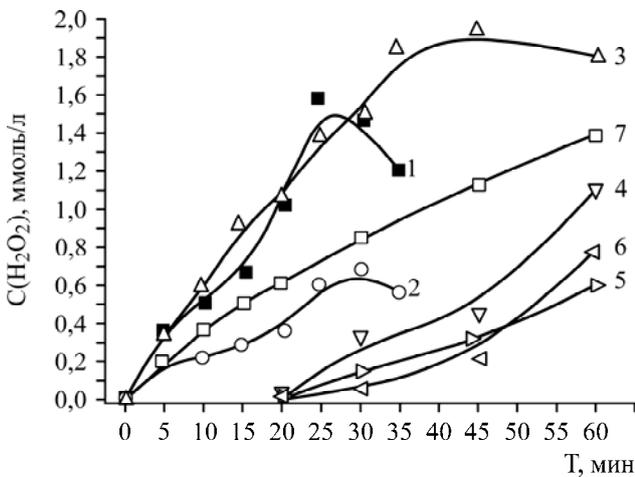


Рис. 3. Кинетические зависимости накопления пероксида водорода под действием: 1 – диафрагменного разряда с электролитическим катодом; 2 – диафрагменного разряда с электролитическим анодом; 3 – диафрагменного разряда переменного тока; 4 – торцевого разряда с электролитическим катодом; 5 – торцевого разряда с электролитическим анодом; 6 – торцевого разряда переменного тока; 7 – тлеющего разряда.

Изменение физико-химических свойств электролита под действием различных разрядов

Разряд	Количество электричества, прошедшего через раствор, Кл	$\Delta\kappa$, мкСм/см	ΔpH
Тлеющий	18	300	2,5–3
	72	400	
	120	700	
	360	2830	
Торцевой	80	5	0,2–0,7
	117	23	
	135	28	
	180	35	
Диафрагменный	60	60	0,2–0,7
	90	125	
	126	152	
	180	180	

Уменьшение pH и рост электропроводности электролита под действием тлеющего разряда [11] связаны с накоплением в растворе азотной кислоты, что было подтверждено анализом раствора с помощью ионметра И-160 с ионоселективным электродом (значения pH и pNO_3 равны). При воздействии диафрагменного и торцевого разрядов наблюдалось незначительное уменьшение кислотности раствора (на 0,2–0,7 единицы) независимо от тока разряда. Такое изменение кислотности, скорее всего, связано с растворением в электролите воздухом.

Изменение удельной электропроводности раствора под влиянием диафрагменного разряда выше, чем при действии торцевого разряда при одинаковых условиях его горения, однако на порядок величины ниже, чем при горении тлеющего разряда. Изменение физико-химических свойств электролита под действием надводных и подводных разрядов при различных условиях плазменной обработки представлено в таблице.

Полученные результаты показывают, что наибольшее изменение физико-химических параметров наблюдается в электролите, который подвергался действию тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом (накопление H_2O_2 и азотной кислоты, приводящее к росту кислотности и электропроводности электролита). Наименьшее изменение физико-химических параметров электролита происходит под влиянием торцевого разряда (практически не изменяются pH и электропроводность, накопление пероксида водорода не превышает $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л за час обработки). Такое влияние торцевого разряда на электролит позволяет считать его перспективным применительно к процессам очистки и стерилизации воды и водных растворов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31297.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стройкова И.К., Максимов А.И. Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления. *ЭОМ*. 2002, **38**(6), 43–49.
2. Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. Разложение органических соединений в водных растворах под действием электрических разрядов атмосферного давления. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2011, **54**(6), 3–17.
3. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Физико-химические основы безреагентной технологии очистки воды анодными микроразрядами. *Горение и плазмохимия*. 2003, **1**(2), 187–197.
4. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. *Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов*. М.: Наука, 2004. 496 с.
5. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. *Высокотемпературный радиолит воды и водных растворов*. М.: Энергоатомиздат, 1988. 136 с.
6. Максимов А.И., Стройкова И.К. Сопоставление активирующего действия тлеющего и диафрагменного разрядов в водных растворах. *ЭОМ*. 2003, **39**(1), 52–59.
7. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Генерация химически активных окислительных частиц в растворах электролитов под действием тлеющего и диафрагменного разрядов. *ЭОМ*. 2007, **43**(2), 20–23.

8. Хлюстова А.В., Манахов А.М., Максимов А.И. Один сценарий развития низковольтного «подводного» разряда. *ЭОМ*. 2009, **45**(6), 59–63.
9. Скуг Д., Уэст Д. *Основы аналитической химии*. М.: Мир, 1979. Т. 1. С. 401–405.
10. Скуг Д., Уэст Д. *Основы аналитической химии*. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 377–381.
11. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Изменение кислотности растворов под действием тлеющего разряда в условиях инициирования реакций, влияющих на значение рН. *ЭОМ*. 2004, **40**(5), 37–40.

Поступила 26.12.12

Summary

The changes in physicochemical properties of an electrolyte solution under the action of surface-water and underwater discharges of atmospheric pressure are studied. Comparison is made between hydrogen peroxide accumulations, changes of conductivity and pH of electrolytes under the action of glow, diaphragm and face discharges. It was shown that most drastic variations of physicochemical properties of solution are observed under a glow discharge with an electrolyte cathode, while at a face discharge they are minimal.

Keywords: surface-water discharge, underwater discharge, hydrogen peroxide.