

СОПОСТАВЛЕНИЕ АКТИВИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТЛЕЮЩЕГО И ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

Введение

Реализация химических превращений в экстремальных условиях позволяет решать многие проблемы, недоступные «классической химии». Технологические процессы, основанные на таких реакциях, относят к нетрадиционным технологиям [1–3]. Одно из ведущих мест среди них занимает газоразрядная активация [4], а наиболее перспективными для практического применения, но и наименее изученными являются плазменно-растворные системы: тлеющий разряд над поверхностью раствора (ТГР) и диафрагменный разряд (ДГР), возникающий внутри электролита [5, 6]. Газоразрядное модифицирование раствора или поверхности обрабатываемого объекта приводит к изменению их реакционной способности и появлению специфических свойств; вместе с тем, результаты наших исследований, речь о которых пойдет ниже, свидетельствуют, что эффективность действия таких разрядов в растворе различна, что, как мы предполагаем, связано с разным механизмом их инициирования. И если действие тлеющего разряда, в котором раствор электролита служит катодом, заключается в генерировании химически активных частиц в области катодного падения [7], то механизм возбуждения диафрагменного разряда практически неизвестен.

Поэтому целью настоящей работы стало сравнительное исследование эффектов химической активации растворов электролитов под действием тлеющего и диафрагменного разрядов.

Объекты исследования и методики эксперимента

Для зажигания разрядов применялись источники высокого напряжения, позволяющие работать с постоянным напряжением при положительной или отрицательной полярности высоковольтного электрода. Тлеющий разряд атмосферного давления генерировался между графитовым анодом и поверхностью раствора электролита, при этом практически используемое напряжение, как правило, не превышало 2 кВ при токе разряда 30–50 мА. При инициировании ДГР ток разряда изменялся от 20 до 250 мА, а напряжение на графитовых электродах составляло 600 В.

При исследовании эффективности протекания окислительных процессов в растворах электролитов под действием тлеющего и диафрагменного разрядов использовался фотометрический метод, позволяющий непрерывно контролировать изменение оптической плотности раствора в процессе обработки. Для прямого экспериментального наблюдения проявления эффектов ударной волны в растворе под действием ДГР исследовался процесс механического разрушения твердых тел вблизи зоны горения разряда. Для этого в диэлектрической крышке разрядной ячейки на разном расстоянии до зоны плазмы размещали образцы графитовых стержней, медной фольги и тонкостенного молибденового стекла. После выключения источника разряда образцы высушивали и прямым взвешиванием находили изменение массы исследуемых материалов.

Для исследования влияния газовых разрядов на физико-химические свойства водных растворов органических (активные красители) и неорганических (KOH, NaOH, NaCl, KI, K₂Cr₂O₇, HCl, H₂SO₄) веществ выполняли измерения их электропроводности и кислотности на приборах фирмы «ELWRO»: KONDUKТОМЕТР № 5711 и рН-МЕТР № 5111. Изменения электропроводности под действием газового разряда контролировались в диапазоне 0,01 – 199 мС/м, а изменения рН – в пределах 0,1 – 13,9. Датчики приборов помещались непосредственно в раствор, служивший катодом в цепи газового разряда.

Измерения проводились в замкнутых термостатированных ячейках объемом 300 мл, изготовленных таким образом, что осуществлялась возможность инициирования обоих типов разряда (рис.1).

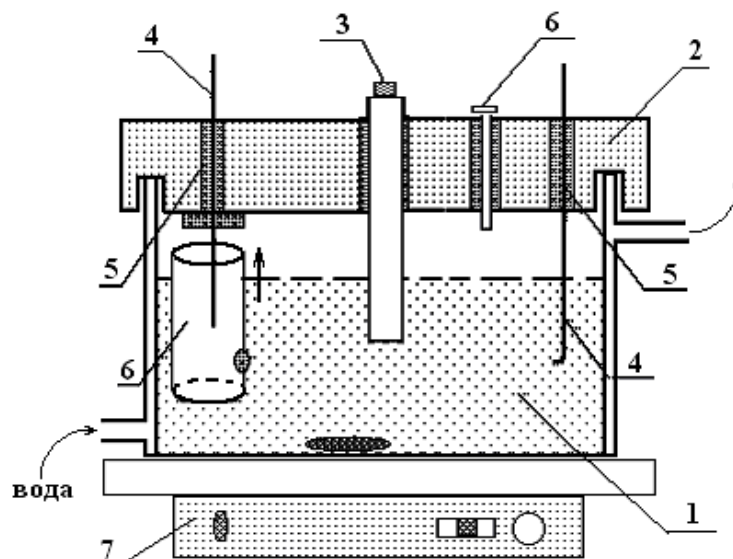


Рис.1. Схема разрядной ячейки, для генерирования тлеющего и диафрагменного разрядов: 1 – стеклянная ячейка с раствором; 2 – тефлоновая крышка; 3 – датчик кондуктометра (рН-метра) или световод; 4 – графитовые электроды; 5 – тефлоновые втулки; 6 – кварцевая ампула; 7 – магнитная мешалка, 8 – клапан сброса давления

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для адекватного сравнения эффективности действия тлеющего и диафрагменного газовых разрядов в водных растворах представляется необходимым получение экспериментальных данных, характеризующих термодинамическую и кинетическую составляющие процессов, инициируемых ими.

Поскольку мерой возможности протекания того или иного окислительно-восстановительного процесса служит, как известно, редокс-потенциал системы, значение которого зависит от условий среды, исследуя окислительно-восстановительные реакции, протекающие в водных растворах под действием тлеющего и диафрагменного разрядов, можно оценить потенциальную возможность их окислительного и восстановительного действия, а также способность инициировать те или иные процессы в водном растворе. Каким образом и насколько эффективно протекают такие реакции, можно оценить, изучив их кинетику.

В связи с этим первым шагом настоящей работы стало изучение возможности инициирования окислительно-восстановительных реакций в водных растворах солей неметаллов и металлов переменной валентности, тлеющим и диафрагменным газовыми разрядами. В результате выявлено, что оба типа разрядов вызывают протекание как окислительных, так и восстановительных процессов в растворах, содержащих неорганические ионы I^- , Mn^{+7} , Mn^{+2} , Gr^{+6} , Gr^{+3} , Fe^{+2} и Fe^{+3} (табл. 1). При этом скорость реакций и отдельных стадий, инициируемых ДГР, в несколько раз превышала значения, достигаемые при горении тлеющего разряда.

Полученные данные свидетельствуют, что в случае протекания восстановительных реакций восстанавливающая способность тлеющего разряда выше, чем диафрагменного. Так, в растворе ванадата натрия V^{+5} восстанавливается до V^{+4} , переходя в VO^{2+} , при обработке диафрагменным и тлеющим разрядами, и, далее, до V^{+3} под действием только ТГР. Тот факт, что в растворе бихромата калия восстановительный процесс в исследуемых средах не идет даже при высоких значениях тока разряда свидетельствует о том, что его окислительно-восстановительный потенциал (1,77) превышает значение, достижимое в условиях газоразрядного активирования раствора.

Для сопоставления эффективности химической активации водных растворов органических веществ тлеющим и диафрагменным разрядами нами был исследован процесс гомогенной окислительной деструкции растворов красителей активного бордового и активного зеленого. Сравнение полученных кинетических кривых показало, что средняя скорость разрушения исследуемых красителей сильно зависит от типа и параметров разряда, причем ее значения независимо от условий эксперимента выше в случае активации раствора диафрагменным разрядом (рис.2). При использовании ДГР наблюдался пост-эффект, длящийся в течение нескольких часов после выключения источника и практически отсутствующий в случае активации раствора ТГР.

Таблица 1. Окислительно-восстановительные процессы, инициируемые тлеющим и диафрагменным разрядами в водных растворах*

Соединение	Реакция	Про- цесс	ТГР (1)	ДГР (2)	Соотношение скоростей
KI	$I^- \rightarrow IO_4^-$	Ox	+	+	$V_2 > V_1$
KBr	$Br^- \rightarrow BrO_4^-$	Ox	+	-	
KMnO ₄	$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$	Red	+	+	$V_2 > V_1$
MnSO ₄	$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$	Ox	+	+	$V_2 > V_1$
K ₂ Cr ₂ O ₇	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr_2O_3$	Red	-	-	
Cr ₂ (SO ₄) ₃	$Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_6^{2-}$	Ox	+	+	$V_2 > V_1$
Na ₂ MoO ₄		Red	-	-	
NaVO ₃	$VO_3^- \rightarrow VO^{2+}$ $VO^{2+} \rightarrow V^{3+}$	Red Red	+	+	$V_2 > V_1$
FeSO ₄	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	Ox	+	+	$V_1 \approx V_2$
K ₃ [Fe(CN) ₆]	$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	Red	+	+	$V_2 > V_1$
K ₄ [Fe(CN) ₆]	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$	Ox	+	+	$V_2 > V_1$

*Исследуемые среды – нейтральная, кислая

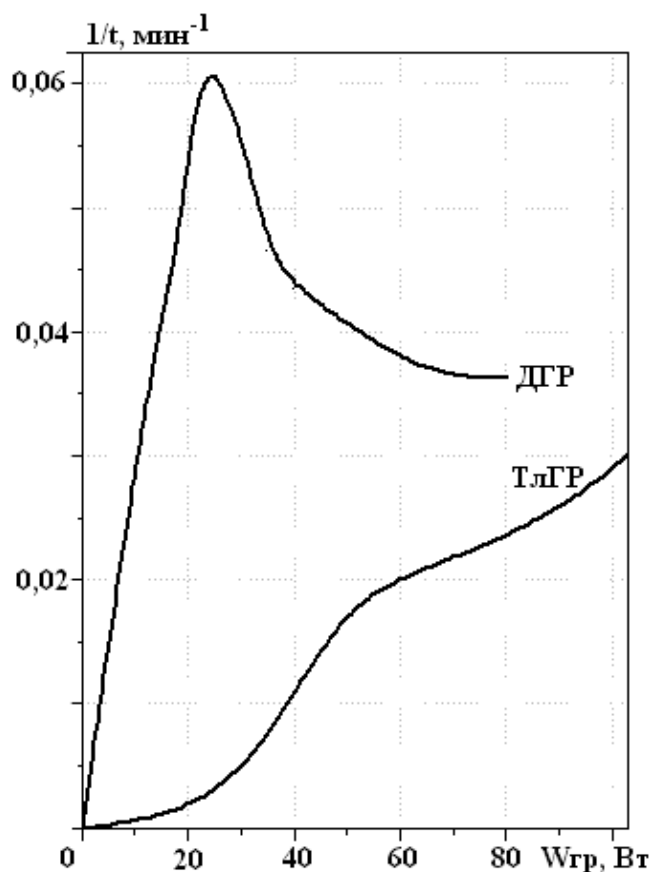


Рис. 2. Зависимость средней скорости деградации активного красителя от мощности газоразрядного воздействия

Подобным образом разряды воздействовали на более сложные объекты, такие как клетки микроорганизмов, приводя к обеззараживанию используемых растворов, причем при инициировании диафрагменного разряда, требующего значительно меньших энергетических затрат, стерильность раствора достигалась в 3–5 раз быстрее. После кратковременной активации зараженной жидкости диафрагменным разрядом процесс отмирания микробных клеток в растворе продолжался, что, как и в процессе окисления молекул красителя, связано с пост-эффектом газоразрядной активации, не наблюдавшемся при генерировании тлеющего разряда.

Полагаем, что подобные различия в эффективности действия разрядов могут быть вызваны разным механизмом активации ими водных растворов. Прежде всего, эти различия могут определяться химической составляющей, обусловленной природой активных частиц, генерируемых при возбуждении разряда.

В тлеющем разряде в сухом воздухе при атмосферном давлении основными отрицательными ионами оказываются ионы O_3^-, O_2^-, O^- , положительными – O_4^+, NO^+, O_2^+ , а нейтральными активными частицами являются $O_3, O, O_2(a^1\Delta_g), N$. Уже пятипроцентное присутствие паров воды в воздухе резко меняет состав нейтральной и заряженной компонент плазмы тлеющего разряда атмосферного давления. Основными отрицательными ионами становятся при этом OH^-, O_3^-, O_2^- , положительными – H_3O^+, NO^+, O_2^+ . Кроме этого, значительно обогащается состав нейтральных активных частиц и нейтральных продуктов реакций. Теперь это $O_3, O_2(a^1\Delta_g), OH, HO_2, O, HNO_2, HNO_3$.

Диафрагменный разряд горит исключительно в атмосфере паров воды. В условиях его иницирования основными первичными химически активными частицами являются радикалы Н и ОН, а устойчивые продукты диссоциации молекул воды представлены только молекулами водорода и кислорода. Основные ионы при этом – $OH^-, OH \times H_2O, H_3O^+$. В то же время, анализируя процессы в зоне диафрагменного разряда, где давление паров воды заведомо не ниже атмосферного, можно учитывать результаты исследований радиолиза водяного пара [8]. Из данных масс-спектрометрических исследований следует, что основными первичными ионными продуктами радиолиза являются положительные ионы H_2O^+, OH^+ . Быстрые последующие ионно-молекулярные процессы приводят к кластеризации – образованию и последующей гидратации иона H_3O^+ . В условиях газоразрядной плазмы средняя энергия электронов не превышает нескольких электронвольт, и эффективность их прилипания к молекулам весьма высока. Основными отрицательными ионами при этом оказываются гидратированные ионы гидроксила. Исходными нейтральными активными частицами и в этом случае являются упомянутые выше радикалы Н, О, ОН.

При протекании активационных процессов в жидкой фазе происходит ионная бомбардировка водных растворов электролитов, вызывающая неравновесную диссоциацию и ионизацию молекул воды. Первичными активными частицами при этом могут быть радикалы Н, ОН, О, сольватированные электроны и молекулы H_2 .

Таким образом, химический состав образуемых при иницировании тлеющего и диафрагменного разрядов атомов и радикалов примерно одинаков (табл.2). Что касается кинетики их образования, нет оснований полагать, что скорости генерирования частиц различаются очень сильно.

Таблица 2. Первичные активные частицы тлеющего и диафрагменного разрядов

Тлеющий разряд		Диафрагменный разряд	
Газовая фаза	Раствор	Газовая фаза	Раствор
$O_3, O_2(a^1\Delta_g), OH, HO_2, O, N$	H, O, OH, e_{solv}	H, OH, O	H, OH, O, e_{solv}

Другой причиной, обуславливающей значительные различия в эффективности воздействия разрядов на водные растворы и неорганических, и органических соединений, является энергия, вкладываемая в разряд при его иницировании на поверхности или в объеме раствора в единицу времени.

Согласно изображениям, полученным видеокамерой, и осциллограммам тока и излучения разряда период роста газового пузыря до пробоя и единичный импульс горения диафрагменного разряда длятся 1 – 2 мс. Осциллограммы тока и напряжения также показывают, что в единичном импульсе ток возрастает в среднем в 2 раза, а исходное напряжение за счет самоиндукции системы – в 2,5 – 3 раза. Поэтому, учитывая, что процесс расширения пузыря медленнее формирования зоны плазмы и вся электрическая энергия рассеивается в объеме пузыря, рассчитали удельный энергозатрат разрядного импульса, составивший 0,06 Дж. Средняя же энергия стационарного тлеющего разряда за 1 мс не превышает 0,08 Дж.

Таким образом, энергозатраты в исследуемых разрядах близки. Следовательно, экспериментально наблюдаемые различия в эффективности действия исследуемых типов газового разряда не

могут быть объяснены только составом образующихся в зоне плазмы при возбуждении разрядов химически активных атомов и радикалов и кинетикой их накопления, тем более, что накоплением активных частиц с очень малым временем жизни (H, OH) нельзя объяснить длительный пост-эффект диафрагменного разряда.

Полагаем, что в отличие от тлеющего механизм действия диафрагменного разряда содержит активирующий вклад, связанный с возникновением ударной волны в растворе.

Для прямого экспериментального изучения эффектов ударной волны в растворе под действием ДГР исследовали процесс механического разрушения твердых тел вблизи зоны горения разряда, определяя среднюю скорость их эрозии весовым методом. При этом степень разрушения, к примеру, графитового электрода за 1 час достигала 8 – 11%, а убыль массы образцов зависела от тока разряда и степени их удаленности от зоны разряда, причем зависимость от координаты была экстремальна, что, как мы считаем, связано с резонансными свойствами ячейки (рис. 3).

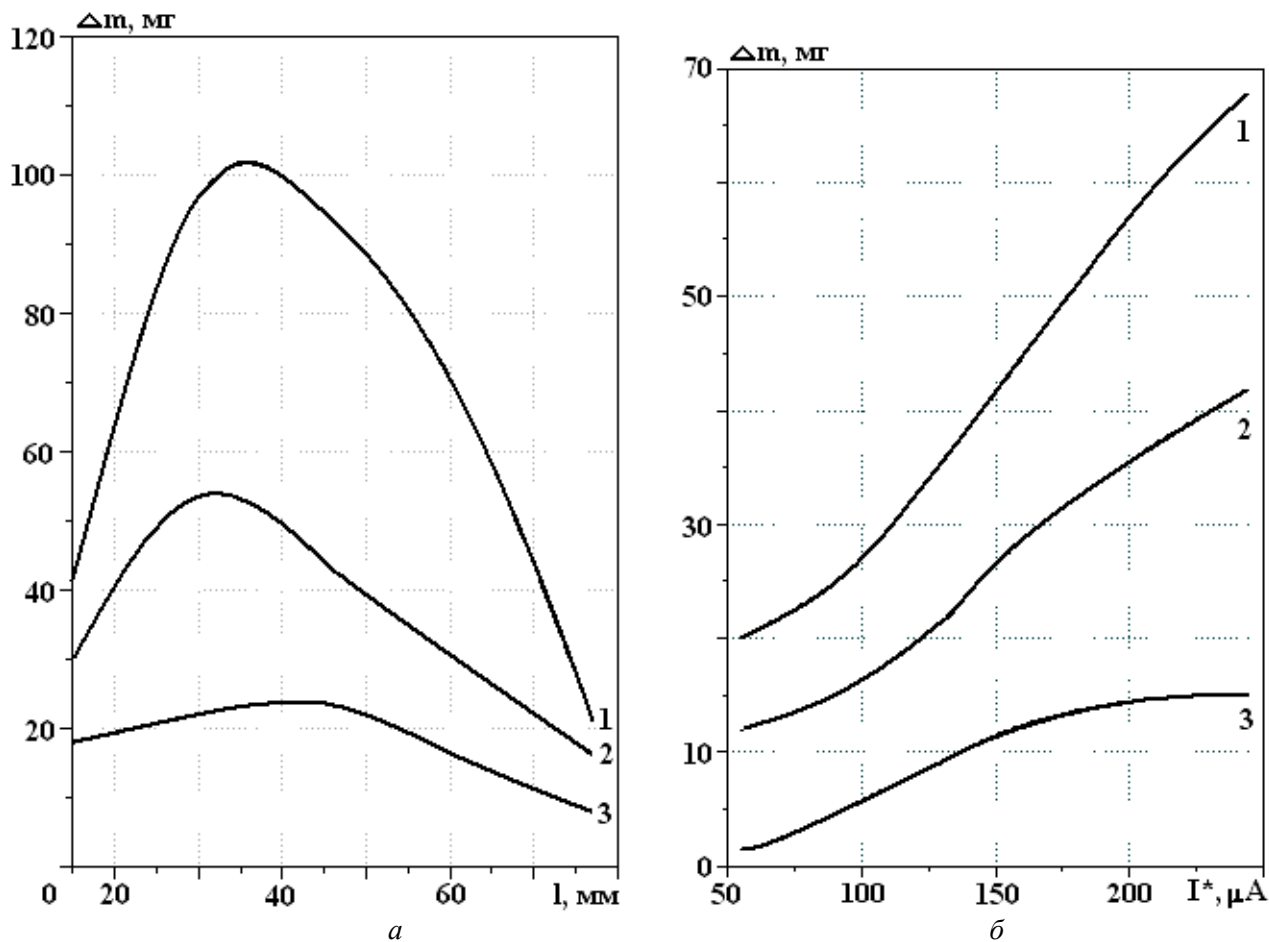


Рис.3. Зависимость убыли массы образцов, помещенных вблизи зоны горения диафрагменного разряда от условий эксперимента: 1 – графит; 2 – обожженный графит; 3 – медная фольга. а – зависимость от расстояния образцов до зоны горения разряда; б – зависимость от электрических параметров разряда

На наш взгляд, ударная волна вносит дополнительный вклад в химическую активацию растворов. При этом ее действие на растворитель, растворенное вещество и помещенный в раствор объект (частицы красителя, целлюлозы, микробную клетку) возможно путем разрыхления его поверхности и ускорения ее окисления.

В разбавленных же растворах, с которыми, как правило, имеем дело, можно ожидать значительных эффектов действия сдвиговых напряжений на сетку водородных связей и структуру воды. Этим и может быть объяснен эффект изменения свойств обрабатываемого объекта в результате предварительной газоразрядной активации растворителя, поскольку при активации самой среды отсутствуют непосредственные вклады активных частиц и ударной волны в обработку растворенного вещества или объекта.

Эта гипотеза подтверждается нашими исследованиями физико-химических свойств водных растворов электролитов, активируемых газовыми разрядами, на основе контроля изменения значений их кислотности и электропроводности.

Экспериментально установлено, что действие разрядов на водные растворы приводит к изменению их электропроводности и кислотности, причем характер и скорость этих изменений сильно зависят от типа разряда и природы раствора. В случае гидроксида натрия активация тлеющим и диафрагменным разрядами приводит к уменьшению исходного значения проводимости (рис. 4). Электропроводность серной и соляной кислот при воздействии диафрагменного разряда также уменьшается в несколько раз, тогда как в ходе их обработки тлеющим разрядом наблюдается ее рост.

Для всех остальных изученных растворов действие ТГР приводит к росту электропроводности (на 2 – 3 порядка за час обработки), а длительная активация диафрагменным разрядом (до трех часов) не приводит к какому-либо изменению исходных значений проводимости (рис. 5).

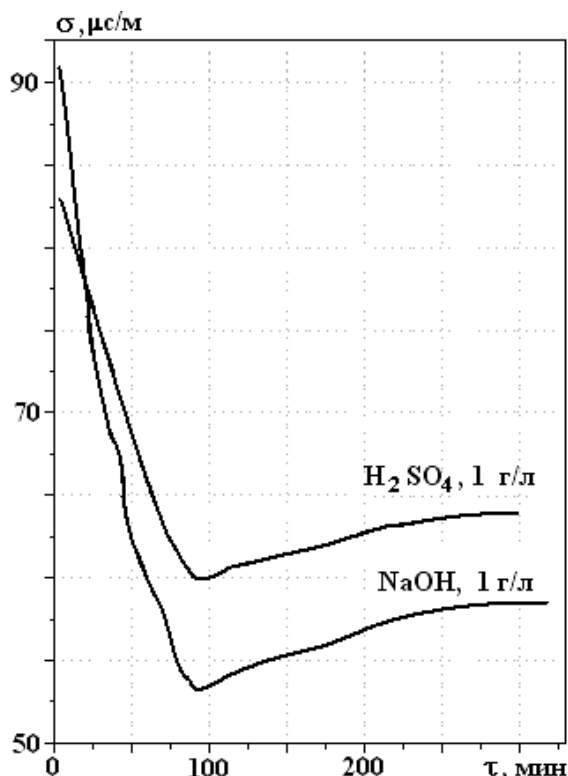


Рис.4. Изменение проводимости растворов щелочей и кислот при непосредственной обработке (левая ветвь кривой) и в послесвечении (правая ветвь кривой) диафрагменного разряда

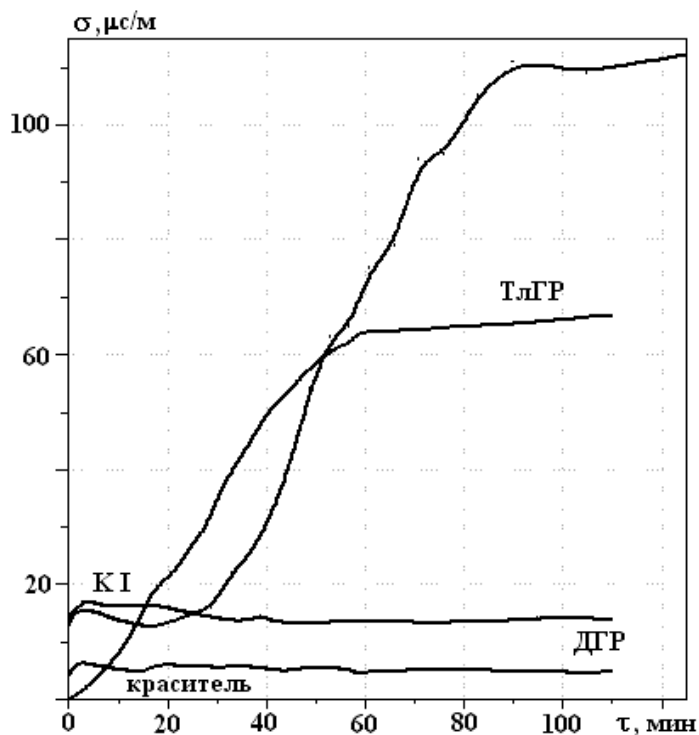


Рис.5. Изменение проводимости водных растворов под действием тлеющего и диафрагменного газовых разрядов

Кислотность растворов, активируемых тлеющим газовым разрядом, за 1 час возрастает в несколько раз (изменение рН на 3 – 8 единиц). В случае ДГР кислотность со временем обработки не меняется (рис. 6).

Очевидным объяснением наблюдаемых эффектов возрастания проводимости и кислотности водных растворов под действием ТГР является образование оксидов азота в зоне плазмы с последующим их растворением в воде. Поэтому в случае гидроксида натрия уменьшение проводимости связано, вероятнее всего, с нейтрализацией раствора. Об этом говорит и возрастание кислотности.

В случае инициирования ДГР меняются, уменьшаясь, лишь значения проводимости кислот и щелочей. Кислотность и электропроводность всех остальных растворов не меняется за несколько часов обработки, поскольку добавочные ионы в объем раствора не поступают. Считаем, что это вызвано изменением структуры жидкости под действием быстрых сдвиговых напряжений ударной волны. Дело в том, что в растворах щелочей и кислот, в отличие от солей, проявляется эстафетный механизм передачи H^+ и OH^- [9]. Поэтому структурные изменения в растворе могут проявляться в характере изменения значений его проводимости. Это подтверждается тем, что после выключения внешне-

го источника измененная структура жидкости медленно релаксирует, но к исходной за длительное время не возвращается (рис.4).

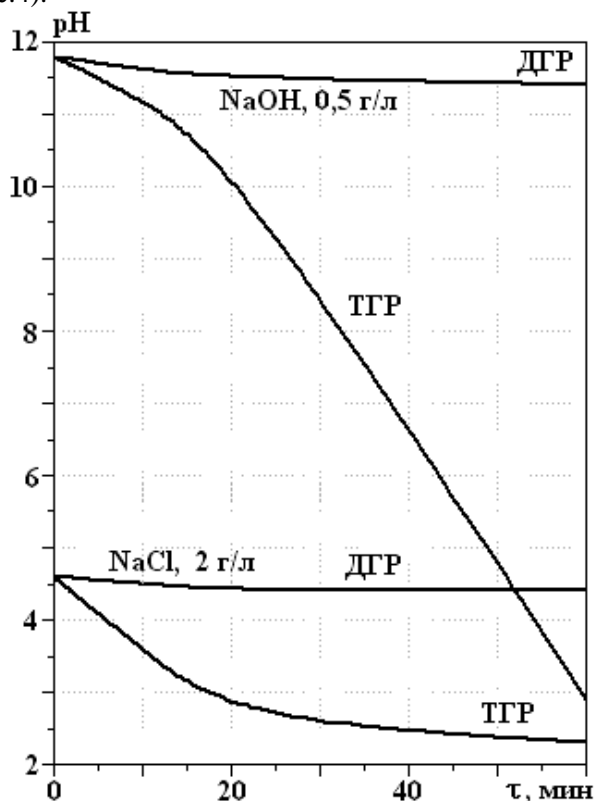


Рис.6. Влияние газоразрядного воздействия на кислотность водных растворов электролитов

Полагаем, что эффективность действия диафрагменного разряда на растворы и объекты определяет не только химическая, но и структурная составляющая. При этом механизм изменения структуры раствора под действием диафрагменного разряда заключается в переходе в раствор чужеродных ионов из зоны плазмы, а также в нарушении сетки водородных связей под действием ионной бомбардировки или сдвиговых деформаций, инициируемых ударной волной, возникающей в области диафрагмы в момент возбуждения разряда.

Таким образом, очевидно, что при сопоставлении активирующего действия различных плазменно-электролитных систем, а именно, при изучении кинетической и термодинамической составляющих протекающих в этих системах активационных процессов, недостаточно знать лишь скорости генерации активных частиц в зоне катодного падения и как эти частицы расходуются; важно также учитывать состояние и физико-химические свойства самой среды, изменяющейся под действием газоразрядной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. М., 1986.
2. Абрамов О.В., Хорбенко И.Г. Ультразвуковая обработка материалов. М., 1984.
3. Севастьянов В.П., Ракитин С.А. Экстремальные физические воздействия в технологии производства изделий знаковсинтезирующей электроники. Саратов, 1999.
4. Кутепов А. М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах // Доклады Академии Наук. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
5. Гайсин Ф.М., Гайсин А.Ф., Галимова Р.К., Даутов Г.Ю., Хакимов Р.Г., Шакиров Ю.И. Обобщенные характеристики парогазового разряда с жидкими электродами // Электронная обработка материалов. - 1995. № . С. 63–65.
6. Максимов А.И. Физика и химия взаимодействия плазмы с растворами // Материалы 9 Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново, 1999. С. 49–53.
7. Denaro A.R., Hickling A. Glow discharge electrolysis in aqueous solutions // Electrochem. Soc. 1958. 105. N5. P. 265–270.

8. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. М., 1988.

9. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М., 1966.

Поступила 15.07.02

Summary

The comparison kinetics investigations of electrolytes solutions, activated by glow and diaphragm gaseous discharges at atmospheric pressure there was explored. The aqueous solutions of organic active dyes, inorganic acids, hydroxides, the salts solutions of varying valences metals were the subjects of investigation. It was established that diaphragm and glow discharges initiate both oxidizing and redoxing processes. The rate of the processes initiated by the diaphragm discharge in all cases was much higher. The proof of significant effects of the "shock wave" generated by the diaphragm discharge in solutions was received by means study of solid materials failures processes. The assumption of liquids structures change under the action of the diaphragm discharges shock wave was made on the basis of experimental data on change solutions electroconductivity of acids and alkalis.

А.П. Малюшевская, А.А. Смалько, П.П. Малюшевский, С.М.Тихоненко

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ АКУСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПОДВОДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины
Просп. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина*

Экспериментальные исследования всех стадий преобразования энергии подводными электрическими взрывами (ЭВ) являются необходимой физической основой разработки адекватных разрядно-импульсных технологий (РИТ). Заключительная стадия подводных ЭВ простирается далеко за момент завершения активной стадии электрического разряда и проявляется как мощная объемная кавитация в электроразрядном реакторе. Но до настоящего времени это наименее изученная стадия ЭВ.

В некоторых РИТ наибольшее воздействие на обрабатываемое вещество, находящееся в мелкодисперсном состоянии, осуществляется именно электровзрывной кавитацией [1, 2]. Следовательно, развитие исследований условий возбуждения и поддержания такой кавитации по-прежнему актуально.

Первичные ударные волны являются самостоятельным средством возбуждения электроразрядной нелинейной, объемной кавитации (ЭРНОК) и при наличии в воде зародышей кавитации, образованных предпробойными явлениями, эффективно ее генерируют еще в активной стадии преобразования энергии. Послеразрядная парогазовая полость практически развивается на фоне мощной ЭРНОК и только поддерживает, как бы подхлестывает ее.

Одна из особенностей подводного ЭВ заключается именно в образовании и пульсации подводного пузыря, активно развивающегося в послеразрядной стадии и, конечно, оказывающего влияние на генезис ЭРНОК – подводный послеразрядный пузырь сам является источником волн давления и разрежения, которые, в свою очередь, создают кавитационную область.

Поведение каждого кавитационного пузырька в кавитационной области зависит от акустической частотной характеристики первичных волн давления, генерируемых ЭВ. Наиболее эффективная пульсация их происходит тогда, когда в спектре акустического излучения есть частоты, соответствующие резонансным, для кавитационного пузырька данных размеров.

© Малюшевская А.П., Смалько А.А., Малюшевский П.П., Тихоненко С.М., Электронная обработка материалов, 2003, № 1, С. 59–62.