

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

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

Разрядно-импульсные технологии давно имеют разнообразные области применения. Это очистка отливок от стержней, очистка перфорации нефтяных и водозаборных скважин, модифицирование условий кристаллизации расплава в ковше, виброимпульсное прессование, интенсификация химико-технологических процессов и др. [1–6].

В перечисленных технологиях рабочий орган представляет собой электроразрядную камеру различной конструкции, в которой осуществляется электрический пробой воды с последующим гидродинамическим ударом на обрабатываемый материал.

В качестве рабочей среды обычно используется дистиллированная вода. При этом разработчиков данного круга технологий интересовали только электрофизические свойства воды, обеспечивающие стабильность разряда и его энергетическую эффективность.

В последнее время в этой области появились новые разработки, в которых произошло пространственное совмещение рабочей среды и обрабатываемого материала. Примером могут служить такие процессы, как очистка льняного волокна от инкрустирующих веществ и алмазных спеков от металлов-катализаторов, отбеливание льняной ваты, обеззараживание питьевой воды, очистка хромсодержащих сточных вод, получение фуллеренов [7–9].

Цель работы – изучение химических реакций, протекающих при электрическом разряде в воде и водных растворах неорганических веществ, определение характера физико-химических превращений и возможности управления ими.

Благодаря комплексу различных физико-химических факторов, реализующихся во время подводного электровзрыва, становится понятным, что изучение изменения свойств химических реагентов *in situ* не представляется возможным, поэтому об изменении реакционной способности веществ судили по косвенным данным.

Экспериментальная часть. Объектом исследований выбраны вещества, которые используются в конкретных разрядно-импульсных технологиях: аммония нитрат (NH_4NO_3) – основной реагент рабочей среды при очистке алмазных спеков от металлов-катализаторов [7], калия йодид (КJ) – реагент для определения степени кавитационных процессов в условиях электрического разряда [8], кальция гипохлорит (CaClO) – реагент рабочей среды в разрядно-импульсной технологии отбеливания льняной ваты [9].

Экспериментальная установка (рис. 1) для исследований включает следующие устройства: зарядное устройство (ЗУ), состоящее из автотрансформатора РНО-250-5, выпрямителя-трансформатора ОМТВ-5/50-У4 и зарядного сопротивления (два резистора КЭВ-40-2,4 мОм, соединенных параллельно); батареи конденсаторов (С); воздушного разрядника (ВР); разрядной камеры (РК).

Разрядная камера объемом 5 л (рис. 2) была выполнена из нержавеющей стали и содержала электродную систему типа острие–плоскость.

Опыты проводили при варьировании электрических параметров: рабочего напряжения, емкости конденсаторной батареи, частоты посылки импульсов; при этом энергия в импульсе составляла от 300 Дж до 3 кДж.

Результаты и их обсуждение. При подводном электрическом взрыве в дистиллированной воде протекают многочисленные физико-химические процессы, тем самым изменяются электрофизические характеристики воды. Причиной таких изменений является разложение молекул воды как за счет гомолитического разрыва связей между атомами кислорода и водорода, так и за счет гетеролитического разрыва. В первом случае образуются радикальные частицы (H^\cdot , OH^\cdot , O^\cdot), во втором –

ионы гидроксония (H_3O^+) и гидроксил-ионы (OH^-). Доказательством этих процессов являются различные окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию гидроксидов железа, алюминия, титана, металлов, из которых изготавливаются электроды, понижению рН среды с 6,6 до 5,6.

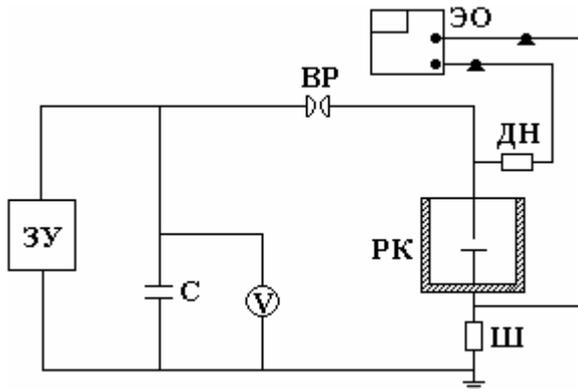


Рис.1. Схема экспериментальной установки: ЭО – электронный осциллограф, ВР – воздушный разрядник, ДН – делитель напряжения, РК – рабочая камера, С – батарея конденсаторов, ЗУ – зарядное устройство, Ш – шунт

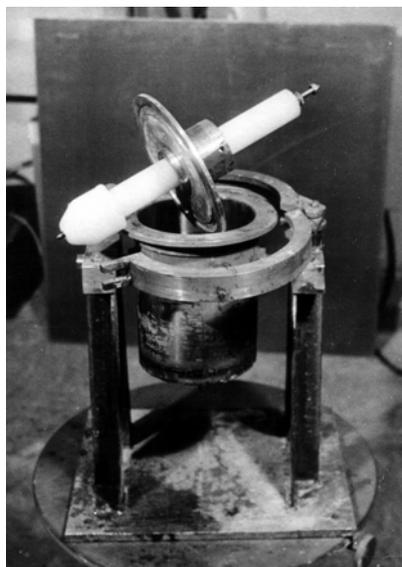


Рис. 2. Рабочая камера с электродной системой типа острье–плоскость

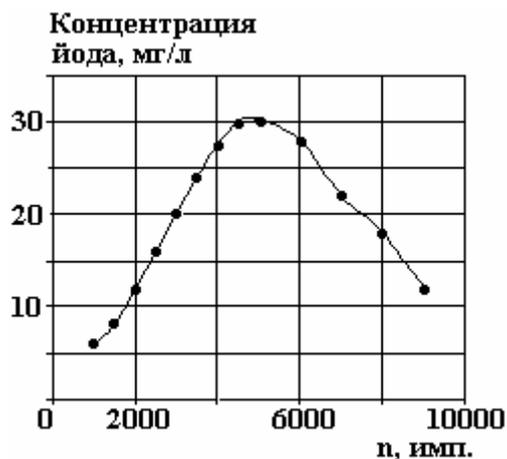


Рис. 3. Зависимость концентрации выделившегося I_2 от количества импульсов электрического разряда

Для того чтобы выяснить степень окислительных свойств рабочей среды при подводном электрическом взрыве, нами изучена реакция окисления йодида калия при обработке его водного раствора подводными электрическими разрядами. Предварительно установлено, что такие факторы электрического взрыва, как нагревание рабочей среды до 60° С, импульсный фотолиз, импульсный электролиз, акустическая (ультразвуковая) компонента разряда по отдельности не оказывают заметного влияния на реакцию образования свободного йода [10]. На рис. 3 представлена зависимость образования йода при электроразрядной обработке водного раствора калия йодида с концентрацией 1 г/л от количества импульсов. Видно, что под воздействием электрического разряда происходит накопление молекулярного йода, то есть идет окислительно-восстановительный процесс, в котором окислителями выступают активные частицы водной среды:



Наблюдаемое снижение концентрации выделившегося йода при большом количестве импульсов (>5000 имп.) может быть обусловлено его взаимодействием с мелкодисперсными частицами эродированного металла электрода. Таким образом, эти результаты доказывают образование частиц окислителей при электрическом пробое воды.

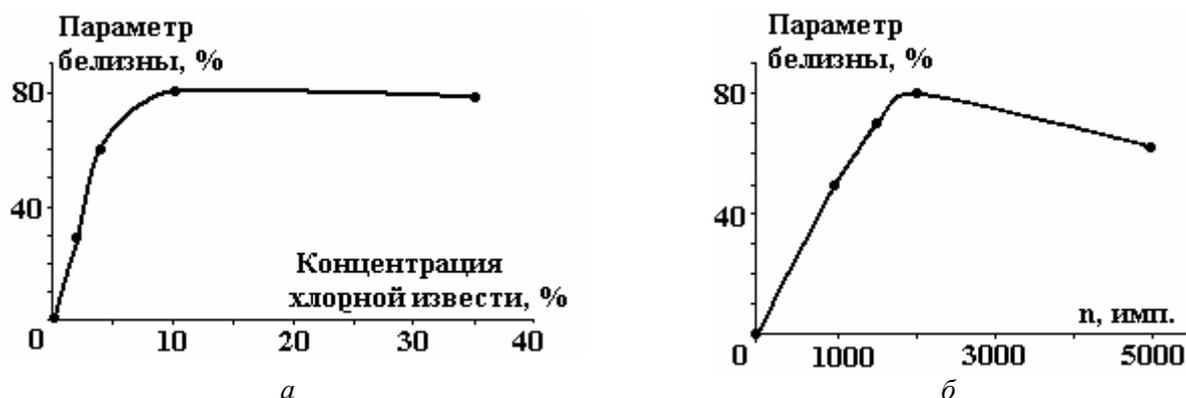


Рис. 4. Зависимость параметра белизны льняной ваты от концентрации хлорной извести (а) без электроразрядной обработки (время обработки – 60 мин, температура раствора 60–80 °С) и от количества импульсов (б) при концентрации хлорной извести 2%

По этой же причине увеличивается окислительная способность рабочей среды, содержащей аммония нитрат, в условиях подводного электрического разряда при использовании этого реагента в процессе очистки алмазных спеков от металлов-катализаторов [7]. При этом может иметь место как аддитивный эффект от вклада активных частиц воды, так и дополнительная активация молекул самого нитрата аммония за счет гомолитического разрыва связей и образования более активных радикальных частиц (NO_3). Опыты проводили с использованием никель-марганцевых катализаторов, степень растворения которых определяли фотоколориметрическим методом (КФК-2) по образованию аммиакатных комплексов никеля и марганца и методом РЭС (растровый электронный микроскоп «Superprobe-733» фирмы «Jeol» (Япония)) в характеристических лучах $K_{\alpha}\text{Ni}$. Показано, что практически полная растворимость металлов-катализаторов достигается только при одновременном воздействии на алмазный спек химического реагента и электрического подводного разряда. Электроразрядная обработка алмазных спеков в дистиллированной воде так же, как и их растворение в нитрате аммония без разряда, не позволяет достичь такой же глубины протекания реакции растворения металлов-катализаторов.

Еще одним подтверждением усиления окислительных свойств рабочей среды при электрическом подводном разряде является процесс отбеливания льняной ваты с использованием в качестве химического реагента хлорной извести [9]. На рис. 4 показана зависимость параметра белизны льняной ваты от концентрации хлорной извести при обработке без дополнительной электроразрядной интенсификации (а) и с использованием подводного электрического разряда (б).

При сравнении условий проведения этих процессов видно, что при одновременном использовании электроразрядной обработки и химического реагента можно существенно уменьшить время технологического процесса, концентрацию химреагента и температуру рабочей среды. Наблюдаемая электроразрядная активация процесса отбеливания льняной ваты, по-видимому, обусловлена теми же

причинами, что и в случае с нитратом аммония: активацией молекул самого химического реагента и воздействием на обрабатываемый материал частиц-окислителей из воды.

Таким образом, проведенные исследования доказывают, что при подводном электрическом разряде образуются химически активные частицы и/или вещества, обладающие окислительной способностью. При воздействии электрического разряда на растворы неорганических веществ происходит активация последних, в результате которой наблюдаемая окислительная способность возрастает. Эти данные следует учитывать при разработке разрядно-импульсных технологий, где происходит совмещение рабочей среды и обрабатываемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Малюшевский П.П.* Основы разрядно-импульсной технологии. Киев: Наук. думка, 1983. 272 с.
2. *Костыркин Б.В., Васильева А.Н.* Исследование процесса ЭГ очистки отливок, изготовленных по выплавленным моделям // Литейное производство. 1986. № 12. С. 25–30.
3. *Сизоненко О.Н., Хвоцан О.В.* К вопросу электроразрядной технологии интенсификации притока нефти в скважины // Электронная обработка материалов. 2003. № 5. С. 80–86.
4. *Цуркин В.Н., Синчук А.В.* Термодинамический анализ внешнего электрогидроимпульсного воздействия на состояние расплава перед разливкой и кристаллизацию металлов // Процессы литья. 2004. № 1. С. 6–9.
5. Применение импульсного электрического разряда в жидкости для прессования изделий из порошка твердого сплава/ Е.К.Мирошниченко, Я.С. Радутман, А.И. Ивлиев, П.П. Малюшевский // Физика и технология электрогидроимпульсной обработки материалов: Сб. науч. трудов. Киев: Наук. думка, 1984. С. 94–97.
6. *Малюшевский П.П., Ющишина А.Н.* Электрический взрыв в химико-технологических процессах (часть I) // Электронная обработка материалов. 2001. № 4. С. 58–72.
7. Использование высоковольтного импульсного разряда в процессах удаления металлов-катализаторов из алмазных спеков/ А.Н. Ющишина, П.П. Малюшевский, А.А. Смалько, Г.В.Волков // Электронная обработка материалов. 2001. № 3. С.33–36.
8. *Ющишина А.Н., Малюшевский П.П.* Интенсификация процессов окисления в технологии водочистки // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 3. С. 306–310.
9. *Ющишина А.Н., Малюшевский П.П.* Использование электрического разряда для интенсификации технологии отбеливания льняной ваты // Электронная обработка материалов. 2000. № 1. С. 55–57.
10. *Ющишина А.Н., Малюшевский П.П., Смалько А.А., Петриченко Л.А., Тихоненко С.М.* Йодометрическое определение электроразрядной объемной кавитации // Электронная обработка материалов. 2002. № 2. С. 76–79.

Поступила 26.01.07

Summary

Comparative researches on the study of chemical activity of inorganic substances in the conditions of electric discharge in a liquid have been conducted. It is shown that the electric discharge in water is accompanied by formation of chemically active particles possessing oxidizing properties. It has been shown that action of electric discharge results in the increase of oxidizing ability of the inorganic substances dissolved in water. It is necessary to use these performances for development of discharge-pulse technologies.