

30. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Изыскание новых применений электричества // Там же. 1977. № 5. С. 5–19.

31. Лыков А.В. Прогноз развития науки о сушке капиллярно-пористых коллоидных тел // Инженерно-физический журнал. 1970. Т. 43. № 4. С. 609–616.

Поступила 23.02.04

Summary

Termogrammes and drying curved lines of КСК-2 silicagel in strong non-uniform electric fields, including crown and spark discharge fields are shown. Equations of mass-transfer for convection molecular stream in gas phase and pull of liquid dielectric in non-uniform fields are presented. Equations of mass transfer in capillary – porous bodies are confirmed by the experiment. In accordance with theory is shown that for silicagel sample КСК-2 that have fixed size and through pores non-uniform field without discharge has an influence on inner mass and heat transfer. The field of crown and the more so spark discharge largely influences not only to inner, but to external heat and mass and mass transfer, that essentially reduces the time of drying.

Л.А. Кузьмичева, А.И. Максимов, Ю.В. Титова

ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В УСЛОВИЯХ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИЙ, ВЛИЯЮЩИХ НА ЗНАЧЕНИЕ pH

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

Введение

Известно, что тлеющий разряд атмосферного давления с раствором электролита в качестве электродов инициирует окислительно-восстановительные процессы в жидкой фазе и в то же время вызывает изменение кислотности растворов [1 – 6]. Ранее нами проведены систематические исследования влияния тлеющего разряда на кислотность растворов хлоридов щелочных металлов в условиях, когда не наблюдалось интенсивных окислительных процессов в жидкой фазе. В качестве одной из возможных причин изменения pH раствора при этом рассматривались процессы переноса компонентов раствора в зону плазмы.

Целью настоящей работы было исследование влияния тлеющего разряда на кислотность растворов, в которых действие разряда инициирует химические превращения, влияющие на pH среды.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследований использованы растворы сульфата натрия, гидрофосфата натрия, а также калия железистосинеродистого (желтая кровяная соль). Выбор объектов обусловлен следующими причинами. Действие тлеющего разряда на водный раствор сульфата натрия не приводит к протекающим с заметной скоростью окислительно-восстановительным процессам [7]. Раствор гидрофосфата натрия в кислой среде приводит к образованию дигидрофосфата. В результате возникает смесь, обладающая буферными свойствами. Это должно оказать влияние на характер изменения pH исходного раствора в результате действия газового разряда. Действие тлеющего разряда на желтую кровяную соль приводит к ее окислению с образованием красной кровяной соли и ионов гидроксидов. Этот факт также не может не сказаться на ходе изменения кислотности раствора под действием разряда.

Объем обрабатываемого раствора составлял 400 мл, ток разряда изменялся от 10 до 40 мА. Показатель pH измеряли pH-метром «Аквилон-pH 410». Концентрация образовавшейся красной кровяной соли определялась спектрофотометрически на длине волны 418 нм. Прямой эксперимент показал, что самопроизвольным окислением $K_4[Fe(CN)_6]$ в $K_3[Fe(CN)_6]$ можно пренебречь.

© Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В., Электронная обработка материалов, 2004, № 5. С. 37 – 40.

Результаты измерений и их обсуждение

Изменения pH указанных выше растворов в процессе их обработки тлеющим разрядом показаны на рис. 1–4. Если в случае сульфата и метафосфата натрия мы наблюдаем монотонный постепенно замедляющийся спад pH, согласующийся с измеренным возрастанием проводимости раствора, то обработка гидрофосфата натрия и желтой кровяной соли приводит к совершенно иным результатам.

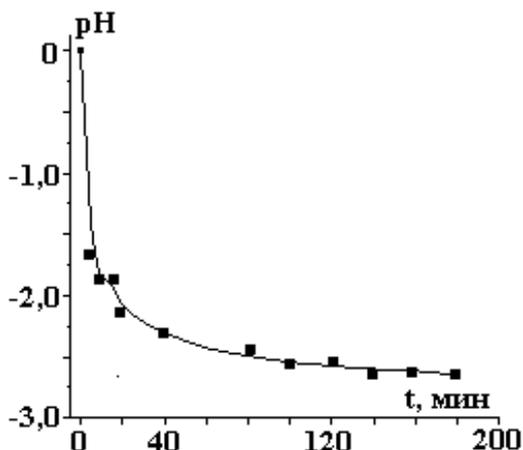


Рис. 1. Изменение кислотности раствора сульфата натрия под действием тлеющего разряда. Результаты усредненные для концентраций от 0,25 до 5,00 ммоль/л. Ток разряда 10 мА

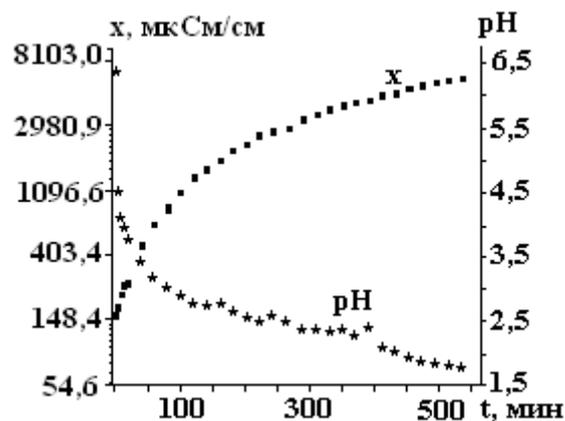


Рис. 2. Изменение pH и проводимости 0,005 М раствора метафосфата натрия при обработке тлеющим разрядом (ток 20 мА)

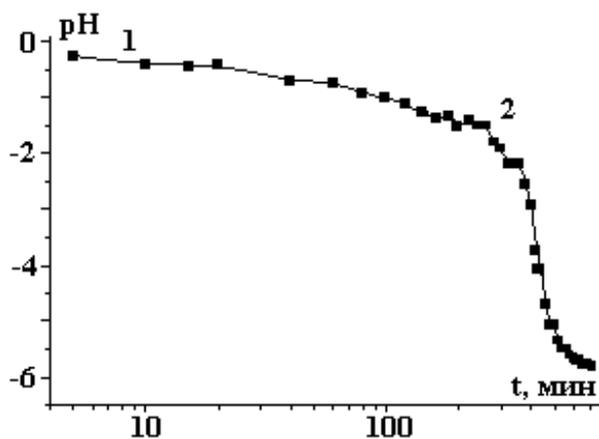


Рис. 3. Изменение pH раствора Na_2HPO_4 при обработке тлеющим разрядом

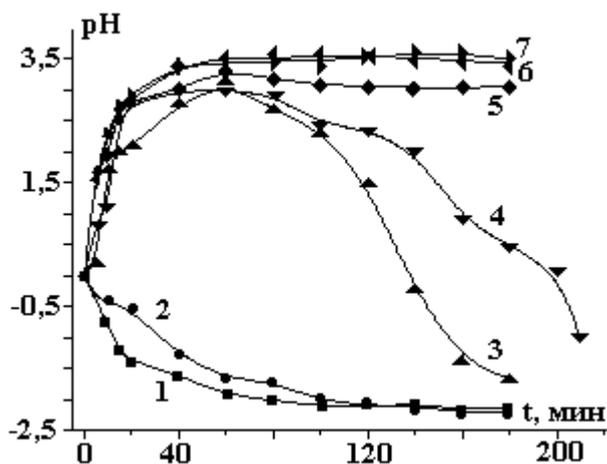


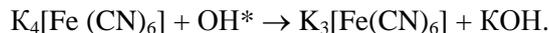
Рис. 4. Изменение pH желтой кровяной соли под действием разряда при различных начальных концентрациях, ммоль/л: 1 – 0,25; 2 – 0,50; 3 – 0,75; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 5,0

В случае гидрофосфата имеет место малое изменение pH в начальный период обработки с последующим резким ускорением процесса. Изменения кислотности желтой кровяной соли в сильной степени зависят от ее начальной концентрации. Наблюдается и подкисление, и подщелачивание, и прохождение величины pH через максимум.

Мы предполагаем, что при обработке раствора кислой соли образуется буферный раствор состава $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$. При дальнейшей обработке все гидрофосфат-ионы превращаются в дигидрофосфат-ионы, буфер разрушается и на кинетической кривой наблюдается резкий спад. Это значит, что период образования и разрушения буфера занимает на кинетической кривой участок 1–2 приблизительно 250 мин. За это время величина pH раствора изменилась приблизительно на единицу в сторону подкисления, достигнув 6,88. Несложно убедиться, что при начальной концентрации гидрофосфата 10^{-3} моль/л и объеме раствора 400 мл полное превращение гидрофосфата в дигидрофосфат соответствует появлению в растворе $\sim 5 \cdot 10^{20}$ протонов. Их количество, накопившееся в растворе при конечном значении pH $\sim 6,88$ составляет около $3 \cdot 10^{16}$. Следовательно, в рассматриваемый начальный период обработки практически все генерируемые протоны расходуются на взаимодей-

ствие с гидрофосфатом, причем средний выход протонов в расчете на один поступающий из плазмы ион составляет около 1,4.

В случае желтой кровяной соли необходимо учитывать инициируемый разрядом процесс ее окисления в красную кровяную соль



Кинетику накопления красной кровяной соли мы исследовали спектрофотометрически. Кинетические кривые поглощения раствора на длине волны 418 нм приведены на рис. 5.

Нахождение концентрации красной кровяной соли по данным спектрофотометрических измерений позволило рассчитать концентрацию ионов гидроксила, которая могла бы создаваться при отсутствии их нейтрализации генерируемыми под действием разряда протонами (рис. 6).

Учет измеренных значений pH в ходе обработки раствора тлеющим разрядом позволил найти суммарную скорость накопления протонов под действием разряда (рис. 7).

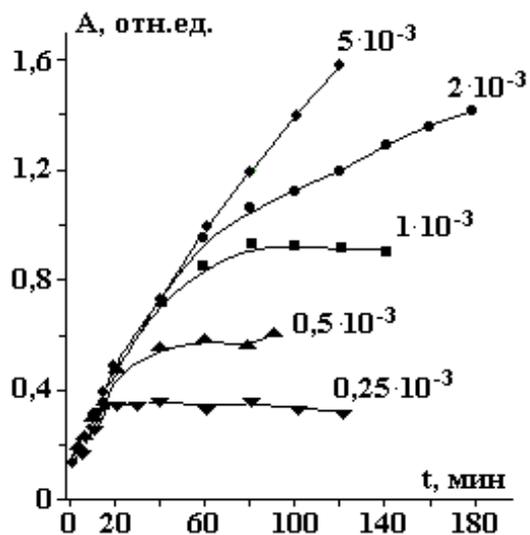


Рис. 5. Изменение оптической плотности раствора желтой кровяной соли под действием тлеющего разряда (цифры кривых соответствуют концентрациям, моль/л)

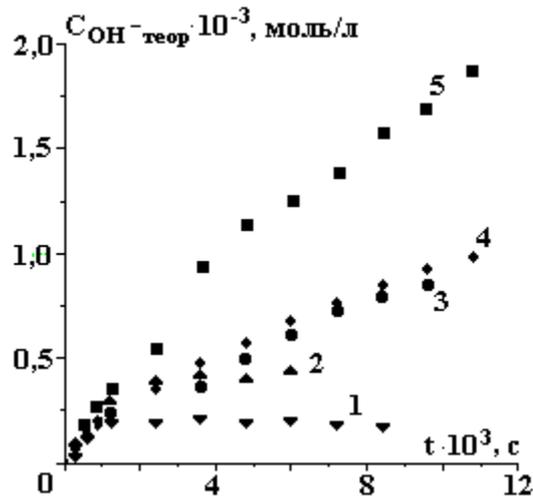


Рис. 6. Генерация ионов гидроксила в процессе окисления желтой кровяной соли, ммоль/л: 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 5,0

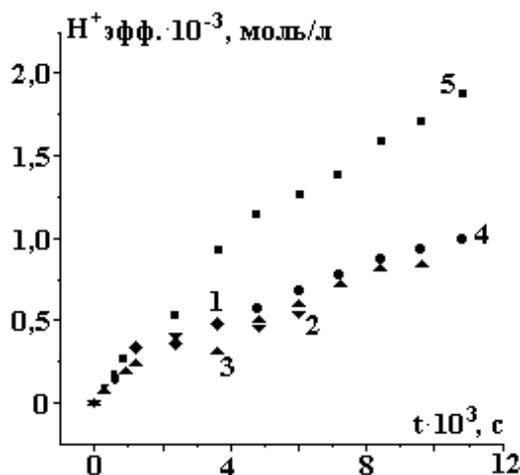


Рис. 7. Суммарная скорость образования протонов в процессе окисления гексацианоферрата (II) калия, ммоль/л: 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 5,0

Эти данные приводят к выходам протонов, изменяющимся в пределах 0,3 – 1, что согласуется с аналогичными характеристиками, найденными для сульфата натрия и желтой кровяной соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Klemenc A., Heinrich G.*, Glimmlightelectrolyse. IX. Uber die apolare Knallgasbildung als Folge der Entstehung metastabiler Wassermolekeln // *Z. Phys. Chem.* 1938. Bd. A.183. S. 217–232.
2. *Hicling A., Linacre J.K.*, Glow discharge electrolysis. Part 2. The anodic oxidation of ferrous sulphate // *J. Chem.Soc.* 1954. № 2. P. 711–720.
3. *Brisset J.L., Doubla A., Amouroux J., Goldman M., Goldman A.*, Caracteres acide-base des particules crees dans one decharge couronne continue de type point-plan. 1. Effect acide desparticules non chargees actives / *Rev. Int. Hautes Temper. Refrait. Fr.*, 1989. V.25. № 4. P. 229–236.
4. *Moussa D., Brisset J.L.*, Gliding arc treatment of aqueous solutions: acid and oxidizing effects of humid air treatment // *International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. Contributed papers. Milovy, Czech Republic, 1996.* P. 165–169.
5. *Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А.* Физико-химические и технологические проблемы исследований плазменно-растворных систем // *Сборник материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново. 2002. Т. 1.* С. 47–50.
6. *Хлюстова А.В., Максимов А.И., Титов В.А.* Процессы переноса компонентов растворов электролитов в зону плазмы тлеющего разряда атмосферного давления // *Там же.* С. 47–50.
7. *Пикарев А.К., Кабакчи С.А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды // *Справочник. М., 1982.*

Работа выполнена при поддержке Гранта президента РФ № нш -1829.2003.3

Поступила 02.02.04

Summary

In the present work the effect of glow discharge of atmospheric pressure with anode in the air at the acidity of salt solutions used as cathode was investigated. Solutions of Na_2SO_4 , NaPO_3 , Na_2HPO_4 and $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ were under study. Salient futures were found out for solution acidity in cases of Na_2HPO_4 and $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. These characteristic properties were shown to be bound up with the consumption of protons generating by the discharge for Na_2HPO_4 formation or for the initiation of the of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oxydation leading to the growth of solution pH. The account of these processes presents the opportunity to find out the yield of protons, initiated by the discharge. It was found out to be close in all cases and is in the range of 0.3–1.0 proton per ion, injected from plasma.
