

2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.
3. Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжев Г.А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып.2. С. 125–128.
4. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
5. Кускова Н.И. Искровые разряды в конденсированных средах // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 120–124.
6. Богуславский Л.З., Хайнацкий С.А. Условия зажигания импульсного коронного разряда в водных растворах электролитов // Современные проблемы электрофизики и электродинамики жидкостей: Сб. докладов VI междунар. науч. конфер. Санкт-Петербург, 2000. С.171–175.

Поступила 27.12.01

Summary

The presence of fullerenes in soot obtained under influence of high-voltage discharges on graphite materials has been studied with the methods of qualitative and spectrum photometric analyses. The fullerene synthesis is shown to take place during current pause modes of graphite wires electrical explosion in a non-polar solvent.

И.Н. Сергеева, Ю.В. Титова, А.И. Максимов

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ТЛЕЮЩЕГО И ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОР МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

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

Введение

Газоразрядная активация растворов электролитов является перспективным методом инициирования разнообразных гомогенных и гетерогенных взаимодействий в растворах. Возможные направления ее практических применений включают модифицирование природных и синтетических полимерных материалов [1], стерилизацию растворов и изделий [2], очистку воды [3–7]. Рациональное применение плазменно-растворных систем требует знания механизма и эффективности активирования, так же как химизма иницируемых реакций при разных типах используемых разрядов. Целью настоящего исследования было сопоставление действий тлеющего разряда атмосферного давления и диафрагменного разряда на водный раствор красителя метиленового синего.

Методика эксперимента

Тлеющий разряд атмосферного давления постоянного тока возбуждали между металлическим электродом (анодом) и поверхностью раствора красителя. Электрическая схема и принципиальная схема установки приведены на рис. 1,а. Катод изготавливался из медной проволоки, анод – из нержавеющей стали. Ток разряда в зависимости от условий эксперимента составлял 20–50 мА, напряжение на электродах – до 10 кВ.

Схема установки для исследований диафрагменного разряда приведена на рис. 1,б. В стеклянную ячейку помещали электроды из нержавеющей стали, один из которых находился в кварцевой ампуле. В нижней части ампулы имелось отверстие диаметром ≈ 2 мм – диафрагма. Приложение внешнего напряжения между электродами вызывает протекание тока электролиза, замыкающегося через диафрагму. При возрастании плотности тока в области диафрагмы возникает перегревная неустойчивость и образуется паровой пузырь, перекрывающий отверстие диафрагмы.

В этот момент прохождение тока прекращается и вся внешняя ЭДС оказывается приложенной к возникшему паровому зазору. Если ее величина достаточно велика, имеет место электрический пробой, и в пузыре возникает электрический разряд. Пузырь “схлопывается”, цепь снова замыкается и описанный процесс повторяется. В результате внутри объема раствора возникает квазипериодический (диафрагменный) разряд. Ток разряда в проводившихся нами экспериментах составлял 20–50 мА, напряжение на электродах не превышало 1 кВ.

Водные растворы красителя метиленового синего (концентрация ~ 0,01 г/л) подвергали действию тлеющего и диафрагменного разрядов при различных токах. Время обработки до полного обесцвечивания раствора в зависимости от типа разряда, pH раствора и тока разряда составляло от 5 до 90 мин. Необходимые величины pH получали, добавляя в раствор красителя H_2SO_4 и $NaOH$, для создания проводимости растворов, необходимой для зажигания диафрагменного разряда, в раствор красителя вводили Na_2SO_4 .

Кинетику деструкции красителя исследовали спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 220–350 и 450–750 нм ($\lambda_{max} = 667$ нм) на приборе Spесord M-40, периодически отбирая пробы раствора из реактора.

Изучение явления пост-эффекта проводили несколькими способами:

1. Растворы красителя (pH = 3) подвергали плазменной обработке тлеющим и диафрагменным разрядами при токах 50 мА в течение 2, 5 и 10 мин, затем отбирали пробы из реактора и изучали изменение спектров поглощения красителя во времени в отсутствие плазменной обработки.

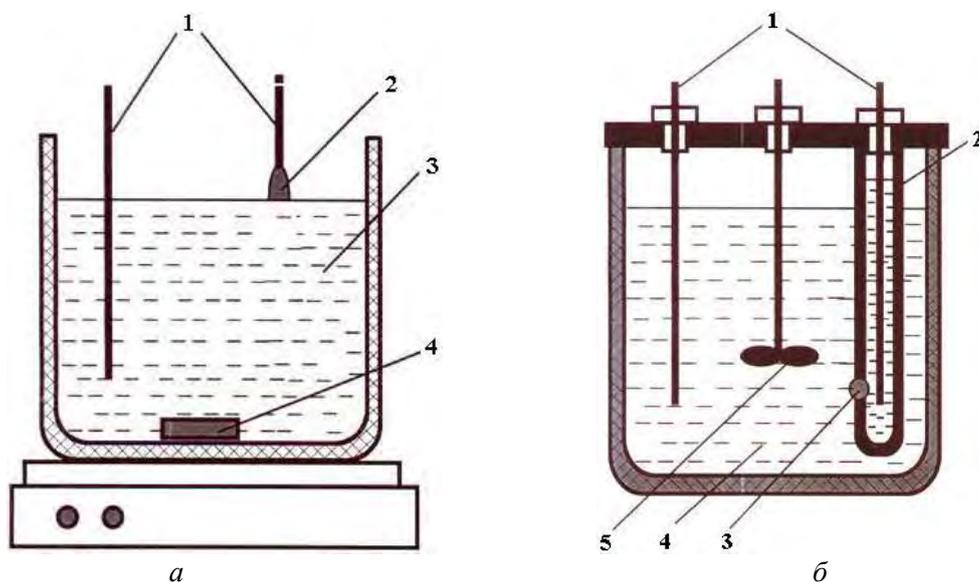


Рис. 1. а – принципиальная схема ячейки для тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным электродом: 1 – электроды; 2 – зона плазмы; 3 – электролит; 4 – магнитная мешалка; б – принципиальная схема ячейки для диафрагменного разряда: 1 – электроды; 2 – кварцевая ампула; 3 – диафрагма (зона плазмы); 4 – электролит; 5 – мешалка.

2. Растворы электролита ($H_2O+H_2SO_4+Na_2SO_4$) с pH = 3 обрабатывали в разрядах обоих типов в течение 2, 5 и 10 мин, сразу же добавляли краситель до концентрации 0,01 г/л. После этого из раствора отбирали пробы и анализировали спектры поглощения через определенные интервалы времени.

3. Эксперименты проводили аналогично п.2, с той разницей, что краситель добавляли к обработанным в разряде растворам электролита не сразу, а через 20 мин.

Результаты и обсуждение

В результате действия разрядов обоих типов в видимой области спектра поглощения красителя наблюдалось снижение оптической плотности растворов. Рост тока разряда в любом случае приводил к ускорению деструкции красителя, причем скорость процесса увеличивалась в кислой среде (pH < 4). Существенно, на наш взгляд, что под действием диафрагменного разряда при прочих близких условиях раствор обесцвечивался быстрее (рис. 2).

Вид спектров поглощения в области 450–750 нм практически не менялся и был одинаков для обоих типов разряда (рис. 3). В УФ области наблюдали совершенно иную картину. Здесь тип разряда

определял характер изменений в спектрах поглощения растворов. Для обоих типов разряда характерно возрастание оптической плотности растворов при увеличении времени плазменной обработки, но в случае диафрагменного разряда оно незначительно, а в случае тлеющего разряда – на порядок больше при одинаковых временах обработки, близких значениях токов разряда и pH (рис. 4).

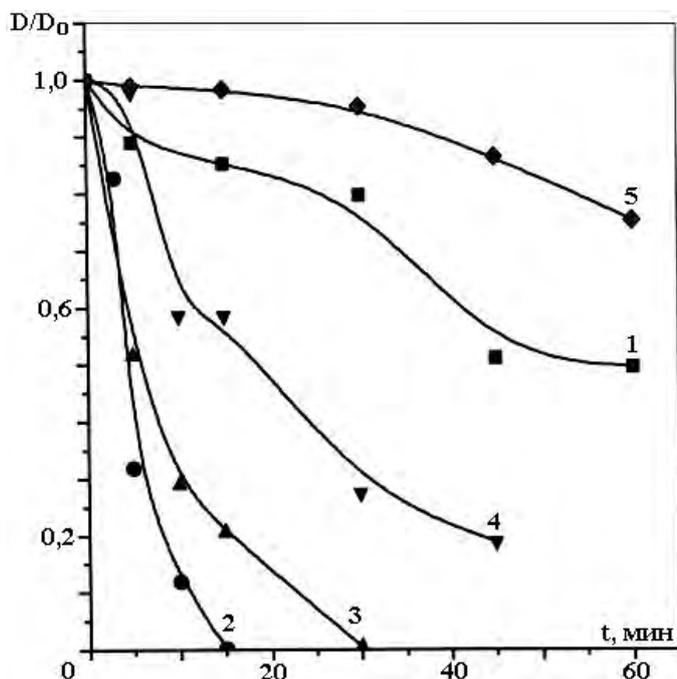


Рис. 2. Изменение оптической плотности раствора красителя метиленового синего при различных условиях плазменной обработки.
 1 – диафрагменный разряд, pH≈10, ток 20 мА;
 2 – диафрагменный разряд, pH≈3, ток 20 мА;
 3 – тлеющий разряд, pH≈3, ток 20 мА;
 4 – диафрагменный разряд, pH≈10, ток 40 мА;
 5 – тлеющий разряд, pH≈10, ток 40 мА.

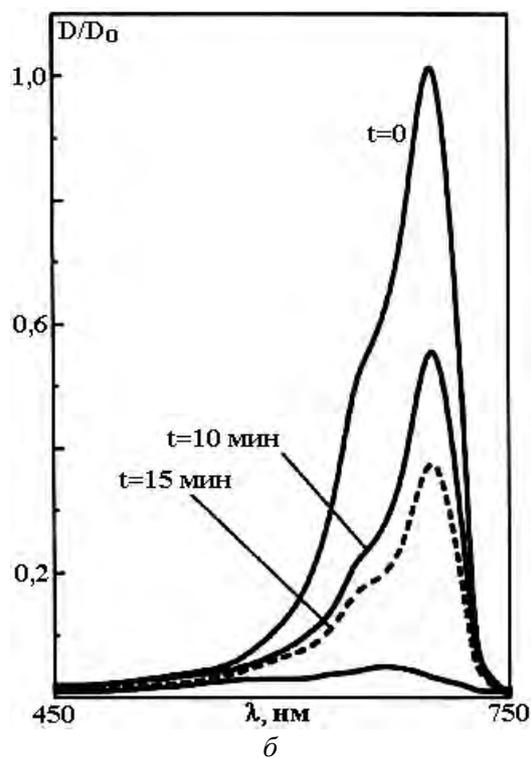
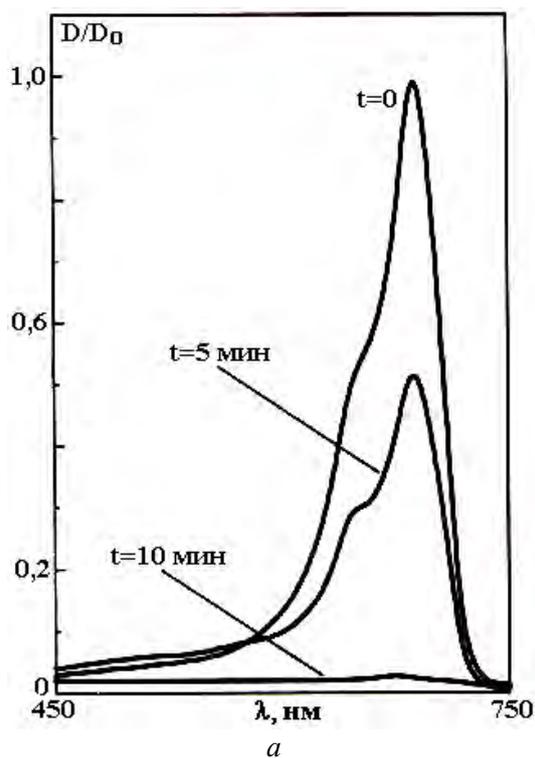


Рис. 3. Спектры поглощения красителя метиленового синего в растворе в процессе плазменной обработки (t – время обработки). Ток разряда 20 мА, pH=3: а – диафрагменный разряд; б – тлеющий разряд.

Это может интерпретироваться как результат более глубокой окислительной деструкции красителя под действием диафрагменного разряда.

На наш взгляд, приведенные данные говорят о различии механизмов действия тлеющего и диафрагменного разрядов на растворы. Возможно, что эти два типа разрядов различаются скоростью

генерации активных окислительных частиц. Это согласуется с результатами наших предыдущих исследований, показавших, что в растворах, активированных действием этих двух типов разряда образуется существенно разное количество пероксида водорода. Кроме того, считаем, что в диафрагменном разряде к химической активации раствора добавляется действие ударной волны, возникающей при горении разряда. Видимо, это и является причиной того, что молекулы красителя под действием диафрагменного разряда деструктурируют на более мелкие фрагменты, чем под воздействием тлеющего, что и находит свое отражение в спектрах поглощения обработанных в плазме растворов красителя.

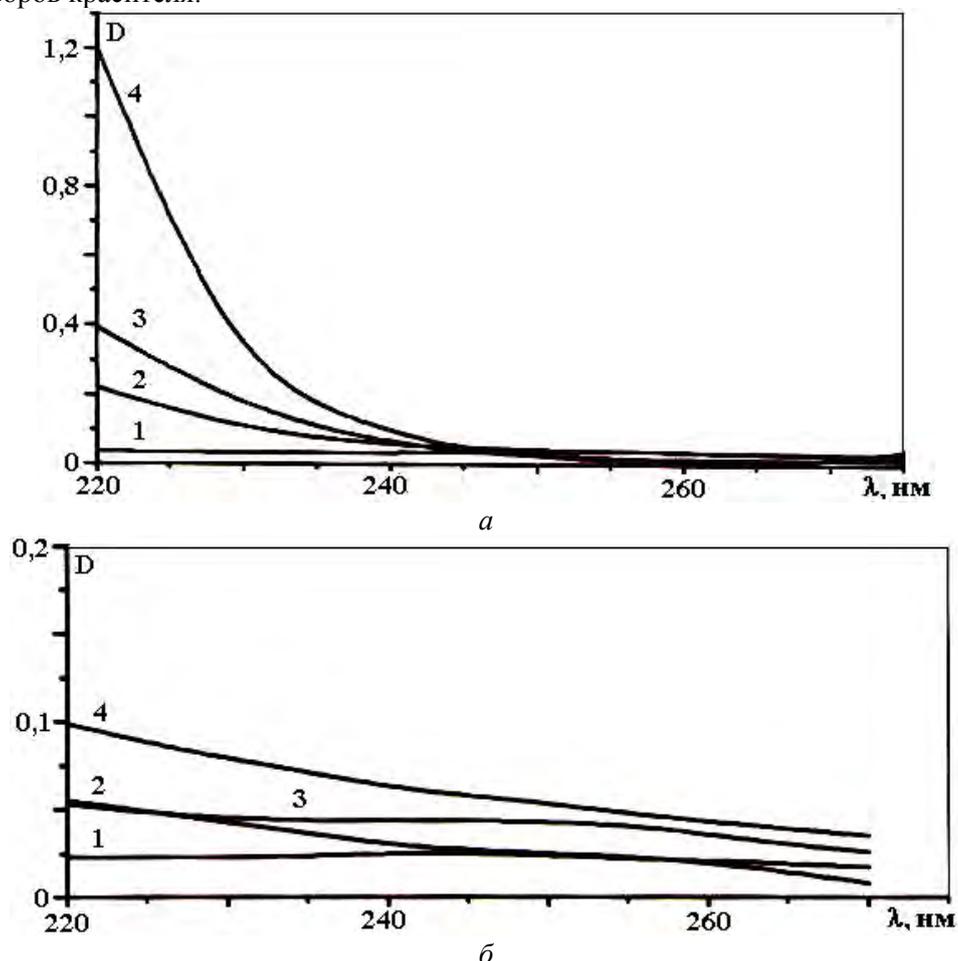


Рис. 4. Спектры поглощения красителя метиленового синего в растворе в процессе плазменной обработки: 1 – исходный раствор; 2 – время обработки 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 45 мин. Ток разряда 20 мА, рН ≈ 3. а – диафрагменный разряд; б – тлеющий разряд.

Ранее нами обнаружено, что при плазменной обработке растворов электролитов наблюдается пост-эффект – протекание процессов, вызванных действием разряда на раствор после прекращения непосредственной разрядной обработки. В данном случае наблюдали, что в кислой среде после прекращения действия разряда концентрация красителя в растворах продолжала уменьшаться. При этом предварительное кратковременное воздействие диафрагменного разряда вызывало больший эффект, чем воздействие тлеющего при одинаковых условиях (рис. 5). Нужно отметить, что концентрация красителя снижалась до одинакового уровня как в случае плазменной обработки растворов красителя, так и при добавлении красителя в предварительно активированный действием разрядов электролит (рис. 6). На свету деструкция метиленового синего после плазменной обработки всегда протекала быстрее, чем в темноте (рис. 7).

Из анализа полученных результатов следует: действие газовых разрядов на растворы принципиально может вызывать три разных эффекта – активация растворителя (образование радикалов Н, ОН и сольватированных электронов), активация растворенного вещества и изменение структуры раствора. Из этих эффектов сравнительно хорошо изучено лишь образование первичных химически активных частиц, а также пероксида водорода под действием импульсных разрядов и квазистационарного тлеющего разряда.

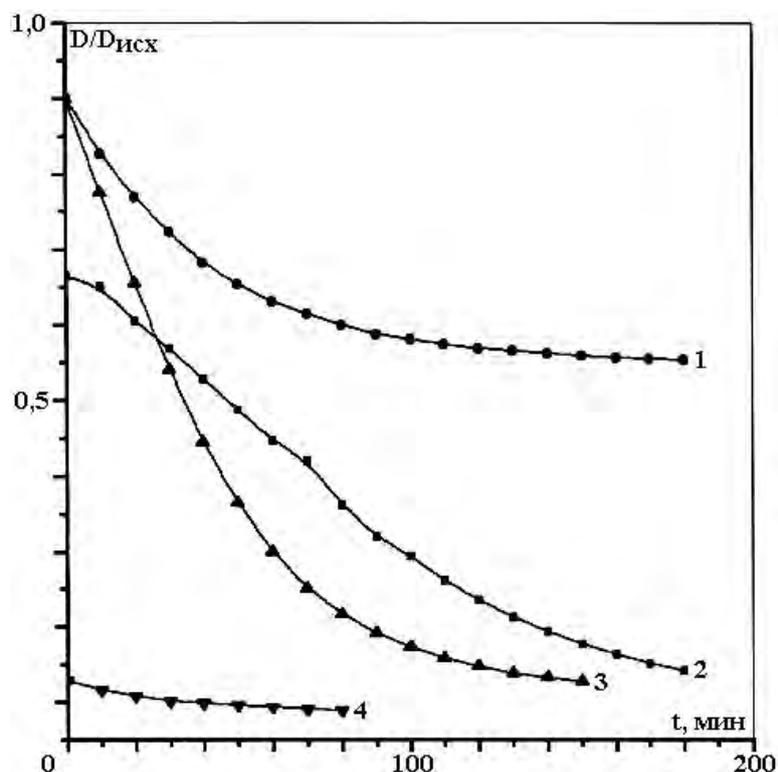


Рис. 5. Изменение оптической плотности раствора метиленового синего после плазменной обработки (пост-эффект). Ток разряда 50 мА, $pH \approx 3$, $\lambda_{\text{макс}} = 667$ нм. 1 – тлеющий разряд; 5 мин, 2, 3, 4 – диафрагменный разряд (5, 2 и 10 мин).

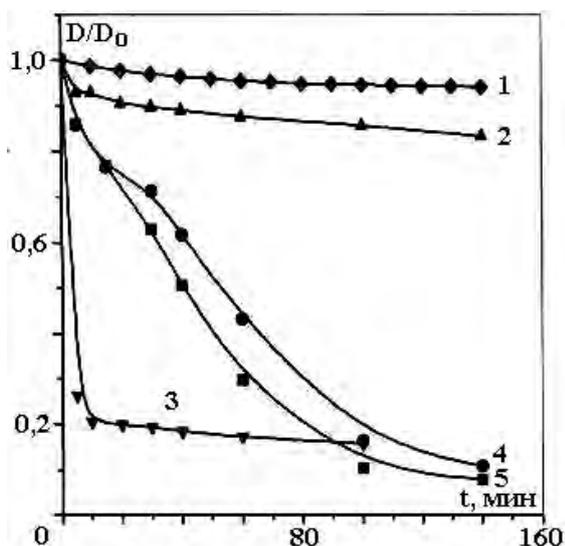


Рис. 6. Изменение оптической плотности метиленового синего в растворе, предварительно активированном в плазме: 1 – тлеющий разряд, $t=10$ мин, в темноте; 2 – диафрагменный разряд, $t=10$ мин, в темноте; 3 – диафрагменный разряд, $t=10$ мин, на свету; 4 – диафрагменный разряд, $t=5$ мин, в темноте; 5 – диафрагменный разряд, $t=5$ мин, на свету.

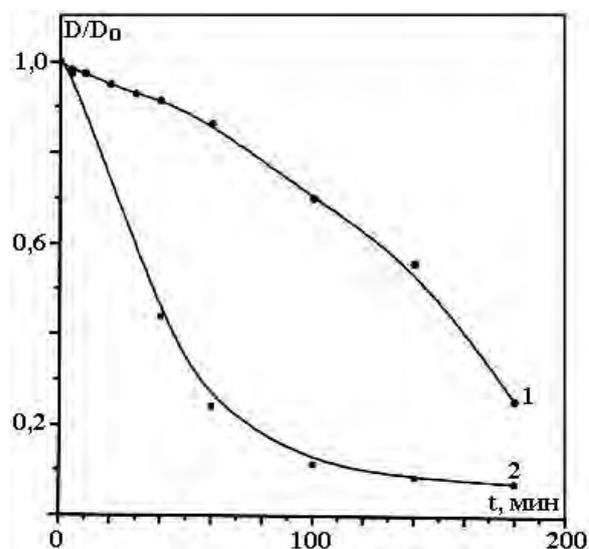


Рис. 7. Изменение оптической плотности метиленового синего при добавлении красителя в предварительно активированный и выдержанный в течение 20 мин раствор электролита. Диафрагменный разряд, время активации 10 мин, ток разряда 50 мА, $pH \approx 3$, $\lambda_{\text{макс}} = 667$ нм, $t_{p-ra} = 40^{\circ}C$: 1 – на свету; 2 – в темноте.

Отметим, что различие тлеющего и диафрагменного разрядов наблюдается при непосредственном их действии на растворы красителя, в пост-эффекте с предварительной обработкой растворов красителя и в скорости деструкции красителя, добавляемого в растворы электролитов, предварительно обработанных разрядом при отсутствии красителя. Таким образом, можно утверждать, что роль прямой активации растворенного вещества вряд ли велика. В то же

время пост-эффект не может быть вызван короткоживущими первичными активными частицами, а роль пероксида водорода не может быть определяющей, поскольку добавление H_2O_2 к раствору красителя, не подвергающегося действию разряда, отнюдь, не приводит к результатам, аналогичным пост-эффекту. Таким образом, причину длительного и сильного пост-эффекта следует искать в воздействии разряда на структуру раствора, которое может быть более сильным в условиях ударной волны диафрагменного разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Simor M., Černak M., H. Krump, I. Hudes* // 13 th Symp. On Application of Plasma Processes / Symp. Proceedings, January 15-21, Tale, Low Tatras, Slovakia. P. 136–137.
2. *Masayuki Sato, Takashi Ohgiyama, J.S. Clements* // IEEE Transactions on Industry Applications / 1996.Vol. 32. No 1. P. 106–112.
3. *W.F.L.M. Hoeben, E.M. van Veldhuizen, W.R. Rutgers, G.M.W. Kroesen* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. Vol.32. L132–L137.
4. *Bing Sun, Masayuki Sato, J.S. Clements* // J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 32. P. 1908–1915.
5. *Anto Tri Sugarto, Masauri Sato* // Thin Solid Films. 2001. Vol. 386. P. 295–299.
6. *Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar, Salman Akbar Malik* // Plasma Sources and Technology. 2001. Vol. 10. P. 82–91.

Поступила 14.01.02

Summary

The destruction of aqueous solutions of methylene blue dye under the of glow action discharge and diaphragm discharge at atmospheric pressure was the subject of our investigation. Dependences of efficiencies (rates) of the process from discharge currents and from pH of solutions were determined. The existence of prolonged post effect was found out. The efficiency of diaphragm discharge was shown to be higher in all cases. The proposal was made about the modification of solution structures under the action of discharges.

А.А. Авдеев

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ НАПРЯЖЕНИЯ НА ТОК НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО РАЗРЯДА

*Институт энергетики АН РМ,
ул. Академией, 5, MD-2028, г. Кишинев, Молдова*

Несамостоятельный разряд в воздухе при атмосферном давлении в системе электродов с резконеоднородным полем применяется в электрофильтрах, ионизаторах, ЭГД–генераторах. Эффективность этих систем определяют обычно по их полезному эффекту: количеству осажденного вещества, количеству и концентрации ионов или по перепаду давления в ЭГД–насосе. Полезный эффект, как правило, связан с количеством перенесенного заряда через промежуток, то есть с током разряда. В применениях, связанных с несамостоятельным разрядом в воздухе, отмечается усиление полезного эффекта с переходом от постоянного тока к пульсирующему [2] (ЭГД – генераторы) или от постоянного тока к переменному [1] (адгезия, озон). Причем во всех случаях с ростом частоты эффект усиливается [2]. Поскольку в разных применениях несамостоятельного разряда положительный эффект выражен не в электрических величинах, хотя он является производной разряда, трудно применять накопленный опыт или переносить его на другие объекты из-за несопоставимости результатов.