

ВЛИЯНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ, НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

Введение

Действие тлеющего разряда с электролитным катодом приводит к изменению физико-химических свойств раствора, а именно – кислотности и электропроводности. Имеется ряд работ, в которых описываются наблюдения подкисления водных растворов, контактирующих с газовыми разрядами [1–5]. Однако объяснения изменения pH раствора под действием разрядов, как правило, носят качественный характер. В работе Бриссе, где использовался коронный разряд [1], и в более позднем исследовании Бриссе и Черниховского [2], в котором скользящий разряд горел между двумя металлическими электродами в непосредственной близости от раствора, отмечалось, что в обеих системах имеет место подкисление раствора. Эти авторы считают, что наиболее очевидное объяснение данного эффекта заключается в учете образования оксидов азота в зоне плазмы с их последующим растворением и естественным подкислением раствора. Однако существуют и другие гипотезы изменения кислотности растворов под действием разрядной обработки: образование синглетного кислорода в плазме с дальнейшим растворением в жидкой фазе [3], процессы неравновесного переноса компонентов раствора в газовую фазу [3, 4], накопление перекисных и надперекисных соединений [5]. Результаты указанных работ показывают, что могут существовать два механизма влияния разряда на свойства раствора. Это инициирование окислительно-восстановительных реакций в жидкой фазе под действием ионной бомбардировки и в зоне плазмы с участием исходного плазмообразующего газа или переносимых в газовую фазу компонентов раствора. В данной работе получены количественные оценки изменения свойств раствора электролита за счет реализации второго механизма.

Методика эксперимента

Исследовалось влияние тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом на кислотность и электропроводность растворов следующих солей: сульфата натрия, метафосфата натрия, гидроортофосфата натрия, бихромата калия, гексацианоферрата-II-калия (желтая кровяная соль). В данном наборе представлены растворы солей инертных электролитов (Na_2SO_4 , NaPO_3 , Na_2HPO_4), действие разряда на которые не приводит к заметным окислительно-восстановительным процессам, и растворы солей электролитов, содержащих ионы в различных окислительных состояниях ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), действие разряда на которые вызывает протекание red-ox реакций.

Пример экспериментальной разрядной ячейки представлен в работе [6]. Объем обрабатываемого раствора составлял 400 мл, ток разряда – от 10 до 40 мА. Показатель pH определяли pH-метром «Аквилон И-500» и «Аквилон pH-410» и методом титрования стандартным раствором гидроксида натрия. Концентрацию $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – спектрофотометрически на длине волны 418 и 350 нм соответственно (Spesord M 400). УФ-спектры получали с помощью спектрофотометра «Spesord M 40». Электропроводность растворов определяли с помощью кондуктометра «inoLab».

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изменение pH при обработке тлеющим разрядом растворов солей Na_2SO_4 , NaPO_3 , Na_2HPO_4 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ исследовалось ранее в работе [7]. При этом в течение первых 5 минут обработки наблюдалось резкое уменьшение кислотности растворов солей Na_2SO_4 и NaPO_3 , а затем – ее монотонный замедляющийся спад, согласующийся с возрастанием электропроводности. В случае гидрофосфата натрия имеет место малое изменение pH в начальный период времени с последующим резким ускорением процесса, что связано с образованием буферного раствора состава $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ и дальнейшим его разрушением. В случае обработки растворов электролитов, содержащих ионы в различных окислительных состояниях ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), необходимо учитывать изменение кислотности раствора за счет протекания red-ox реакции.

Мы сопоставили количество протонов, генерируемых в растворах различных электролитов и дистиллированной воде под действием разряда. Для дистиллированной воды и инертных электролитов эффективная концентрация протонов, накопленных в результате плазменной обработки, рассчитывалась как разность текущей концентрации H^+ , определенной по значению pH и начальной концентрации протонов, находящихся в растворе до плазменной обработки. В случае инициирования окислительно-восстановительных процессов дополнительно учитывалось изменение кислотности за счет их протекания. Результаты представлены на рис. 1.

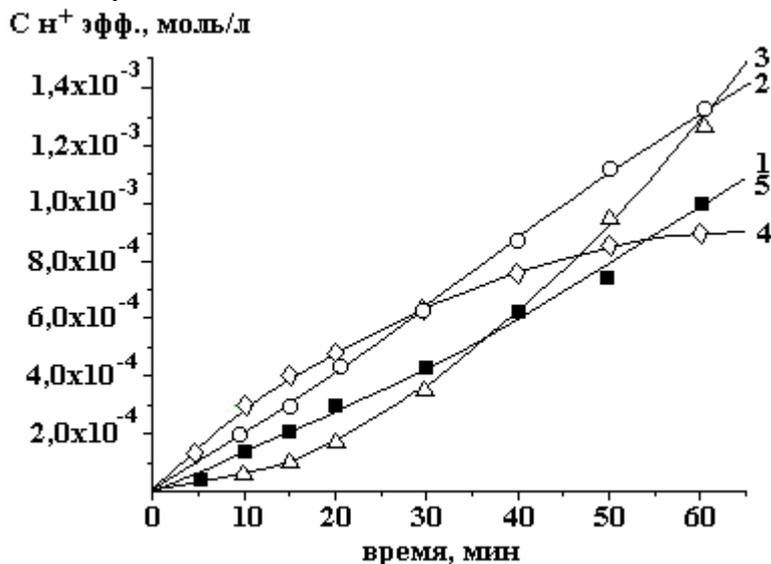


Рис. 1. Изменение эффективной концентрации протонов в растворах электролитов под действием тлеющего разряда: 1 – дистиллированная вода, 2 – $K_2Cr_2O_7$, 3 – $NaPO_3$, 4 – Na_2SO_4 , 5 – $K_4[Fe(CN)_6]$ (ток – 10 мА, объем раствора – 400 мл, концентрации электролитов – 0,0001 моль/л)

Из представленных данных очевидно, что скорость накопления протонов при действии разряда примерно одинакова во всех исследованных случаях.

Обработка дистиллированной воды тлеющим разрядом атмосферного давления также приводит к изменению кислотности и электропроводности (рис. 2 и 3). На рис. 4 представлена зависимость электропроводности раствора от концентрации ионов H^+ . Найденная по наклону начального участка кривой ионная электропроводность H^+ ($0,368 \text{ См/см}^{-1} \text{ моль}^{-1} / \text{л}$) соответствует данным, приведенным в [8].

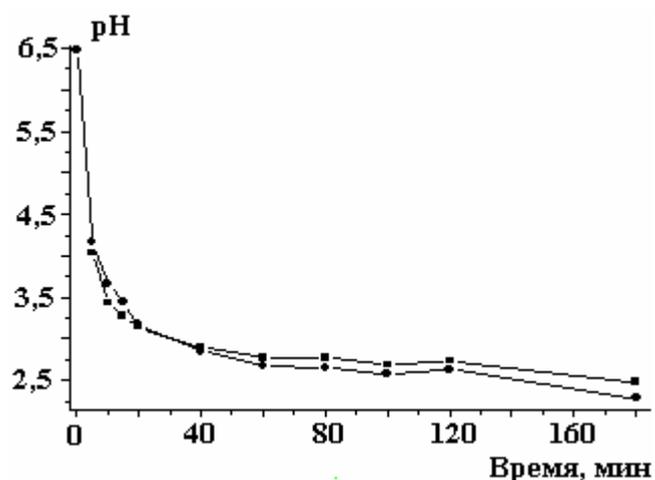


Рис. 2. Изменение кислотности дистиллированной воды под действием тлеющего разряда (ток 10 мА, объем – 400 мл)

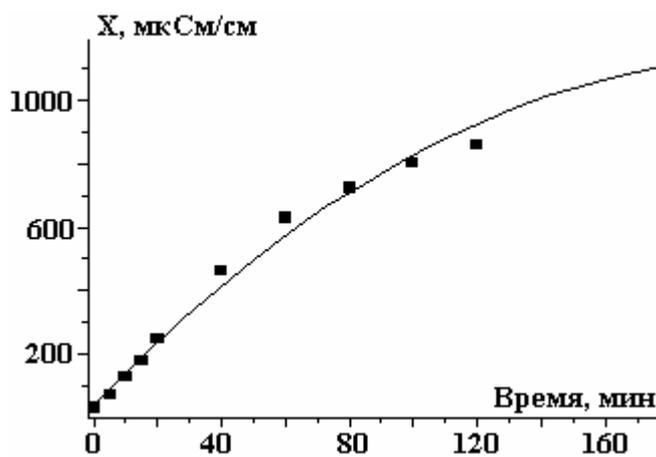


Рис. 3. Изменение электропроводности дистиллированной воды под действием тлеющего разряда (ток – 10 мА, объем – 400 мл)

Эффект подкисления устойчив во времени – не наблюдалось изменения pH и проводимости при выдерживании обработанной воды в течение нескольких суток после обработки.

Дистиллированная вода подвергалась действию тлеющего разряда, затем из нее удаляли пероксид водорода, образовавшийся в процессе разрядной обработки. Полученный раствор исследовали спек-

трофотометрически в УФ-области, и полученный УФ-спектр поглощения (рис. 5,а) оказался идентичен спектру раствора азотной кислоты (рис. 5,б)

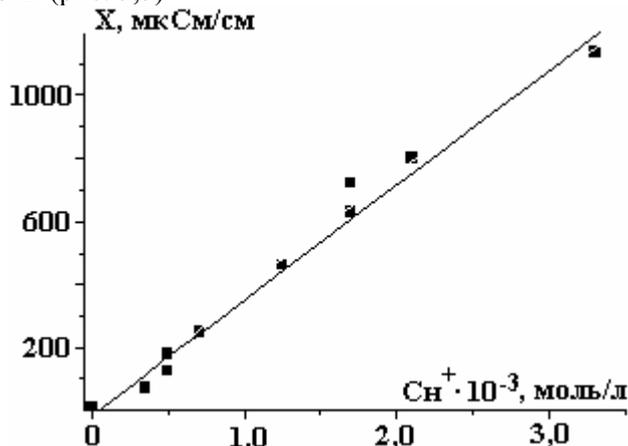


Рис. 4. Зависимость изменения электропроводности от концентрации протонов, накопившихся в растворе под действием газового разряда

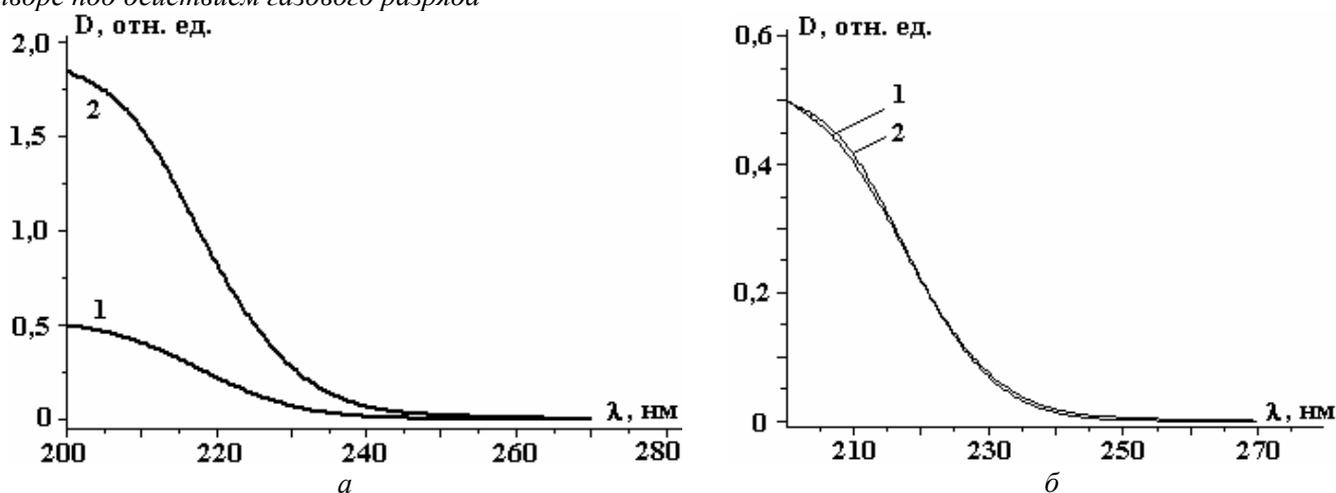


Рис. 5. Спектр поглощения: 1 – 0,0005M HNO₃; 2 – дистиллированной воды, обработанной тлеющим разрядом (время обработки – 1 час, ток – 10 мА, объем – 400 мл)

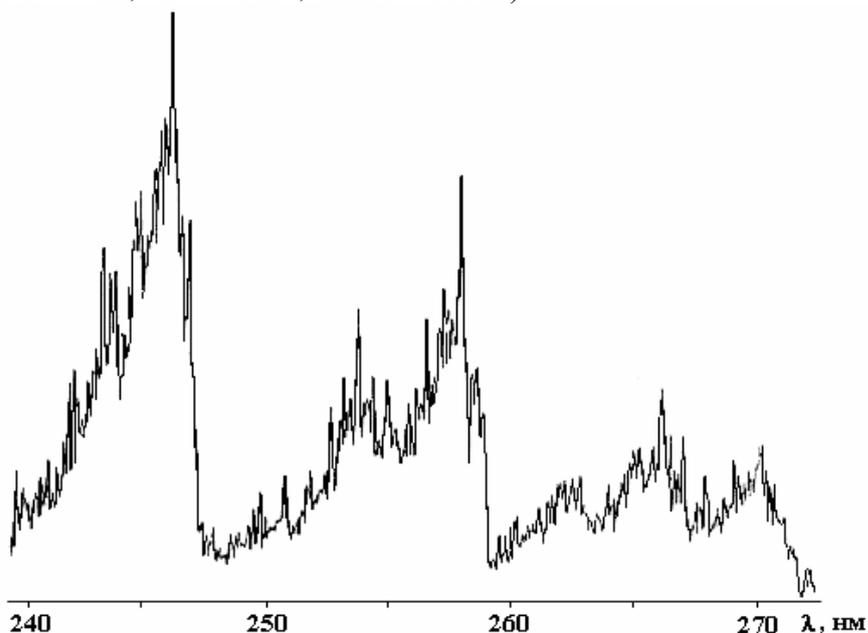


Рис. 6. Фрагмент спектрограммы разряда: полосы излучения γ -системы NO ($A^2\Sigma, V' - X^2\Pi, V''$). Ток разряда – 15 мА, межэлектродное расстояние – 4 мм, дистиллированная вода. V', V'' : 0,2, 0,3, 0,4, длина волны канта: 247,9, 259,6, 272,2 нм соответственно

Из спектральных данных была рассчитана концентрация азотной кислоты в обработанной тлеющим разрядом дистиллированной воде ($1,84 \cdot 10^{-3}$ моль/л), что соответствует $pH=2,74$. Рассчитанное значение pH практически совпадает с pH обработанной разрядом дистиллированной воды ($pH=2,68$ – измерение pH -метром, $pH=2,77$ – метод титрования $NaOH$).

Наличие NO в зоне плазмы установлено при изучении спектров излучения тлеющего разряда с электролитным катодом (рис. 6).

Описанные выше исследования действия тлеющего разряда на дистиллированную воду убедительно показывают, что, по крайней мере, в этом случае изменение pH и электропроводности однозначно связано с синтезом в зоне плазмы оксидов азота и их растворением в воде с образованием азотной кислоты. Предполагается, что это справедливо и для других растворов электролитов.

Данные по изменению pH растворов в процессе обработки тлеющим разрядом позволяют оценить скорость связывания атмосферного азота в зоне плазмы над их поверхностью. Так как доля растворяющихся в воде оксидов из общего количества синтезируемых в плазме нам неизвестна, это будет оценка снизу.

Кинетическая кривая накопления протонов в дистиллированной воде (рис. 2) дает возможность рассчитать скорость образования азотной кислоты под действием тлеющего разряда $R \sim 1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/с. При радиусе катодного пятна, равном 1 мм, и длине положительного столба 3 мм объем зоны плазмы составит $V \approx 9,4$ мм³. И учитывая, что катодное падение потенциала у поверхности раствора азотной кислоты ($C HNO_3 = 10^{-4}$ М, $I = 10$ мА) составляет $U \sim 600$ В [9], находим мощность, потребляемую разрядом $W=UI \sim 6$ Вт. Тогда энергетический выход азотной кислоты $n = R/W$ получим равным $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ моль/(Вт·с) $\sim 0,108$ моль/(кВт·ч).

Выходы оксида азота (II) при различных способах синтеза

Метод получения	Выход NO , моль/(кВт·ч)	Литература
Метод заключается в нагреве плазменной дугой азота и кислорода до температуры плазмы и их последующем охлаждении с предельно большой скоростью. Мольное соотношение $N_2:O_2$ 1:1, давление в генераторе плазмы $5 \cdot 10^6$ Па, температура газа в дуге 4500 °С.	1,75	[10]
Образование NO из азота и кислорода, взятых в различных соотношениях, при микроволновом разряде с частотой 2460 МГц, $P=50-400$ мм рт.ст, токе 50–700 мА	0,77	[11]
Аммиачный способ	4,125	[12]
Электродуговые установки (ведение процесса при температуре 3100 К, $P=10$ атм)	2,36	[12]
Плазмохимический метод получения NO при $T > 2500$ К При синтезе из воздуха При синтезе из эквимолярной смеси N_2 и O_2	1,26 1,48	[13]
Получение NO в электродуговых печах	1,5	[14]
Квазиравновесные системы при давлении 20–30 атм, $T = 3000-3500$ К	4,15	[14]
При атмосферном давлении в несамостоятельных разрядах, поддерживаемых сильноточными пучками релятивистских электронов	5,35	[14]
Неравновесный СВЧ-разряд с магнитным полем, работающим в условиях электронно-циклотронного резонанса	12,48	[14]

Выходы оксида азота NO , генерируемого различными способами, представлены в таблице.

При сопоставлении выхода азотной кислоты в условиях наших экспериментов с приведенными в таблице выходами оксидов азота нужно учитывать, что в раствор переходит лишь малая доля NO . Можно полагать, что изменение конструкции ячейки даст возможность увеличить выход не менее чем на порядок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-96316-цчр-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brisset J.L., Lelievre J., Doubla A., Amouroux J.* Interactions with aqueous solutions of the air corona products. *Revue Phys. Appl.* 1990. 25. N 6. P. 535–543.
2. *Chabchoub M., J.-L. Brisset J.-L., Czernichowski A.* Gliding arc treatment of aqueous solutions near atmospheric pressure // 12th International Symposium on Plasma Chemistry. Proceedings. ISPC 12. 1995. Minneapolis. V. 2. P. 801–806.
3. *Хлюстова А.В.* Процессы переноса компонентов раствора I-I электролитов в системе плазма-раствор: Автореф. дис. канд. хим. наук. Иваново, 2004.
4. *Трошенкова С., Хлюстова А.В., Максимов А.И.* Влияние тлеющего разряда с электролитным катодом на свойства раствора // Сборник материалов III Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново, 2002. Т. 1. С. 352–354.
5. *Кравченко А.В., Берлизорова С.А., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С.* Об изменении свойств воды, подвергшейся низкотемпературному плазменному электролизу // *Химия высоких энергий*. 2004. Т. 38. № 5. С. 375–379.
6. *Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И.* Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 4. С. 57–61.
7. *Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Изменение кислотности растворов под действием тлеющего разряда в условиях инициирования реакций, влияющих на значение pH // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 5. С. 37–40.
8. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. М.: Химия, 1978.
9. *Хлюстова А.В., Максимов А.И.* Катодное падение потенциала и коэффициенты электронной эмиссии из жидкого катода в тлеющем разряде атмосферного давления // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 5. С. 35–37.
10. *Оулет Р., Барбье М., Черемисинофф П. и др.* Технологическое применение низкотемпературной плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1983. 144 с.
11. *Мак-Таггарт Ф.* Плазмохимические реакции в электрических разрядах. М.: Атомиздат, 1972. 256 с.
12. *Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме* // Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965.
13. *Суриц Л.А.* Плазмохимические процессы и аппараты. М.: Химия, 1989. 304 с.
14. *Русанов В.Д., Фридман А.А.* Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.

Поступила 10.02.06

Summary

In the present work the change of acidity and electroconductivity of electrolyte solutions under the action of glow discharge of atmospheric pressure were under study. The changes in solution properties under discharge treatment were found out to be attributed to the formation of nitrogen oxides in plasma zone with their following solution in liquid phase. The rate of atmospheric nitrogen bonding in plasma zone above the solution surface was estimated.
