

ПЛАЗМОИНИЦИИРОВАННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

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

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

Газоразрядная активация растворов электролитов является перспективным методом инициирования гомогенных и гетерогенных реакций. Возможные направления ее практических применений включают модифицирование природных и синтетических полимерных материалов [1], стерилизацию растворов и изделий [2], очистку воды [3-6]. Рациональное применение плазменно-растворных систем требует знания механизма и эффективности активирования, также как химизма иницируемых реакций при разных типах газовых разрядов. Целью настоящего исследования было изучение действия тлеющего разряда и диафрагменного разряда атмосферного давления на водный раствор красителя метиленового синего.

Тлеющий разряд атмосферного давления постоянного тока возбуждали между металлическим электродом (анодом) и поверхностью раствора красителя (рис. 1, А, Б). Катод был изготовлен из меди, анод – из нержавеющей стали. Эксперименты проводились в атмосфере аргона или воздуха. Ток разряда изменяли в интервале 20 – 50 мА, напряжение на электродах составляло до 5 кВ. Объемы растворов в экспериментах с возбуждением разряда в воздухе были 300 и 80 мл. При зажигании разряда в атмосфере аргона использовали ячейку с объемом раствора 80 мл.

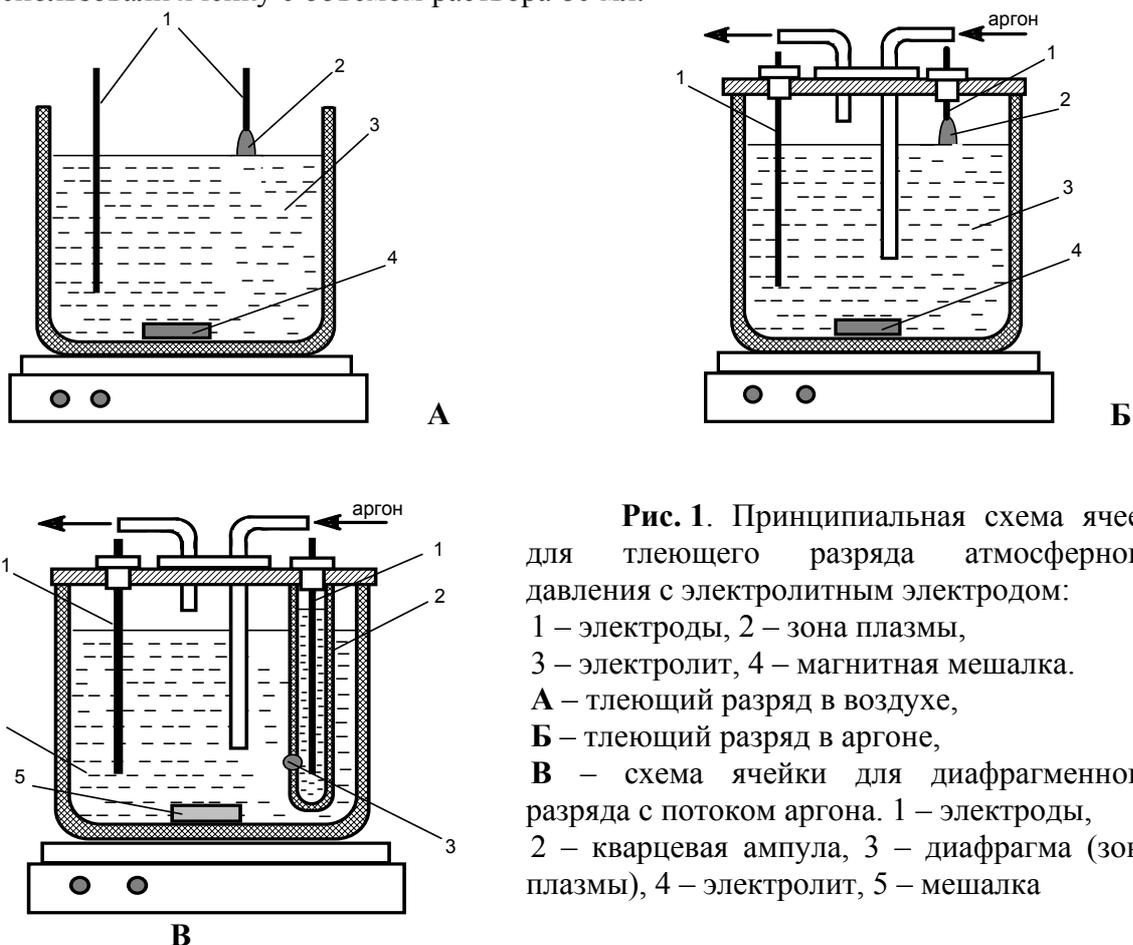


Рис. 1. Принципиальная схема ячеек для тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным электродом: 1 – электроды, 2 – зона плазмы, 3 – электролит, 4 – магнитная мешалка. А – тлеющий разряд в воздухе, Б – тлеющий разряд в аргоне, В – схема ячейки для диафрагменного разряда с потоком аргона. 1 – электроды, 2 – кварцевая ампула, 3 – диафрагма (зона плазмы), 4 – электролит, 5 – мешалка

На рис. 1, в показан вариант ячейки для возбуждения диафрагменного разряда. Один из электродов, выполненных из нержавеющей стали, находился в кварцевой ампуле. В нижней части ампулы имелась диафрагма диаметром около 2 мм, в области которой при приложении внешнего напряжения и зажигался разряд. Ток разряда в наших опытах составлял 20 – 50 мА, напряжение на электродах не превышало 1 кВ. Эксперименты проводились при горении разряда в как в стационарных условиях (без потока газа), так и при наличии потока аргона через ячейку.

Использовались водные растворы красителя метиленового синего с исходной концентрацией 0,01 г/л. Величину pH регулировали, добавляя в раствор H_2SO_4 или NaOH. Для создания проводимости растворов, необходимой для зажигания диафрагменного разряда, в раствор вводили Na_2SO_4 .

Кинетику деструкции красителя исследовали спектрофотометрическим методом. Спектры пропускания растворов в диапазоне длин волн 220-350 нм и 450-750 нм регистрировали на приборе Specord M-40, периодически отбирая пробы раствора из реактора.

Предварительные эксперименты показали, что время обработки до полного обесцвечивания раствора в зависимости от типа разряда, pH раствора и разрядного тока составляло от 5 до 90 мин. Нами было обнаружено также, что при плазменной обработке наблюдается "пост-эффект": протекание процессов, вызванных действием разряда на раствор, после выключения разряда. Так, мы наблюдали, что в кислой среде после прекращения действия разряда концентрация красителя в растворе продолжала уменьшаться. Для выяснения природы пост-эффекта были выполнены следующие серии опытов.

1. Растворы красителя (исходное значение $pH=3$) подвергали плазменной обработке тлеющим или диафрагменным разрядом при токе 50 мА в течение 2, 5 и 10 мин, затем отбирали пробы из реактора и изучали изменение спектров поглощения раствора красителя во времени после плазменной обработки.

2. Растворы электролита ($H_2O + H_2SO_4 + Na_2SO_4$) с $pH=3$ обрабатывали с использованием разрядов обоих типов в течение 2, 5 и 10 мин. Сразу же после прерывания разряда добавляли в активированный раствор 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 пункту 2, с той лишь разницей, что краситель добавляли к обработанным растворам не сразу, а через 20 мин.

В результате действия разрядов обоих типов в видимой области спектра поглощения красителя наблюдалось снижение оптической плотности растворов (рис. 2). Рост тока разряда в любом случае приводил к ускорению деструкции красителя, причем скорость процесса оказалась больше в кислой среде ($pH<4$). Существенно, на наш взгляд, что под действием диафрагменного разряда при прочих близких условиях опытов раствор обесцвечивался быстрее (рис. 2, 3).

При горении тлеющего разряда в атмосфере аргона изменение оптической плотности протекало медленнее, чем при разряде в воздухе. Полное обесцвечивание раствора метиленового синего достигалось при 15-минутной плазменной обработке на воздухе, тогда как при использовании разряда в аргоне даже 30-минутная обработка уменьшала оптическую плотность в максимуме полосы поглощения красителя ($\lambda_{max} = 667$ нм) только на 80% при прочих равных условиях опытов. Для диафрагменного разряда таких различий мы не наблюдали, деструкция красителя протекала практически с одинаковой скоростью независимо от состава газа над поверхностью раствора.

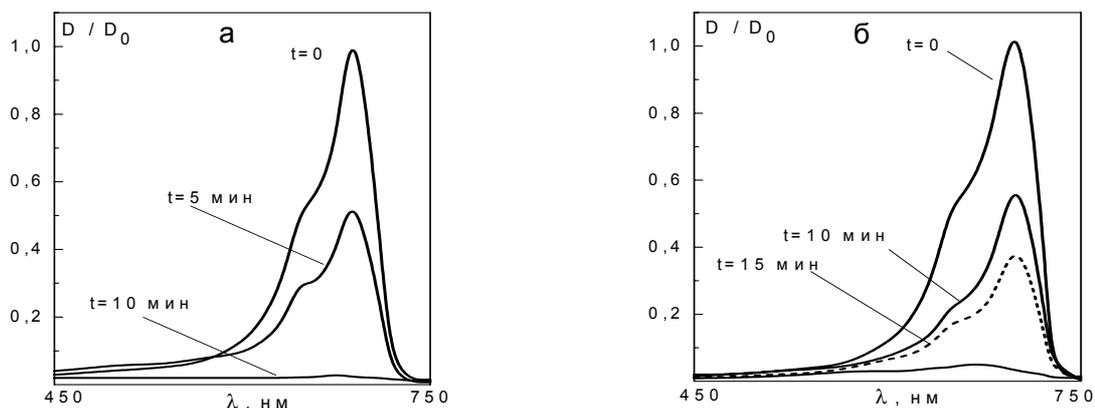


Рис. 2. Спектры поглощения красителя метиленового синего в растворе в процессе плазменной обработки (t – время обработки). Ток разряда 20 мА, $pH \approx 3$.

а – диафрагменный разряд, б – тлеющий разряд

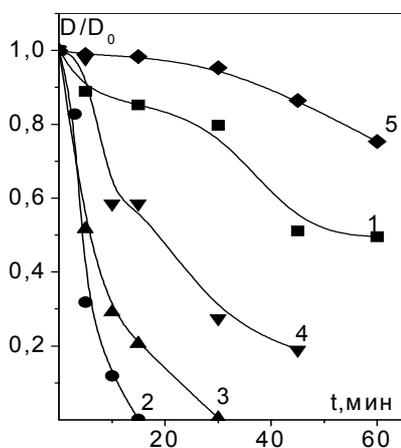


Рис. 3. Изменение оптической плотности раствора красителя метиленового синего при различных условиях плазменной обработки
 1- диафрагменный разряд, $pH \approx 10$, ток 20 мА,
 2- диафрагменный разряд, $pH \approx 3$, ток 20 мА,
 3- тлеющий разряд, $pH \approx 3$, ток 20 мА,
 4- диафрагменный разряд,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

Вид спектров поглощения в области 450-750 нм практически не менялся и был одинаков для обоих типов разряда (рис. 2). В то же время в УФ-области мы 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, близких значениях токов разряда и pH . 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 разряды различаются скоростью генерации активных 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, мы считаем, что в диафрагменном разряде к химической активации раствора добавляется действие ударной волны, возникающей при горении разряда. Видимо, это и является причиной того, что продукты деструкции молекул красителя под действием диафрагменного разряда иные, чем под воздействием тлеющего, что находит свое отражение в спектрах поглощения обработанных в плазме растворов.

Различие в действии двух типов разряда на растворы проявляется и в пост-эффектах, отмеченных выше. При этом предварительное кратковременное воздействие диафрагменного разряда вызывает больший эффект, чем воздействие тлеющего при одинаковых условиях (рис. 4). 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 раствор. На свету деструкция метиленового голубого после плазменной обработки всегда протекала быстрее, чем в темноте.

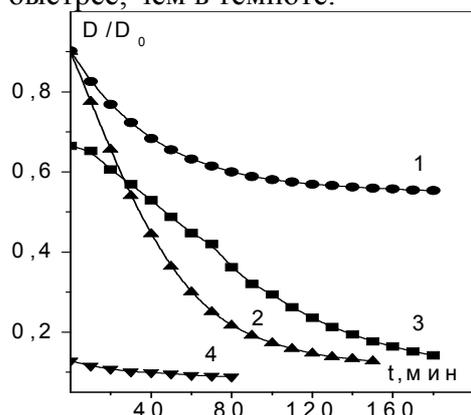


Рис. 4. Изменение оптической плотности раствора метиленового синего ($\lambda_{\text{макс.}}=667$ нм) после плазменной обработки (пост-эффект). Ток разряда 50 мА, объем раствора 300 мл, pH \approx 3.

1-тлеющий разряд, время обработки 5 мин
2, 3, 4- диафрагменный разряд (время обработки 2, 5 и 10 мин)

После обработки раствора красителя тлеющим разрядом в атмосфере аргона наблюдавшийся нами пост-эффект был весьма незначительным: после 5- минутной плазменной обработки содержание красителя уменьшилось на 10% при выдержке 1 час, тогда как при горении тлеющего разряда в воздухе при тех же условиях уменьшение оптической плотности раствора составило 50%.

Объясняя полученные результаты, следует учитывать, что 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 них сравнительно хорошо изучено лишь образование первичных химически активных частиц, а также пероксида водорода под действием импульсных разрядов и квазистационарного тлеющего разряда.

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 предварительно обработанные разрядом растворы электролитов. Таким образом, мы можем 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 подвергнутому 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. M.Simor, M. Āernak, H. Krump, I.Hudes // 13 th Symp. on Application of Plasma Processes, January 15-21, Tale, Low Tatras, Slovakia, Symp. Proceedings, p.136-137.
2. Masayuki Sato, Takashi Ohgiyama, J.S. Clements // IEEE Transactions on Industry Applications. 1996, V. 32, № 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, V.32, L132-L137.
4. Bing Sun, Masayuki Sato, J.S. Clements // J.Phys. D: Appl.Phys., 1999, V. 32, p.1908-1915.
5. Anto Tri Sugarto, Masauri Sato // Thin Solid Films. 2001, V.386, p. 295-299.
6. Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar, Salman Akbar Malik // Plasma Sources and Technology. 2001, V. 10, p.82-91.