

ГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ГАЗОРАЗРЯДНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.

А.С. Коробков¹, А.И. Максимов²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет.
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7. ask@ihnr.polytech.ivanovo.su.

²Институт химии растворов РАН.
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1.

Активация гетерогенных и гомогенных процессов в растворах под действием газоразрядной плазмы может найти и уже находит разнообразные применения: для очистки воды и водных растворов, для очистки газов, для стерилизации растворов и изделий, а для модифицирования синтетических и природных полимерных материалов. В то же время такие системы с жидкостными электродами изучены в гораздо меньшей степени, чем классическая газоразрядная плазма пониженного или атмосферного давления. В настоящее время активация растворов газовыми разрядами, особенно атмосферного давления, изучена еще совершенно недостаточно. Ситуация в этой области характеризуется этапом накопления и обобщения экспериментальных данных. Прежде всего, это относится к вопросам изучения кинетики и механизмов инициируемых в растворах химических превращений. На наш взгляд, подход к таким исследованиям должен учитывать два фактора – природу первичных активных частиц и кинетику их генерации в растворе и в контактирующей с ним зоне плазмы, а также – возможность влияния газового разряда на сам раствор, как среду, в которой разворачиваются исследуемые процессы, возможность модифицирования свойств этой среды. К выводу о необходимости учета второго фактора авторов привел анализ совокупности экспериментальных данных, полученных в институте химии растворов РАН за последние годы. Эти данные, частично сведенные в таблице, касаются двух типов плазменно-растворных систем. Это тлеющий разряд атмосферного давления (воздух и аргон), как правило, с электролитным катодом и диафрагменный разряд, возникающий внутри раствора как результат пробоя пузырька пара, образующегося в отверстии разделяющей ячейку диафрагмы. Если в первом случае воздействие на раствор связано, прежде всего, с бомбардировкой его поверхности инжектируемыми из плазмы ионами (включая положительные ионы аргона, азота, кислорода), то во втором случае ионы не являющиеся продуктами ионизации молекул воды отсутствуют, но в объеме раствора возникает интенсивная звуковая волна, сопровождающаяся кавитационными явлениями.

Таблица.

Эффекты воздействия газового разряда на растворы электролитов, объяснение которых требует учета изменений структуры раствора.

Вид разряда	Раствор	Процесс, свойство	Эффект
1. Диафрагменный и тлеющий разряд (воздух, аргон).	Водный раствор красителя метиленового синего с добавкой $H_2SO_4+Na_2SO_4$.	Окисление красителя.	Ускорение окисления красителя, при использовании раствора, предварительно обработанного разрядом, не объясняемое синтезом пероксида водорода.
2. Диафрагменный разряд.	Растворы и H_2SO_4 NaOH.	Электропроводность раствора.	Уменьшение электропроводности рас-

3. Тлеющий разряд.		ЯМР – спектр.	творов в результате обработки диафрагменным разрядом. Изменение хим. сдвига протона.
4. Тлеющий разряд (воздух).	Раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте.	Окисление дифениламина в тонком поверхностном слое.	Образование радикальных структур окисленного вещества.
5. Тлеющий разряд (воздух).	Дистиллированная вода с жидким индикатором, раствор иодида калия.	Окисление иодид-ионов, изменение pH раствора в узком сосуде.	Расслоение раствора в вертикальном направлении на ряд зон.
6. Тлеющий разряд в замкнутой ячейке в Ag и воздухе; в газовой фазе анод, катод или оба электрода.	Водные растворы KOH, HCl, KCl.	Кислотность и электропроводность растворов.	Возрастание кислотности и изменение электропроводности, аналогичные эффекту титрования сильной щелочи сильной кислотой при отсутствии источника кислоты.
7. Диафрагменный разряд.	Водные растворы NaOH и HCl.	Электрофоретическая подвижность микрокристаллической целлюлозы в водном растворе.	Изменение электрофоретической подвижности МКЦ в результате предварительной обработки раствора диафрагменным разрядом.
8. Диафрагменный разряд.	Водные растворы NaCl.	Стерилизация раствора.	Появление бактерицидных свойств раствора, не объясняемых накоплением пероксида водорода.

На наш взгляд в описанных выше условиях поиска механизмов изменения структуры раствора должны учитывать два фактора: нарушение сетки водородных связей под действием ионной бомбардировки или сдвиговых деформаций, инициируемых ударной волной и нарушение структуры в результате инъекции в раствор из зоны плазмы чужеродных ионов. Следует подчеркнуть, что в настоящее время невозможно однозначно ответить на вопрос о судьбе инжектируемых в раствор чужеродных ионов. Можно рассматривать две потенциальные возможности их поведения – рекомбинацию с противоионом с образованием газообразного продукта и химически активной частицы и гидратацию с последующей стабилизацией гидратированных ионов в растворе. Эти вопросы являются предметом будущих исследований.

В свете вышеизложенного мы рассматриваем следующие пути экспериментальных исследований возможности изменений структуры растворов электролитов под действием газового разряда:

1. Исследования термодинамики кинетики химических превращений и транспортных процессов в модифицированных растворах. Константы равновесия и константы скоростей, подвижности ионов, электрофоретическая подвижность коллоидных частиц.

2. Физические и структурные свойства модифицированных растворов. Плотность, вязкость, скорость ультразвука, рассеяние рентгеновского излучения и т.д. Отсюда – информация о сольватационных процессах в растворах.

3. Спектральные исследования. ИК - спектры в дальней области, спектры ЯМР (протоны, углерод).

Ниже представлена схема изготовленной нами установки для кинетических исследований. Цель этих исследований – определение скоростей генерации первичных активных частиц – радикалов и сольватированных электронов, измерения скоростей протекающих в растворе окислительно-восстановительных процессов и влияния на их кинетику газоразрядного модифицирования растворов.

В качестве первых модельных соединений мы выбрали гексацианоферроат и гексацианоферриат калия, дающие возможность фотометрического контроля скорости окислительно-восстановительных процессов.

