

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДА

И.К. Стройкова, А.И. Максимов, А. Гречин

Институт химии растворов РАН

153045, Академическая, 1, Иваново, Россия. aim@ihnr.polytech.ivanovo.su

Реализация химических превращений в экстремальных условиях позволяет решать многие проблемы, недоступные «классической химии». Технологические процессы, основанные на таких реакциях, относят к высоким технологиям. Одно из ведущих мест среди них занимает газоразрядная активация, сочетающая в себе эффективную генерацию химически активных частиц с возможностями других методов и имеющая, в связи с этим, дополнительные каналы воздействия на обрабатываемое вещество. Наиболее перспективными для практического применения, но также и наименее изученными являются плазменно-растворные системы: тлеющий разряд на поверхности раствора (ТГР) и диафрагменный разряд, возникающий внутри электролита (ДГР). Проведенные нами исследования показали, что эффективность действия этих разрядов в растворе различна, что, как мы предполагаем, связано с различным механизмом их действия в растворе.

Ранее на основе проведенного анализа инициируемых разрядом окислительно-восстановительных реакций с участием неорганических ионов Γ , Mn^{+7} , Mn^{+2} , Cr^{+6} , Cr^{+3} , Fe^{+2} и Fe^{+3} нами было выявлено, что диафрагменный и тлеющий разряды вызывают протекание как окислительных, так и восстановительных процессов. Генерирование обоих типов разряда в водных растворах активных красителей приводило к окислению органических молекул. Подобным же образом разряды воздействовали на более сложные объекты, такие как клетки микроорганизмов, приводя к стерилизации используемых растворов. При этом во всех экспериментах наблюдалась гораздо большая эффективность химического воздействия плазмы ДГР в растворах электролитов по сравнению с ТГР. Кроме этого, при инициировании диафрагменного разряда проявлялся сильный пост-эффект, а предварительная активация растворителя приводила к протеканию реакций, подобных процессам, вызываемым прямой активацией.

Мы полагаем, что подобные различия в эффективности действия разрядов не могут быть вызваны их разной химической составляющей, определяемой природой химически активных частиц, генерируемых при возбуждении разряда. Проведенный нами анализ природы химически активных частиц, инициируемых под действием тлеющего и диафрагменного разрядов в газовой фазе и в растворе (табл.1) показал, что химический состав образуемых при инициировании разрядов атомов и радикалов примерно одинаков. Что касается кинетики их образования, нет оснований полагать, что скорости генерирования частиц различны.

Таблица 1. Первичные активные частицы тлеющего и диафрагменного разрядов

Тлеющий разряд		Диафрагменный разряд	
Газовая фаза	Раствор	Газовая фаза	Раствор
$O_3, O_2(a^1\Delta_g), OH, HO_2, O,$	H, O, OH, e	H, OH, O	H, OH, O, e

Более того, образующиеся в зоне плазмы окисляющие агенты, как правило, являются короткоживущими частицами, поэтому они не могут оказывать влияния на процессы, протекающие в период пост-эффекта газоразрядной обработки. Тем более, генерированием активных частиц нельзя объяснить эффективность предварительной активации среды диафрагменным разрядом. Это позволило нам полагать, что в действии ДГР есть дополнительный вклад, отсутствующий в случае ТГР и связанный, как мы считаем, с возникновением ударной волны в районе диафрагмы.

Дело в том, что отличительной чертой диафрагменного разряда является его нестационарность и импульсный характер. При возрастании плотности тока в диафрагме механизм баланса тепла нарушается, возникает перегревная неустойчивость и образуется паровой пузырь, перекрывающий отверстие диафрагмы. Прохождение тока в цепи прекращается, и вся ЭДС прикладывается к паровому зазору. Если ее величина превышает минимальное напряжение зажигания разряда, возможно развитие электрического пробоя. В единичном импульсе диафрагменного разряда ток возрастает в среднем в 2 раза, а исходное напряжение за счет самоиндукции системы – в 2.5 - 3 раза, поэтому при длительности разрядного импульса 1-2 мс энергия разряда составит около 0.05 Дж. Оценки показывают, что температура, возникающая в микрообъеме плазмы, может повышаться до 10^5 К, что приводит к возникновению избыточного давления около 1000 атм., вызывающего развитие ударной волны в растворе.

Для прямого экспериментального наблюдения проявления эффектов ударной волны в растворе под действием диафрагменного разряда нами исследовался процесс механического разрушения твердых тел вблизи зоны горения разряда. При этом степень разрушения, к примеру, графитового электрода за 1 час достигала 8 - 11%.

На наш взгляд, ударная волна может вносить дополнительный вклад в химическую активацию растворов. При этом возможно ее действие на растворитель, на растворенное вещество и помещенный в раствор объект (частицы целлюлозы, микробную клетку), диспергируя его на более мелкие составляющие, разрыхляя поверхность и ускоряя ее окисление.

В разбавленных же растворах, с которыми, как правило, мы имеем дело, можно ожидать значительных эффектов действия сдвиговых напряжений на сетку водородных связей и структуру воды. Этим и может быть объяснен эффект изменения свойств обрабатываемого объекта в результате предварительной газоразрядной активации растворителя, поскольку при активации самой среды отсутствуют непосредственные вклады активных частиц и ударной волны в обработку растворенного вещества или объекта.

Эта гипотеза подтверждается нашими исследованиями физико-химических свойств

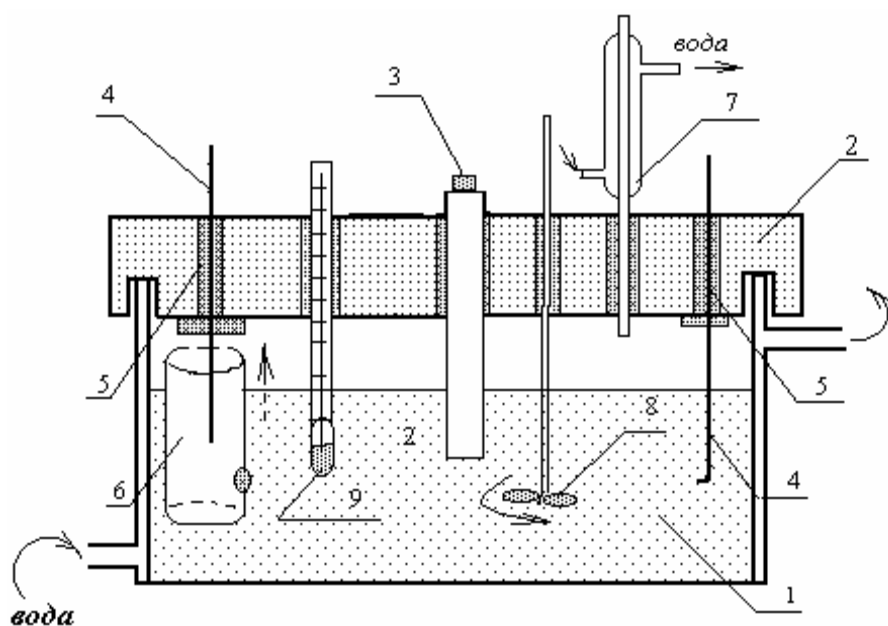


Рис.1. Схема диэлектрической крышки плазмохимической ячейки, участвующей в генерировании тлеющего и диафрагменного разрядов: 1 – стеклянная ячейка с раствором; 2 – тефлоновая крышка; 3 – датчик кондуктометра (рН-метра); 4 – графитовые электроды; 5 – тефлоновые втулки; 6 – кварцевая ампула; 7 – обратный холодильник, 8 – электрическая мешалка; 9 – термометр.

водных растворов электролитов, активируемых газовыми разрядами, на основе контроля изменения значений их кислотности и электропроводности.

Для исследования влияния газовых разрядов на свойства растворов выполнены измерения электропроводности и кислотности водных растворов органических (активные красители) и неорганических веществ. Изменения электропроводности воды под действием газового разряда контролировалось в диапазоне 0.01 - 199 мС/м, а изменения рН – в пределах значений 0.1 – 13.9. Датчики приборов помещались непосредственно в раствор, служивший катодом в цепи газового разряда. Измерения проводились в замкнутых термостатированных ячейках (рис.1).

Экспериментально установлено, что действие разрядов на водные растворы приводит к изменению их электропроводности и кислотности, причем характер и скорость этих изменений сильно зависит от типа разряда и природы раствора. В случае гидроксида натрия активация тлеющим и диафрагменным разрядами приводит к уменьшению исходного значения проводимости (рис.2). Электропроводность серной и соляной кислот при воздействии диафрагменного разряда также уменьшается в несколько раз, тогда как в ходе их обработки тлеющим разрядом наблюдается ее рост.

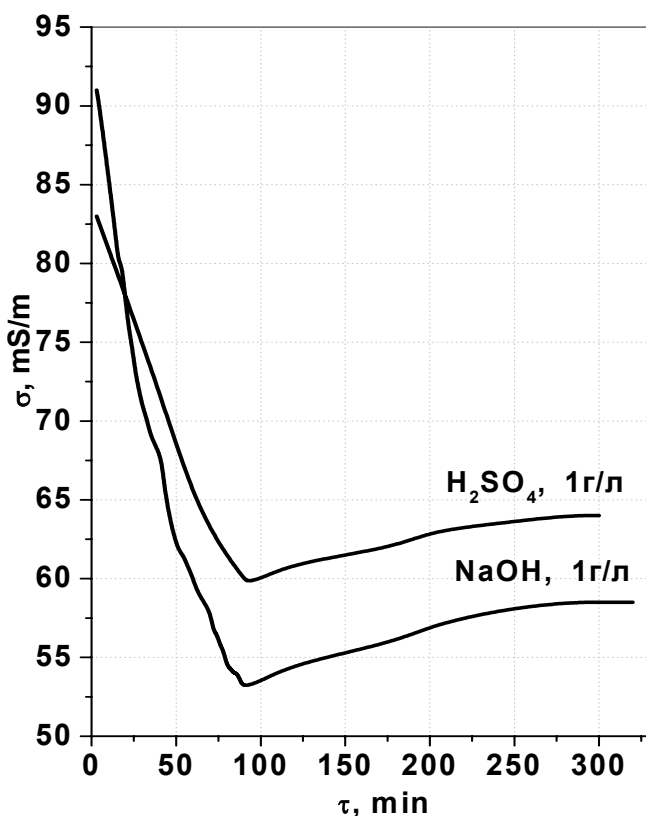


Рис.2. Изменение проводимости растворов при непосредственной обработке (левая ветвь кривой) и в послесвечении диафрагменного разряда (правая ветвь кривой)

Для всех остальных изученных растворов (органические активные красители, иодид калия, хлорид натрия) действие тлеющего газового разряда приводит к росту электропроводности (на 2 – 3 порядка за час обработки), а длительная активация диафрагменным разрядом (до трех часов) не приводит к какому-либо изменению исходных значений проводимости (рис.3).

Кислотность растворов, активируемых тлеющим газовым разрядом, за 1 час возрастает в несколько раз (изменение рН на 3 - 8 единиц). В случае диафрагменного разряда кислотность со временем обработки не меняется (рис.4).

Очевидным объяснением наблюдаемых эффектов возрастания проводимости и кислотности водных растворов под действием ТГР является образование оксидов азота в зоне плазмы с последующим их растворением в воде. Поэтому в случае гидроксида натрия уменьшение проводимости связано, вероятнее всего, с нейтрализацией раствора. Об этом говорит и возрастание кислотности.

В случае инициирования ДГР меняются, уменьшаясь, лишь значения проводимости кислот и щелочей. Кислотность и электропроводность всех остальных растворов не меняется за несколько часов обработки, поскольку добавочные ионы в объем раствора не поступают. Мы считаем, что это вызвано изменением структуры жидкости под действием быстрых сдвиговых напряжений ударной волны. Дело в том, что в растворах щелочей и кислот, в отличие от солей, проявляется эстафетный механизм передачи Н и ОН. Поэтому

структурные изменения в растворе могут проявляться в характере изменения значений его проводимости. Это подтверждается тем, что после выключения внешнего источника измененная структура жидкости медленно релаксирует, но к исходной за длительное время не возвращается (рис.2).

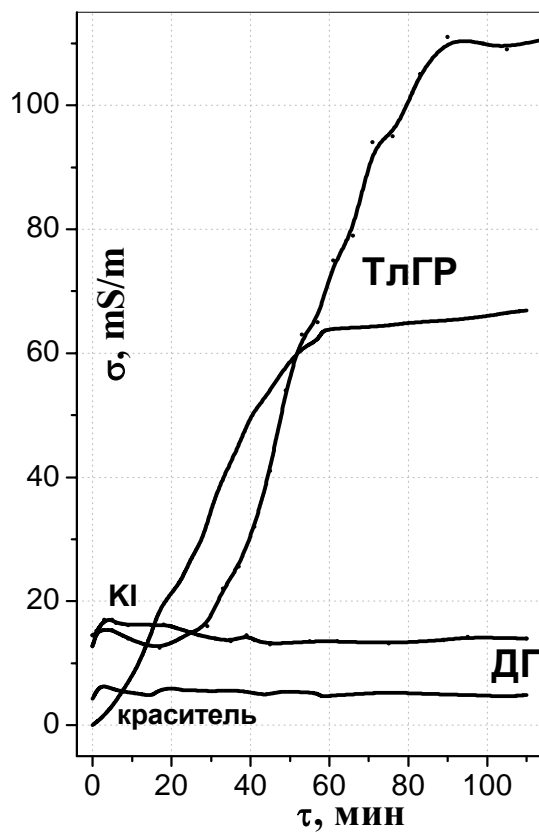


Рис.3. Изменение проводимости водных растворов под действием газовых разрядов

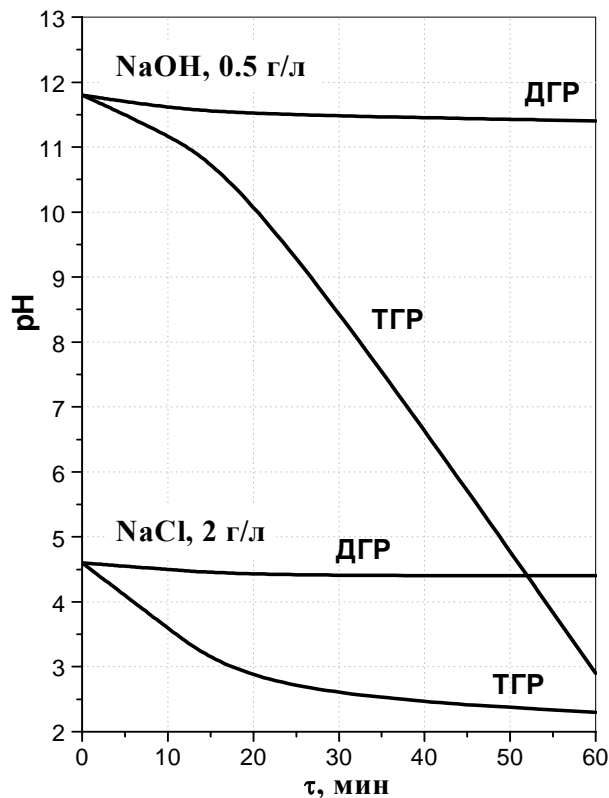


Рис.4. Влияние газоразрядного воздействия на кислотность водных растворов электролитов