

Т.М Держач, Н.М. Щеголихина

Днепропетровский госуниверситет

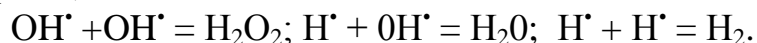
ДЕЙСТВИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО НЕРАВНОВЕСНОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрено действие низкотемпературного неравновесного плазмохимического разряда на растворы циан-, хром- и марганецсодержащих соединений. Изучена зависимость образующегося под действием такого разряда пероксида водорода от природы электролита, количества пропущенного электричества и давления газа, в котором происходит разряд.

Одним из способов получения низкотемпературной плазмы является использование разряда, возникающего между твердым и жидким электродами (электролит, дистиллированная вода и . т.д.). Впервые подобный разряд (между электролитом и графитовым электродом) был получен Г. Плантэ в 1875 г. Экспериментальные исследования, проведенные в последнее время, показывают, что по характеру внешних проявлений такие разряды аналогичны разрядам с твердыми электродами, но структура катодной области у жидкого электрода является специфической [1].

Разряды с жидкими электродами представляют интерес в связи со всевозможными технологическими применениями, например для очистки сточных вод от тяжелых металлов [2] и токсичных соединений [3;4], антимикробного обезвреживания тлеющим разрядом патогенных видов бактерий в воде [5], обеззараживания шахтной воды [6], очистки жидких радиоактивных отходов методом люминесцентного электролиза [7], при использовании низкотемпературной неравновесной плазмы пониженного давления в стадии пробоподготовки для атомно-абсорбционного анализа [8].

Механизм действия таких разрядов по сей день не установлен. Общие положения сводятся к протеканию реакций с участием молекул, ионов, радикалов, находящихся в основных и возбужденных состояниях. После первоначального образования H^\bullet и OH^\bullet в разряде состав продуктов в дальнейшем определяется соотношением трех конкурирующих реакций:



Многочисленные исследования подтверждают быстрое исчезновение образующихся в разряде радикалов OH^\bullet [1], которое может происходить различными путями и приводить к возникновению следующих продуктов: молекулярных - H_2 и H_2O_2 , радикальных - H^\bullet и OH^\bullet , ионных - OH^+ и H_3O^+ . Между этими частицами протекают разнообразные реакции, конечными продуктами которых есть H_2 , H_2C_2 и O_2 . Выход их зависит от условий воздействия.

В работе изучен процесс образования пероксида водорода в разбавленных водных растворах различных соединений под действием электрического разряда пониженного давления. Обработке подвергали модельные растворы, содержащие марганец и хром в различной степени окисления, а также модельные цианистые растворы

Воздействие электрическим разрядом производили в специальном реакторе [8], конструкция которого позволяла располагать анод из нержавеющей стали на расстоянии 7-10 мм над поверхностью обрабатываемой жидкости, поддерживать температуру раствора, не превышающей 50°C, и производить откачку газовой фазы. Катодом служил сам обрабатываемый раствор, так как стальной стержень, служащий противэлектродом, был заглублен в него на 5 мм. При проведении обработки вакуум поддерживался на уровне 1×10^4 Па, сила тока менялась от 10 до 125 мА.

При обработке в растворе происходили окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся изменением pH растворов. Образование пероксида водорода фиксировали титриметрически - перманганатометрическим и иодометрическим методами [9].

Из графиков изменения содержания пероксида водорода в разбавленных водных растворах различных соединений под действием плазмы (рис.1) следует, что выход пероксида сильно зависит от природы электролита и в ряде случаев (кривые 1,2) скорость образования H_2O_2 при обработке электролита оказывается более высокой, чем при обработке чистой воды (кривая 3). Окислительно-восстановительные процессы, протекающие при этом в растворах, происходят, по-видимому, за счет взаимодействия как радикалов из воды, так и пероксида водорода. Возможно также изменение валентности растворенного вещества под прямым действием плазмы.

При пропускании электрического разряда пониженного давления через цианосодержащий раствор количество образующегося пероксида водорода пропорционально количеству электричества. Такая же зависимость наблюдается и для растворов различных соединений хрома (рис. 2). Постепенно с увеличением времени обработки раствора KCN выход пероксида водорода падал, что предположительно объясняется дальнейшей его реакцией с гидроксильными радикалами.

Из рис.3 видно, что для растворов хромата калия характерна зависимость содержания нарабатываемого пероксида водорода от исходной концентрации электролита. Давление газа, при котором происходит разряд, также существенно влияет на генерацию пероксида водорода. С увеличением разряжения растет скорость образования H_2O_2 (рис. 4).

Известно [1], что исследование спектра излучения слоя жидкости, являющейся катодом, показало наличие интенсивных линий молекул водорода. Все это свидетельствует о том, что внутри катода возникают

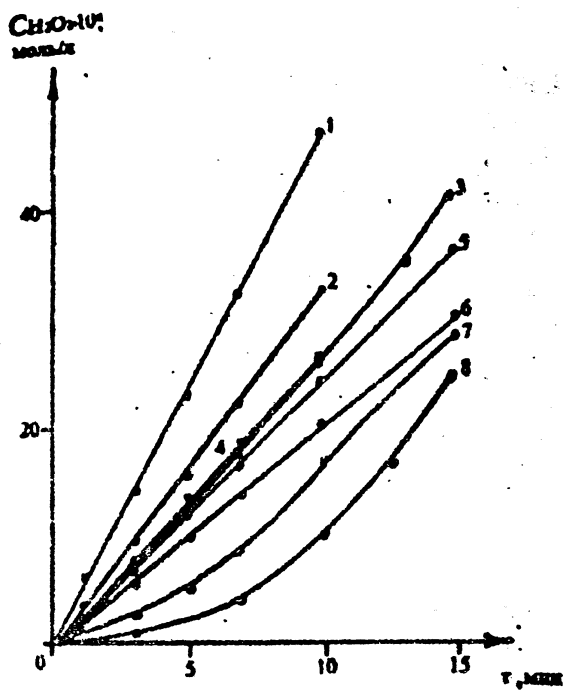


Рис.1 Изменение содержания H_2O_2 от времени обработки плазмой при $I=25mA$ и $P=1,2 \times 10^4 Pa$ для разбавленных растворов электролитов: 1 – $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; 2 – $MnSO_4$; 3 – H_2O ; 4 – KCN ; 5 – $MnAc_2$; 6 – K_2CrO_4 ; 7 – $K_2Cr_2O_7$; 8 – $KMnO_4$

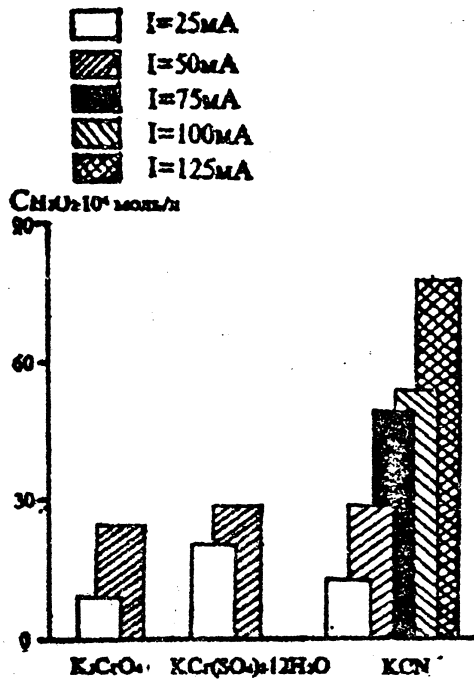


Рис.2. Зависимость содержания H_2O_2 количества электричества, пропущенного через растворы электролитов, при экспозиции плазмы в течение 10 мин

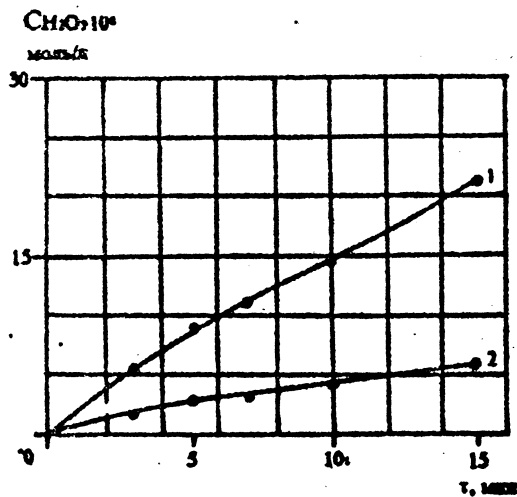


Рис.3. Зависимость выхода H_2O_2 от времени обработки плазмой при $I=25mA$ и $P=4 \times 10^4 Pa$ для раствора K_2CrO_4 с различной концентрацией: 1 – $2,6 \times 10^{-4}$ моль/л, 2 – $7,0 \times 10^{-4}$ моль/л

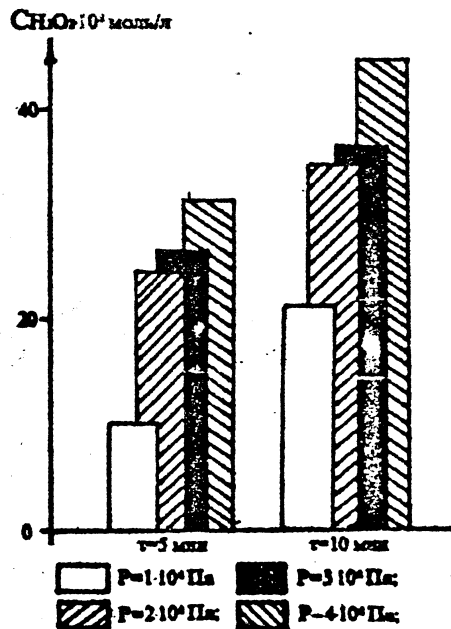


Рис.4 Зависимость содержания H_2O_2 в растворе K_2CrO_4 , обработанном тлеющим разрядом в течение 5 и 10 мин при $I=50 mA$ от давления

плазменные пузырьки. Появление свободных электронов внутри жидкости связано с фотоионизацией молекул воды и отрывом электрона от отрицательного иона под действием света. При достаточно высокой плотности тока электрическое поле, проникающее в электролит, вытягивает электроны из микропузырьков плазмы, находящихся внутри жидкости. Пероксид водорода может образовываться в паровой фазе, а также за счет рекомбинации ионов противоположного знака или электролитических процессов в жидкой фазе.

Установлено, что скорость генерирования пероксида водорода при действии низкотемпературной неравновесной плазмы пониженного давления в разбавленных растворах электролитов зависит от таких переменных, как рН и температура растворов электролитов, природа присутствующих растворенных веществ, каталитическая активность электрода, погруженного в раствор.

Библиографические ссылки

1. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Электрофизические процессы в разрядах с твердыми и жидкими электродами. Свердловск, 1989.
2. Удаление тяжелых металлов из водных растворов при обработке их плазмой несамостоятельного разряда. / ВЛ. Черняк, СВ. Ольшевский и др. // Плазмотехнология-97: Сб. науч. тр. Запорожье, 1997. С.55-57.
3. Плазменное обеззараживание воды в несамостоятельном разряде./ П.Н. Воронин, СВ. Ольшевский и др.//Там же. С 60-63.
4. Плазмохимическое обезвреживание цианосодержащих сточных вод./ Ф.А. Чмиленко, А.А. Пивоваров, Т.М. Деркач и др.// Химия и технология воды. 1996. Т.18, №4. С.416- 419.
5. Антимикробное действие тлеющего разряда на патогенные, условно-патогенные и индикаторные бактерии в воде./ А.В. Кравченко, О.А. Подгородний и др. // Там же. 1995. Т.17, №5,0.549.553.
6. Коновалов А.Ф., Карпушин Н.М. Исследование процесса обеззараживания шахтной воды физико-химическими факторами электроплазменного излучения.// Тез. конф. "Вода - проблемы и решения"¹¹. Днепропетровск, 1998. С.133-135.
7. Очистка жидких радиоактивных отходов методом люминесцентного электролиза. Л.З. Широков, Н.И. Щербина и др.// Там же. С.150-183.
8. Плазмохимическая пробоподготовка в атомно-абсорбционном определении серебра технологических растворах./ Ф.А. Чмиленко, А.А. Пивоваров, Т.М. Деркач, А.Н. Куксенко // Жур. аналит. химии. 1997 .Т.52, №4. С.352-355.
9. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. М.-Л., 1952, Т.2

Поступила в редколлегию 20. 06. 98