

УДК 541.14

ИНИЦИИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫЙ ДИЭЛЕКТРИК – ГАЗ – ЖИДКОСТЬ

© 2004 г. Н. А. Аристова*, И. М. Пискарев**, А. В. Ивановский***,
В. Д. Селемир***, Г. М. Спиров***, С. И. Шлепкии***

*Нижнетагильский технологический институт
Уральского государственного технического университета (УПИ)

**Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва

E-mail:piskarev@depni.npi.msu.su

***Российский федеральный ядерный центр (РФЯЦ-ВНИИЭФ), Саров Нижегородской области

Поступила в редакцию 20.06.2003 г.

Исследован выход активных частиц (радикалов OH^\cdot , озона, пероксида водорода, ионов), образующихся в слабоионизованной плазме вспышечного коронного электрического разряда ($V = 10$ кВ, $I \sim 10$ мА, $f \sim 100$ кГц) и наносекундного стримерного разряда ($V = 75$ кВ, $I \sim 80$ А, $f = 0.1$ Гц). Изучено перемешивание жидкости, обусловленное движением ионов в импульсном электрическом поле. Установлено, что наносекундный стримерный разряд по вызываемому им химическому эффекту эквивалентен пучку ускоренных электронов с энергией не менее 10 МэВ.

Возможность осуществления химических превращений под действием электрического разряда была обнаружена почти сто лет назад. В первых экспериментах был установлен необычный характер химических реакций. Оказалось также, что выход реакций превышает фарадеевский (т.е. при прохождении в цепи одного электрона происходит больше одного акта химических превращений). Детальные исследования процессов под действием электрического разряда проводились в разных лабораториях, было накоплено много интересных данных [1, 2]. Практическое применение нашло генерирование озона [3], а также сжигание веществ в высокотемпературной плазме. Ожидалось, что электрический разряд имеет большие перспективы применения для непосредственного осуществления химических реакций [4]. В последнее время интерес к электрическому разряду снова начал возрастать [5], так как было накоплено много новых данных по свойствам активных частиц, образующихся в плазме газового разряда, что открывает новые подходы к наблюдавшимся ранее явлениям и дает надежду на их практическое применение.

Под действием электрического разряда в газовой фазе генерируются активные частицы – радикалы, взаимодействие которых определяет дальнейший ход химических превращений. Реакции радикалов детально изучались на протяжении десятиков лет, и в этой области накоплен большой материал. Развитие химии высоких энергий позволило рассматривать реакции под действием электрического разряда как двухступенчатый процесс, в

котором первая стадия – образование химически активных частиц и их реакции между собой, а вторая – реакции активных частиц с другими веществами [6]. В рамках такого подхода появляется возможность использовать для описания и анализа реакций большой объем имеющихся в литературе данных, а также сравнивать различные процессы генерирования активных частиц.

В связи с этим представляет интерес проанализировать инициирование химических реакций под действием импульсного электрического разряда при напряжениях 10 и 75 кВ в системе твердый диэлектрик – газ – жидкость, импульсных токах от единиц миллиампер до десятков ампер, длительности импульса меньше 0.1 мкс и малом среднем токе одного электрода (не более 0.1 мА). Импульсы с такими характеристиками создают слабо ионизованную плазму и малую концентрацию активных частиц, так что большинство активных частиц не гибнут во взаимодействиях между собой, а успевают прореагировать с другими веществами [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реактор из стекла цилиндрической формы 1 (см. рис. 1) с диаметром основания 12 см, высотой 22 см, объемом 2.5 дм³. Сверху реактор закрывали фторопластовой пробкой 2, в которой имелись отверстия для ввода разрядных электродов 5. Обработываемую жидкость 6 наливали на дно сосуда. Толщина слоя жидкости составляла от 10 до 100 мм. В дне реактора имелось

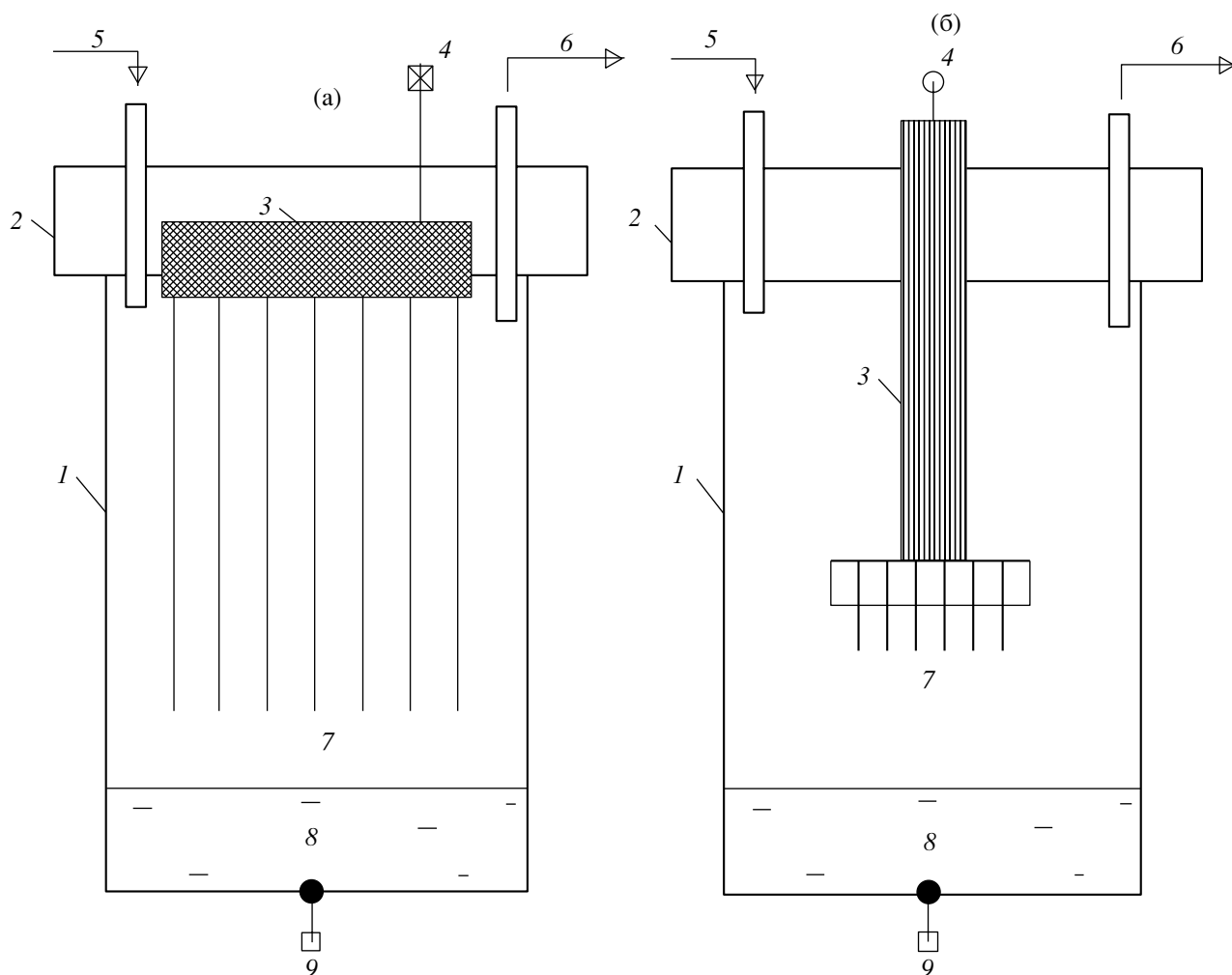


Рис. 1. Эскиз реактора для изучения активных факторов электрического разряда: а – вспышечного коронного, б – наносекундного стримерного. Пояснения см. текст.

отверстие для ввода контактного электрода 7, соединенного с заземляющей шиной источника питания. Высокое напряжение подводили к разрядным электродам через клемму 4. Исследования выполняли для двух видов импульсного разряда: вспышечного коронного и наносекундного стримерного.

Вспышечный коронный разряд осуществляли следующим образом (см. рис. 1а). На каждый разрядный электрод (всего электродов было семь) через отдельное балластное сопротивление 13.2 МОм (резисторную матрицу 3) от источника постоянного тока подавали напряжение 11 кВ. Расстояние от электродов до поверхности жидкости было 6 мм. Суммарный средний ток семи электродов составлял 0.5 мА при отрицательной полярности напряжения и 0.3 мА при положительной, а разности потенциалов на каждом из электродов относительно земли достигали 10–10.5 кВ. При таком напряжении на острие электрода происходили лавинообразное

образование ионов и рост разрядного тока. С ростом разрядного тока увеличивались падения напряжений на балластных резисторах, напряжения на электродах уменьшались, рост лавин замедлялся или прекращался совсем. После прекращения импульса процесс возобновлялся. Параметры импульса тока разряда определялись величиной емкости электрода относительно земли, сопротивлением слоя обрабатываемой жидкости и составляли: амплитуда ~10 мА, длительность меньше 0.1 мкс. Частота следования импульсов, определялась параметрами зарядной цепи (балластным сопротивлением и емкостью электрода) и составляла ~100 кГц.

Наносекундный стримерный разряд возникал при подаче на разрядные электроды импульса напряжения амплитудой 75 кВ (см. рис. 1б). Напряжение подавались коаксиальным кабелем через клемму 4, оплетка кабеля соединялась с контактным электродом 7 на дне реактора. Каждый эле-

ктрод (всего использовалось семь разрядных электродов) соединялся с коаксиальным кабелем через индуктивную развязку 3. Импульсы формировались трехступенчатым генератором Аркадьева–Маркса. Напряжение питания каждой ступени 25 кВ. Расстояние между электродами и поверхностью жидкости составляло 55 мм. В этих условиях возникали импульсы тока амплитудой ~80 А длительностью по основанию 60 нс. Частота повторения определяли задающим генератором и составляла 0.1 Гц, суммарный средний ток ~0.5 мкА. Исследования проводились как при положительной, так и при отрицательной полярности импульса высокого напряжения.

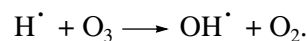
Продукты, образующиеся при электрическом разряде, идентифицировали химическими методами по выходу специфических реакций. Суммарный выход всех окислителей определяли иодометрически (образование молекулярного иода в растворе KI), выход радикалов OH^\cdot – по окислению щавелевой кислоты, которая практически совсем не взаимодействует с озоном, пероксид водорода – иодометрически, добавлением в обработанный раствор 0.1 M KI, выход кислотных остатков – по изменению pH раствора. Применение разностных методов к перечисленному выше набору данных, а также выбор условий эксперимента, позволял оценить каждый активный фактор в отдельности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Под действием электрического разряда в газе между твердым электродом и поверхностью жидкости происходит много физических и химических процессов. Часть процессов обратимы (например, ионы рекомбинируют), другая часть приводит к необратимым изменениям физического состояния и химического состава обрабатываемых объектов. Эти необратимые процессы будем называть активными факторами электрического разряда. В данной работе мы рассмотрим следующие активные факторы электрического разряда: 1) образование свободных радикалов и молекулярных продуктов, 2) перемешивание жидкости движением ионов в импульсном электрическом поле.

Образование свободных радикалов и молекулярных продуктов. При прохождении через газ импульса электрического тока в газе образуются ионы и высоковозбужденные состояния молекул. Распад возбужденных молекул и рекомбинация ионов приводят к образованию свободных радикалов. При разряде на воздухе в присутствии паров воды образуются первичные радикалы OH^\cdot , H^\cdot , O^\cdot и N^\cdot . Взаимодействие первичных радикалов приводит к образованию вторичных радикалов HO_2^\cdot и молекулярных продуктов O_3 , H_2O_2 и NO_3^- [8, 9]. В сла-

боионизированной плазме электрического разряда выход озона почти на порядок больше выхода радикалов [8]. Озон как стабильный продукт накапливается в процессе обработки, его концентрация становится на много порядков больше концентрации других продуктов, поэтому по окончании переходного процесса после начала обработки (в стационарном состоянии) все радикалы взаимодействуют в первую очередь с озоном. В результате радикалы H^\cdot трансформируются:



Радикалы OH^\cdot и HO_2^\cdot в присутствии озона превращаются один в другой: $\text{OH}^\cdot \longleftrightarrow \text{HO}_2^\cdot$, в результате они не гибнут и могут участвовать в реакциях с другими веществами, но на поддержание “жизни” радикалов расходуется озон [8]. При отсутствии в газовой фазе над поверхностью воды кислорода и соответственно озона радикалы OH^\cdot и H^\cdot , образующиеся при развале молекул воды, мгновенно рекомбинируют и не участвуют в других реакциях [9]. Если плотность ионизации в разряде слишком велика [7], то образующиеся первичные радикалы будут взаимодействовать в первую очередь между собой. В результате большинство радикалов погибнут, образуя как активные, так и неактивные молекулярные продукты.

Экспериментально выход радикалов определяли по окислению вещества, очень слабо взаимодействующего с озоном и атомарным кислородом, но хорошо окисляемому радикалами OH^\cdot , – щавелевой кислоты [10]. Концентрация щавелевой кислоты должна быть не меньше определенного значения, так как в противном случае большая часть радикалов погибнет во взаимодействиях между собой и не будет зарегистрирована. Зависимость выхода окисления щавелевой кислоты Y от ее концентрации (c) для вспышечного коронного разряда при отрицательной полярности (средний ток 0.5 мА) представлена на рис. 2. Видно, что выход Y выходит на плато ($Y = 22$ моль/моль электронов) при $c \sim 0.05$ моль/л (0.1 Н) и падает при меньших концентрациях. На окисление одной молекулы щавелевой кислоты расходуются два радикала OH^\cdot , т.е. при прохождении в цепи одного электрона поглощается 44 радикала. Эта величина несколько больше фактически образуемого количества радикалов, так как в окисление щавелевой кислоты дает вклад цепной процесс [10], и полученный выход является завышенным на 30% (фактическое значение выхода радикалов $Y(\text{OH}^\cdot) \sim 32$ моль/моль электронов [8]).

С учетом этого щавелевую кислоту можно использовать для оценки выхода радикалов. Выход радикалов при наносекундном стримерном разря-

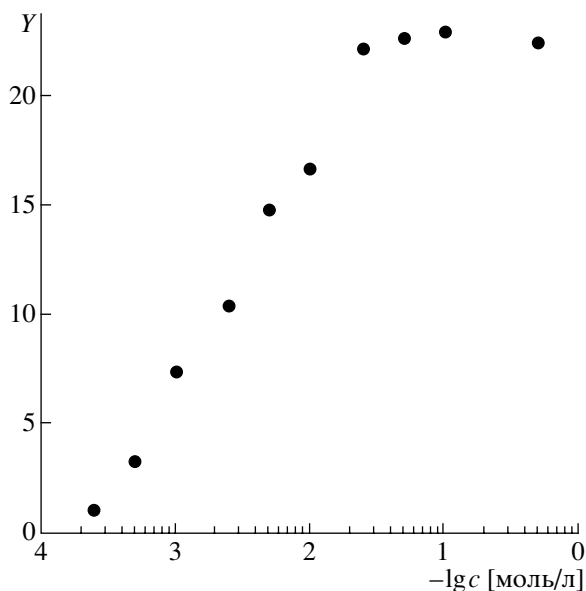


Рис. 2. Зависимость выхода окисления щавелевой кислоты Y , (моль/моль электронов) от ее концентрации.

де и среднем токе 0.5 мкА определен с использованием 0.01 н раствора щавелевой кислоты. Средний ток разряда был в 1000 раз меньше, чем в эксперименте на рис. 2, ожидаемая концентрация радикалов была также намного меньше, поэтому при концентрации щавелевой кислоты, меньшей в 10 раз, практически все радикалы использовались на ее окисление [7]. Для определения пероксида водорода и конечного продукта превращений радикалов N^{\cdot} (ионов NO_3^-) в реактор заливали 100 мл дистиллированной воды, для определения озона – 0.1 н раствор KI. Выход ионов NO_3^- оценивали по изменению pH раствора, содержание пероксида водорода определяли титрованием $KMnO_4$, а также тиосульфатом натрия после добавления KI, озон – по окислению I⁻ в растворе KI титрованием обработанного раствора тиосульфатом натрия [8, 9].

Результаты эксперимента представлены в таблице. Видно, что выход активных продуктов в стримерном разряде при напряжении 75 кВ существенно больше, чем при вспышечном разряде с напряжением 10 кВ. Выход продуктов сильно зависит от полярности высокого напряжения на разрядном электроде. Для положительной полярности больше выход молекулярных продуктов (озона и пероксида водорода), а радикалы в пределах чувствительности метода регистрации не обнаружены. Для отрицательной полярности радикалы OH^{\cdot} уверенно обнаружены. Это может быть связано с природой носителей заряда при разных полярностях как постоянного, так и импульсного напряжения. При положительной полярности носителями заряда являются положительные ионы, при отрицательной – большой вклад кроме ионов дают электроны. Электроны более подвижны, и на длине свободного пробега между столкновениями с молекулами газа они набирают существенно большую энергию, чем ионы. Поэтому столкновение с электроном способно создать более высоко реакционноспособную частицу.

Выход пероксида водорода при положительной полярности напряжения на разрядном электроде для обоих видов разряда больше, чем при отрицательной полярности. Это может быть связано с энергией образующихся радикалов OH^{\cdot} [11]. При отрицательной полярности энергия радикалов должна быть выше. Молекулы пероксида водорода, образующиеся из таких радикалов, оказываются в возбужденном состоянии и быстро распадаются.

Близкие результаты по выходам активных частиц были получены в работах [12, 13], где исследовался импульсный коронный разряд в воздухе над поверхностью воды. В этих работах использовался одноступенчатый импульсный генератор с напряжением питания 15–30 кВ, величиной разрядной емкости 1 нФ и при частоте повторения импульсов до 100 Гц. Радикалы OH^{\cdot} , образующиеся при электрическом разряде, были обнаружены методом электронного спинового резонанса.

Выход радикалов и молекулярных продуктов при электрическом разряде на воздухе в насыщенных парах воды (число молекул продукта на 100 эВ затраченной в разряде энергии)

Продукт	$Y_1(-)$	$Y_1(+)$	$Y_2(-)$	$Y_2(+)$
OH^{\cdot}	0.32 ± 0.01	<0.01	1.4 ± 0.4	<0.3
$N^{\cdot} (NO_3^-)$	0.056 ± 0.005	0.06 ± 0.01	0.047 ± 0.01	0.035 ± 0.01
O_3	1.3 ± 0.1	1.8 ± 0.5	2.1 ± 0.1	2.6 ± 0.1
H_2O_2	0.01 ± 0.005	0.02 ± 0.005	0.12 ± 0.05	0.4 ± 0.05

Обозначения: $Y_1(-)$, $Y_1(+)$ – вспышечный коронный разряд, $V = 10$ кВ, $I_{cp} = 0.5$ мА; $Y_2(-)$, $Y_2(+)$ – наносекундный стримерный разряд, $V = 75$ кВ, $I_{cp} = 0.5$ мкА, полярности напряжения на разрядном электроде (-) – отрицательная; (+) – положительная.

Все продукты, обнаруженные при электрическом разряде в среде кислорода воздуха, – окислители. Наибольший суммарный выход окислителей получен в наносекундном стримерном разряде при отрицательной полярности напряжения: $3.5 \pm 0.4 (100 \text{ эВ})^{-1}$. Такую же величину имеет выход окислительных частиц при радиационно-химическом процессе [14].

Перемешивание жидкости движением ионов в импульсном электрическом поле. Для изучения перемешивания жидкости использовался 0.1 N раствор KI. Толщина слоя жидкости составляла 100 мм (1 л раствора). Молекулярный иод, появляющийся в бесцветном растворе под действием активных частиц, образующихся при электрическом разряде в газовой фазе, окрашивает раствор в характерный красно-коричневый цвет, удобный для визуального наблюдения. При прохождении импульсов электрического тока только через раствор KI за время эксперимента (~1 ч) никаких изменений цвета раствора не происходило. Для того, чтобы наблюдать это, в цепь контактного электрода 7 (см. рис. 1) включали электролитическую ячейку, т.е. сосуд с двумя электродами из алюминиевой проволоки диаметром 2 мм, погруженными в раствор KI.

При вспышечном разряде наблюдалось окрашивание верхнего слоя жидкости толщиной ~20 мм за несколько минут. Со временем толщина окрашенного слоя увеличивалась, однако, верхние 20 мм оставались окрашенными более заметно. В работе [7] для тех же условий вспышечного разряда наблюдалось обесцвечивание слоя раствора KMnO_4 толщиной также ~20 мм.

При наносекундном стримерном разряде в жидкости сначала появлялись окрашенные на всю глубину (100 мм) треки, их количество постепенно увеличивалось. На поверхности появлялся тонкий слой окрашенной жидкости, толщина которого постепенно увеличивалась. Через ~20 мин обработки вся жидкость становилась равномерно окрашенной.

Рассмотрим возможное объяснение наблюдаемого явления. Носителями электрического заряда в растворах являются положительные и отрицательные ионы. Скорость движения ионов пропорциональна напряженности электрического поля в жидкости E . Величина E в свою очередь пропорциональна плотности электрического тока: $E = I/\rho S$, где I – величина тока, ρ – проводимость жидкости, S – поверхность, которую занимают носители заряда в плоскости, перпендикулярной направлению электрического поля. При электрическом разряде на поверхности жидкости попадает определенный заряд. Для того, чтобы рекомбинировать, он должен попасть на второй электрод (контактный), расположенный в глубине жидкости на дне сосуда. Поэтому после пробоя газового промежутка начинается движение носителей заряда от места

их попадания на поверхности жидкости к контактному электроду. В первый момент, как только сгусток электронов попал в жидкость, плотность заряда, плотность тока и напряженность поля в этой точке поверхности максимальны. При вспышечном коронном разряде время перемешивания жидкости оказывалось ~5–10 мин [7]. По мере движения вглубь жидкости сгусток зарядов может расползаться, площадь S увеличивается, напряженность поля уменьшается, и скорость движения ионов уменьшается. На определенной глубине площадь поверхности S возрастет настолько, что время перемешивания оставшегося слоя жидкости при данной величине тока разряда будет много больше времени эксперимента, и перемешивание практически прекратится. Рассмотренная картина движения носителей заряда качественно описывает перемешивание жидкости при вспышечном разряде.

При переходе к стримерному наносекундному разряду амплитуда тока возрастает в $\sim 10^4$ раз. Напряженность поля и скорость движения носителей заряда также намного возрастают. Время перемешивания слоя жидкости в области локализации носителей заряда становится малым и может составлять секунды. Видимо, поэтому в жидкости появляются треки, окрашенные на всю глубину и напоминающие треки от ускоренных частиц высокой энергии. При первом импульсе тока окрашивания не происходит, так как на поверхности жидкости еще не накопились окрашенные продукты реакции. После прохождения нескольких импульсов появляются окрашенный верхний слой и первый трек на всю глубину. Новые треки возникают не при каждом импульсе, однако, со временем количество треков растет, и постепенно раствор становится окрашенным на всю глубину. При самой ранней обработке густота окраски увеличивается. Окрашивание всей жидкости происходит за счет того, что движением ионов на поверхность жидкости доставляются новые молекулы KI, а образовавшийся при взаимодействии с окислителями молекулярный иод увлекается вглубь раствора. В результате окислению подвергаются молекулы веществ, находящихся в растворе на глубине до 100 мм. Улучшение перемешивания с увеличением амплитуды импульсов тока может быть связано еще и с тем, что с увеличением тока растет энергия, выделяющаяся в жидкости и расходующаяся на движение молекул жидкости, так как потеря энергии пропорциональна I^2/ρ .

Таким образом, стримерный наносекундный сильноточный электрический разряд по своему химическому действию на раствор эквивалентен пучку ускоренных электронов с энергией не менее 10 МэВ. Импульсный характер разряда обеспечивает обработку жидкости на значительную

глубину, а выход окислителей такой же, как под действием электронного пучка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов В.И. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 37.
2. Hickling A. // Modern Aspects of Electrochemistry. L.: Butterworths, 1971. № 6. P. 329.
3. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
4. Андреев Д.Н. Органический синтез в электрических разрядах. Под ред. А.Д.Петрова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1953. 334 с.
5. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // Теорет. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 4. С. 357.
6. Аристова Н.А., Пискарев И.М. // Там же. 2003. Т. 37. № 2. С. 197.
7. Пискарев И.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1976.
8. Пискарев И.М. // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 546.
9. Пискарев И.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 1997.
10. Аристова Н.А., Карпель Вель Лейтнер Н., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 3. С. 228.
11. Piskarev I.M. // Indian J. Chem. 1999. V. 38A. P. 280.
12. Van Veldhuizen E.M., Zhou L.M., Rutgers W.R. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1998. V. 18. № 1. P. 91.
13. Hoeben W.F.L.M. Pulsed corona – induced degradation of organic materials in water. Eindhoven.: Technische Universiteit Eindhoven. Proefschrift, 2000. 163 p.
14. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 439 с.