

УДК 541.12

## ОБРАЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ВСПЫШЕЧНОМ КОРОННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ НА ЖИДКОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2005 г. И. М. Пискарев\*, Г. Г. Соловьев\*, В. И. Карелин\*\*, В. Д. Селемир\*\*, Г. М. Спиров\*\*

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

Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

119992, Москва, Воробьевы горы

E-mail: piskarev@depni.sinp.msu.ru

\*\*Российский федеральный ядерный центр

“Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики”

607190, Нижегородская обл., Саров, просп. Мира, 37

Поступила в редакцию 21.10.2004 г.

Исследовано образование химически активных частиц при вспышечном коронном электрическом разряде на жидком электроде относительно поверхности жидкости. В качестве рабочих жидкостей электродов использовались 0.1 М и 0.005 М щавелевая кислота, 0.1 М KI, водопроводная вода и 3% KCl. Установлено, что выход реакций под действием активных частиц (в числе которых могут быть гидроксильные радикалы) с жидким электродом существенно увеличивается, причем выход зависит от состава жидкости электрода.

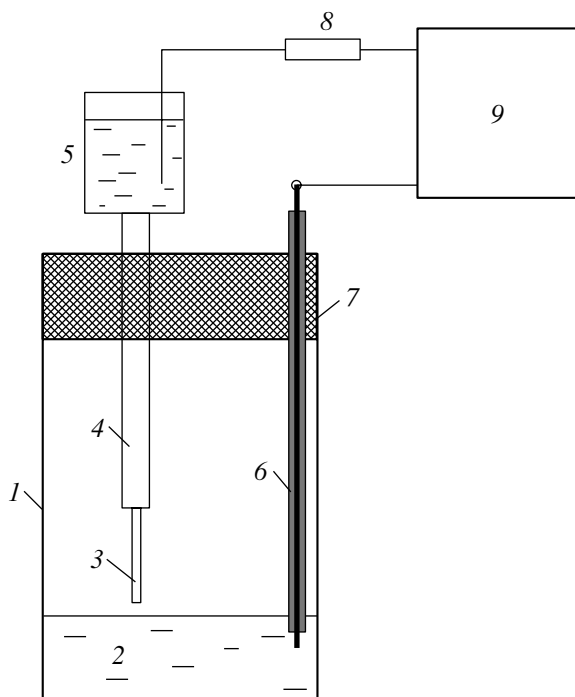
Образование химически активных частиц под действием электрического разряда разного вида все больше привлекает внимание исследователей, так как надежно установлено, что в разряде энергетические затраты на образование одной частицы оказываются того же порядка, что и при радиационно-химическом процессе [1–6], в то время как практическая реализация устройства с использованием электрического разряда намного дешевле. При изучении вспышечного коронного электрического разряда в присутствии паров воды был определен суммарный выход активных частиц:  $\sim 2 (100 \text{ эВ})^{-1}$ , и выход гидроксильных радикалов:  $\sim 0.3 (100 \text{ эВ})^{-1}$  [7]. Согласно модели процесса [7], с увеличением концентрации паров воды в области электрического разряда в присутствии кислорода выход радикалов должен расти. Поэтому представляет интерес исследовать выход активных частиц для электрического разряда между жидким электродом и поверхностью водного раствора.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

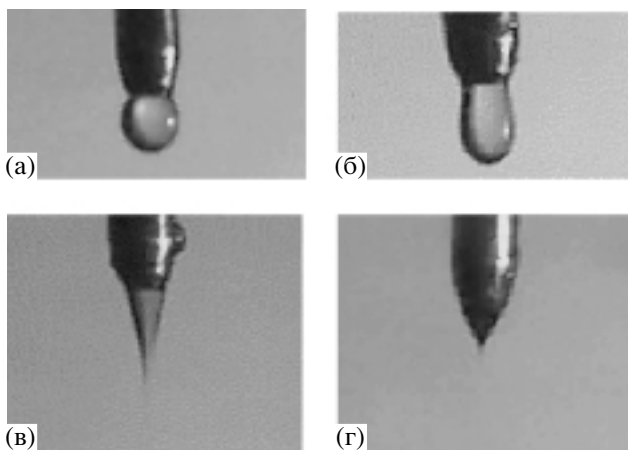
Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка состояла из стеклянного реакционного сосуда 1 объемом 700 см<sup>3</sup>, в который наливали 50 см<sup>3</sup> обрабатываемой жидкости. Электрический разряд зажигался на воздухе между жидким электродом и поверхностью воды. В сосуд через фторопластовую пробку 7 вво-

дили контактный электрод 6 и стеклянную трубку 4 внутренним диаметром 2 мм, на конце которой закреплялся стеклянный или металлический капилляр внутренним диаметром 0.05–0.07 мм. Сверху пробки к трубке 4 прикреплялась резервная емкость 5 объемом 12 см<sup>3</sup> для электродной жидкости. От источника питания постоянного тока 9 высокое напряжение 13 кВ отрицательной полярности подавалось через балластный резистор 8 с сопротивлением  $\sim 20$  МОм на жидкость в резервной ёмкости 5. Перед началом эксперимента жидкость из резервуара 5 засасывалась в трубку 4 и капилляр 3 с помощью резиновой груши. Длина капилляра 3 равнялась 5 см, длина трубки 4 составляла 11 см. Расход жидкости через капилляр при включенном высоком напряжении составлял 6–12 см<sup>3</sup>/ч. Расстояние между концом капилляра и поверхностью жидкости поддерживалось около 8 мм путем регулировки положения электрода относительно поверхности жидкости по мере вытекания электродной жидкости из резервуара. Ток электрического разряда поддерживался в пределах  $100 \pm 5$  мкА путем изменения высокого напряжения на 200–300 В.

Процессы на кончике капилляра иллюстрируются рис. 2, на котором приводятся фотографии электрода при разных напряжениях. Без напряжения на кончике образуется капля, которая увеличивается до больших размеров и падает. При подаче напряжения диаметр капли уменьшается, она вытягивается вдоль оси электрода. Когда за-



**Рис. 1.** Блок-схема экспериментальной установки: 1 – стеклянный реакционный сосуд; 2 – обрабатываемая жидкость; 3 – стеклянный капилляр; 4 – стеклянная трубка; 5 – емкость для электродной жидкости; 6 – контактный электрод с изолятором; 7 – фторопластовая пробка; 8 – балластный резистор; 9 – источник питания.



**Рис. 2.** Фото жидкого электрода при разных напряжениях: а – без напряжения; б, в, г –  $V = 6, 9, 13$  кВ соответственно.

жигается разряд ( $V = 9$  кВ), на конце капилляра появляется голубое свечение, капля вытягивается в конус (рис. 2в). Размер конуса уменьшается с ростом напряжения. Диаметр конуса у основания

капилляра пульсирует с периодом 2–3 с, в такт пульсациям размера конуса колеблется ток разряда с размахом  $\sim 5$  мкА. Колебания тока могут быть обусловлены изменением расстояния между жидким электродом и поверхностью воды при изменении размеров конуса.

Для экспериментов использованы разные водные растворы. Получить устойчивый разряд с током более 10 мкА на чистой дистиллированной воде со стеклянным капилляром не удалось из-за высокого удельного сопротивления жидкости. Поэтому в качестве электродных жидкостей со стеклянным капилляром использованы растворы каких-либо веществ в воде, либо водопроводная вода. Омическое сопротивление растворов электролитов и водопроводной воды не превышало 100 кОм, что существенно меньше величины балластного резистора (20 Мом), и не влияло на характер разряда. С чистой дистиллированной водой использовался металлический капилляр (иголка от медицинского шприца), при этом внутрь стеклянной трубки 4 дополнительно вставлялась медная проволоочка диаметром 0.1 мм.

Содержание иода в растворе KI после обработки разрядом определяли титрованием тиосульфатом натрия. Содержание щавелевой кислоты в исходном и обработанном растворе определяли титрованием раствором  $\text{KMnO}_4$ . Расход жидкости на титрование менялся незначительно (на  $\sim 10\%$ ), поэтому для повышения точности измерений уменьшение концентрации щавелевой кислоты контролировали по накоплению промежуточного продукта ее окисления – перекиси водорода. Содержание перекиси водорода в пробе определяли добавлением серной кислоты и 0.1 М раствора KI с последующим титрованием выделившегося иода тиосульфатом натрия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование перекиси водорода при разряде на водяном электроде (водопроводная вода), а также на металлическом капилляре с дистиллированной водой не обнаружено (выход не более 0.01 моль/(моль электронов)). Это согласуется с данными работы [8], в которой при вспышечном коронном электрическом разряде между твердым электродом и поверхностью воды для отрицательной полярности напряжения на электроде образования перекиси водорода также не обнаружено.

Два вида используемых растворов (растворы KI и щавелевой кислоты) позволяли идентифицировать два вида активных частиц. Раствором KI поглощались все окислители, однако суммарный выход радикалов, оцененный ранее, не превышал 15% [7], поэтому в пределах точности эксперимента можно утверждать, что это в основном

Выход актов реакции  $Y_1$  – моль/(моль электронов),  $Y_2$  –  $(100 \text{ эВ})^{-1}$  при вспышечном коронном электрическом разряде на электродах различного состава

| Материал электрода        | Раствор в реакционном сосуде |       |                  |       |
|---------------------------|------------------------------|-------|------------------|-------|
|                           | 0.005 М щавелевая кислота    |       | 0.1 М раствор KI |       |
|                           | $Y_1$                        | $Y_2$ | $Y_1$            | $Y_2$ |
| Нержавеющая сталь         | $9.5 \pm 1$                  | 0.073 | $100 \pm 10$     | 0.77  |
| 0.005 М щавелевая кислота | $50 \pm 5$                   | 0.380 | –                | –     |
| 0.1 М KI                  | –                            | –     | $100 \pm 10$     | 0.77  |
| Водопроводная вода        | $15 \pm 2$                   | 0.110 | $90 \pm 10$      | 0.69  |
| 3% KCl                    | $12.6 \pm 1.5$               | 0.096 | $101 \pm 10$     | 0.77  |

озон. Щавелевая кислота практически не взаимодействует с озоном, константа скорости реакции с озоном составляет  $0.01 \text{ л (моль с)}^{-1}$  [9]. Поэтому расходование щавелевой кислоты указывает на образование в газовой смеси радикалов, к числу которых в первую очередь могут быть отнесены гидроксильные радикалы.

Суммарный выход реакций под действием окислителей определялся для случая, когда в реакционный сосуд наливали  $50 \text{ см}^3$  0.1 М раствора KI. При этом в качестве электродных жидкостей использовались 0.1 М раствор KI, водопроводная вода и 3% раствор KCl. Выход реакций только под действием радикалов определялся с растворами щавелевой кислоты концентрацией 0.005 и 0.1 М. В качестве электродных жидкостей использовались те же растворы щавелевой кислоты, водопроводная вода и 3% раствор KCl. Для сравнения суммарный выход реакций всех активных частиц и только радикалов определялся с твердым электродом из нержавеющей стали, располагавшемся над растворами 0.1 М KI и 0.005 М щавелевой кислотой на том же расстоянии от поверхности жидкости, что и капилляр. Результаты приведены в таблице. При расчете поглощения активных частиц в растворе 0.1 М KI предполагалось, что все частицы являются молекулами озона. Такое упрощение приводит к ошибке суммарного выхода порядка 15% [7], лежащей в пределах точности эксперимента.

Из таблицы видно, что суммарный выход реакций активных частиц (преимущественно озона) не зависит от вида используемого электрода, в то время как выход реакций с активными частицами другого сорта (можно предполагать, что это преимущественно радикалы OH) существенно меняется. Минимальный выход реакций радикалов наблюдается для электрода из нержавеющей стали. С жидкими электродами выход на 30–50% больше. Когда электродом является 0.005 М щавелевая кислота, выход реакций радикалов становится в 5 раз больше. Наблюдаемые эффекты можно объяснить увеличением выхода радикалов,

когда в области разряда увеличивается содержание воды, а также уменьшением вероятности гибели радикалов при взаимодействиях между собой, когда сама электродная жидкость содержит щавелевую кислоту, и образующиеся радикалы могут взаимодействовать с ней непосредственно на месте своего образования.

Выполнен эксперимент, в котором обрабатываемой и электродной жидкостью являлась 0.1 М щавелевая кислота. В этом случае выход окисления щавелевой кислоты (выход радикалов) составил  $15.5 \text{ моль/(моль электронов)}$ . Такой результат является неожиданным, так как в реакции с твердым электродом выход окисления щавелевой кислоты растет с ростом ее концентрации [10].

Изменение кислотности измерялось для дистиллированной воды под действием разряда с металлическим капилляром. В качестве электродной жидкости использовалась также дистиллированная вода. Ток разряда составлял 100 мкА. Если в капилляр не подавалась дистиллированная вода, ток разряда составлял только 12 мкА, так как без воды расстояние от точки горения разряда до поверхности жидкости было существенно больше. Кислотность воды за 1 ч обработки в дистиллированной воде уменьшилась от  $\text{pH} = 7.6$  до  $\text{pH} 7.4$ . Ранее было установлено [11], что уменьшение  $\text{pH}$  при обработке вспышечным коронным электрическим разрядом обусловлено накоплением кислотных групп  $\text{NO}_3^-$ . Наблюдаемое уменьшение кислотности дает выход групп  $\text{NO}_3^-$   $3.5 \times 10^{-4} \text{ моль/(моль электронов)}$  или  $2.7 \times 10^{-6} (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Этот выход намного меньше полученного в работе [11] в аналогичных условиях, но с твердым электродом.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что выход реакций под действием разряда существенно меняется при переходе от твердого к жидкому электроду и зависит от состава жидкости, которой образован жидкий электрод.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1619.2003.2 для ведущих научных школ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malik A.M., Malik A.S.* // *Chin. J. Chem. Eng.* 1999. V. 7. № 4. P. 351.
2. *Malik A.M.* // *The Nucleus.* 1999. V. 36. № 1–2. P. 69.
3. *Бугаенко Л.Т., Калинина Т.А., Ковалев Г.В., Сизиков А.М.* // *Химия высоких энергий.* 2003. Т. 37. № 5. С. 397.
4. *Калинина Т.А., Бугаенко Л.Т., Ковалев Г.В., Сизиков А.М.* // *Химия высоких энергий.* 2004. Т. 38. № 2. С. 147.
5. *Поляков О.В., Баковец В.В.* // *Химия высоких энергий.* 1983. Т. 17. № 4. С. 291.
6. *Аристова Н.А., Пискарев И.М.* // *Теоретические основы химической технологии.* 2003. Т. 37. № 2. С. 197.
7. *Пискарев И.М.* // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 3. С. 546.
8. *Пискарев И.М., Рылова А.Е., Севастьянов А.И.* // *Электрохимия.* 1996. Т. 32. № 7. С. 895.
9. *Аристова Н.А., Карпель Вель Лейтнер Н., Пискарев И.М.* // *Химия высоких энергий.* 2002. Т. 36. № 3. С. 228.
10. *Аристова Н.А., Пискарев И.М., Ивановский А.В., Селемир В.Д., Спилов Г.М., Шлепкин С.И.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 7. С. 1144.
11. *Пискарев И.М.* // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 11. С. 1997.