

На правах рукописи

Кузьмичева Людмила Алексеевна



**ПЛАЗМОИНИЦИИРУЕМЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

02.00.04 - физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Иваново - 2005

Работа выполнена в Институте химии растворов Российской академии наук

Научный руководитель доктор химических наук,
профессор
Мақсимов Александр Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Рыбкин Владимир Владимирович

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Сафонова Любовь Петровна

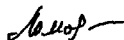
Ведущая организация Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО
РАН

Защита состоится "23" декабря 2005 г. в 13.00 час. на заседании
диссертационного совета Д 002.106.01 при Институте химии растворов РАН по
адресу: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии растворов
РАН

Автореферат разослан "16" ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ломова Т. Н.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Химические превращения в водных растворах, инициируемые разрядами с одним или двумя электролитными электродами, представляют фундаментальный интерес. Воздействие тлеющего разряда на раствор приводит к его химической активации и инициирует протекание в жидкой фазе окислительно-восстановительных процессов. Эти процессы могут быть использованы в технологических целях, включая безреагентную очистку воды от органических и неорганических примесей, а также стерилизацию растворов, материалов и предметов медицинского назначения. Однако широкое практическое применение плазменно-растворных систем существенно ограничено, в частности, фрагментарностью фундаментальных знаний о кинетике и механизмах окислительно-восстановительных процессов, которые инициируются под действием газовых разрядов в растворах электролитов.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИХР РАН, а также при поддержке грантов РФФИ № 03-03-96465-р2003-цпр-а, РФФИ № 05-03-96409-р-цпр-а, гранта № НШ-1829.2003.3.

Целью работы было выявление закономерностей окислительно-восстановительных процессов в водных растворах неорганических соединений, которые инициируются стационарным тлеющим разрядом атмосферного давления с электролитным катодом, а также сопоставление роли первичных и вторичных активных частиц в этих процессах. Частными задачами работы были:

- ✓ изучение кинетических характеристик генерации пероксида водорода в водных растворах при различных условиях горения разряда;
- ✓ исследование кинетики окислительно-восстановительных процессов в водных растворах неорганических соединений, инициируемых тлеющим разрядом;
- ✓ изучение влияния разрядной обработки на изменение кислотности и электропроводности растворов;
- ✓ исследование окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворах после прекращения активирующего действия разряда (пост-эффектов).

Научная новизна

Впервые выполнены систематические исследования генерации пероксида водорода в водных растворах ряда электролитов под действием тлеющего разряда атмосферного давления. Показано, что на накопление H_2O_2 в растворе существенное влияние оказывает природа электролита, материал катода, рН

среды, ток разряда, природа плазмообразующего газа. Получены количественные кинетические характеристики процесса генерации пероксида водорода в водных растворах, найдены начальные выходы по току H_2O_2 для различных условий горения разряда.

На примере водных растворов ряда неорганических соединений ($CoCl_2$, $Cr(NO_3)_3$, $Cr_3O(CH_3COO)_7 \cdot 3H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $MnCl_2$, $MnSO_4$, $KMnO_4$, KI , KIO_3 , $K_4[Fe(CN)_6]$) впервые показано наличие корреляции между эффективностью инициируемых разрядом окислительных процессов и соотношением окислительно-восстановительных потенциалов радикала OH^* и окисляемого иона. Изучены кинетические характеристики инициируемого тлеющим разрядом атмосферного давления окисления $K_4[Fe(CN)_6]$ и восстановления $KMnO_4$.

Проанализировано изменение кислотности и электропроводности дистиллированной воды и растворов ряда электролитов, включая соединения, содержащие элементы с переменной валентностью при протекании окислительных и восстановительных процессов, инициированных действием плазмы. Показано, что окислительно-восстановительные процессы с участием ионов, содержащих элементы переменной валентности, не являются единственной причиной изменения кислотности растворов под действием разряда. Количественно показано, что изменение кислотности растворов при их обработке тлеющим разрядом в условиях выполняемых экспериментов удовлетворительно объясняется накоплением в жидкой фазе растворенных оксидов азота, которые генерируются в зоне плазмы.

Впервые исследованы пост - эффекты при инициировании окислительно-восстановительных процессов в растворах соединений марганца и хрома тлеющим разрядом атмосферного давления. Показана связь кинетики пост - эффектов с накоплением пероксида водорода и оксидов азота в растворе.

На основе анализа состояния раствора в области катодного пятна тлеющего разряда разработана кинетическая модель инициируемых разрядом окислительных процессов, учитывающая неоднородность плазменно-растворной системы. Модель предполагает образование первичных (радикалы OH^*) и вторичных (пероксид водорода) окислительных частиц только в области катодного пятна, и их взаимодействия в катодном пятне (радикалы OH^*), и во всем объеме раствора (пероксид водорода). Соотношение вкладов радикалов и пероксида водорода определяется отношением констант скоростей реакций этих частиц и концентрацией окисляемого агента. Предложенная модель хорошо объясняет полученные в работе экспериментальные данные.

На защиту выносятся:

- ✓ кинетические характеристики генерации пероксида водорода в водных растворах при различных условиях горения разряда;
- ✓ кинетика окислительно-восстановительных процессов в водных растворах неорганических соединений, инициируемых тлеющим разрядом;
- ✓ влияние разрядной обработки на изменение кислотности растворов ряда электролитов;
- ✓ окислительно-восстановительные процессы, протекающие в растворах после прекращения активирующего действия разряда (пост-эффекты);
- ✓ кинетическая модель окислительных процессов, инициируемых в растворе тлеющим разрядом, учитывающая пространственное разделение реакций радикалов OH^\cdot и пероксида водорода.

Практическая значимость

Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов, инициируемых газовыми разрядами в растворах электролитов, таких как очистка и стерилизация воды и водных растворов, модифицирование природных и синтетических полимерных материалов.

Апробация работы и публикации

Результаты работы были представлены и обсуждены на III и IV Международных симпозиумах по теоретической и прикладной плазмохимии (Плес, 16-20 сентября 2002г., Иваново, 13-18 мая 2005г.), на IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Плес, 28 июня-2 июля 2004г.), на Международной студенческой конференции «Фундаментальные науки- специалисту нового века» (Иваново, 2002г.), на научных конференциях фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 15-19 апреля 2002г.), на Всероссийском семинаре «Крестовские чтения» III Конференции молодых ученых ИХР РАН (Иваново, 2004г.), на I Всероссийской школе-конференции «Молодые ученые-новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (Иваново, 26-29 сентября 2005г.).

По результатам работы опубликовано 15 печатных работ, в том числе 4 статьи и 11 тезисов докладов.

Структура диссертации

Диссертационная работа содержит 131 страницу, в том числе 71 рисунок, 38 таблиц и включает в себя введение, обзор литературы, описание методики экспериментальных исследований, обсуждение экспериментальных данных,

основные выводы и список цитируемой литературы, состоящий из 62 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность работы, отмечена научная новизна и практическая значимость исследования.

Глава 1 содержит обзор литературы, который состоит из трех частей. В первой части рассматриваются природа активационных процессов в плазменно-растворных системах, важнейшие первичные активные частицы, образующиеся под действием разрядов в растворах, и последующие их взаимодействия, данные о генерации H_2O_2 при разрядной обработке растворов. Во второй части анализируются окислительно-восстановительные процессы, инициируемые газовым разрядом в водных растворах неорганических соединений. Третья часть посвящена вопросу об изменении кислотности и электропроводности растворов под действием плазменной обработки. Показано, что систематические количественные данные о накоплении пероксида водорода в растворах электролитов под действием тлеющего разряда атмосферного давления практически отсутствуют. Процессы окисления и, реже, восстановления неорганических соединений, инициируемые действием плазменной обработки в растворах, исследованы в основном для условий разрядов пониженного давления. Практически отсутствуют работы, где бы анализировались роли первичных и вторичных активных частиц в протекании окислительно-восстановительных процессов. Исследования изменения кислотности и электропроводности растворов под действием газоразрядной активации, а также протекания пост-эффектов в растворах носят единичный характер. На этой основе сформулированы цели и задачи исследований.

В главе 2 приведено описание экспериментальных установок, методов и объектов исследований, конструкций разработанных и использовавшихся разрядных ячеек.

Тлеющий разряд атмосферного давления возбуждался между анодом в газовой фазе и поверхностью водного раствора электролита. В качестве материалов электродов использовались медь, нержавеющая сталь и графит. Токи разряда составляли 5+50 мА, напряжение на электродах не превышало 5 кВ. Расстояние между электродом и поверхностью электролита составляло 2 - 7 мм.

Для исследования кинетики окислительно-восстановительных процессов в основном использовали спектрофотометрические методы. Схема установки приведена на рис.1. Изменения спектров поглощения исследовавшихся веществ

под действием плазменной обработки контролировали также при помощи спектрофотометров Specord M-400 и Specol 1100.

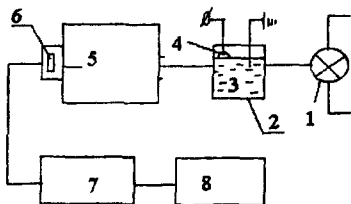


Рис. 1. Принципиальная схема установки для фотометрических исследований. 1-источник излучения (ртутная лампа ДРТ-2 либо галогеновая лампа), 2-экспериментальная ячейка, 3-раствор электролита, 4- зона плазмы, 5-монокроматор, 6-фотоэлемент и усилитель, 7-аналого-цифровой преобразователь, 8- компьютер (либо потенциометр ЭНДИМ 662.01)

Образование пероксида водорода в растворах под действием тлеющего разряда атмосферного давления изучали спектрофотометрически ($\lambda=254$ нм) и методом йодометрического титрования с молибдатом аммония. В качестве рабочих растворов использовались водные растворы KOH, Na_2SO_4 и KCl различных концентраций. Для каждого раствора проводилась отдельная калибровка измерительной системы. Аналитическими методами было показано, что накопления озона в растворе при плазменной обработке не наблюдается.

Окислительные процессы, инициируемые действием тлеющего разряда в растворах неорганических соединений изучали на примере окисления гексацианоферрата-II-калия (желтой кровяной соли) в гексацианоферрат-III-калия (красную кровяную соль) и окисления иона Co^{2+} в Co^{3+} в растворе хлорида кобальта. Концентрации образовавшихся веществ определялась спектрофотометрически. Эксперименты показали, что самопроизвольным окислением $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в условиях наших экспериментов можно пренебречь. В качестве рабочих растворов использовались растворы гексацианоферрата-II-калия с концентрациями 0.0001 – 0.005 моль/л и хлорида кобальта (0.05 моль/л).

Процессы восстановления неорганических веществ под действием разрядной обработки изучались спектрофотометрически на примере восстановления перманганата калия и бихромата калия. Концентрация растворов составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Изучение пост - эффектов в растворах после прекращения действия разряда проводили по изменению спектров поглощения растворенного вещества в видимой области. В качестве рабочих растворов использовали нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, оксиацетат хрома $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, перманганат калия KMnO_4 , хлорид марганца MnCl_2 , сульфат марганца MnSO_4 . Концентрация растворов составила 0.0001-0.005 моль/л.

Изменение кислотности растворов контролировали рН-метром «Аквилон И-500». Электропроводность растворов определяли кондуктометром «inoLab». В работе использовали вещества марки «ч» и «жч».

В главе 3 проводится обсуждение экспериментальных данных.

3.1. Накопление пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления

Исследовалось влияние природы электролита, тока разряда, материала катода, природы плазмообразующего газа, начального значения рН раствора на накопление H_2O_2 . Результаты представлены в таблице.1. Были рассчитаны начальные скорости генерации пероксида водорода для различных условий горения разряда и выходы по току (число образующихся молекул пероксида водорода в расчете на один падающий однозарядный ион).

Таблица 1. Накопление пероксида водорода под действием тлеющего разряда

	Условия эксперимента	Результаты
Влияние природы электролита	0.1 M Na_2SO_4 , 0.1 M KCl, 0.01M KOH, 0.1M KOH, 0.5M KOH ток 8mA, объем 450мл	Наибольшая скорость накопления H_2O_2 наблюдается в растворе Na_2SO_4 . Подщелачивание среды уменьшает скорость процесса. Сравнительно невысокий выход H_2O_2 в растворе KCl может быть обусловлен присутствием иона Cl^- , который обладает каталитическим действием на процесс разложения H_2O_2 .
Влияние материала катода	0.1M KOH, ток 8mA, объем 450мл медь, титан, нержавеющая сталь, алюминий	По мере увеличения скорости накопления H_2O_2 материалы распределились следующим образом: медь, нержавеющая сталь, алюминий, титан. Эти данные согласуются с фактом, что медь и нержавеющая сталь обладают каталитическим действием по отношению к процессу разложения H_2O_2
Влияние концентрации электролита	0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.5M Na_2SO_4 , дист. вода, ток 30mA, объем 200мл	Скорость накопления H_2O_2 возрастает с повышением концентрации обрабатываемого раствора электролита
Влияние тока разряда и	0.1M Na_2SO_4 , ток 10- 40mA, объем 80-500мл	Выходы H_2O_2 по току для различных условий горения разряда изменяются

объема обрабатываемого электролита		от 4.0 (500мл, 10мА) до 0.58 (80мл, 40мА), что согласуется с литературными данными для других видов разрядов.
Влияние природы плазмообразующего газа	0.1M Na ₂ SO ₄ , ток 30 мА Аргон Воздух	Максимальное накопление H ₂ O ₂ 0.012моль/л, (80мин) 0.011моль/л, (75мин)

3.2. *Окислительно-восстановительные процессы, инициируемые тлеющим разрядом в растворах неорганических электролитов*

В качестве объектов исследования мы использовали водные растворы электролитов, содержащие элементы с переменной валентностью. Наблюдавшиеся окислительно-восстановительные процессы представлены в таблице 2.

Таблица 2. Окислительно-восстановительные процессы, инициируемые тлеющим разрядом в водных растворах

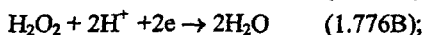
Исходные соединения	Процесс	E ⁰ , В
CoCl ₂	Co ²⁺ → Co ³⁺	-1.808
Cr(NO ₃) ₃ , Cr ₃ O(CH ₃ COO) ₇ · 3H ₂ O	Cr ³⁺ → Cr ₂ O ₇ ²⁻ , (Cr ₂ O ₃)	-1.333
MnCl ₂ , MnSO ₄	Mn ²⁺ → MnO ₂	-1.228
KI	I ⁻ → I ₂ → IO ₃ ⁻	-1.085
K ₄ [Fe(CN) ₆]	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ → [Fe(CN) ₆] ³⁻	-0.356
KMnO ₄	MnO ₄ ⁻ → MnO ₂ → Mn ²⁺ (н.с.)	1.507
	MnO ₄ ⁻ → MnO ₄ ²⁻ → MnO ₂ (щ.с.)	0.60
K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻ → Cr ³⁺	1.333
KIO ₃	IO ₃ ⁻ → I ₂ → I ⁻	1.085

Исследовалась кинетика окисления K₄[Fe(CN)₆] в K₃[Fe(CN)₆] в зависимости от исходной концентрации гексацианоферрата –II- калия и тока разряда. Концентрация K₃[Fe(CN)₆] в ходе процесса возрастает, достигая стационарного значения равного исходной концентрации желтой кровяной соли, т.е. практически весь гексацианоферрат-II-калия окисляется в гексацианоферрат-III-калия. Достигнутая стационарная концентрация K₃[Fe(CN)₆] не изменяется в течение длительного времени. Следовательно, обратный процесс восстановления K₃[Fe(CN)₆] либо не протекает, либо протекает со скоростью, пренебрежимо малой по сравнению со скоростью процесса окисления. В рамках указанных условий эксперимента не наблюдалось перехода ионов железа из внутренней координационной сферы во

внешнюю (образование турбулеванной сини или берлинской лазури). По начальным участкам кинетических зависимостей были рассчитаны начальные скорости окисления гексацианоферрата-II-калия для различных токов разряда и выходы по току. Начальные выходы по току изменяются от 0.53 до 0.94.

Окисление ионов Co^{2+} исследовали в водном растворе хлорида кобальта. В спектре поглощения обработанного плазмой раствора были обнаружены два дополнительных максимума на длинах волн 598 и 615 нм, принадлежащие иону Co^{3+} .

Согласно значениям стандартных электродных потенциалов для следующих процессов:



окислять ионы Co^{2+} могут только радикалы OH^{\cdot} . Это свидетельствует о том, что окисление ионов двухвалентного кобальта протекает в области катодного пятна, а окисляющей частицей в данном случае является гидроксил-радикал.

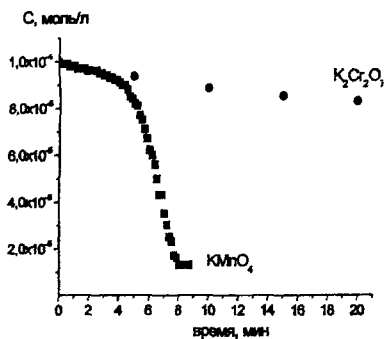


Рис. 2. Сравнение кинетических зависимостей восстановления KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.0001M, 10mA, 400 мл).

Кинетика восстановительных процессов, инициируемых тлеющим разрядом, исследовалась на примере восстановления перманганата калия и бихромата калия. Пример кинетических зависимостей представлен на рис.2.

В случае KMnO_4 кинетическую кривую можно разделить на два участка, существенно различающиеся по скорости процесса. Ускорение процесса восстановления перманганат - иона связано с появлением дополнительного пути его расходования. Под действием разрядной обработки раствор подкисляется, и при достижении некоторого значения pH образуются ионы Mn^{2+} , которые вступают в реакцию диспропорционирования с перманганат - ионами, ускоряя восстановление KMnO_4 . Для бихромат-иона реакция диспропорционирования не характерна, и кинетические зависимости его восстановления под действием разряда имеют другой вид (рис. 2). Таким образом, увеличение скорости восстановления перманганата калия под действием разряда с наибольшей вероятностью связано с накоплением в растворе ионов Mn^{2+} .

3.3. Изменение кислотности и электропроводности растворов электролитов под действием тлеющего разряда атмосферного давления

Было проанализировано изменение кислотности дистиллированной воды, растворов инертных электролитов (Na_2SO_4 , NaPO_3), растворов кислой соли (Na_2HPO_4), растворов соединений с переменной валентностью при протекании окислительно-восстановительного процесса (окисление желтой кровяной соли).

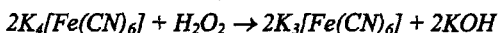
В случае Na_2SO_4 и NaPO_3 наблюдалось резкое уменьшение pH в течение первых 5 минут обработки, а затем его монотонный замедляющийся спад. Как показали наши эксперименты, изменение кислотности раствора сульфата натрия при условиях наших экспериментов не зависит от концентрации раствора электролита.

В случае гидрофосфата натрия имеет место малое изменение pH в начальный период времени с последующим резким ускорением процесса. Мы предполагаем, что при обработке раствора гидрофосфата натрия образуется буферный раствор состава $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$. В ходе дальнейшего процесса все гидрофосфат - ионы превращаются в дигидрофосфат - ионы, буфер разрушается, и на кинетической кривой наблюдается резкий спад.

При обработке растворов электролитов, содержащих ионы с переменной валентностью, необходимо учитывать протекание окислительно-восстановительных процессов:

$$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{OH}^- \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KOH}$$

и (или)



Во всех представленных случаях при разном ходе кривых на начальных участках, обработка разрядом приводит к подкислению раствора. Конкретный ход кривых изменения pH определяется образованием буферного раствора (Na_2HPO_4) или влиянием окислительно-восстановительного процесса ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). В общем случае изменение кислотности раствора электролита под действием разряда определяется иницируемым в жидкой фазе окислительно-восстановительным процессом и, кроме того, некоторым специфическим действием разряда, не сводящимся к окислению в жидкой фазе. При этом вклад специфического действия разряда оказался близким во всех исследованных электролитах, включая дистиллированную воду. После обработки дистиллированной воды в тлеющем разряде был проанализирован ее спектр в УФ - области. H_2O_2 предварительно удаляли. Полученный спектр оказался идентичен спектру раствора HNO_3 . Расчеты содержания азотной кислоты в обработанной дистиллированной воде по спектральным данным и данным титрования NaOH совпали и составили 0.0018 моль/л HNO_3 . Эти результаты полностью объясняют специфическое действие разряда на

кислотность растворов в условия наших экспериментов. Этим же объясняется возрастание проводимости дистиллированной воды при газоразрядной обработке.

Полученные нами данные позволили оценить скорость связывания атмосферного азота в тлеющем разряде над поверхностью воды. Так как доля растворяющихся в воде оксидов из общего количества синтезируемых в плазме нам неизвестна, это будет оценка снизу. Эксперимент дает скорость образования азотной кислоты под действием тлеющего разряда $R \sim 1.8 \cdot 10^7$ моль/с. Принимая радиус катодного пятна равным 1мм, а длину положительного столба - 3мм, для объема зоны плазмы получим $V \approx 9.4 \text{ мм}^3$. Учитывая, что катодное падение потенциала у поверхности раствора азотной кислоты ($C \text{ HNO}_3 = 10^{-4} \text{ M}$, $I = 10 \text{ mA}$) составляет $U \sim 1050 - 1100 \text{ В}$, находим мощность, потребляемую разрядом $\sim 11 \text{ Вт}$. Отсюда для выхода азотной кислоты (оценка снизу) получим $\sim 1.6 \cdot 10^{-8}$ моль/Дж (0.058 моль/кВт ч). Эти цифры соизмеримы с известными из литературы данными для выхода оксидов азота в других видах воздушной плазмы атмосферного давления.

3.4. Пост-эффект окислительно-восстановительных процессов, инициируемых тлеющим разрядом атмосферного давления

Наши исследования показали, что инициируемые тлеющим разрядом окислительно-восстановительные реакции продолжают и после прекращения плазменного воздействия.

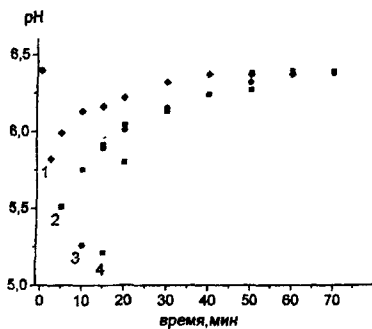


Рис. 3. Изменение pH при плазменном воздействии и после его прекращения ($\text{pH}_0 = 6.4$, 0.0001 M , объем 400мл, ток 5мА). Время обработки: 1-2.5мин, 2-5мин, 3-10мин, 4-15мин.

При воздействии тлеющего разряда на водные растворы MnCl_2 и MnSO_4 наблюдается выпадение MnO_2 . Выпадение осадка наблюдали только при концентрациях рабочего раствора более 0.001 моль/л . Как показал контрольный опыт, образование осадка MnO_2 полностью объясняется наличием в системе пероксида водорода. Исследовалось изменение кислотности раствора KMnO_4 при протекании пост-эффекта (рис. 3). Восстановление перманганата калия сопровождается уменьшением кислотности среды. В тоже время известно, что при горении тлеющего разряда имеет место подкисление раствора. Очевидно, что в нашем случае

накопленные под действием разряда протоны частично расходуются на реакцию восстановления KMnO_4 .

После прекращения плазменного воздействия подкисление раствора прекращается, а расход ионов H^+ в результате дальнейшего восстановления MnO_4^- продолжается.

Было обнаружено, что пост-эффект проявляется не только при обработке непосредственно раствора электролита, но и в активированной разрядом дистиллированной воде. Контрольный опыт, проведенный с добавлением H_2O_2 и HNO_3 к дистиллированной воде, показал, что при этом время восстановления MnO_4^- оказывается близким к времени восстановления, наблюдавшегося в плазмоактивированной дистиллированной воде. В тоже время изменение pH раствора добавлением серной, а не азотной кислоты не приводило к такому согласию. Отсюда следует, что, по-видимому, растворенные в электролите оксиды азота, образующиеся под действием тлеющего разряда в газовой фазе, оказывают ингибирующее действие на процесс восстановления перманганата калия.

Для исследования пост-эффектов при окислении ионов Cr^{3+} мы использовали растворы солей $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При плазменной обработке растворов нитрата и оксиацетата хрома наблюдалось накопление в растворе бихромат - ионов и выпадение на катоде осадка, предположительно Cr_2O_3 . Пост-эффект наблюдался в растворе оксиацетата хрома и заключался в образовании бихромат - ионов, без перехода в хромат-ион при прекращении газоразрядной обработки.

При добавлении растворов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в активированную разрядом дистиллированную воду пост-эффект не наблюдался.

Пост-эффект восстановления бихромата калия наблюдался в активированной плазмой дистиллированной воде ($t_{\text{обр.}} = 1$ час). При этом количество прореагировавшего бихромата калия соответствует количеству H_2O_2 , накопленному в системе при горении разряда.

Таким образом, пост-эффект при плазмониницируемом восстановлении перманганата и бихромата калия обусловлен реакциями накопленных под действием разряда пероксида водорода и оксидов азота.

Из представленных выше данных можно сделать вывод о том, что при протекании пост-эффекта необходимо учитывать совместное действие генерируемых в активный период горения разряда пероксида водорода и оксидов азота, растворение которых приводит к изменению кислотности среды. Процессы восстановления в вышеуказанных растворах под действием разряда

начинаются в нейтральной среде. По мере обработки раствора среда подкисляется, что способствует протеканию процесса восстановления. При прекращении плазменной обработки в случае раствора перманганата калия наблюдается резкое замедление процесса, а в случае бихромата калия процесс еще некоторое время продолжается практически с прежней скоростью. Такое различие, вероятно, связано со скоростью взаимодействия H_2O_2 с рабочими электролитами. В случае $KMnO_4$ пероксид связывается быстрее, чем в случае $K_2Cr_2O_7$. По-видимому, в случае бихромата калия в системе накапливается H_2O_2 не вступивший в реакцию, а после прекращения плазменного воздействия он продолжает реагировать с электролитом. При добавлении раствора к активированной разрядом воде протекают аналогичные процессы взаимодействия $KMnO_4$ ($K_2Cr_2O_7$) с H_2O_2 в кислой среде.

Процессы окисления в растворах, содержащих ионы Mn^{2+} , Cr^{3+} начинаются в нейтральной среде, что не препятствует протеканию реакций с H_2O_2 . При добавлении рабочего электролита к активированной воде, мы вносим окисляемое соединение в раствор пероксида в кислой среде, что, вероятно, препятствует протеканию процесса, что и подтверждается экспериментами с соединениями Cr^{3+} .

3.5. Кинетическая модель окислительных реакций, инициируемых в растворах электролитов тлеющим разрядом

При атмосферном давлении тлеющий разряд всегда сильно сжат, и поверхность раствора, на которую разряд замыкается, (катодное пятно) имеет сравнительно малую площадь (в нашем случае около 3 мм). Бомбардировка поверхностного слоя раствора потоком положительных ионов, инжектируемых из зоны плазмы вызывает генерацию $H, OH, e_{\text{св}}$, полностью сосредоточенную в области катодного пятна. Катодное падение потенциала у поверхности растворов в тлеющем разряде атмосферного давления составляет в среднем около 500В при токах 10 – 30мА. Для энергий ионов, отвечающих такому катодному падению, их длина пробега в воде не превышает $\sim 0.03\mu\text{м}$ ($3 \cdot 10^{-6}\text{см}$). Это приводит к величине объема катодной области $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ л ($3 \cdot 10^{-7}\text{см}^3$) и колоссальной плотности рассеиваемой энергии, превышающей 10^8 Вт/см³. Такой поток энергии не может не оказать влияния на свойства раствора в области катодного пятна, состояние которого можно рассматривать как неравновесное сверхкритическое.

Наши оценки поведения первичных активных частиц в области катодного пятна показали следующее. Для радикалов $OH\cdot$ концентрация составляет $\sim 10^{-3}$ моль/л, время жизни $\sim 10^{-7}$ с, расстояние, на которое они успевают

диффундировать $\sim 10^4$ см. Последняя величина соизмерима с толщиной катодной области. Это значит, что *первичные активные частицы не только рождаются в области катодного пятна, но успевают в этой же области прореагировать.*

Таким образом, анализируя кинетику инициируемых разрядом в растворе окислительно-восстановительных процессов, нужно отдельно рассматривать реакции первичных частиц в катодной области и более устойчивого пероксида водорода во всем объеме раствора. Рассматривая отдельно баланс первичных частиц и пероксида водорода, нужно кроме их химических взаимодействий, включая образование H_2O_2 в области пятна при димеризации радикалов OH^\cdot , учитывать также их перенос в зону плазмы (катодное распыление). При разработке кинетической модели использовались следующие данные: константа скорости взаимодействия гидроксил-радикалов с электролитом варьировались от $1 \cdot 10^7$ до $1 \cdot 10^{10}$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, константа скорости взаимодействия пероксида водорода с электролитом от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ (данные для радиационнохимических процессов), концентрация электролита от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Развитая нами в рамках этих допущений кинетическая модель показала, что соотношение вкладов в брутто-процесс радикалов OH^\cdot зависит от двух основных факторов: констант скоростей соответствующих процессов и концентрации окисляемого вещества.

Оценки показали, что при концентрации электролита более $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($K(\text{OH}^\cdot + \text{Э}) \sim 10^{10}$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$) преимущественный вклад в процесс окисления вносят гидроксил - радикалы. При уменьшении концентрации электролита усиливается окисляющая роль пероксида водорода в объеме раствора. Так при концентрации электролита $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л отношение скоростей реакций гидроксил - радикалов и пероксида водорода составляет 0,7, а при концентрации электролита 10^{-5} моль/л около 0,07. При больших концентрациях электролита имеет место конкуренция процесса димеризации гидроксил - радикалов и окислительно-восстановительной реакции с участием OH^\cdot (константы скоростей процессов составляют $5,3 \cdot 10^9$ и $1 \cdot 10^{10}$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ соответственно). При уменьшении концентрации электролита большая часть радикалов расходуется на генерацию H_2O_2 , что приводит к увеличению его концентрации в объеме раствора и, соответственно, к росту вклада в окислительно-восстановительный процесс.

Зависимость вкладов OH^\cdot и H_2O_2 от концентрации электролита для различных констант скоростей соответствующих процессов были рассчитаны нами на примере окисления ионов Fe^{2+} и хлоруксусной кислоты ($K_{\text{OH}^\cdot + \text{Fe}^{2+}} =$

$3.4 \cdot 10^8$, $K_{\text{OH}^+ \text{CH}_2\text{CISOON}} = 5.6 \cdot 10^1$, $K_{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}} = 8.1 \cdot 10^7$, $K_{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CISOON}} = 1.1 \cdot 10^{-4}$ лмоль⁻¹с⁻¹). Если при концентрации электролита 10^{-5} отношение скоростей реакций OH^+ и H_2O_2 в процессы окисления ионов Fe^{2+} и хлоруксусной кислоты составляет соответственно $1.6 \cdot 10^{-8}$ и 0.2, то при концентрации 10^{-1} отношение скоростей составляет соответственно 6.7 и 6.0.

По представленной кинетической модели была рассчитана скорость окисления гексацианоферрата-II-калия. Она составила $4.6 \cdot 10^{-7}$ мольл⁻¹с⁻¹. Эта же величина, рассчитанная по полученным нами экспериментальным данным, составила $2.0 \cdot 10^{-7}$ моль л⁻¹с⁻¹, что достаточно хорошо согласуется со скоростью, полученной нами по разработанной кинетической модели.

Таким образом, ответ на вопрос о природе основного окислительного агента в реакциях, инициируемых тлеющим разрядом в растворах, может быть следующим. Реагируют и первичные окислительные частицы – радикалы OH^+ и пероксид водорода. Условием преимущественной роли радикалов является не только более высокая константа скорости их взаимодействия, но и большая концентрация окисляемого агента. Причина этого непосредственно связана с пространственным разделением процессов.

Основные результаты и выводы

1. Генерация H_2O_2 под действием тлеющего разряда атмосферного давления протекает в результате димеризации OH^+ -радикалов, образующихся под действием соударений энергичных ионов с молекулами воды. При этом на накопление пероксида водорода влияют процессы с участием OH^+ (димеризация, рекомбинация, окисление) и деструкция H_2O_2 в растворах.
2. Показано, что в растворах под действием тлеющего разряда идут все окислительные процессы, протекание которых термодинамически возможно под действием радикалов OH^+ . В реальных процессах принимают участие как гидроксил - радикалы, так и H_2O_2 с различным вкладом, зависящим от характера процесса и условий эксперимента.
3. Обнаружено наличие пост-эффекта, т.е. продолжения процесса после выключения разряда. Показано, что протекание пост - эффекта связано с накоплением пероксида водорода в активной фазе процесса, а также с изменением pH раствора, которое может быть вызвано как самими окислительно-восстановительными процессами, так и подкислением раствора под действием оксидов азота, образующихся в зоне плазмы с дальнейшим растворением в жидкой фазе.

4. На основе экспериментальных данных предложена кинетическая модель окислительных процессов, учитывающая протекание реакций под действием OH^- в области катодного пятна, а также под действием H_2O_2 в объеме раствора.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В. Влияние состава газа над электролитом на образование H_2O_2 в растворе под действием тлеющего разряда // *Фундаментальные науки - специалисту нового века: Тезисы докладов международной студенческой конференции.*- Иваново, 2002. - С. 24
2. Кузьмичева Л.А. Образование пероксида водорода в растворе электролита под действием тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе и в аргоне // *Молодая наука в классическом университете: Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых.*- Иваново, 2002. - С. 14.
3. Титова Ю.В., Сергеева И.Н., Кузьмичева Л.А., Максимов А.И. Синтез пероксида водорода в растворе электролита под действием разрядов атмосферного давления // *Материалы III Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т.1.* -Иваново, 2002. - С. 103-105.
4. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Изменение кислотности растворов под действием тлеющего разряда в условиях инициирования реакций, влияющих на значение pH // *Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Тезисы докладов IX Международной конференции.* Иваново, 2004. - С. 394-395.
5. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов // *Электронная обработка материалов.*- 2004. - №4. - С. 57-61.
6. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Изменение кислотности растворов под действием тлеющего разряда в условиях инициирования реакций, влияющих на значение pH // *Электронная обработка материалов.* - 2004. - №5. С. 37-40
7. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Окислительно-восстановительные процессы, иницируемые тлеющим разрядом атмосферного давления в водных растворах электролитов // *Всероссийский семинар «Крестовские чтения»: Тезисы докладов III Конференции молодых ученых ИХР РАН.* - Иваново, 2004. - С. 17.
8. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Иницирование окислительно-восстановительных процессов в растворах электролитов под

действием тлеющего разряда атмосферного давления // Электронная обработка материалов.- 2005. - № 3. - С. 41-45.

9. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Иницирование окислительно-восстановительных процессов в растворах неорганических электролитов // Сборник трудов IV Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т.1.-Иваново, 2005. - С. 121-124.

10. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Пост-эффекты действия тлеющего разряда атмосферного давления на растворы неорганических соединений // Сборник трудов IV Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т.1.-Иваново, 2005. - С. 125-128.

11. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Подход к описанию кинетики окислительно-восстановительных процессов, инициируемых тлеющим разрядом атмосферного давления в растворах электролитов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов V Всероссийской конференции молодых ученых.- Саратов, 2005. - С.11.

12. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Восстановление перманганата калия под действием тлеющего разряда атмосферного давления // Электронная обработка материалов, 2005. - № 5. -С 47-52.

13. Максимов А.И., Титова Ю.В., Кузьмичева Л.А. Кинетическая модель окислительных реакций, инициируемых в растворах электролитов тлеющим разрядом // Горение и плазмохимия: Сборник трудов III Международного симпозиума. Алматы, 2005. - С. 347-350

14. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Пост-эффекты в жидкофазных реакциях, инициируемых тлеющим разрядом // Молодые ученые - новой России. Фундаментальные исследования и инновационная деятельность: Тезисы докладов I Всероссийской школы-конференции. Иваново, 2005. - С. 20-21.

15. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Кинетическая модель окислительно-восстановительных реакций, инициируемых тлеющим разрядом атмосферного давления // Молодые ученые - новой России. Фундаментальные исследования и инновационная деятельность: Тезисы докладов I Всероссийской школы-конференции. Иваново, 2005. - С. 127-128.

Формат 60x84 1/16
Печать плоская

Тираж 80 экз.
Заказ 0415

Опечатано в ОМТ МИБФ
153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34, оф. 141, тел (0932) 38-37-36

№22144

РНБ Русский фонд

2006-4

18632