

5. Дячук В.А., Мучник В.М. Коронный разряд обводненной градины как основной механизм инициирования молнии // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 1. С. 60–63.
6. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. The possible physical mechanism of initiation and growth of lightning // Physica Scripta. 1996. V. 54. P. 660–666.
7. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. Облака и облачная атмосфера: Справочник. Л., 1989.
8. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Рыбакова М.В., Ширяева С.О. О равновесной форме заряженной капли, движущейся относительно среды // Электронная обработка материалов. 2002. № 1. С. 41 – 45.
9. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Волкова М.В., Филиппова Е.О. О напряженности электростатического поля в окрестности нелинейно осциллирующей заряженной капли // Там же. 2003. № 6. С. 19–23.
10. Коромыслов В.А., Григорьев А.И., Рыбакова М.В. Неустойчивость движущейся заряженной капли во внешнем электростатическом поле // Там же. 2002. № 4. С. 25–34.
11. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Волкова М.В., Коромыслов В.А. О резонансном взаимодействии нелинейных осцилляций заряженной капли, находящейся во внешней диэлектрической среде // Там же. 2003. № 5. С. 30–36.
12. Ширяева С.О., Кузьмичев Ю.Б., Голованов А.С., Белоножко Д.Ф. Особенности реализации неустойчивости Кельвина-Гельмгольца при конечной толщине внешней среды // Там же. 2000. № 2. С. 25–34.
13. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975.

Поступила 09.02.04

Summary

In non-linear calculations of the second order of the amplitude of initial deformation of the droplet it is shown that at the presence of flow of ideal incompressible dielectric liquid around an ideally conducting droplet an interaction of modes in the first and second orders of magnitude takes place. Both linear and non-linear interaction of the oscillation modes results in appearance of modes that are absent in the initial spectrum.

А.И. Максимов, А.В. Хлюстова, С.В. Трошенкова

ВЛИЯНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА КИСЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Институт химии растворов РАН
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия
Ивановский государственный химико-технологический университет
пр. Ф. Энгельса, Иваново, 7153000, Россия*

1. Введение

В ряде работ описываются наблюдения подкисления водных растворов, контактирующих с разрядами атмосферного давления. Таковы работы Бриссе с сотрудниками [1], в которых использовался коронный разряд, а также более поздняя работа Бриссе и Мусса [2], в которой скользящий разряд между двумя электродами горел в непосредственной близости от поверхности раствора. В этих работах газ, активированный действием разряда, контактировал с поверхностью водного раствора, но ток разряда через раствор не проходил. В обеих работах наблюдалось подкисление раствора. При этом в более поздней работе с мощным скользящим разрядом изменения рН раствора, по мнению авторов, полностью соответствовали случаю титрования сильной щелочи сильной кислотой. Обычное объяснение эффекта заключается в учете образования оксидов азота в зоне плазмы с их последующим растворением и естественным подкислением раствора [2]. В то же время в работе [3] на основе исследований влияния на рН раствора тлеющего и коронного разрядов, горящих при разных услови-

ях, сделан вывод о том, что приведенное выше объяснение не может быть достаточным. Цель настоящей работы – получение дополнительных данных, необходимых для понимания природы указанного явления.

2. Методика эксперимента

В исследованиях использовались три варианта плазменно-растворных ячеек.

Замкнутые ячейки без потока раствора, позволяющие зажигать тлеющий разряд атмосферного давления в воздухе или аргоне. При использовании аргона раствор предварительно промывался аргоном в течение 15–20 мин. В некоторых экспериментах обработка раствора разрядом производилась при наличии потока аргона над его поверхностью. Последнее не влияло на результаты обработки.

Ячейка для измерений коэффициентов переноса при горении тлеющего разряда с разбавленными растворами электролитов в качестве катода [4]. В этом случае фактически проводилась неравновесная (газоразрядная) отгонка части раствора, которая собиралась в сборнике конденсата. Контролировалась кислотность основного раствора и конденсата.

Ячейка тлеющего разряда с циркуляцией раствора [5]. Тлеющий разряд поддерживался с помощью нестабилизированного выпрямителя, обеспечивающего напряжение до 20 кВ при токе разряда до 40 мА.

Во всех случаях рН растворов измерялись с помощью универсального иономера И-500.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Замкнутые ячейки без потока раствора.

При обработке любых разбавленных растворов (кислоты, щелочи, соли с добавками кислот или щелочей) в замкнутых ячейках наблюдалось только подкисление растворов. При этом можно отметить следующее.

1. Эффект становится практически незаметным при исходном значении $\text{pH} \leq \sim 2$ и $\text{pH} \geq 12$ (рис. 1).

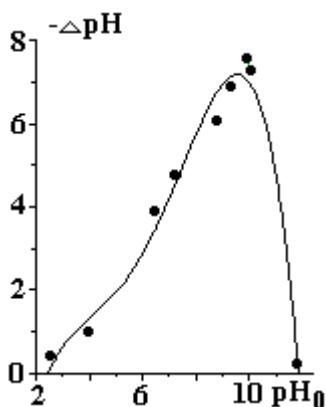


Рис. 1. Изменение рН растворов NaOH и HCl в зависимости от его начального значения

2. Титрование обработанного раствора дает значение рН, согласующееся с данными иономера (рН-метра).

3. Эффект подкисления устойчив.

А) Выдержка при комнатной температуре до 1 месяца практически не влияет на значение рН, достигнутое обработкой.

Б) Кипячение обработанного раствора не меняет его рН.

В) Перегонка обработанного раствора дает конденсат с рН, близким к его значению у воды, использованной для приготовления раствора. Неотогнанный остаток гораздо более кислый, чем обработанный раствор. Смешение конденсата с остатком возвращает рН почти полностью к его значению до перегонки.

4. Изменение рН не определяется материалом использованных электродов. Данные, полученные с использованием электродов из нержавеющей стали, меди и графита, близки.

5. Эффект не может быть сведен к классическому электролизу. Об этом свидетельствует сопоставление результатов, полученных обработкой раствора NaOH положительным разрядом (анод в газовой фазе, А), отрицательным разрядом (катод в газовой фазе, Б), двумя разрядами (катод и анод в

газовой фазе, два разряда замыкаются через общий раствор, В) и электролизом (оба электрода в растворе, Г) (табл. 1).

Таблица 1. Изменения кислотности раствора NaOH в результате газоразрядного и электролитического воздействий

	А	Б	В	Г
Начальная кислотность, рН ₀	10,10	10,10	10,00	10,04
Кислотность после обработки, рН	2,8	3,9	3,2	6,3

Примечание. Время обработки 10 мин (при электролизе 45 мин), сила тока 20 мА (при электролизе – 53 мА). Electroды графитовые. Замкнутая ячейка с объемом раствора 80 мл

6. Эффект близок при использовании воздуха и аргона в качестве исходного плазмообразующего газа (табл. 2).

Таблица 2. Изменения кислотности растворов под действием тлеющего разряда в воздухе и аргоне (ток разряда 20 мА, время обработки 25 мин)

Раствор, газ	рН ₀	рН
КОН, Ar	11,0	3,25
КОН, воздух	11,25	2,76
КВг, 0,02М, Ar	5,75	3,06
КВг, 0,02М, воздух	5,75	2,3

7. Повторение эксперимента при одних условиях может приводить к двум принципиально различающимся результатам – значительному возрастанию кислотности или практическому сохранению рН (табл. 3).

Таблица 3. Изменение кислотности раствора КОН при повторных экспериментах (воздух, время обработки 25 мин, ток 20 мА)

Эксперимент	Начальная кислотность	Кислотность после обработки
Первый	11,6	2,86
Второй	11,7	11,6
Третий	11,7	2,66

8. Кинетика изменения рН растворов электролитов.

Кинетика изменения кислотности под действием тлеющего разряда исследовалась на примере растворов хлоридов лития, натрия и калия. Результаты представлены на рис. 2. Начальные участки экспериментальных кривых хорошо аппроксимируются экспоненциальными зависимостями. Соответствующие характерные времена приведены на рис. 2. Используя экспоненциальную аппроксимацию начального участка зависимостей, находили временной ход отношения приращения концентрации протонов (ионов гидроксония) в растворе к количеству ионов, прошедших из зоны плазмы в раствор ζ .

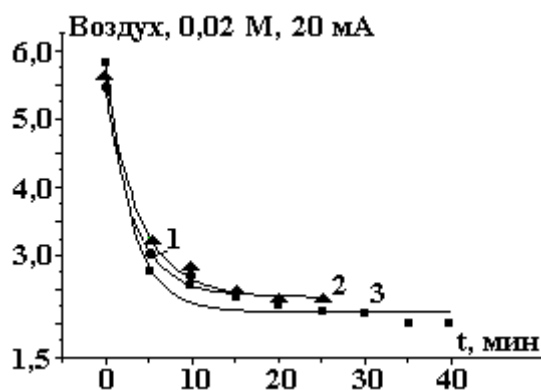


Рис. 2. Кинетика изменения кислотности растворов хлоридов щелочных металлов под действием положительного тлеющего разряда. Замкнутая ячейка с объемом исследуемого раствора 80 мл. Electroды – нержавеющая сталь. 1 – KCl, $\tau = 3,27$, 2 – NaCl, $\tau = 3,95$, 3 – LiCl, $\tau = 3,0$ мин

Исходя из экспоненциальной аппроксимации изменения рН, для временной зависимости концентрации протонов запишем

$$\lg[H^+]^{-1} = \lg[H_0^+]^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Несложно показать, что для начального участка изменения рН величина ζ_0 может быть выражена следующим образом:

$$\zeta_0 = \frac{e \cdot V \cdot N_A}{I \cdot \tau} 2,3 \cdot [H_0^+] \cdot pH_0.$$

Здесь $[H_0^+]$ – безразмерная начальная концентрация протонов в растворе (отнесенная к единичной концентрации 1 моль/л), τ – характерное время экспоненциального спада рН на начальном участке зависимости, V – объем раствора в ячейке, I – ток разряда, N_A – число Авогадро, e – заряд электрона.

Коэффициент ζ_0 , входящий в это выражение, можно рассматривать как начальную эффективность «трансформации инжектируемых в раствор ионов в избыточные протоны». Условия экспериментов приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Раствор	ζ_0
LiCl	$4,4 \cdot 10^{-2}$
NaCl	$5,5 \cdot 10^{-2}$
KCl	$8,9 \cdot 10^{-2}$

Таким образом, в начальный период обработки растворов хлоридов щелочных металлов один протон образуется при попадании в раствор от $\sim 10 - 20$ положительных ионов из зоны плазмы.

Ячейки с потоками электролита.

В этих экспериментах с неравновесной разгонкой электролита контролировались значения рН основного раствора и конденсата. Почти во всех исследованных условиях конденсат был кислее исходного раствора (рис. 3). Кислотность конденсата при всех вариациях кислотности исходного раствора (рН 1–13) менялась мало. Значение рН конденсата колебалось в узких пределах 2–3. При этом в случае самых кислых исходных растворов конденсат оказывался менее кислым, но в большинстве случаев его кислотность более высокая. В то же время кислотность исходного раствора при повторении экспериментов менялась различным образом. При начальных значениях рН примерно до 4 кислотность исходного раствора практически не менялась. При более высоких исходных рН она менялась мало или заметно смещалась в щелочную сторону. Указанное раздвоение хода процесса (бифуркация) при повторениях экспериментов воспроизводится. Несложно видеть, что средняя кислотность (исходный раствор + конденсат) при рН, меньшем 4, уменьшается, при более высоких исходных значениях рН смещается в кислую сторону или мало меняется.

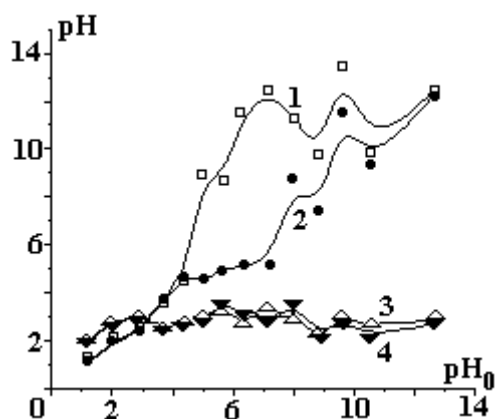


Рис. 3. Изменение рН раствора под действием разряда в зависимости от начальной кислотности раствора (раствор NaCl 0,05 моль/л; ток 20 мА, время обработки 50 мин). 1, 2 – раствор, первый и второй опыт; 3, 4 – конденсат, первый и второй опыт

При наличии циркуляции раствора электролита характер изменения его кислотности под действием тлеющего разряда меняется. Скорость и направление изменения pH зависят от потока и концентрации электролита. При концентрации соли, превышающей некоторое критическое значение, подкисление раствора под действием разряда сменяется его подщелачиванием, при этом критическое значение концентрации сильно зависит от наличия потока раствора (рис. 4 и 5).

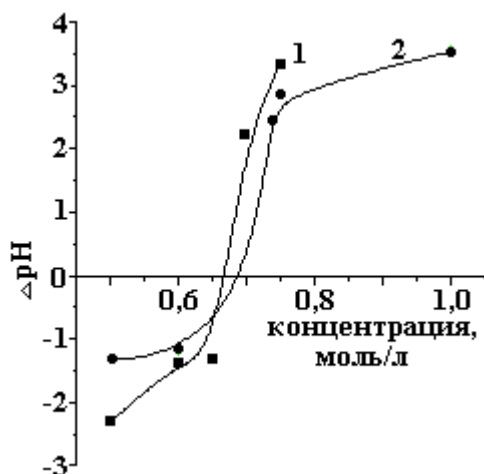


Рис. 4. Изменение pH раствора под действием тлеющего разряда (NaCl 0,05 моль/л, поток циркулирующего раствора 100 мл/мин, время обработки 10 мин). 1 – 25; 2 – 30 мА

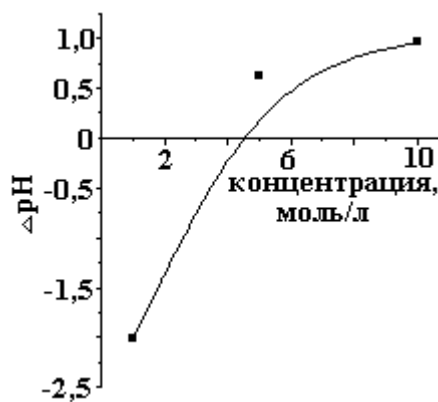


Рис. 5. Влияние концентрации LiCl на изменение pH раствора при отсутствии перемешивания (LiCl , ток разряда 25 мА, время обработки 5 мин)

Описанные результаты исследований не позволяют дать непротиворечивое объяснение наблюдаемым эффектам. Однако, одной из возможных причин, роль которой должна быть проанализирована, является изменение состава растворов под влиянием процессов переноса.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №03-03-96465-р2003цпра).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brisset J.L., Lelive J., Doubla A., Amouroux J.* Interactions with aqueous solutions of the air corona products // *Revue Phys. Appl.* 1990. 25. № 6. P. 535–543.
2. *Moussa D., Brisset J.L.* Gliding arc treatment of aqueous solutions: acid and oxidizing effects of an humid air treatment // *International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Hakone V, Contributed papers, Milovy, Czech Republic. September 2–4. 1996.* P. 165–169.
3. *Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов // *ДАН России.* 1997. Т. 357. № 6. С.782–786.
4. *Хлюстова А.В., Максимов А.И.* Процессы переноса нейтральных и заряженных частиц через границу плазма–раствор // *Электронная обработка материалов.* 2003. № 1. С. 44–46.
5. *Хлюстова А.В., Максимов А.И., Сафиуллина Е.М.* Резонансное излучение катодного слоя тлеющего разряда с электролитными катодами // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 4. С. 79 – 82.

Поступила 02.02.04

Summary

The acidification of dilute solutions of alkali metal chlorides as a result of glow discharge action in closed cells is observed. This effect is appeared in the range of pH from 2 to 12. The boiling of the treated solution and its keeping at the room temperature (about a month) are not influence on acidification effect. The rectification of obtained solution gives the neutral condensate and acid remainder. The material of electrodes and plasma gas nature are not influenced by this effect. It was estimated that 10–20 positive ions are needed for formation of one proton in solution. The circulation of plasma treated solution results in increasing as well as decreasing solution pH. The rate and direction of pH change are the function of flux and concentration of electrolyte. It is supposed that non-equilibrium process of solution components transfer influences pH value.