

УДК:539.141;537.868

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА НАД ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЛАУРИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Д.А. Шутов, А.С. Коновалов, А.В. Правидов, А.А. Орехов
Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметьевский, 7, E-mail: shutov@isuct.ru

Аннотация

Были получены электрофизические и оптические параметры водного раствора додецил сульфата натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) для разряда постоянного тока в атмосферном давлении воздуха при диапазоне разрядов тока 20-100 мА и в концентрационном диапазоне $5 \cdot 10^{-3}$ -10 г/л.

Ключевые слова: деструкция органических соединений, жидкая фаза, плазма-жидкость, лаурил-сульфат натрия, разряд

Введение

Говоря о деструкции органических соединений в жидкой фазе под действием разряда обращает на себя внимание тот факт, что при комплексном характере проблемы взаимодействия плазма-жидкость электрофизические свойства разрядов, спектральный состав излучения в случае, когда речь идет о разрядах с растворами органических веществ, до сих пор мало исследованы. Можно отметить лишь работы [1, 2], в которых для случая диэлектрического барьерного разряда авторы провели серию электрофизических измерений для раствора фенола и для контактного тлеющего разряда над растворами сульфонола, соответственно. В целом же, в работах, связанных с разрушением органических соединений, внимание уделяется прикладной стороне вопроса, а именно кинетике разрушения соединений в жидкой фазе. Однако очевидно, что без знания потоков активных частиц из газовой фазы на поверхность раствора, под действием которых происходят процессы инициирования деструкции в жидкой фазе, любое описание плазмохимических процессов в жидкой фазе остается полуэмпирическим. Для корректного описания всей совокупности процессов, протекающих в плазменно-растворной системе, необходимо иметь математическую модель, описывающую процессы образования и гибели частиц в том числе и в плазме. И такого рода моделирование невозможно без информации об электрофизических характеристиках плазмы, составе излучающих компонентов и т.п.

Целью данной работы было исследование электрофизических и оптических характеристик плазмы над растворами широко рас-

пространенного в промышленности поверхностно-активного вещества – лаурилсульфата натрия. Эти данные будут являться как входными параметрами физико-химической модели процессов, протекающих в плазме разряда над растворами ПАВ, так и критериями оценки ее адекватности.

Методика эксперимента и расчетов

Эксперимент выполнялся на установке, схема которой описана нами, например, в [3]. Разряда постоянного тока в диапазоне 20-100 мА зажигался между металлическим анодом, расположенном над раствором, в воздухе, при давлении 1 атм. В качестве жидкого катода использовали водный раствор лаурилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ с концентрацией от $5 \cdot 10^{-3}$ до 10 г/л. Объем раствора составлял 80 мл. Расстояние между электродом и поверхностью раствора d составляло $5 \cdot 10^{-3}$ м. Ячейка была открытой и количественно состав газа в разряде не контролировали.

Измерение вольтамперных характеристик разряда, также, как и измерения распределения потенциала по длине разряда, производили с помощью прецизионного мультиметра Fluke 289. Характерные размеры разряда, необходимые для расчета плотности тока, находились по раскадрированной видеозаписи процесса горения разряда.

Для регистрации спектров излучения разряда использовался двухканальный спектрофотометр Avaspec-2048. Спектры регистрировались с накоплением сигнала, отсеиванием шумов и усреднением результатов многочисленных отсчетов.

По спектрам разряда определяли интенсивности излучения наблюдаемых линий и

полос излучения, колебательную температуру молекул $N_2(C^3\Pi_u)$ и вращательную температуру, ассоциируемую в нашем случае с требующейся для определения приведенной напряженности электрического поля температурой нейтральных компонентов плазмы.

Все измерения проводились в момент времени 25-30 сек после зажигания разряда. Все экспериментальные данные усреднялись по пяти сериям экспериментов для каждого набора параметров разряда и концентрации раствора.

Результаты и их обсуждение

В спектре излучения разряда обнаружены линии излучения атомарного водорода (H_α 656 нм), при этом обычно сопутствующая ей линия излучения H_β не выявлена; линии атомарного кислорода (777, 845 нм); полосы излучения ОН- радикалов (281, 306 нм ($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$)); γ -системы молекул NO ($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$); 1-ой и 2-ой положительной системы молекулярного азота (переход $C^3\Pi_{u,v} \rightarrow B^3\Pi_{g,v}$).

Также в спектре наблюдаются резонансные линии излучения возбужденных атомов Na (~589 нм). Появления полос излучения CO/CO₂ и полос SO/SO₂ в спектре обнаружить не удалось.

На рис. 1 представлены результаты измерения интенсивностей излучения “максимума” полосы электронно-колебательного перехода гидроксил-радикала ОН ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$). Увеличение тока разряда приводит к росту указанных величин. Рост концентрации раствора – к сни-

жению. При “высоких” значениях тока разряда наблюдается тенденция выхода интенсивностей на стационарное значение. Увеличение интенсивностей может быть объяснено как ростом концентрации молекул воды (или ОН-радикалов) в газовой фазе за счет интенсификации бомбардировки поверхности раствора с ростом тока разряда (рис. 2), так и изменением в константах скоростей возбуждения гидроксил-радикалов. Однако любопытным является следующее. На рис. 2 и 3 показано, как изменяются плотности тока разряда в положительном столбе и в области катодной привязки с изменением параметров разряда и концентрации раствора. Видно, что увеличение тока разряда приводит не к увеличению, а к снижению плотности тока. И при снижении потока ионов на поверхность раствора сложно ожидать интенсификации процессов распыления с него.

Также, увеличение концентрации ведет к увеличению плотности тока, однако интенсивность излучения компонента, источником которого может служить только раствор, снижается. Все это позволяет склониться к мысли, что все же за изменение интенсивности излучения гидроксил-радикалов отвечают не изменения в скоростях процессов переноса из раствора, а изменения в скоростях возбуждения рассматриваемого состояния.

Интенсивности излучения линий атомов кислорода и водорода (рис. 4 и 5), которые, очевидно, являются фрагментами ОН, демонстрируют схожие с интенсивностью излучения полосы самого радикала закономерности.

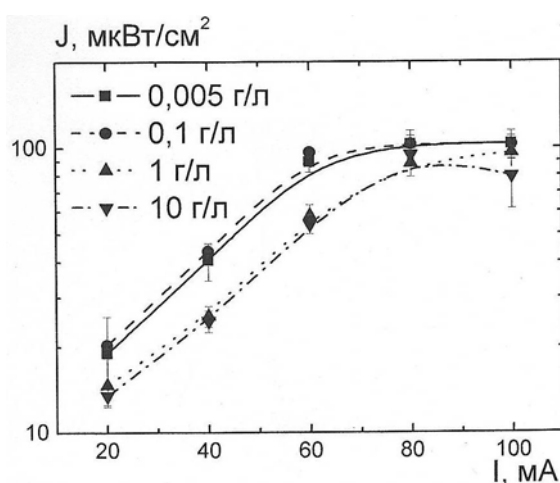


Рис. 1 – Интенсивности излучения полосы ОН (306,5 нм $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$)

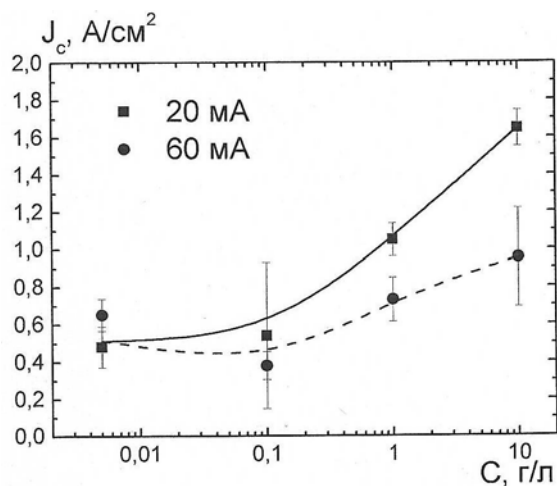


Рис. 2 – Плотность электрического тока в катодной привязке разряда

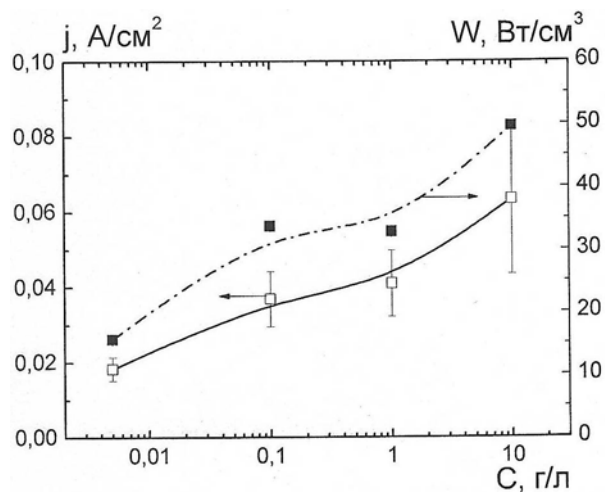


Рис. 3 – Плотность электрического тока в положительном столбе разряда и удельная мощность, $I_p = 40$ мА

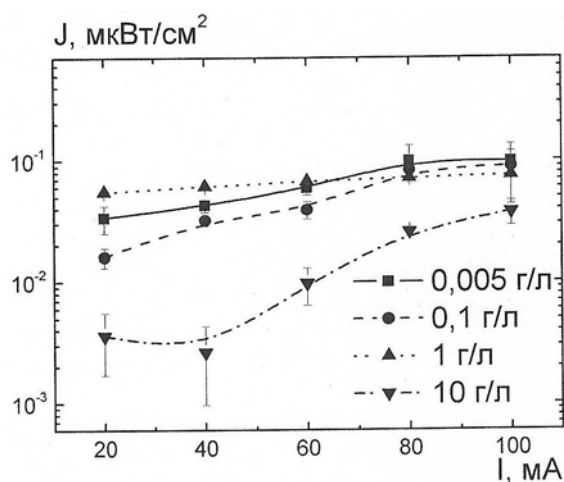
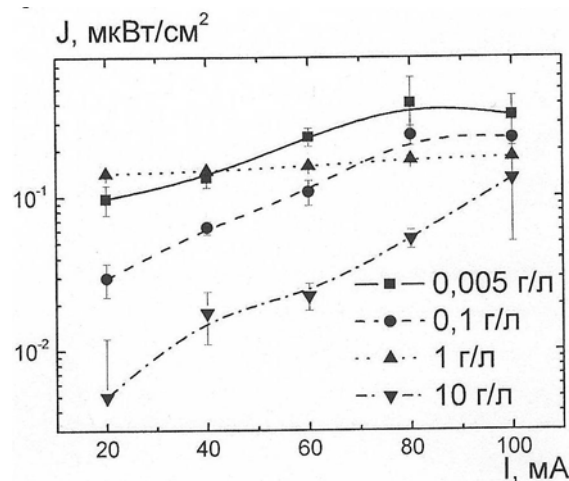


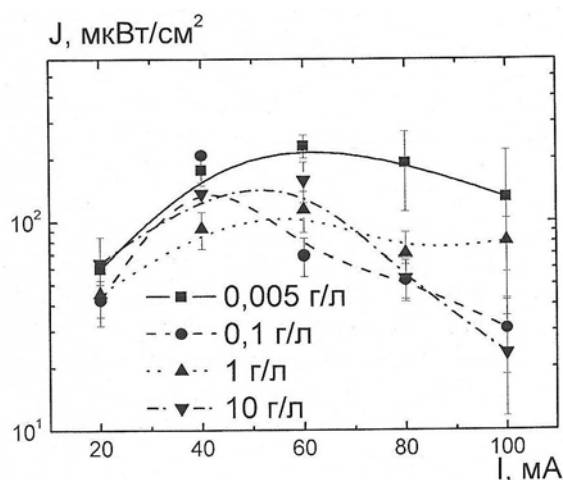
Рис. 4 – Интенсивности излучения H_α (656,4 нм $2p^2P^0 - 3d^2D$)

Рис. 5 – Интенсивности излучения O ($777,4 \text{ нм } 3s^5S^{\circ} \rightarrow 3p^5P$)

Отдельную группу составляют интенсивности излучения КВМ NO и N_2 , на токовых зависимостях которых можно видеть более или менее ярко выраженный экстремум (рис. 6 и 7). В качестве гипотезы, объясняющей экстремальный характер наблюдаемых зависимостей интенсивности излучения КВМ могут служить следующее соображение. В предположении, что наряду с каналом излучательной рекомбинации КВМ, вклад в тушение этих возбужденных молекул вносит и канал с участием возбужденных гидроксил радикалов, рост содержания последних которых в газовой фазе (рис. 1), усиливая скорость безизлучательного “тушения” колебательно-возбужденных молекул, вполне может привести к появлению экстремального характера

зависимостей (рис. 6 и 7). Отметим дополнительно, что в пределах случайной погрешности измерений говорить о какой-либо выраженной концентрационной зависимости обсуждаемых интенсивностей, сложно.

Полученные нами значения колебательной T_v и вращательной температуры T_{rot} КВМ азота в состоянии ($C^3\Pi_u$) показаны на рис. 8. Рост тока приводит к увеличению вращательной температуры, использование более концентрированных растворов снижает ее. Колебательная температура слабо зависит как от параметров разряда, так и от концентрации раствора. По величине, и по характеру закономерностей, температуры близки и измеренным ранее на растворе сульфанола [2].

Рис. 6 – Интенсивности излучения полосы NO ($246,1 \text{ нм } A_2\Sigma^+-X^2\Pi$)

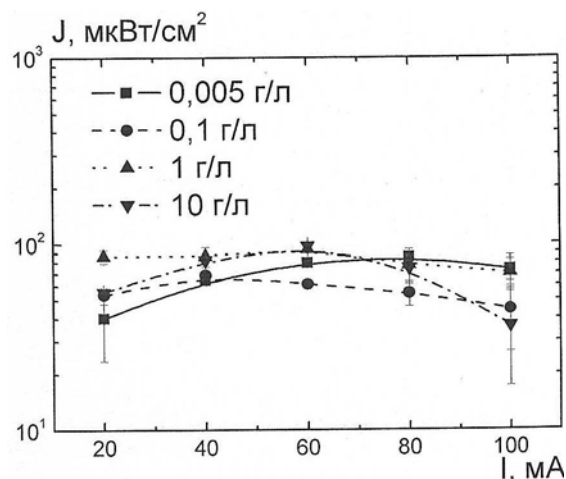


Рис. 7 – Интенсивности излучения полосы N_2 (337 нм $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$)

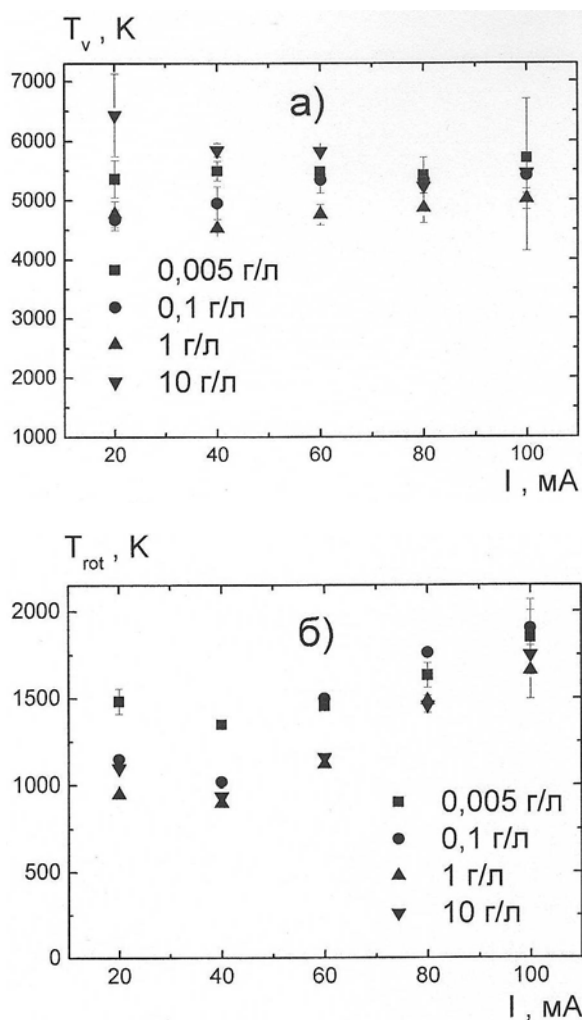


Рис. 8 – Зависимости колебательной (а) и вращательной температур (б) N_2 ($C^3\Pi_u$)

Катодное падение потенциала U_c снижается с ростом концентрации раствора в пределах от 600 до 400 В, а напряженность электрического поля E в положительном столбе разряда в пределах погрешности эксперимента оста-

ется практически неизменной и составляет порядка 800-850 В/см. На рис. 9 приведена зависимость приведенной напряженности электрического поля E/N как функция концентрации раствора. Ее значения линейно уменьшаются с

ростом концентрации раствора в диапазоне 8 - 16 Td. Отметим, что как по порядку значений, так и по характеру изменений трех перечисленных величин, они практически идентичны таковым для разрядов над другим анионным ПАВ – сульфонолом [2]. Также следует сказать, что остается открытым вопрос, как такие малые поля, даже в присутствии легкоионизирующейся добавки в виде атомов натрия, из-

лучение которых в растворе существенно (рис. 10), и с ростом как тока разряда, так и концентрации раствора, усиливается, обеспечивают поддержание самостоятельного разряда.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 14-02-01113 А, № 14-02-31242 мол_а.

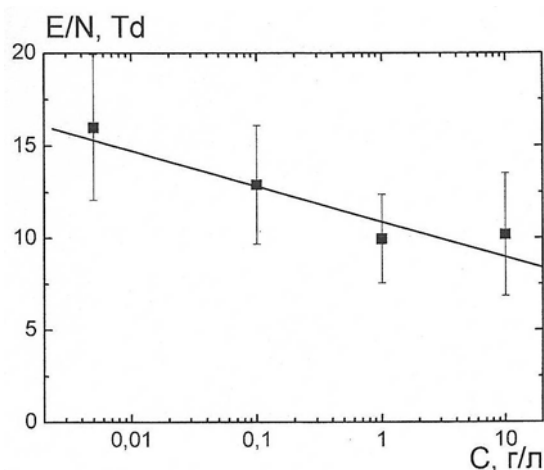


Рис. 9 – Приведенная напряженность электрического поля как функция концентрации исходного раствора, $I_p = 40$ мА

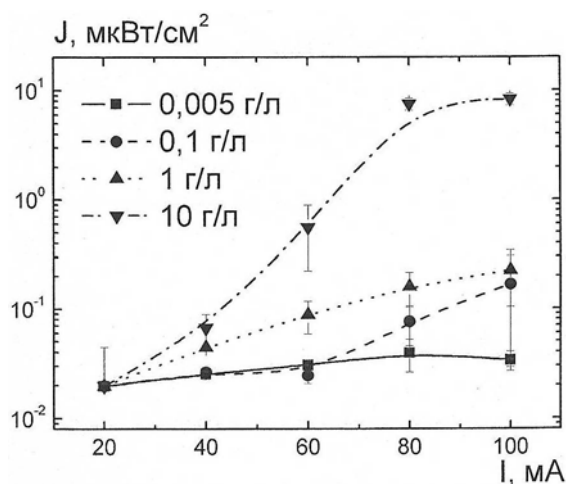


Рис. 10 – Интенсивности излучения Na (589 нм $3d^2D \rightarrow 4s^2P^o$)

Литература

1. Бобкова Е.С., Рыбкин В.В. // Теплофизика высоких температур. 2013. Т. 51. No 6. с.825.

2. Шутов Д.А., Коновалов А.С., Дроник В.Д. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. No 5. 10.7868/S0040364414050184.

3. Шутов Д.А., Коновалов А.С., Исакина А.А., Бобкова Е.С. // Химия высоких энергий. 2013. Т 47. No 4. с.323

CHARACTERISTICS OF THE DIRECT CURRENT DISCHARGE UNDER WATER SOLUTIONS OF THE SODIUM DODECYL SULFATE**D.A. Shutov, A.S. Kononov, A.V. Pravidov, A.A. Orekhov**Ivanovo State University of chemistry and technology, Russia
153000, Ivanovo, av. Sheremet'evskii, 7. E-mail: shutov@isuct.ru**Abstract**

For the atmospheric air pressure direct current discharge under water solutions of the sodium dodecyl sulfate ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) in the concentrations range of $5 \cdot 10^{-3}$ -10 g/L and discharge currents range of 20-100 mA the electrophysical and optical parameters were obtained.

Keywords: destruction of organic compounds, liquid phase, plasma-the fluid, Sodium Lauryl Sulfate, discharge

НАТРИЙ ЛАУРИЛСУЛЬФАТЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ БІРҚАЛЫПТЫ ТОК БЫҚСЫП РАЗРЯДЫНЫҢ ЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ**Д.А. Шутов, А.С. Коновалов, А.В. Правидов, А.А. Орехов**Химия және технология Иваново мемлекеттік университеті,
153000, Иваново қ., Шереметев даңғылы, 7. E-mail: shutov@isuct.ru**Аннотация**

Додецил натрий сульфатының су ерітіндісінің электрофизикалық және оптикалық параметрлері алынды. ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) концентрациялық диапазоны $5 \cdot 10^{-3}$ -10 г/л және 20-100 мА ток разрядының диапазонында ауаның атмосфералық қысымында тұрақты ток разряды үшін.

Түйінді сөздер: органикалық қосылыстардың тозуы, сұйық фазасы, плазма-сұйық, лаурилсульфат натрия, разряд