

Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений

А.Г.Захаров, А.И.Максимов, Ю.В.Титова

Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, факс (4932)33–6237

Рассмотрено газоразрядное инициирование химических процессов в растворах электролитов. Приведены сведения о типах химических превращений в плазменно-растворных системах. Проанализированы процессы генерирования первичных химически активных частиц в растворах под действием газовых разрядов и основные направления их последующих взаимодействий. Рассмотрены возможности практического применения плазменно-растворных систем для решения технологических и экологических проблем.

Библиография — 109 ссылок.

Оглавление

I. Введение	260
II. Плазменно-растворные системы	260
III. Влияние газовых разрядов на физико-химические свойства растворов	262
IV. Химические процессы, инициируемые плазмой в растворе	263
V. Возможности и перспективы плазменного инициирования технологических процессов в водных растворах	272
VI. Заключение	276

I. Введение

Неравновесная газоразрядная плазма находит практическое применение для реализации многих физико-химических процессов,¹ что обусловлено ее чрезвычайно высокой химической активностью при относительно невысоких температурах обрабатываемых материалов. В то же время высокая химическая активность приводит к низкой селективности инициируемых плазмой химических реакций. В связи с этим важно найти такие условия, при которых высокая химическая активность плазмы сочеталась бы с избирательностью действия. Принципиальные возможности для решения этой проблемы дает плазменная активация химических реакций в растворах электролитов. Для успешной реализации таких процессов необходимо знание физики газового разряда (в данном случае взаимодействующего с раствором), механизма и кинетики генерирования активных частиц (в жидкой

или в газовой фазе) и их химических взаимодействий в растворе. Все эти вопросы в настоящее время изучены недостаточно, хотя исследования химических эффектов, инициируемых самой простой плазменно-растворной системой — тлеющим разрядом с электролитными электродами, — начались около ста лет назад. В работах Гюнтершульце (см., например,²) было отмечено, что при формовке электродов из алюминия и тантала в разбавленных растворах электролитов ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--HBO}_3$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) в электролитических ячейках при искрении на аноде скорость газовой выделенной на нем превышала значения, рассчитанные по закону Фарадея, а в растворе был обнаружен пероксид водорода. Была выдвинута гипотеза, что образование газов происходит в области, непосредственно примыкающей к зоне разряда, в результате квадратичной рекомбинации атомов кислорода и водорода, которые поступают в раствор электролита из зоны разряда. Фундаментальные циклы исследований были выполнены школами Клеменка в Германии^{3–7} и Хиклинга^{8–16} в Англии. Эти работы и в настоящее время представляют несомненный интерес, несмотря на существенные изменения интерпретации их результатов, тем более что в последующие годы подобных по широте систематических исследований не проводилось, а исчерпывающие обзоры по этой тематике отсутствуют.

II. Плазменно-растворные системы

1. Особенности и типы плазменно-растворных систем

Взаимодействие газового разряда с растворами может быть осуществлено двумя способами:

1) контактирующим с жидкостью разрядом между расположенными в газовой фазе электродами;

А.Г.Захаров. Доктор химических наук, профессор, директор ИХР РАН. Телефон: (4932)33–6259, e-mail: agz@isc-ras.ru

Область научных интересов: физическая химия, растворы, полимеры.

А.И.Максимов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (4932)33–6264, e-mail: aim@isc-ras.ru

Область научных интересов: неравновесная плазма, кинетика, элементарные процессы, полимеры.

Ю.В.Титова. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же института. Телефон: (4932)33–6264, e-mail: jvt@isc-ras.ru

Область научных интересов: газовый разряд, плазменно-растворные системы.

Дата поступления 26 октября 2006 г.

2) разрядом, в котором роль одного или обоих электродов выполняет раствор электролита.

В обоих случаях свойства системы и достигаемые результаты существенно зависят от того, идет ли речь о (квази)стационарном разряде или о высоковольтном импульсном разряде. В настоящем обзоре в основном обсуждаются плазменно-растворные системы (ПРС) со стационарными разрядами, хотя результаты исследований импульсных ПРС также рассмотрены.

Процессы в системах первого типа подобны обычным гетерогенным плазмохимическим процессам, когда генерируемые в плазме активные частицы диффундируют к границе раздела фаз и инициируют химические превращения в растворе. В системах второго типа ток разряда проходит через электролит, что существенно меняет свойства границы раздела фаз плазма – жидкость. При этом плазма может создаваться в исходном плазмообразующем газе, содержащем пары растворителя, или в паровой оболочке, возникающей внутри жидкой фазы вследствие перегревной неустойчивости. Возможные конфигурации системы, различающиеся ролью металлических и электролитных электродов, показаны на рис. 1. Там же указаны варианты чередования границ

раздела фаз между металлом, плазмой и раствором в ПРС разных типов. Признаком, отличающим плазменно-растворную систему от классической электрохимической, является появление одной или двух межфазных границ плазма – раствор. Подчеркнем, что плазменные образования в этих системах могут и не иметь прямого контакта ни с металлическими электродами, ни с внешней атмосферой.

Наиболее подробно исследован тлеющий разряд, в котором одним из электродов (чаще катодом) служит раствор электролита (см. рис. 1,а).^{3–16} Вероятно, к этому же типу относятся анодные микроразряды, возникающие в результате пробоя оксидной пленки на поверхности погруженных в раствор электролита таких металлов, как Al, Ta, Nb.^{17–22} Особо следует выделить ПРС, в которых плазма, образующаяся внутри раствора, имеет достаточно большой объем, что позволяет обрабатывать материал, комбинируя воздействие плазмы и активированного плазмой раствора (см. рис. 1,е).²³

На наш взгляд, создание строгой классификации плазменно-растворных систем в настоящее время вряд ли возможно. Была предложена²⁴ классификация, основанная на анализе числа границ раздела фаз металл – раствор и

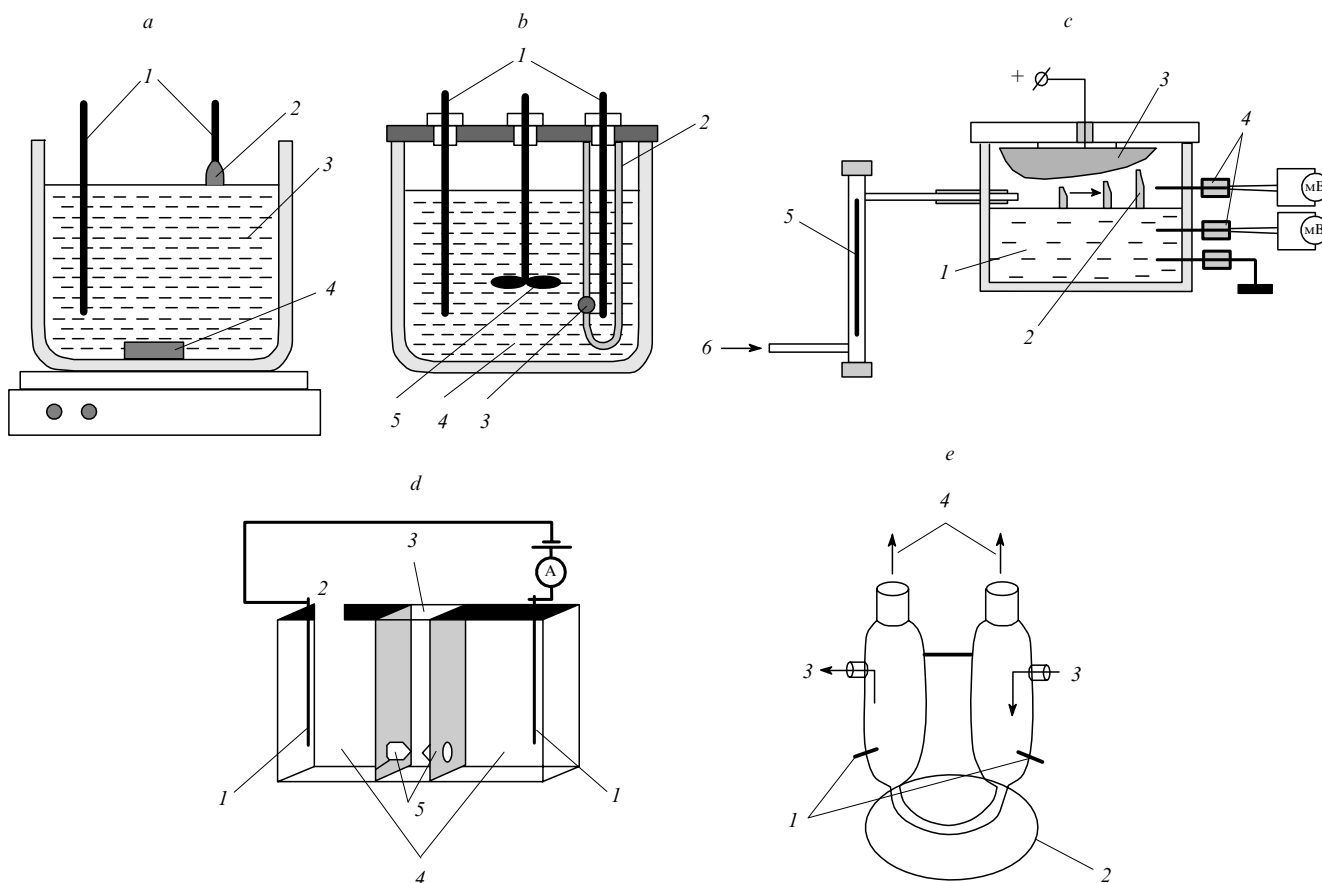


Рис. 1. Конфигурации разрядных ячеек. В скобках указан порядок чередования границ раздела фаз между металлом (М), плазмой (П) и раствором электролита (Э).

а — Ячейка для тлеющего разряда (М–Э–П–М): 1 — электроды, 2 — зона плазмы, 3 — электролит, 4 — магнитная мешалка.

б — Ячейка для диафрагменного разряда (М–Э–П–Э–М): 1 — электроды, 2 — кварцевая ампула, 3 — диафрагма (зона плазмы), 4 — электролит, 5 — мешалка.

в — Ячейка для скользящего разряда (М–Э–П–М): 1 — раствор, 2 — скользящий разряд, 3 — профильный электрод (анод), 4 — вводы термопар, 5 — расходомер, 6 — подача газа.

г — Ячейка для диафрагменного разряда с буферными камерами (М–Э–П–Э–М): 1 — электроды, 2 — зона плазмы, 3 — активная зона, 4 — буферные камеры, 5 — кварцевые ампулы с диафрагмами.

е — Ячейка для инициирования объемного разряда в трубке с раствором (М–Э–П–Э–П–Э–М): 1 — электроды, 2 — зона горения разряда, 3 — циркуляция раствора электролита, 4 — к обратному холодильнику.

плазма–раствор и их чередования. Важнейшей особенностью любой ПРС является именно динамическая граница раздела фаз плазма–раствор. Весьма ограниченные экспериментальные данные, характеризующие эту границу, получены только для тлеющего разряда с электролитными электродами, причем преимущественно для случая, когда раствор электролита служит катодом. Для нестационарных (не импульсных) разрядов, например диафрагменного, такого рода исследования намного сложнее и в настоящее время практически отсутствуют. На наш взгляд, важнейшие свойства динамической границы раздела фаз плазма–раствор в указанных типах разрядов близки. Поэтому ниже мы рассмотрим лишь тлеющий разряд с электролитным катодом.

Проводя аналогию между тлеющим разрядом с электролитным катодом и классическим тлеющим разрядом пониженного давления, следует отметить, что величина катодного падения потенциала у поверхности электролита определяется двумя характеристиками — коэффициентом эмиссии электронов из раствора (γ) и таунсендовским коэффициентом объемной ионизации (α).²⁴ Измерения дают величину катодного падения потенциала у поверхности электролитов от 300 до 800 В.²⁵ Эти значения существенно превышают нормальное катодное падение потенциала в тлеющих разрядах с металлическими электродами, что, по видимому, связано с низким коэффициентом γ . Оценки, основанные на предположении, что тлеющий разряд с электролитным катодом при малых токах разряда (не более десятков мА) можно рассматривать как нормальный тлеющий разряд, дают значения $\gamma = 10^{-4} - 10^{-3}$ (см.²⁶).

Высокие значения падения потенциала у поверхности электролитных катодов определяют достаточно высокий выход первичных активных частиц в тонком поверхностном слое раствора. Распределение энергий ионов, бомбардирующих поверхность раствора, насколько нам известно, не исследовано. Однако очевидно, что максимально возможная энергия соответствует величине катодного падения потенциала.

Ионная бомбардировка поверхности раствора не только приводит к его эффективной химической активации, но вызывает эффект, аналогичный классическому катодному распылению, — перенос компонентов раствора в зону плазмы. Согласно результатам измерений, проведенных в работах^{27,28}, коэффициент переноса молекул растворителя (воды), определяемый как число молекул воды, которые выносятся из раствора в расчете на один падающий ион, превышает 10^2 ; коэффициент переноса растворенного вещества приблизительно пропорционален его мольной доле в растворе. Возникающая в процессе такого катодного распыления струя пара имеет линейную скорость $50 - 100 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия, расходуемая на ее формирование, составляет до 50% полной энергии разряда.²⁹ Оценки средних затрат энергии на перенос одной молекулы воды в зону плазмы дают величины $\sim 50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к термодинамически равновесным затратам ($43.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 40°C (см.³⁰)).

Наличие неравновесного потока пара приводит к тому, что независимо от природы основного плазмообразующего газа важнейшую роль в плазмообразовании играет ионизация молекул воды, причем, как показывают оценки,²⁵ основными ионами в зоне плазмы являются $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Не меньшую роль играет этот поток в инициируемых разрядом процессах в растворе. Учет переноса реагентов и продуктов реакции в газовую фазу под действием ионной бомбардировки необходим при анализе механизма данных процессов.³¹ Тот факт, что рекомбинационные процессы с участием первичных активных частиц ($\text{HO}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$, e_{solv}^-) протекают почти исключительно в области катодного пятна,

приводит к необходимости отдельного расчета скоростей процессов, инициируемых первичными частицами в катодном пятне и вторичными (например, пероксидом водорода) в остальном объеме раствора.³¹

2. О природе химической активации растворов в плазменно-растворных системах

Несмотря на существенное различие указанных выше ПРС, основной причиной плазменной активации растворов является их бомбардировка ионами, ускоренными вблизи поверхности раствора в области приэлектродного (в основном катодного) падения потенциала. Она вызывает неравновесную диссоциацию и ионизацию прежде всего молекул растворителя. В результате в водных растворах появляются радикалы $\text{H}^\bullet$, $\text{HO}^\bullet$ и сольватированные электроны. Этот путь активации и последующих химических взаимодействий близок к хорошо изученному в радиационной химии.³² Выходы первичных активных частиц зависят от формирующегося катодного падения потенциала. Другим важным эффектом ионной бомбардировки поверхности раствора является перенос компонентов раствора в зону плазмы; имеются данные о его кинетике в условиях тлеющего разряда атмосферного давления.^{26–28} Несомненно, процессы переноса, инициируемые ионной бомбардировкой, существенно влияют и на свойства других нестационарных ПРС, в том числе на движение плазменных сгустков в растворе. В случае нестационарных разрядов (диафрагменного, объемного) в объеме электролита инициируется распространение ударной волны, действие которой также может оказывать влияние на химические процессы в растворе.^{33,34}

Контакт зоны плазмы с поверхностью раствора, очевидно, вызывает активацию раствора путем «растворения» активных частиц, образующихся в плазме по достаточно хорошо изученным механизмам. Однако количественно вклад этого механизма активации в наблюдаемые выходы продуктов химических реакций в растворах изучен мало. По видимому, он может быть более высоким, когда зона плазмы находится внутри раствора, как в случае анодных микро-разрядов или диафрагменного разряда.

3. Выходы первичных активных частиц в плазменно-растворных системах

В рамках изложенной выше упрощенной схемы при отсутствии цепных реакций, инициируемых разрядом в растворах, выходы конечных продуктов окислительно-восстановительных процессов не могут превышать выход первичных активных частиц. Экспериментальных данных, позволяющих прямо проверить это предположение, относительно немного. Так, например, в работах^{8,9,13,14} найдено, что выходы продуктов окисления Fe^{2+} и Ce^{3+} с увеличением концентрации соли приближаются к найденному в этих же исследованиях выходу радикалов $\text{HO}^\bullet$. В целом данные не противоречат такому предположению; исключения составляют лишь непомерно высокие выходы окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} , полученные в работе³⁵ при очень малой величине тока разряда (0.1 мА). Обсуждаемые результаты представлены в табл. 1.

III. Влияние газовых разрядов на физико-химические свойства растворов

Инициирование окислительно-восстановительных реакций в растворах должно сопровождаться изменением кислотности последних. В то же время в ряде случаев наблюдаемые изменения pH не могут быть объяснены таким образом. В работе⁴³, где использовался коронный разряд, и в более позднем исследовании⁴⁴, в котором скользящий разряд

Таблица 1. Выходы первичных активных частиц или продуктов инициируемых ими окислительно-восстановительных реакций.

Частица или процесс	Выход, моль · Ф ⁻¹ (см. ^а)	Условия	Ссылки
HO·, H·	7.3	Тлеющий разряд (25–125 Торр), раствор FeSO ₄	9
	7.6	Тлеющий разряд (25–125 Торр), раствор Ce ₂ (SO ₄) ₃	10
	8.3	Тлеющий разряд (25–125 Торр), раствор NaN ₃	10
	3.16–3.58	Микропазряды в водном растворе NH ₃ + H ₃ BO ₃	18
e _{solv} ⁻	3.3	Тлеющий разряд, раствор серной кислоты	3
	6.0 ± 0.6	Растворы солей хлоруксусной кислоты	17
H ₂ O ₂	0.532	Тлеющий разряд пониженного давления, ток 60 мА, 1 М H ₂ SO ₄	4
	1.1–1.9	Тлеющий разряд (75–100 Торр), ток 50–100 мА, pH 1–8	8
	0.66–1.1	Контактный разряд (1 атм), сульфатный буфер	36
	0.42	Тлеющий разряд (750 Торр), ток 25 мА, 0.49 М NH ₃ (водн.)	37
	3.39	Тлеющий разряд (100 Торр), фосфатный буфер с добавкой 0.9 моль · л ⁻¹ этанола, пропускание O ₂ через раствор (900 см ³ · с ⁻¹), ток 30 мА	38
	0.64–9.75	Тлеющий разряд (1 атм), 0.01–0.5 М Na ₂ SO ₄ , KCl, KOH, ток 8–30 мА	39
I ⁻ → I ₂	0.18–2.88	Тлеющий разряд (1 атм), ток 6 мА, 0.15–0.25 М KI	29
	3.2	Тлеющий разряд, 0.02 М KI, нейтральный фосфатный буфер (приведено максимальное значение выхода)	40
Fe ²⁺ → Fe ³⁺	7.3	Тлеющий разряд (50, 75, 100 Торр), ток 25–100 мА, 0.005–0.075 М FeSO ₄ (указано предельное значение выхода, достигаемое при максимальной концентрации соли)	9, 10
	11; 25	Тлеющий разряд в воздухе (25 Торр), ток 4.2 или 0.1 мА, 0.01 М раствор железо-аммониевого сульфата в 0.5 М H ₂ SO ₄	35
Ce ³⁺ → Ce ⁴⁺	7.6	Тлеющий разряд (50, 75, 100 Торр), ток 25–100 мА, 0.005–0.075 М Ce ₂ (SO ₄) ₃ (указано предельное значение выхода, достигаемое при максимальной концентрации соли)	9, 10
K ₄ [Fe(CN) ₆] → K ₃ [Fe(CN) ₆]	7.3	Тлеющий разряд в воздухе, азоте, кислороде (50 Торр), ток 75 мА (указаны предельные значения выходов, достигаемые при увеличении концентрации соли до 0.45 моль · л ⁻¹)	41
	5.7	Тлеющий разряд в водороде (50 Торр), ток 75 мА (указаны предельные значения выходов, достигаемые при увеличении концентрации соли до 0.45 моль · л ⁻¹)	41
	0.5–0.9	Тлеющий разряд атмосферного давления, ток 5 или 10 мА, концентрации K ₄ [Fe(CN) ₆] 1 · 10 ⁻³ –5 · 10 ⁻² моль · л ⁻¹	42
KMnO ₄ → MnO ₂	1.25	Тлеющий разряд атмосферного давления в воздухе, ток 20 мА	29
	0.66	Скользкий разряд атмосферного давления в воздухе, ток 20 мА	29

^аЗдесь и далее Ф обозначает фарадей — внесистемную единицу количества электричества, широко употребляемую в электрохимии: 1 Ф ≈ 9.65 · 10⁴ Кл.

между двумя металлическими электродами горел в непосредственной близости от поверхности раствора, отмечено уменьшение pH водных растворов, контактирующих с газовыми разрядами. В обоих исследованиях газ, активированный действием разряда, контактировал с поверхностью водного раствора, но ток разряда через раствор не проходил. При этом в случае мощного скользкого разряда изменение pH раствора, по мнению авторов, полностью соответствовало титрованию сильной щелочи сильной кислотой (т.е. наблюдалось резкое и значительное изменение pH). Наиболее простое объяснение эффекта связано с образованием в зоне плазмы оксидов азота и их последующим растворением.

Исследования влияния тлеющего разряда на кислотность растворов хлоридов щелочных металлов были проведены в работе²⁶. Иницирования каких-либо окислительных процессов в жидкой фазе при этом не наблюдалось, однако в случае разбавленных растворов отмечалось сильное и устойчивое уменьшение их pH, причем изменение концентрации протонов в растворе соответствовало количеству прошедшего электричества. Согласно предположению, сделанному авторами работы⁴⁵, наблюдаемый эффект объясняется окислительно-восстановительным процессом, инициируемым ионной бомбардировкой и протекающим в газовой фазе. Продуктами этого процесса являются атомы щелоч-

ного металла и молекулярный хлор, наблюдаемые экспериментально в газовой фазе. При этом в условиях указанных экспериментов натрия, в отличие от хлора, в жидкую фазу практически не возвращался. Таким образом, изменение кислотности раствора в этих условиях определялось скоростью переноса растворенного вещества в газовую фазу под действием ионной бомбардировки.

Изменение кислотности растворов при газоразрядном воздействии сопровождается соответствующим изменением электропроводности раствора.⁴⁶ В работе⁴⁷ наблюдалось уменьшение электропроводности концентрированных растворов кислот и щелочей под действием диафрагменного разряда при неизменности электропроводности растворов солей. С учетом различия механизмов электропроводностей этих растворов был сделан вывод об изменении структурных характеристик растворов кислот и щелочей, влияющих на эффективность эстафетного переноса зарядов в них.

IV. Химические процессы, инициируемые плазмой в растворе

Примеры окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворах под действием газовых разрядов, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Примеры окислительно-восстановительных процессов, инициируемых газовым разрядом в водных растворах электролитов.

Реакция	Среда
<i>Реакции окисления</i>	
$I^- \longrightarrow I_2 \longrightarrow IO_4^-$	Нейтральная, кислая
$Br^- \longrightarrow Br_2 \longrightarrow BrO_4^-$	То же
$S^{2-} \longrightarrow S \longrightarrow SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$	»
$Cl^- \longrightarrow Cl_2 \longrightarrow ClO_2^-$	»
$Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2$	»
$Cr^{3+} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$	»
$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$	»
$[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$	Нейтральная
$Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{4+}$	Кислая
$Tl^+ \longrightarrow Tl^{3+}$	То же
<i>Реакции восстановления</i>	
$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$	Нейтральная
$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr_2O_3$	То же
$VO_3^- \longrightarrow VO^{2+}$	»

Число исследований химических превращений в растворах, инициируемых различными видами газового разряда, достаточно велико. В то же время анализ всей совокупности данных весьма сложен, тем более что условия экспериментов существенно различаются и не всегда подробно описаны.

1. Генерирование пероксида водорода в растворах электролитов под действием газоразрядной плазмы

Первые количественные исследования образования пероксида водорода в ПРС были выполнены Клеменком с сотр.^{3–6} В дальнейшем подробное изучение активируемого плазмой образования пероксида водорода в водных растворах под действием разряда пониженного давления (50–75 Торр) с анодом, расположенным в газовой фазе, были проведены Хиклингом с сотр.^{8,15} По данным этих авторов, пероксид водорода образуется в количестве, пропорциональном количеству прошедшего электричества; при накоплении пероксида водорода в растворе протекают реакции его разложения, что в конце концов приводит к установлению стационарной концентрации H_2O_2 . Количество H_2O_2 , образованного в растворе при прохождении данного количества электричества, не зависит от силы тока и факторов, влияющих на природу разряда, и может быть описано следующим выражением:

$$C_{eq} = \frac{F}{k} \left[1 - \exp\left(-\frac{akq}{V}\right) \right],$$

где C_{eq} — стационарная концентрация H_2O_2 , F — постоянная Фарадея, k — константа скорости реакции разложения пероксида водорода, a — численный коэффициент, равный 1.1–1.9 и показывающий число эквивалентов пероксида водорода, первоначально образующихся на каждый Фарадей прошедшего электричества (начальный выход G_0), q — количество электричества в Фарадеях, V — объем раствора.

Процесс протекает одинаково в интервале pH от 1 до 9. Однако вне этого диапазона выход H_2O_2 снижается. В сильнощелочном растворе пероксид водорода не обнаружен. По мнению авторов, это связано с его анодным разложением при разряде гидроксид-ионов. Предполагается первичное образование в растворе гидроксильного радикала, димеризация которого дает пероксид. При больших концентрациях пероксид водорода разлагается, взаимодействуя с тем же

радикалом $HO\cdot$. Была установлена сравнительно слабая зависимость выхода пероксида водорода от природы и концентрации электролита (включая водные растворы аммиака и серной кислоты), а также от природы первичного плазмообразующего газа и его давления.^{11–16}

Рассматривая образование пероксида водорода как результат димеризации радикалов $HO\cdot$, можно ожидать появления H_2O_2 в растворах спиртов. Однако при действии тлеющего разряда на 0.3 М раствор $LiClO_4$ в метаноле основным продуктом оказался формальдегид, в то время как пероксид водорода не был обнаружен.³³ Совершенно иная картина наблюдается при плазменной обработке раствора этанола в присутствии кислорода.³⁸ Действие анодного тлеющего разряда на этанол в нейтральном водном растворе (фосфатном буфере) приводит к образованию ацетальдегида, бутан-2,3-диола и пероксида водорода. Выход этих продуктов сильно зависит от наличия и потока кислорода, а также от перемешивания. С увеличением тока разряда для поддержания постоянного выхода пероксида водорода требуется увеличение расхода кислорода. В условиях эксперимента количество образующегося H_2O_2 линейно возрастало с увеличением количества прошедшего электричества, т.е. разрушения пероксида водорода под действием разряда не происходило.

Кинетические кривые накопления пероксида водорода, полученные^{8,15,40,48} в разных исследованиях для условий тлеющего и контактного разрядов, были обработаны авторами настоящего обзора с использованием экспоненциального соотношения, подобного предложенному Хиклингом:^{8,15}

$$C = C_{lim} [1 - \exp(-BQ)],$$

где C — текущая концентрация пероксида водорода, C_{lim} — максимальная концентрация пероксида водорода, полученная в данных условиях обработки, B — эмпирический коэффициент, Q — количество электричества, прошедшее через систему. Полученные результаты приведены в табл. 3.

При близких значениях тока разряда начальные выходы пероксида водорода по току практически одинаковы, в то время как его предельные концентрации различаются более чем на порядок. При этом максимальное различие наблюдается для одного типа разряда — контактного, т.е. причиной не может быть тип разряда сам по себе. Это означает, что даже при использовании разряда одного типа скорости разрушения пероксида водорода под действием разряда могут различаться почти на два порядка величины.

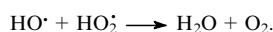
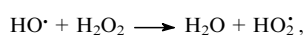
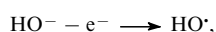
В указанных выше работах Хиклинга исследовался также процесс разложения пероксида водорода под действием разряда на 0.05 М растворы H_2SO_4 , Na_2HPO_4 и $NaOH$ с

Таблица 3. Кинетические характеристики накопления пероксида водорода в различных условиях.^a

Условия эксперимента	$C_{lim} \cdot 10^3$, моль · л ⁻¹	$B \cdot 10^3$, Ф ⁻¹	v , (см. ^b)	Ссыл- ки
Контактный разряд (1 атм), 0.05 М K_2SO_4	0.2	1.88	0.376	8
Тлеющий разряд (50 Торр), ток 75 мА, 0.4 М H_2SO_4	1.7	0.405	0.688	15
Тлеющий разряд (50 Торр), ток 110 мА, 0.05 М $NaHSO_4$	2	0.403	0.806	40
Контактный разряд (1 атм), ток 110 мА, 0.02 М H_2SO_4	10	0.189	1.89	48

^a Начальные выходы H_2O_2 по току практически одинаковы (~ 1.5 моль · Ф⁻¹); ^b v — скорость образования H_2O_2 , моль · Ф⁻¹.

разными начальными концентрациями H_2O_2 . Найдено, что в растворах серной кислоты и фосфата натрия количество пероксида под действием разряда изменяется до тех пор, пока не достигаются стационарные концентрации, соответствующие найденным в экспериментах по синтезу пероксида. В щелочном растворе идет непрерывное разложение пероксида водорода с единичным выходом по току, что авторы объясняют следующими анодными процессами:



2. Окислительные процессы, инициируемые газовым разрядом в водных растворах неорганических соединений

Действие газового разряда инициирует протекание в растворах как окислительных, так и восстановительных процессов (см. табл. 2). Согласно известным нам данным, разряд инициирует все окислительно-восстановительные реакции, которые возможны термодинамически с участием первичных активных частиц $\text{HO}^\bullet$. В то же время скорость процесса сильно зависит от соотношения окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций.

Окисление FeSO_4 , NaN_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ под действием тлеющего разряда пониженного давления (125–250 Торр) в атмосфере азота исследовано в работах ^{9, 10, 13, 14, 35, 44}.

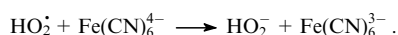
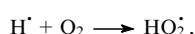
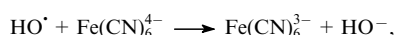
Было найдено,⁹ что выход продуктов окисления FeSO_4 (G , экв $\cdot \Phi^{-1}$) можно описать соотношением

$$G = 1 + n \frac{[\text{Fe}^{2+}] + A}{[\text{Fe}^{2+}] + A + B},$$

где n — число эквивалентов окисляющего агента, образующихся в расчете на 1 Фарадей электричества, A и B — эмпирические константы.

По мнению авторов, большинство полученных ими экспериментальных результатов могут быть объяснены в предположении, что первичным окислительным агентом является радикал $\text{HO}^\bullet$. Кинетическая модель, развитая авторами на основе экспериментальных данных, привела к соотношению, аналогичному приведенному выше, и позволила найти эмпирические кинетические характеристики окисления трех указанных субстратов. Был определен также начальный выход радикалов $\text{HO}^\bullet$ (моль $\cdot \Phi^{-1}$), равный 7.3 в случае сульфата железа, 7.6 для сульфата церия и 8.3 для азидата натрия (указаны предельные значения выходов, достигаемые при максимальной концентрации соли).^{9, 10}

Окисление $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ под действием тлеющего разряда изучено в работе ⁴¹. С возрастанием концентрации окисляемых ионов выход продуктов окисления стремится к пределу, достигающему 7 моль $\cdot \Phi^{-1}$ (при концентрации соли 0.45 моль $\cdot \text{л}^{-1}$). В качестве основных реакций окисления предполагаются следующие:



Восстановлением $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ под действием атомарного водорода пренебрегали.

В работе ⁴² исследовано влияние величины тока разряда и концентрации исходного вещества на окисление $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ под действием «положительного» тлеющего разряда атмосферного давления между электродом-острием в газовой фазе и поверхностью водного раствора электролита. Токи составляли 5 и 10 мА, напряжение на электродах

Таблица 4. Начальные скорости окисления (v_0) гексацианоферрата(II) калия и выходы по току (G) для различных условий горения разряда.⁴²

Ток разряда, мА	$C_0 \cdot 10^3$, моль $\cdot \text{л}^{-1}$ (см. ^а)	$v_0 \cdot 10^7$, моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	G^b
10	5	2.27	0.88
	2	1.91	0.74
	1	1.99	0.77
	0.5	2.34	0.90
	0.25	2.45	0.94
5	0.5	0.904	0.70
	0.25	0.728	0.56
	1	0.683	0.53

^а C_0 — начальная концентрация $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

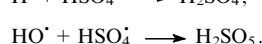
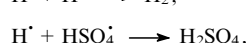
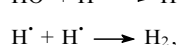
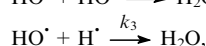
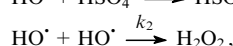
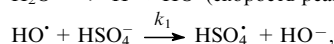
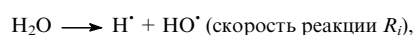
^б Средний выход по току выражен как число образовавшихся молекул $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в расчете на 1 падающий ион.

не превышало 5 кВ. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Окисление ионов аммония в условиях разряда исследовано авторами работы ³⁷. Рабочим раствором служил насыщенный воздухом перемешиваемый раствор аммиака (50 мл). Основными продуктами в «положительном» разряде были пероксид водорода, гидразин, гидроксиламин, нитрит-ион. В «отрицательном» разряде не обнаружены ни пероксид водорода, ни гидразин. Нитрат-ионы не наблюдались ни при каких условиях. В анодном и катодном разрядах газообразными продуктами были азот и водород. В охлаждаемой ловушке за разрядной ячейкой накапливались только NH_3 и H_2O .

Окисление серной кислоты исследовалось еще в работе Клеменка и Эдера.⁴ Было найдено, что продуктами окисления серной кислоты под действием тлеющего разряда являются (кроме пероксида водорода) пероксидсерная ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) и пероксимонсерная кислоты (H_2SO_5). В работе ⁵ изучено влияние на этот процесс малых добавок (см. ниже). В дальнейшем исследования окисления серной кислоты тлеющим разрядом были выполнены Денаро и Хоком.⁴⁸ Эксперименты проводили с 0.4 М H_2SO_4 в атмосфере азота при давлении 50 Торр и токе разряда 57 мА. Авторы отмечают образование тех же продуктов, но, по их данным, максимальный выход имеет пероксид водорода, а выход пероксидсерной кислоты очень мал. В этой работе найден суммарный выход продуктов окисления, предполагаемый равным сумме выходов пероксида водорода и пероксимонсерной кислоты, а также выходы каждого из указанных продуктов. Зависимость суммарной концентрации продуктов окисления от количества прошедшего электричества показана на рис. 2.

В работе ⁴⁸ рассматриваются следующие процессы, приводящие к образованию наблюдаемых продуктов окисления:



Используя значения констант скоростей $k_1 \approx 8 \cdot 10^5$, $k_2 = 1 \cdot 10^{10}$, $k_3 = 3.2 \cdot 10^{10}$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹ и предполагая тол-

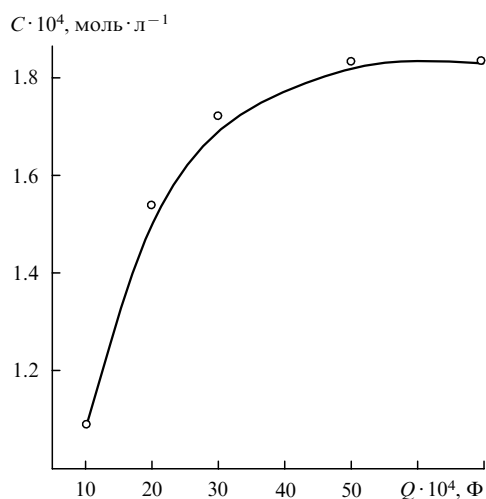


Рис. 2. Зависимость суммарной концентрации (C) продуктов окисления серной кислоты ($\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$) под действием тлеющего разряда от количества прошедшего электричества (Q).

щину активного слоя у катодного пятна ~ 1 нм, авторы оценили скорость (R_i) генерирования радикалов и их концентрации: $R_i = 261 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $[\text{HO}^\cdot] = 8.17 \cdot 10^{-5}$, $[\text{H}^\cdot] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (последняя величина относится к первичной реакционной зоне толщиной ~ 400 нм).

Окисление раствора иодида калия изучалось в работе⁴⁰. Исследовано действие тлеющего разряда на кислые и нейтральные растворы KI в атмосфере водорода. Использовали 0.4 М H_2SO_4 и нейтральный фосфатный буфер (0.1 М $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0.1 \text{ М}$ KH_2PO_4). Ожидаемые продукты — молекулярный иод и пероксид водорода. Пероксид водорода затрудняет анализ, вступая в реакции как в процессе горения разряда, так и после его гашения. Для решения этой проблемы в ячейку добавляли 1 мл 20%-ного раствора молибдата аммония в качестве катализатора реакции пероксида водорода с иодид-ионом. В этих условиях, по мнению авторов, I_2 становится единственным продуктом процесса. Результаты измерений суммарного выхода продуктов окисления показаны на рис. 3. В отличие от других случаев (окисление двухвалентного железа, гексацианоферрата(II) калия и т.д.) зависимость выхода продуктов окисления от концентрации исходного вещества проходит через максимум, а не стремится к пределу.

Окисление иодида калия под действием скользящего разряда изучено в работе⁴⁴. Стационарная концентрация продуктов окисления при мощности, рассеиваемой разрядом, равной 1 кВт, и объеме раствора 50 мл достигалась за время обработки ~ 1 ч.

Спектрофотометрические исследования окисления иодид-ионов под действием тлеющего разряда проведены в работах^{29, 49–51}. Измерялось изменение поглощения нейтрального раствора иодида калия на длине волны 460 нм при разных исходных концентрациях под действием стационарного разряда. В процессе плазменной обработки оптическая плотность раствора проходит через максимум, положение и величина которого сильно зависят от начальной концентрации иодид-ионов. Начальные участки кривых изменения оптической плотности близки к линейным. Участки кривых, отвечающие большим временам, описывают спад оптической плотности приблизительно по экспоненциальному закону.

Рассчитанные на основе экспериментальных данных характеристики инициируемого газовым разрядом окисления иодид-ионов приведены в табл. 5.

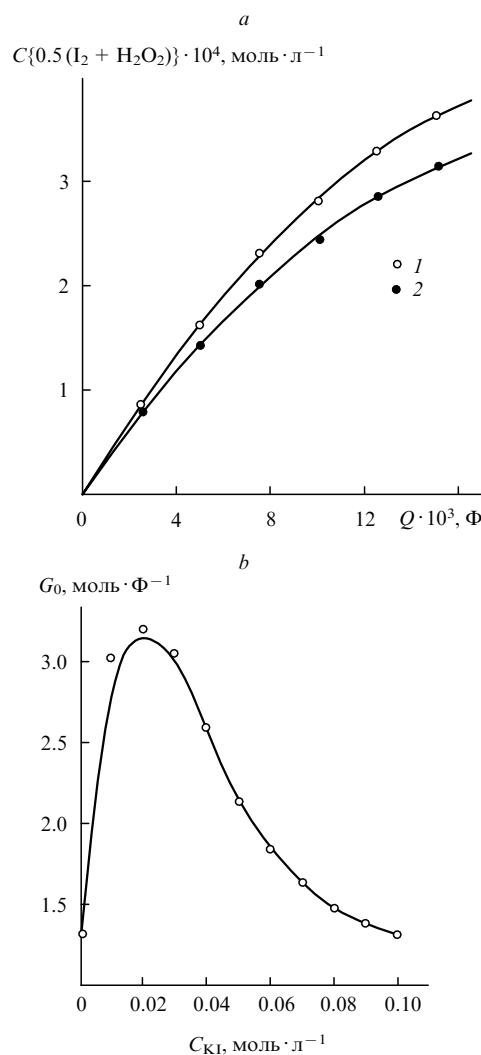


Рис. 3. Зависимости суммарной концентрации продуктов окисления KI под действием тлеющего разряда от количества электричества, прошедшего через раствор, (a) и начального выхода по току от концентрации KI в растворе (b). Атмосфера водорода (50 Торр), ток 75 мА.

1 — кислая среда, 2 — нейтральная среда.

Большая скорость превращения молекулярного иода в трииодид-ионы⁵² приводит к тому, что при не слишком низких исходных концентрациях иодид-ионов начальные участки кривых поглощения непосредственно иллюстрируют накопление трииодид-ионов. Этот вывод подтверждается исследованиями спектров поглощения растворов KI, обработанных в плазме. При малых временах обработки наблюдается лишь поглощение трииодид-ионов, монотонно воз-

Таблица 5. Скорости (v) окисления иодид-ионов и выходы по току (G_0) продукта окисления (стационарный тлеющий разряд, ток разряда 6 мА).²⁹

$C_0(\text{KI}) \cdot 10^3, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$v \cdot 10^7, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$G_0, \text{ моль} \cdot \text{Ф}^{-1}$
0.9	1.57	0.45
1.8	0.63	0.18
3.6	1.38	0.4
7.23	9.8	2.88
15	3.4	0.96

растающее со временем обработки. Проведение экспериментов при малых начальных концентрациях иодид-ионов показывает, что оптическая плотность раствора при больших дозах обработки падает, т.е. образование полииодид-ионов происходит только на первой стадии окисления. Качественный химический анализ обработанного таким образом раствора свидетельствует об образовании иодатов.

Исследования воздействия плазмы стационарного тлеющего разряда и скользящего разряда на водные растворы сульфида натрия показали,²⁹ что инициируемое плазмой окисление сульфид-ионов идет через образование серы и полисульфид-ионов с последующим окислением до сульфитов и сульфатов. Такие выводы были сделаны на основании спектральных измерений и качественного химического анализа обрабатываемых растворов.

3. Восстановление неорганических соединений

Реакции восстановления, инициируемые плазмой в растворах, изучены гораздо меньше, чем окислительные процессы. Наиболее систематические данные получены в ранних исследованиях Клеменка.^{3,4} Исследовалось осаждение металлов или их оксидов из растворов солей и восстановление ряда кислот (HClO_3 , HBrO_3 , HClO_4 , HNO_3 и др.).³

Восстановление хлората калия в нейтральном растворе идет до хлорид-ионов. Восстановление KBrO_3 протекает очень эффективно уже в нейтральном растворе (примерно так, как восстанавливаются хлораты в кислом растворе). Хромовая кислота почти полностью восстанавливается до соли хрома(III). В условиях обычного электролиза восстановление хлорной кислоты не идет. Действие тлеющего разряда приводит к ее восстановлению, причем степень восстановления зависит от концентрации. Сопоставление восстановительных процессов при классическом электролизе и в условиях плазменной активации проиллюстрировано в табл. 6.

Восстановление хлорной и хлорноватой кислот и их солей исследовалось в работе⁴, установлены следующие особенности изучавшихся процессов.

1. Хлорная и хлорноватая кислоты и их соли восстанавливаются под действием разряда при расположении в газовой фазе как анода, так и катода.

2. Восстановление хлорной кислоты в области катодного падения потенциала (анод в газовой фазе) показывает наиболее сильное (40-кратное в случае 2.5 М раствора) превышение выхода продуктов над фарадеевским.

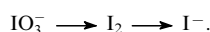
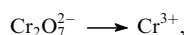
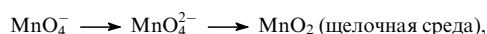
3. Восстановление хлорной кислоты соответствует ее распаду на HCl и O_2 .

4. Побочные реакции, ведущие к образованию гремучего газа, протекают тем быстрее, чем медленнее соответствующая реакция восстановления в электролите.

5. Соотношение выходов по току в катодном и анодном пространствах одинаково в случаях окисления растворов серной кислоты и восстановления хлорной кислоты.

Сопоставление соответствующих восстановительных процессов классического электролиза и плазменно-электролитических реакций представлено в табл. 7.

Восстановление неорганических ионов под действием стационарного тлеющего разряда атмосферного давления исследовалось в работах^{53,54} (ток разряда составлял 10 мА, объем раствора — 400 мл). Наблюдались следующие процессы:



4. Процессы газовыделения

При «классическом» электролизе водных растворов электролитов выделение основных газообразных продуктов (кисло-

Таблица 6. Особенности процессов восстановления в условиях классического электролиза и тлеющего разряда.³

Электролит	Классический электролиз	Тлеющий разряд ^a	Примечания
KNO_3	Продукты — NH_3 , NH_2OH	Продукты — HNO_2 , NO , N_2O	Щелочной раствор
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Легко восстанавливается	Восстановление незначительное	Сернокислый раствор
KClO_3	На Cu – Pt -электроде не восстанавливается или восстанавливается незначительно, на Fe -электроде восстановление существенное	Восстановление (12%) Восстановление (90%)	Нейтральный раствор Кислый раствор
KBrO_3	Легко восстанавливается на Pt -электроде	Восстановление (90%)	Нейтральный или кислый раствор
H_2CrO_4	Восстанавливается до $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$	Восстановление (88%)	—
HClO_4	Не восстанавливается	Ступенчатое восстановление (до 40%)	Cu - или Pt -электроды

^a В скобках указан выход продуктов восстановления.

Таблица 7. Восстановление хлорной и хлорноватой кислот и их солей в условиях классического электролиза и в тлеющем разряде.⁴

Электролит	Классический электролиз	Восстановление в тлеющем разряде, %	
		катод в газовой фазе	анод в газовой фазе
HClO_3 , 1 М	Очень незначительно восстанавливается на Pt -электроде	500	2600
HClO_4 , 1 М	Не восстанавливается на Cu – Pt -электроде	20	200
KClO_3 , 0.26 М	Незначительно восстанавливается на обычных электродах	90	500
NaClO_4 , 0.5 М	Не восстанавливается на Pt -электроде	Незначительно восстанавливается	60
	Незначительно восстанавливается на Ni – Fe -электроде	То же	Нет заметного восстановления

рода и водорода) связано с электродными процессами разряда гидроксид-ионов и ионов гидроксония. Если в качестве электрода выступает контактирующая с раствором плазма, ситуация кардинально изменяется. Ионы, ускоренные в области скачка потенциала вблизи поверхности раствора, вызывают диссоциацию молекул растворителя, которая приводит, в числе прочих эффектов, и к выделению газообразных продуктов, не подчиняющемуся закону Фарадея. В то же время ионы, попавшие в раствор из зоны плазмы и термализованные, могут или сольватироваться, или рекомбинировать с противоионами раствора, что в конечном итоге приведет к образованию газообразных продуктов с выходом, отвечающим закону Фарадея. Следовательно, анализ газоразделения в процессе плазменной обработки растворов может пролить свет на поведение ионов, инжектированных в раствор из зоны плазмы, в том числе ответить на вопрос о роли сольватации этих ионов.

Как отмечено в работе⁵, если исключить вторичные эффекты, то никогда не наблюдается выделения газа в районе катодного пятна на поверхности раствора. Это позволяет считать маловероятной объемную рекомбинацию инжектированных в зону плазмы ионов.

По данным работы⁷, при электролизе тлеющим разрядом наряду с фарадеевским («полярным», по терминологии авторов) газоразделением всегда образуется гремучий газ. Источник активных частиц, приводящих к его образованию, — катодное пятно. Количество выделяющегося гремучего газа можно многократно увеличить, окружив катодное пятно узким стеклянным цилиндром. Эффект проявляется в полной мере лишь в том случае, если цилиндр полностью погружен в электролит. На основе этих экспериментов авторы работы⁵ пришли к выводу, что «неполярное» образование гремучего газа происходит в результате гетерогенного процесса.

Образование кислорода и водорода в анодном и катодном контактном разряде исследовано в работе¹². Электролитом служил 0.05 М K_2SO_4 . Полученные зависимости выхода кислорода и водорода от количества прошедшего через раствор электричества и от падения напряжения на разрядном промежутке в «положительном» контактном разряде показаны на рис. 4. Как видно из приведенных данных, основной вклад в образование газообразных про-

дуктов дают процессы, не подчиняющиеся закону Фарадея. В «отрицательном» контактном разряде выходы кислорода ($1.84 \text{ моль} \cdot \Phi^{-1}$) и водорода ($2.73 \text{ моль} \cdot \Phi^{-1}$) также существенно превышают выходы, отвечающие этому закону.

5. Окислительные процессы, инициируемые тлеющим разрядом в растворах органических соединений

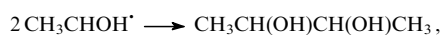
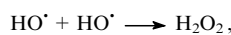
а. Окисление спиртов

Действие тлеющего разряда на раствор метанола исследовано в работе³⁸. Основными продуктами катодного тлеющего разряда являлись формальдегид и муравьиная кислота. В анодном разряде образуются формальдегид и в незначительном количестве ($\sim 1\%$ от количества $HCOH$) муравьиная кислота, этиленгликоль и диметоксиметан. Образование пероксида водорода не наблюдалось. И в катодном, и в анодном разрядах основными газообразными продуктами были водород, метан и монооксид углерода. В следовых количествах наблюдались этан, этилен и ацетилен.

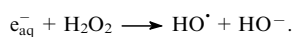
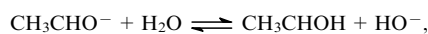
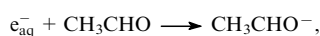
Под действием «положительного» разряда среда становится кислой, под действием «отрицательного» разряда — щелочной.

В этой же работе исследовано действие тлеющего разряда на раствор этилового спирта. В качестве рабочего газа использовали кислород и аргон при давлении 100 Торр. Основные продукты взаимодействия — ацетальдегид, пероксид водорода и бутан-2,3-диол. Выходы этих продуктов сильно зависят от наличия в системе кислорода и от его потока. Другими существенными факторами являются давление газа, эффективность перемешивания, ток разряда и количество прошедшего электричества. Выход пероксида водорода растет с увеличением потока кислорода. Предполагается следующий механизм процессов. В отсутствие кислорода и при достаточной концентрации этанола основная начальная реакция — захват гидроксильных радикалов молекулами спирта. Реакции атомарного водорода и сольватированных электронов более медленные. Взаимодействие радикалов $H\cdot$ и $HO\cdot$ с этанолом достаточно хорошо изучено. Радикал $HO\cdot$ отрывает от молекулы этанола атом водорода с образованием следующих продуктов: $CH_3CH_2O\cdot$ (2.5%), $CH_3CHON\cdot$ (84.3%), $CH_2CH_2OH\cdot$ (13.2%). Скорость взаимодействия атомарного водорода с молекулами этанола ниже примерно на два порядка. При этом основным процессом является отрыв атома водорода от CH_2 -группы с образованием молекулярного водорода и радикала $CH_3CHON\cdot$. Радикалы $CH_3CH_2O\cdot$ и $CH_2CH_2OH\cdot$, в свою очередь, отрывают атом водорода от молекулы этанола, причем во втором случае это ведет к превращению радикала $HO\cdot$ в 1-гидроксиэтильный радикал.

Продукты действия тлеющего разряда на водно-спиртовой раствор нейтрального фосфатного буфера в атмосфере аргона — пероксид водорода, бутандиол и ацетальдегид:³⁸



Рассматриваются следующие реакции сольватированного электрона:



Важную роль в рассматриваемых процессах играет гидропероксильный радикал $HO_2\cdot$.

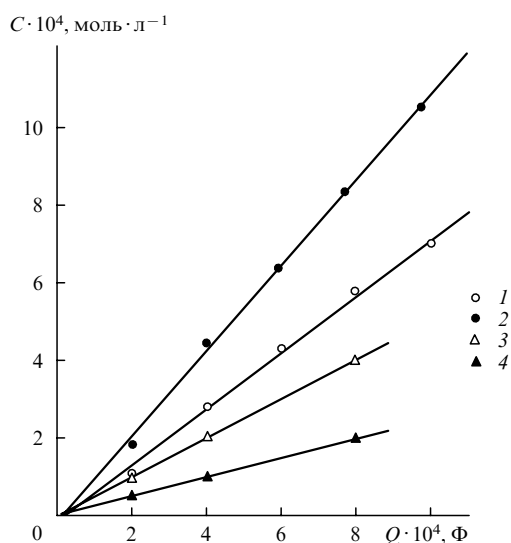
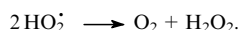
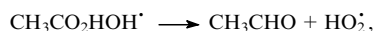
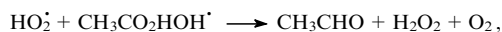
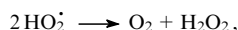
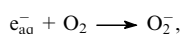
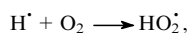


Рис. 4. Зависимости выходов кислорода (1) и водорода (2) от количества прошедшего электричества под действием тлеющего разряда на раствор K_2SO_4 ; 3 и 4 — соответствующие «фарадеевские» выходы.



Таким образом, наличие в системе кислорода порождает два дополнительных канала образования пероксида водорода. Один из них связан с промежуточным образованием органического пероксильного радикала, второй — гидропероксильного.

Превращение 0.1–3 М растворов метанола и этанола в карбонатном электролите при воздействии микро-разрядов на аноде из алюминия исследовано в работах Бугаенко с соавт.^{21,55} Основные продукты взаимодействия и их энергетические выходы приведены в табл. 8. Продукты превращения этанола образуются как в парогазовых пузырьках, так и в приповерхностном слое жидкости (последние составляют не более 20% от суммарного выхода).

Приведенные выше данные позволяют провести качественное сопоставление действия тлеющего разряда (при пониженном давлении) и анодных микро-разрядов на растворы метилового и этилового спиртов. Продукты превращений для обоих типов ПРС в основном совпадают. Можно лишь отметить, что при действии тлеющего разряда на раствор LiClO_4 в метиловом спирте одним из продуктов является диметоксиметан, отсутствующий при обработке метанола в водном растворе карбоната натрия анодными микро-разрядами. Количественное сопоставление выходов продуктов в этих двух ПРС затруднено тем, что авторы приводят разные выходы продуктов — выход на 100 эВ затраченной энергии (анодные микро-разряды) и выход в моль $\cdot \Phi^{-1}$ (тлеющий разряд). Однако учитывая, что авторы работ^{21,55} оценивают среднюю энергию ионов, попадающих

Таблица 8. Энергетические выходы продуктов превращения 2 М этанола и 2 М метанола в 0.03 М растворе карбоната натрия при воздействии микро-разрядов на алюминиевом аноде (напряжение 500 В, ток 90 мА, ошибка определения выхода < 10%).^{21,55}

Продукт	Выход, число молекул на 100 эВ	
	раствор этанола	раствор метанола
H_2	1.90	2.60
CO	0.72	1.30
CH_4	0.29	0.27
C_2H_6	0.17	—
C_2H_4	0.40	—
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	—	0.11
C_3H_8	0.056	0.0086
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$	0.19	0.010
C_4H_{10}	0.13	—
CH_3OH	0.030	—
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	0.015	—
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	0.015	—
CH_2O	0.041	0.28
$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	—	0.098
HCOOH	—	0.058
CH_3CHO	0.260	—
CH_3COOH	0.050	—
H_2O_2	0	0

Примечание. Убыль этанола и метанола (по продуктам) составляет 1.83 и 2.38 молекул на 100 эВ энергии соответственно.

Таблица 9. Выход продуктов (моль $\cdot \Phi^{-1}$) при действии тлеющего разряда³⁸ и анодных микро-разрядов^{21,55} на водный раствор этилового спирта.

[$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$], моль $\cdot \text{л}^{-1}$	CH_3CHO			Бутан-2,3-диол	
	тлеющий разряд в O_2	тлеющий разряд в Ag	анодные микро- разряды	тлеющий разряд в Ag	анодные микро- разряды
0.01	0.18	0.25	—	0.05	—
0.1	2.39	1.83	0.024	0.90	0.0007
0.3	6.47	4.67	0.043	1.14	0.0015
0.9	6.44	4.56	—	1.20	—
1.0	—	—	0.14	—	0.078

в раствор из анодных микро-разрядов, величиной 100 эВ, можно считать, что численно выход на 100 эВ совпадает с выходом в числе молей на 1 Фарадей. Это позволяет сопоставить некоторые величины, полученные для тлеющего разряда и анодных микро-разрядов (табл. 9).

Различия выходов явно превышают возможные погрешности и могут свидетельствовать о различиях в механизмах процессов в этих ПРС.

б. Окисление ароматических соединений под действием импульсных разрядов

С начала 1990-х гг. в связи с решением экологических проблем особое внимание исследователей стали привлекать процессы окисления ароматических соединений в водных растворах под действием импульсных разрядов в жидкости или импульсных разрядов между металлическим электродом, находящимся в газовой фазе, и поверхностью раствора.^{55–69} Основными объектами изучения являются фенол и его производные. В качестве первичных продуктов окисления фенола под действием импульсных разрядов обнаружены^{60,68} пирокатехин, гидрохинон, *n*-бензохинон и (в небольших количествах) резорцин. Кинетика разрушения фенола и накопления первичных продуктов его деструкции показана на рис. 5. Предполагается, что первой стадией процесса является взаимодействие гидроксильного радикала с молекулой фенола, ведущее к присоединению $\text{HO}^\bullet$ к бен-

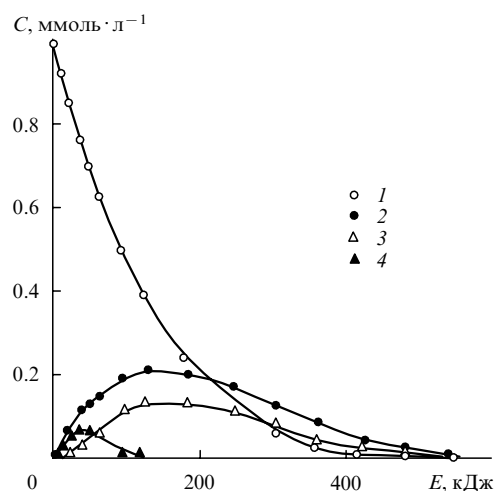


Рис. 5. Кинетика окисления фенола и накопления первичных продуктов его деструкции: 1 — фенол, 2 — пирокатехин, 3 — гидрохинон, 4 — *n*-бензохинон.

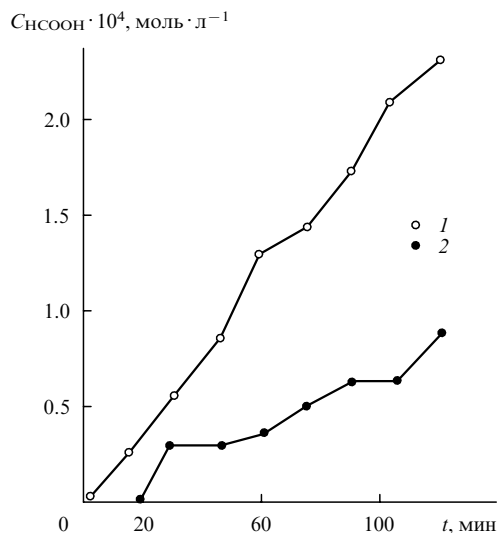
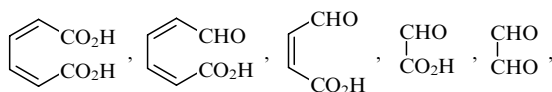


Рис. 6. Кинетика накопления муравьиной кислоты при действии импульсного коронного разряда на водный раствор фенола: 1 — в аргоне, 2 — на воздухе.⁶⁰

зольному кольцу с образованием дигидроксициклогексанильного радикала или к отрыву атома водорода от ОН-группы с образованием феноксильного радикала. Реакции радикалов приводят к перечисленным выше промежуточным соединениям. На последующих стадиях происходит раскрытие бензольного кольца с образованием ациклических продуктов



а также щавелевой и муравьиной кислот, ацетальдегида и формальдегида. Кинетика накопления муравьиной кислоты при действии импульсного коронного разряда на водный раствор фенола показана на рис. 6.⁶⁰

Окисление фенола в водных растворах под действием анодных микроразрядов описано в работах^{22,70}. Было найдено, что при относительно низких начальных концентрациях фенола ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-2} моль · л⁻¹) уменьшение его концентрации во времени близко к экспоненциальному, однако при более высоких начальных концентрациях выделяются две характерные области процесса — начальная быстрая и последующая медленная. Наблюдающееся уменьшение скорости окислительной деструкции фенола при обработке концентрированных растворов, по мнению авторов, связано с накоплением стабильных интермедиатов и их конкуренцией с молекулами фенола за радикалы $\text{HO}^\bullet$.

в. Окисление органических красителей в водных растворах

Окисление красителей метиленового синего и малахитового зеленого в водном растворе под действием коронного разряда исследовалось в работе⁷¹ (объем раствора 100 мл, исходная концентрация красителей 6 мг · л⁻¹, ток разряда варьировали от 40 до 150 мкА). Кинетика процесса контролировалась по изменению поглощения света растворенным в воде красителем. Результат сильно зависит от наличия перемешивания и расстояния от электрода до поверхности раствора. Хлорид-ионы ингибируют процесс. Предполагается, что активными частицами, инициирующими окисление красителя, являются озон, атомарный кислород,

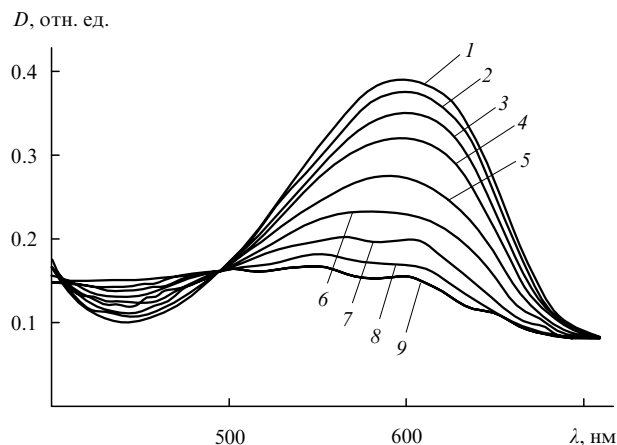


Рис. 7. Изменение спектра поглощения водного раствора монохлортриазинового синего под действием скользящего дугового разряда. Время обработки (мин): 1 — 0, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6, 5 — 8, 6 — 10, 7 — 12.5, 8 — 15, 9 — 17.5.

радикалы $\text{HO}^\bullet$ и гидроксид-ионы. После обработки раствор совершенно не поглощает свет в области 200–900 нм.

Окисление водного раствора красителя монохлортриазинового синего (или ярко-голубого) (МХТС) под действием тлеющего и скользящего разрядов исследовано в работах^{72,73}. При всех условиях эксперимента происходит обесцвечивание красителя (рис. 7). Однако начальный период процесса при разных токах и видах разряда может быть различным. Так, при временах обработки монохлортриазинового красителя, не превышающих 2–3 мин, может наблюдаться почти одинаковое уменьшение поглощения во всей видимой области спектра, но возможно протекание процесса, когда уменьшение поглощения в области максимума (~ 600 нм) сопровождается одновременным его ростом в области минимума (~ 450 нм). При больших временах обработки поглощение при 450 нм проходит через максимум, а поглощение в ближней ультрафиолетовой области растет. Изменения спектра поглощения раствора красителя могут наблюдаться в течение нескольких часов после прекращения действия плазмы.

На основе результатов спектрофотометрических измерений получены кинетические кривые изменения концентрации красителя. При этом предполагалось, что в длинноволновой области спектра продукты окислительной деструкции красителя не поглощают. Примеры таких кинетических кривых приведены на рис. 8.

Экспериментальные кинетические кривые были интерпретированы в рамках простой модели, предполагающей образование окислителя под действием плазмы и его одностадийную реакцию с красителем, которая имеет первый порядок по окислителю. Скорость образования окислителя (ω_o) в рамках данной модели постоянна. Накопление окислителя после включения разряда определяется величиной ω_o и временем жизни окислителя (τ_o). Для временной зависимости относительной концентрации молекул красителя (C/C_0) модель дает выражение

$$\ln \frac{C}{C_0} = - \left(\frac{k\omega_o\tau_o}{2} \right) t^2 - (k\omega_o\tau_o^2)(e^{-t/\tau_o} - 1),$$

где k — эффективная константа скорости окисления.

Зависимость скорости окисления красителя от расстояния между анодом и поверхностью раствора показана на рис. 8. Рост тока разряда приводит к существенному ускоре-

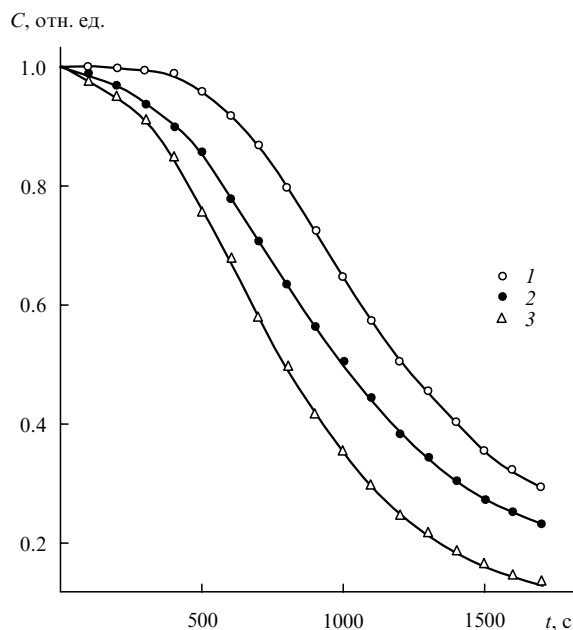


Рис. 8. Кинетика деградации монохлортриазинового синего под действием тлеющего разряда при различной длине зоны плазмы (мм): 1 — 1.34, 2 — 2.3, 3 — 3.8.

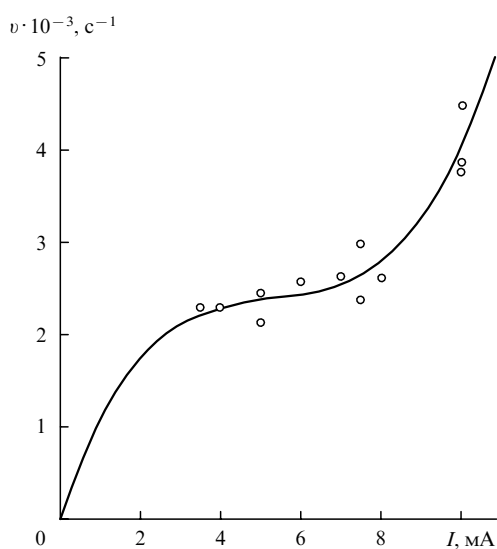


Рис. 9. Зависимость начальной скорости деградации монохлортриазинового синего в процессе плазменной обработки от тока разряда (скорость определяли по изменению оптической плотности раствора).

нию деградации красителя (рис. 9). Экстраполяция к нулевому межэлектродному расстоянию дает скорость реакции при условии активации раствора только ионами, ускоренными в области приповерхностного скачка потенциала и инжектированными в жидкую фазу. Возрастание скорости процесса с увеличением длины плазменного столба указывает на возможность инициирования реакции нейтральными активными частицами, генерируемыми в газовой фазе.

В работе²⁹ исследовано влияние предварительной обработки раствора монохлортриазинового синего коронным разрядом на скорость его окисления под действием стационарного тлеющего разряда. При временах обработки не

более 30 мин обесцвечивание раствора прямым действием коронного разряда при токе 50–100 мкА едва заметно. В то же время скорость последующего окисления красителя тлеющим разрядом резко возрастает.

Окисление метиленового синего в водных растворах под действием тлеющего и диафрагменного разрядов исследовано в работах^{74,75} (сила тока изменялась в пределах 20–50 мА). Кинетику деградации красителя исследовали спектрофотометрическим методом в диапазонах длин волн 220–350 и 450–750 нм ($\lambda_{\text{max}} = 667$ нм), периодически отбирая пробы раствора.

В результате действия разрядов обоих типов в видимой области спектра поглощения красителя наблюдалось уменьшение оптической плотности растворов. Усиление тока разряда приводило к ускорению деградации красителя, причем скорость процесса увеличивалась в кислой среде ($\text{pH} < 4$). Существенно, что под действием диафрагменного разряда при прочих близких условиях раствор обесцвечивался быстрее. Вид спектров поглощения в области 450–750 нм практически не менялся и был одинаковым для обоих типов разряда. В то же время изменения спектра поглощения в УФ-области существенно зависели от типа разряда. Возрастание оптической плотности растворов при увеличении времени плазменной обработки в случае тлеющего разряда было на порядок больше (при одинаковых временах обработки, близких значениях токов разряда и pH). Этот факт можно интерпретировать как результат более глубокой окислительной деградации красителя под действием диафрагменного разряда. По мнению авторов, приведенные данные говорят о различии механизмов процессов, иницируемых тлеющим и диафрагменным разрядами. В качестве возможной причины указывается действие ударной волны, возникающей при горении диафрагменного разряда.

В этих же работах изучался пост-эффект, наблюдавшийся при разрядной обработке растворов. Исследование проводили несколькими способами.

1. Растворы красителя (pH 3) подвергали плазменной обработке тлеющим и диафрагменным разрядами при токах 50 мА в течение 2, 5 и 10 мин, затем отбирали пробы и изучали изменение спектров поглощения красителя во времени в отсутствие плазменной обработки.

2. Растворы электролита ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) с pH 3 обрабатывали в разрядах обоих типов в течение 2, 5 и 10 мин, сразу же добавляли краситель до концентрации $0.01 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. После этого из раствора отбирали пробы и анализировали спектры поглощения через определенные интервалы времени.

3. Эксперименты проводили, как описано выше (пункт 2), но краситель добавляли к обработанным в разряде растворам электролита не сразу, а через 20 мин.

Различие в действии тлеющего и диафрагменного разрядов проявляется и в характеристиках пост-эффекта. При одинаковых условиях диафрагменный разряд вызывает больший эффект (рис. 10). Концентрация красителя после прекращения действия разряда снижалась до одинакового уровня как в случае плазменной обработки растворов красителя, так и при добавлении красителя в предварительно активированный действием разрядов электролит. В то же время кинетика пост-эффекта сильно зависит от условий эксперимента, например от освещенности (рис. 11).

Объясняя полученные результаты, авторы отмечают, что действие газовых разрядов на растворы в принципе может вызывать три разных эффекта: активацию растворителя, активацию растворенного вещества и изменение структуры раствора. Из этих эффектов относительно хорошо изучена лишь активация растворителя. Поскольку различие тлеющего и диафрагменного разрядов наблюдается и при непосредственном их действии на растворы красителя, и в пост-

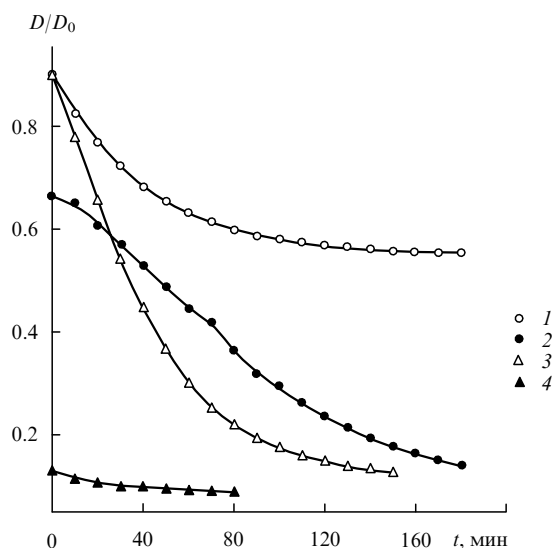


Рис. 10. Изменение оптической плотности раствора метилового синего после плазменной обработки (ток разряда 50 мА, pH ~ 3, $\lambda_{\text{max}} = 667$ нм): 1 — тлеющий разряд, время обработки 5 мин; 2, 3, 4 — диафрагменный разряд (времена обработки 2, 5 и 10 мин соответственно).

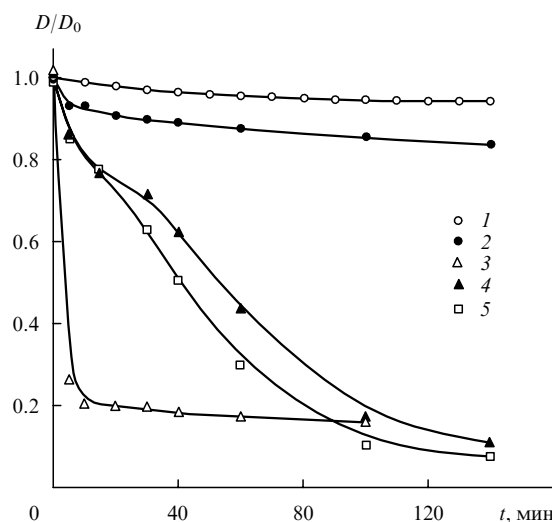


Рис. 11. Изменение оптической плотности красителя метилового синего в растворе, предварительно активированном плазмой. Тлеющий разряд: время обработки 10 мин, раствор выдерживали в темноте (1); диафрагменный разряд: время обработки 10 мин, в темноте (2) и на свету (3); время обработки 5 мин, в темноте (4) и на свету (5).

эффекте с предварительной обработкой растворов красителя, и в скорости деструкции красителя, добавляемого в растворы электролитов (предварительно обработанных разрядом в отсутствие красителя), роль прямой активации растворенного вещества вряд ли велика. В то же время пост-эффект не может быть вызван короткоживущими первичными активными частицами, и, кроме того, добавление пероксида водорода к раствору красителя, не подвергнутому предварительному действию разряда, не приводит к результатам, аналогичным пост-эффекту. Таким образом, причину длительного и сильного пост-эффекта следует искать в воздействии разряда на структуру раствора, которое приводит к

изменениям как термодинамических, так и кинетических характеристик процессов, протекающих в растворе. Это действие может быть более сильным в условиях ударной волны диафрагменного разряда.

г. Синтез органических соединений, инициируемый газовым разрядом в растворах электролитов

Образование аспарагина при действии тлеющего разряда на раствор смеси простых аминокислот (глицина, аланина, β -аланина) с амидами простых карбоновых кислот изучено в работах Мунегуми с соавт.^{76, 77}

Предметом исследования Денаро и Хока⁷⁸ стала полимеризация акриламида, инициируемая тлеющим разрядом между расположенным в воздухе металлическим анодом и водным раствором мономера. Установлены зависимости выхода полимера и его средней молекулярной массы от количества прошедшего электричества, концентрации акриламида и давления воздуха. Полученные результаты объяснены в рамках простой кинетической модели. Выделено две реакционные зоны. Первичная реакционная зона — это очень тонкий приповерхностный слой раствора в области катодного пятна; в ней полимеризация не идет. Концентрация радикалов в ней очень велика, поэтому преобладает их рекомбинация. Во вторую зону, объем которой ~0.4 см³, выходит ~0.2% радикалов; здесь они инициируют цепную реакцию полимеризации. Выход полимера практически линейно растет с увеличением количества прошедшего электричества и с ростом концентрации акриламида. Средняя молекулярная масса также линейно возрастает с увеличением концентрации мономера. В условиях описываемых экспериментов выход полимера достигал 15 моль $\cdot \Phi^{-1}$. Увеличение давления воздуха приводит к снижению этих характеристик. Эффективность процесса уменьшается также в щелочной среде.

В. Возможности и перспективы плазменного инициирования технологических процессов в водных растворах

К числу гетерогенных процессов, которые, предположительно, могут быть инициированы плазменно-растворным воздействием, относятся модифицирование поверхностей полимерных материалов, включая ткани из натуральных и синтетических волокон (процессы подготовки тканей перед печатанием, крашением и т.д.), отбеливание тканей (особенно льняных), делигнификация древесины и др. В настоящее время число таких исследований в этой области еще очень мало.

1. Плазменное модифицирование крахмального клейстера. Обработка микрокристаллической целлюлозы

Модифицирование крахмала под действием различных реагентов — один из практических методов получения крахмала и продуктов на его основе с требуемыми свойствами. Наиболее распространена обработка крахмала окислителями: гипохлоритом натрия или кальция, используются также пероксид водорода, перманганат калия в щелочной среде, хлорамин Т и др. Разнообразие целей модифицирования крахмала, значительное время, требуемое при использовании традиционных методов, и экологические проблемы, связанные с использованием таких реактивов, как гипохлориты, заставляет искать альтернативные методы модифицирования. В работах^{79, 80} исследовано влияние на свойства крахмального клейстера обработки его плазмой тлеющего разряда. В качестве критерия степени модифицирования

клеястера рассматривалась его вязкость. Наблюдался рост вязкости в начальный период обработки. Снижение вязкости при больших временах воздействия разряда свидетельствует о преобладании процессов деструкции. Отметим, что время достижения максимальной вязкости невелико даже при весьма умеренных удельных мощностях разряда.

Представляет интерес применение плазмы атмосферного давления для обработки материалов, содержащих целлюлозу, поскольку последняя является одним из основных видов сырья в фармацевтической, текстильной, пищевой отраслях промышленности. Изменение поверхности целлюлозы посредством газоразрядной активации может привести к изменению ее реакционной способности.

Влияние газоразрядной активации водной дисперсии порошковой целлюлозы на электрокинетические свойства (электрофоретическую подвижность частиц целлюлозы) исследовалось в работе⁸¹. В качестве источника активирующего воздействия использовались тлеющий и диафрагменный разряды. Объектом исследования был 0.04%-ный раствор порошковой целлюлозы с диаметром коллоидных частиц < 63 мкм. Для создания необходимой электропроводности раствора добавляли хлорид натрия (10^{-3} моль · л⁻¹). Кислотность дисперсионной среды регулировали с помощью гидроксида натрия или соляной кислоты. Проведенные исследования электрофоретической подвижности обработанной целлюлозы показали, что изoeлектрическая точка находится при pH 2.5, а максимальные значения электрофоретической подвижности достигаются при pH 6.5. Воздействие разряда (20 мин) на исследуемую дисперсную систему привело к возрастанию электрофоретической подвижности частиц целлюлозы по сравнению с контрольным необработанным раствором, причем больший эффект наблюдался для тлеющего разряда. Это различие может быть связано с действием в случае диафрагменного разряда не только химически активных частиц, но и инициируемой в растворе ударной волны.

2. Разрушение водных эмульсий углеводов анодными микроразрядами

При воздействии анодного микроразряда (анод из алюминия) на эмульсию пентадекана в карбонатном электролите происходит разрушение алкана с образованием водорода, монооксида углерода, углеводородных газов и нерастворимого продукта — поликонденсата, дающего сферические полые образования, заполненные газом.^{82–85}

Предполагается, что первичным процессом является взаимодействие пентадекана с гидроксильным радикалом с отрывом атома водорода от алкана. Возникающий вторичный алифатический радикал может либо димеризоваться, давая разветвленный продукт, либо присоединить молекулу кислорода. Пероксидный радикал, в свою очередь, приводит к образованию различных вторичных продуктов — спиртов, кетонов, кислот, гидропероксидов. Появление сферических частиц указывает на формирование пространственной сетки; следовательно, димерные продукты подвергаются вторичному воздействию радикалов HO· или продуктов распада гидропероксидов либо реагируют с осколочными радикалами, возникающими в парогазовом пузырьке (ПГП).

Энергетические выходы газообразных углеводородов C₁–C₅ и CO не зависят от концентрации эмульсии в жидкой фазе. Кривые накопления суммы газообразных продуктов линейны при степени превращения пентадекана не выше 50% (при больших степенях превращения кривые стремятся к некоторому пределу). Кривые накопления отдельных газов, кроме водорода, линейны. Сумма энергетических выходов газообразных продуктов возрастает с повышением концентрации пентадекана нелинейно. Разрушение пентадекана с

образованием легких углеводородов происходит практически полностью в парогазовом пузырьке. Молекулярный водород возникает в основном в слое пентадекана на поверхности ПГП за счет реакции образовавшихся в ПГП атомов водорода с молекулами пентадекана. Монооксид углерода также образуется в ПГП, но вследствие окислительных процессов.

При действии микроразряда на эмульсию, содержащую 0.0012 моль · л⁻¹ пентадекана и 0.005 моль · л⁻¹ стирола, наблюдается разрушение как пентадекана, так и стирола с энергетическими выходами соответственно 0.16 и 0.50 молекул на 100 эВ поглощенной энергии, что близко к выходам в эмульсиях, содержащих только один из компонентов.⁸⁶

3. Плазменная обработка целлюлозосодержащих и других растительных материалов в водных растворах. Облагораживание текстильных материалов

Наряду с поиском новых видов и источников сырья огромное значение имеет разработка принципиально новых методов переработки традиционного сырья. Переработка древесины и получаемой из нее целлюлозы (в том числе микрокристаллической) лежит в основе многих технологических процессов (в целлюлозно-бумажной промышленности, производстве искусственных волокон и др.).

Традиционная переработка древесины в целлюлозу, включающая механическое измельчение древесины, удаление лигнина (например, с помощью сульфитно-щелочной варки), отбеливание, промывку и сушку, — энергоемкий процесс, сопровождающийся образованием большого количества токсичных сточных вод.

В связи с этим представляет интерес плазменно-растворная активация перечисленных процессов под действием стационарной (или квазистационарной) плазмы или плазмы импульсных разрядов в жидкой фазе. Режим химической активации в этих двух случаях различный; кроме того, действие импульсных разрядов дополняется эффектом ударной волны, т.е. механохимической активацией.

Ряд исследований воздействия импульсных разрядов в водных средах на растительное сырье был выполнен еще в 1970-х гг. Так, было показано,⁸⁶ что обработка соломы озимой пшеницы в воде и в слабых растворах щелочей приводит к частичному разрушению лигноуглеродного комплекса соломы, что может быть положено в основу промышленного процесса переработки соломы на корм скоту. Предложено⁸⁷ использовать высоковольтные импульсные разряды в водных средах для мойки и обезжиривания шерсти. Показано,⁸⁸ что электрогидравлическая обработка хлореллы улучшает перевариваемость азотистых веществ, а аналогичная обработка сосновой хвои⁸⁹ дает возможность получения витаминно-белкового концентрата. Действие импульсных разрядов в воде на пряную зелень (петрушку, укроп) приводит к выделению белково-липидного комплекса и получению витаминно-белковой пасты.⁹⁰ Установлено,⁹¹ что электрогидравлическое воздействие на водные растворы сахарозы и глюкозы приводит к их гидролизу, при этом часть молекул разрушается до формальдегида. Возможность применения импульсных разрядов на различных стадиях технологических процессов мокрой отделки в легкой, в том числе текстильной, промышленности исследована в работе⁹². Разработан⁹³ способ получения волокон из стеблей лубяных культур, в котором с целью интенсификации процесса и повышения качества волокна процесс мочки совмещают с действием высоковольтных разрядов при напряжении 30–50 кВ.

Подробные исследования воздействия импульсных разрядов в водных средах на растительное сырье проведены в более поздних работах^{94,95}. Пшеничная солома (крупно-

Таблица 10. Характеристики жидкой фазы (в % от массы исходной соломы) после 100 импульсов разряда в зависимости от энергии одиночного разряда.⁹⁴

Определяемая характеристика	Энергия разряда, Дж				
	120	240	540	960	2500
Экстрактивные вещества	0.04	0.09	0.55	0.13	0.58
Лигнин	0.32	0.27	0.25	0.42	0.6
Полисахариды	0.05	0.06	0.07	0.08	0.04
Коллоидная взвесь	1.1	1.2	1.0	1.5	1.5
Зольность	0.33	0.51	0.56	0.69	1.0

измельченная, 3–10 мм) подвергалась действию импульсного разряда в воде и в водных растворах NH_4OH (0.5–5%) и пероксида водорода (1–5%). Реактор из нержавеющей стали служил катодом, цилиндрический анод располагался на оси реактора над поверхностью раствора. Источник позволял создавать импульсы напряжения 20–35 кВ с частотой 0.1–0.5 Гц, длительностью 4–5 мкс и энергией 120–2500 Дж. Для обработки использовались серии от 100 до 1000 импульсов. Анализировали как жидкую, так и твердую фазы системы, образующейся в результате действия импульсов. Результаты анализа жидкой фазы после 100 импульсов при различных значениях энергии импульса приведены в табл. 10.

Под действием электрогидравлического удара пшеничная солома эффективно измельчается, ее лигноуглеводный комплекс подвергается деструкции. Твердый остаток освобождается от азотсодержащих соединений (белков и продуктов их превращений) и соединений кремния, входящих в состав золы. Разрушение лигноуглеводного комплекса в течение малого промежутка времени является характерной особенностью электрогидравлической обработки растительной биомассы. Наиболее значительная деструкция лигноуглеводного комплекса наблюдается при обработке пшеничной соломы разрядом в растворах NH_4OH и H_2O_2 ; хотя из-за высокой проводимости этих растворов часть энергии расходуется на предпробойной стадии и эффективность электрогидравлического удара снижается.

Аналогичные процессы протекают при воздействии высоковольтных импульсных разрядов на водно-щелочные суспензии гидролизного лигнина.⁹⁵ Происходит диспергирование лигнина и освобождение от минеральных и органических низкомолекулярных веществ. Однако смолистые и лигногуминовые соединения при этом не удаляются. Отмывка лигнина от смолистых веществ происходит при воздействии щелочей, причем одновременное действие электрических импульсов значительно ускоряет процесс.

Во всех перечисленных исследованиях с применением импульсных разрядов практически невозможно на основе имеющихся данных разделить вклады химических процессов и механохимической активации.

В работах^{29, 96} проведены исследования влияния активации раствора тлеющим разрядом на поверхностные свойства помещаемых в раствор целлюлозосодержащих материалов, а также на экстракцию лигнина. Объектами изучения служили льняные ткани и ровница, а также древесина в виде опилок. Процесс проводили в водном растворе NaOH при непрерывном перемешивании, без потока газа или с барботированием кислорода через раствор. Использовали «положительный» стационарный тлеющий разряд. Установлено, что плазменно-растворная обработка позволяет увеличить капиллярность ткани, причем эффект в сильной степени зависит от pH раствора и может не коррелировать с разрушением лигнина.

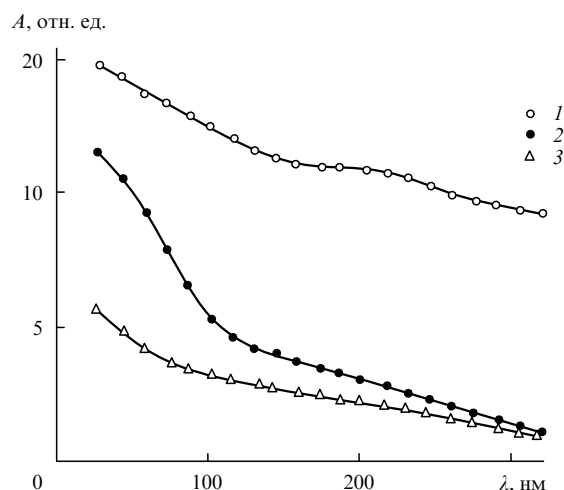


Рис. 12. Спектры поглощения растворов лигнина (1) и целлюлозы (2) после обработки в тлеющем разряде (раствор NaOH с концентрацией $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, ток разряда 20 мА, время обработки 20 мин), а также спектр раствора не обработанной в плазме целлюлозы (3).

Для проверки избирательности действия активируемого раствора на целлюлозосодержащие материалы был отдельно проанализирован переход в раствор продуктов обработки делигнифицированной целлюлозы и выделенного из древесины лигнина. За эффектом наблюдали по спектрам поглощения раствора после обработки соответствующих образцов. Результаты, полученные для щелочного раствора при обработке целлюлозы (без активации и с активацией плазмой) и лигнина, приведены на рис. 12. Как следует из этих данных, водный раствор, активируемый плазмой и не содержащий специально вводимых окислительных реагентов, избирательно действует на целлюлозосодержащие материалы.

Наличие такой избирательности позволяет говорить о возможности отбеливания тканей указанным методом. Была проведена обработка образцов льняных тканей в активируемом плазмой растворе без специально добавляемого окислителя при контроле спектров поглощения раствора и спектров рассеяния ткани. Полученные результаты показывают наличие эффекта отбеливания ткани и существенное влияние на ход процесса продуктов, накапливаемых в растворе.

Обработке целлюлозосодержащих материалов в плазменно-растворной системе с использованием сравнительно недавно описанного объемного разряда посвящена работа⁹⁷. Авторы предполагают, что для достижения наибольшего эффекта модифицирования полимерных материалов необходимо создание такой ПРС, в которой реакции в активированном растворе могут протекать одновременно с прямым действием плазмы на модифицируемый материал. Разряд зажигали в трубке из силиконового каучука, соединяющей два сосуда из нержавеющей стали, которые служили электродами; циркуляция раствора осуществлялась перистальтическим насосом. В качестве объекта исследований использовали льняную ровницу четырехкратного помола, а также очищенную целлюлозу. Регистрируемыми и модифицируемыми характеристиками служили средняя степень полимеризации, содержание лигнина и влагопоглощение в случае льняной ровницы и степень полимеризации, содержание α -целлюлозы, альдегидных и карбоксильных групп в случае целлюлозы. Время обработки составляло 10 мин.

Обработка льняной ровницы в ПРС под действием разряда в объеме электролита (NaOH) приводит к уменьше-

Таблица 11. Свойства льняной ровницы, обработанной в плазменно-растворной системе (объемный разряд).⁹⁷

Образец	C_{NaOH} , г · л ⁻¹	Содержание лиг- нина, % (см.а)		Степень полиме- ризации	Водопо- глоще- ние, %
		КРЛ	КНЛ		
Исходная ровница (4-кратный помол)		1.5	10.5	4750	1010
Образцы после обработки					
варка ^b	50	0.4	9.3	3200	980
разряд ^c	50	0.21	5.2	2986	1030
варка ^b	100	0.5	8.8	5500	1250
разряд ^c	100	0.2	4.6	1450	1142
варка ^b	150	0.42	9.2	4500	1210
разряд ^c	150	0.19	4.6	2785	1205

^a КРЛ и КНЛ — кислоторастворимый и кислотонерастворимый лигнин соответственно; ^b при 98°C в течение 1 ч; ^c в растворе в течение 10 мин.

Таблица 12. Влияние обработки очищенной целлюлозы в объемном разряде на ее физико-химические свойства.⁹⁷

Условия обработки			Степень полиме- ризации	Содержа- ние α-цел- люлозы, %	$\delta \cdot 10^5$, % (см.а)
C_{NaOH} , г · л ⁻¹	время, мин	диаметр трубки, мм			
Исходный образец			1400	91.4	5.3
50	20	10	825	93.24	3.39
50	20	8	905	91.3	3.51
50	15	8	900	90.7	3.76
10	30	10	940	89.4	2.9
10	15	10	960	88.1	3.3
10	15	8	892	91.84	2.98
5	20	8	959	88.67	3.47
См. ^b	20	8	981	88.77	2.98

^a δ — содержание альдегидных групп; ^b в данном случае электролит — 0.1 М Na₂SO₄.

нию содержания лигнина в значительно большей степени, чем при традиционной термической обработке в щелочи при большей длительности воздействия. Степень полимеризации в результате плазменно-растворной обработки в объемном разряде резко снижается; влагопоглощение при этом меняется незначительно (табл. 11). Результаты, полученные при исследовании целлюлозы, приведены в табл. 12.

4. Использование плазменно-растворных систем для очистки и стерилизации воды, водных растворов и изделий

Применение импульсных разрядов в водных средах для их стерилизации и для стерилизации изделий широко исследовалось с начала 1970-х гг.^{98–106}

Высоковольтный электроимпульсный разряд можно рассматривать как экологически чистый источник УФ-излучения, коротковолновая часть спектра которого не «обрезается» стеклянными стенками, как в случае ламповых УФ-источников. Под действием образующихся в воде химически активных частиц происходит распад аминокислот и белка, деполимеризация нуклеиновых кислот, расщепление других биологически активных веществ. Кроме того, импульсный разряд генерирует интенсивные акустические волны, способ-

ные разрывать клетки бактерий, тем самым уничтожая их. Обеззараживающее действие продолжается длительное время после прекращения разрядной обработки (сутки, недели и более), что вызвано действием продуктов разложения микроорганизмов в активной фазе процесса. По данным авторов работы¹⁰⁶, явно выраженное бактерицидное действие на микробную клетку отмечается при энергии разряда $(0.6–0.8) \cdot 10^2$ Дж. В той же работе проведены количественные расчеты энергетических затрат на обеззараживание воды. Расчетные соотношения были получены в предположении, что основной эффект связан с действием ударной волны и что для разрушения простейших клеточных микроорганизмов требуются ускорения 100–1000 g. Давление во фронте волны сжатия оценивается по полуэмпирической зависимости

$$P = 0.6 \cdot 10^{-5} E_0^{0.6} \tau^{-0.8} r^{-1},$$

где P — давление (мПа), E_0 — энергия разряда (Дж), τ — время выделения энергии (с), r — расстояние от центра разряда до точки измерения (м).

Если ρ_0 и a_0 — плотность жидкости и скорость звука в ней, то ускорение жидкости в волне равно

$$W = \frac{2P}{\rho_0 a_0 \tau}.$$

Тогда для относительной величины ускорения K_p получаем выражение

$$K_p = \frac{2P}{g \rho_0 a_0 \tau} = 0.8 \cdot 10^{-5} \frac{2E_0^{0.6}}{g \rho_0 a_0 \tau^{1.8}}.$$

Объем очищаемой воды оценивается по величине расстояния, на котором ускорение жидкости в волне не ниже задаваемого критического значения.

В работе¹⁰⁷ проводилась оценка эффективности обеззараживающего действия тлеющего разряда атмосферного давления, горящего над поверхностью воды в проточной системе. Авторы считают, что критерием эффективности очистки воды является концентрация пероксида водорода, образовавшегося в воде в результате действия разряда (ток разряда составлял 200 мА, выходное напряжение до 5 кВ). При длине разрядного промежутка 10 мм и мощности ~90 Вт наблюдалось максимальное накопление пероксида водорода: $3.6 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при минимальных затратах на его образование ($\sim 250 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$). Достижение максимальной концентрации H₂O₂ при данных условиях авторы связывают с максимальной площадью катодного пятна. Концентрация пероксида водорода уменьшается с увеличением расхода воды, а производительность по H₂O₂ возрастает. Это объясняется тем, что часть пероксида водорода, синтезируемого в разряде, разрушается самим разрядом. В результате чем больше расход воды, тем больше H₂O₂ выносятся из зоны разряда без разрушения. На общее содержание пероксида водорода также оказывают влияние продукты эрозии электрода, часто служащие катализаторами разложения H₂O₂.

В работах^{33, 108, 109} исследована стерилизация токопроводящих растворов и помещаемых в них объектов под действием тлеющего разряда и низковольтного диафрагменного разряда (переменного тока). Было изучено угнетающее воздействие тлеющего и диафрагменного газовых разрядов атмосферного давления на аспорогенные микроорганизмы *Escherichia coli* М-17. Микробиологическими исследованиями штаммов указанной тест-культуры выявлено, что полная стерильность растворов в зависимости от экспозиции, типа и интенсивности разряда, природы стерилизуемого объекта, концентрации и природы бактериальной культуры достигается в течение 1–20 мин (табл. 13).

Таблица 13. Результаты газоразрядной стерилизации растворов, содержащих микроорганизмы *Escherichia coli* М-17 (см.^а).¹⁰⁹

Состав среды ^b	К (см. ^с)	Время обработки, мин ^d		
		СПК	РЕО	ЭПС
Тлеющий разряд				
I	10 ⁴	6	11	16
II	10 ⁴	5	10	15
	10 ⁷	10	16	20
Диафрагменный разряд				
II	10 ⁴	1	2.5	3
	10 ⁷	5	10	12

^а Параметры разрядов: тлеющий — ток 50 мА, напряжение 1500 В; диафрагменный — ток 50 мА, напряжение 500 В; ^б состав среды: I — водный раствор NaOH (1.5 г·л⁻¹) и нитрилтриметилфосфоновая кислота; II — физиологический раствор NaCl (2 г·л⁻¹); ^с К — относительная концентрация микроорганизмов (число колоний в 1 мл раствора); ^д указано время обработки, необходимое для снижения плотности колоний (СПК), наблюдения редких единичных образований (РЕО), достижения эффекта полной стерильности (ЭПС).

VI. Заключение

Плазменно-растворные системы, в которых раствор электролита выступает в роли одного или обоих электродов газового разряда, представляют собой неравновесные системы, где химическая активация протекает преимущественно в тонком поверхностном слое раствора и существенно определяется параметрами газового разряда и связанными с ними процессами на границе раздела фаз плазма–раствор. Объединение химической активности плазмы и возможности реализации селективных процессов в растворах позволяет применять плазменно-растворные системы для очистки воды и водных растворов от органических и неорганических загрязнений, для стерилизации растворов и погружаемых в растворы объектов, а также для модифицирования поверхностных свойств природных и синтетических полимерных материалов.

Физическая химия и физика ПРС изучены гораздо меньше, чем соответствующие характеристики классической плазмы пониженного и атмосферного давления, контактирующей с твердыми телами. Важнейшим направлением физико-химических исследований ПРС является изучение кинетики генерирования химически активных частиц как в поверхностном слое раствора, так и в прилегающем к нему слое плазмы, а также взаимодействий этих частиц в зависимости от типа инициирующего процесс газового разряда и свойств раствора. Определяющими при этом оказываются процессы на границе раздела фаз плазма–раствор.

Литература

- М.Н.Васильев. В кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV*. (Под ред. В.Е.Фортова). Наука, Москва, 2000. С. 331
- A.Günterschulze. *Z. Electrochem.*, **31**, 187 (1925)
- A.Klemenc, H.F.Hohn. *Z. Phys. Chem., Abt. A*, **154**, 385 (1931)
- A.Klemenc, R.Eder. *Z. Phys. Chem., Abt. A*, **179**, 1 (1937)
- A.Klemenc, H.Kalisch. *Z. Phys. Chem., Abt. A*, **182**, 1 (1938)
- A.Klemenc, G.Heinrich. *Z. Phys. Chem., Abt. A*, **183**, 217 (1938)
- A.Klemenc. *Z. Phys. Chem., Abt. A*, **183**, 297 (1938)
- R.A.Davies, A.Hickling. *J. Chem. Soc.*, 3595 (1952)
- A.Hickling, J.K.Linacre. *J. Chem. Soc.*, 711 (1954)
- A.R.Denaro, A.Hickling. *Electrochem. Soc.*, **105**, 265 (1958)
- A.Hickling, G.R.Newns. *J. Chem. Soc.*, 5177 (1961)
- A.Hickling, G.R.Newns. *J. Chem. Soc.*, 5186, (1961)
- A.Hickling, M.D.Ingram. *Trans. Faraday Soc.*, 783 (1964)
- A.Hickling. In *Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 6*. (Eds J.O.M.Bockris, B.E.Conway). Butterworth, London, 1971. P. 329
- A.Hickling, M.D.Ingram. *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 65 (1964)
- A.R.Denaro, A.Hickling. *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 265 (1958)
- В.В.Баковец, О.В.Поляков, И.П.Долговесова. В кн. *Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов*. Наука, Новосибирск, 1991. С. 168
- О.В.Поляков, В.В.Баковец. *Химия высоких энергий*, **17**, 291 (1983)
- Е.Г.Вольф, Л.Т.Бугаенко, Г.В.Ковалев, А.М.Сизиков, Е.П.Калязин. *Химия высоких энергий*, **22**, 377 (1988)
- Л.Т.Бугаенко, Е.Г.Вольф, Е.П.Калязин, Г.В.Ковалев, А.М.Сизиков. В кн. *Плазмохимия-90. Ч. 1*. ОНТИ ИНХС АН СССР, Москва, 1990. С. 8
- Л.Т.Бугаенко, Е.Г.Вольф, Е.П.Калязин, Г.В.Ковалев, А.М.Сизиков. *Химия высоких энергий*, **29**, 456 (1995)
- О.В.Поляков, А.М.Бадалян, Л.Ф.Бахтурова. *Химия в интересах устойчив. развития*, **8**, 855 (2000)
- A.I.Maximov, L.A.Kuzmicheva, A.Y.Nikiforov, J.V.Titova. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **26**, 205 (2006)
- С.Браун. *Элементарные процессы в плазме газового разряда*. Госатомиздат, Москва, 1961
- А.М.Кутепов, А.Г.Захаров, А.И.Максимов. *Докл. АН*, **357**, 782 (1997)
- А.В.Хлюстова, А.И.Максимов. *Электрон. обраб. материалов*, **217**, 35 (2002)
- А.В.Хлюстова, А.И.Максимов. *Электрон. обраб. материалов*, **227**, 79 (2004)
- А.В.Хлюстова, А.И.Максимов, В.А.Титов. *Химия высоких энергий*, **38**, 227 (2004)
- Ю.В.Титова. Дис. канд. хим. наук. ИХР РАН, Иваново, 1999
- Таблицы физических величин*. (Под ред. И.К.Кикоина). Атомиздат, Москва, 1976
- А.И.Максимов, Ю.В.Титова, Л.А.Кузьмичева. В кн. *Горение и плазмохимия. (Сб. тр. III Международного симпозиума)*. Алматы, 2005. С. 347
- А.К.Пикаев, С.А.Кабакчи, И.Е.Макаров. *Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов*. Энергоатомиздат, Москва, 1988
- И.К.Стройкова. Дис. канд. хим. наук. ИХР РАН, Иваново, 2001
- И.К.Стройкова, А.И.Максимов. *Электрон. обраб. материалов*, **219**, 52 (2003)
- N.A.Dewhurst, J.F.Flugg, P.K.Watson. *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 366 (1959)
- S.K.Sengupta, O.P.Singh. *J. Electroanal. Chem.*, **369**, 113 (1994)
- G.A.Mazzocchi, G.Bontempelli, F.Magno. *J. Electroanal. Chem.*, **42**, 3698 (1973)
- M.A.Almubarak, A.Wood. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1356 (1977)
- Л.А.Кузьмичева, Ю.В.Титова, А.И.Максимов. *Электрон. обраб. материалов*, **228**, 57 (2004)
- A.R.Denaro, A.Mitchell, M.R.Richardson. *Electrochim. Acta*, **16**, 755 (1971)
- A.R.Denaro, P.A.Owens. *Electrochim. Acta*, **13**, 157 (1968)
- Л.А.Кузьмичева, А.И.Максимов, Ю.В.Титова. *Электрон. обраб. материалов*, **233**, 41 (2005)
- J.L.Brisset, J.Lelievre, A.Doubla, J.Amouroux. *Rev. Phys. Appl.*, **25**, 535 (1990)
- M.Chabchoub, J.-L.Brisset, A.Czernichowski. In *Proceedings of 12th International Symposium on Plasma Chemistry. Vol. 2*. Minneapolis, 1995. P. 801
- А.В.Хлюстова. Дис. канд. хим. наук. ИХР РАН, Иваново, 2004
- А.И.Максимов, А.В.Хлюстова, С.В.Трошенкова. *Электрон. обраб. материалов*, **230**, 31 (2004)
- И.К.Стройкова, А.И.Максимов, А.В.Гречин. В кн. *Сб. материалов 3 Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т. 2*. Плес, 2002. С. 345
- A.R.Denaro, K.O.Hough. *Electrochim. Acta*, **17**, 549 (1972)

49. A.G.Zakharov, J.V.Titova, A.I.Maximov. In *Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. (Proceedings of 7th International Conference)*. Ivanovo, 1998. P. 420
50. А.М.Кутепов, А.Г.Захаров, А.И.Максимов. В кн. *Вестник Харьковск. ун-та*, **27**, 1 (1999)
51. Ю.В.Титова, А.И.Максимов. *Электрон. обраб. материалов*, **192**, 87 (1998)
52. В.И.Ксензенко, Д.С.Стасиневич. *Химия и технология брома, иода и их соединений*. Химия, Москва, 1979
53. Л.А.Кузьмичева, Ю.В.Титова, А.И.Максимов. В кн. *Сб. материалов 4 Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т. 2*. Иваново, 2005. С. 121
54. Л.А.Кузьмичева, Ю.В.Титова, А.И.Максимов. В кн. *Сб. материалов 4 Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т. 2*. Иваново, 2005. С. 125
55. Л.Т.Бугаенко, Е.Г.Вольф, Г.В.Ковалев, А.М.Сизиков. *Химия высоких энергий*, **36**, 453 (2002)
56. A.K.Sharma, B.R.Locke, P.Arce, W.C.Finney. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, **10**, 209 (1993)
57. A.A.Joshi, B.R.Locke, P.Arce, W.C.Finney. *J. Hazard. Mater.*, **41**, 3 (1995)
58. P.Sunka, V.Babicky, M.Člupěk, P.Lukes, M.Simek, J.Schmidt, M.Cernák. *Plasma Sourc. Sci. Technol.*, **8**, 258 (1999)
59. Yu.B.Bark, E.M.Barkhudarov, Yu.N.Kozlov, I.A.Kossyl, V.P.Silakov, M.I.Taktakishvili, S.M.Temchin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 859 (2000)
60. W.F.L.M.Hoeben, E.M.van Veldhuizen, W.R.Rutgers, C.A.M.G.Cramers, G.M.W.Kroesen. *Plasma Sourc. Sci. Technol.*, **9**, 361 (2000)
61. A.M.Anpilov, E.M.Barkhudarov, Yu.B.Bark. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 993 (2000)
62. W.F.L.M.Hoeben, E.M.van Veldhuizen, W.R.Rutgers, C.A.M.G.Cramers, G.M.W.Kroesen. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 133 (1999)
63. B.Sun, M.Sato, J.S.Clements. *J. Electrostat.*, **39**, 189 (1997)
64. D.Hayashi, W.F.L.M.Hoeben, G.Dooms, E.M.van Veldhuizen, W.R.Rutgers, G.M.W.Kroesen. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 2769 (2000)
65. A.T.Sugiarto, M.Sato. *Thin Solid Films*, **386**, 295 (2001)
66. D.Hayashi, W.F.L.M.Hoeben, G.Dooms, E.M.van Veldhuizen, W.R.Rutgers, G.M.W.Kroesen. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 1484 (2000)
67. P.Sunka. *Phys. Plasmas*, **8**, 2587 (2001)
68. P.Luceš. Ph.D. Thesis. Institute of Plasma Physics AS CR, Prague, 2001
69. J.Goodman, A.Hickling, B.Schofield. *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 319 (1973)
70. А.М.Бадалян, О.В.Поляков, Л.Ф.Бахтурова. *Горение и плазмохимия*, **1**, 187 (2003)
71. S.C.Goheen, D.E.Durham, M.McCulloch, O.William. In *Chemical Oxidation Technology for the Nineties. (Proceedings of the 2nd International Symposium)*. Nashville, TN, 1992. P. 356
72. А.Г.Захаров, А.И.Максимов, Ю.В.Титова. *Текстил. химия*, **13**, 20 (1998)
73. J.Janca, S.Kuzmin, A.Maximov, J.Titova, A.Czernichovski. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **19**, 53 (1999)
74. И.Н.Сергеева, Ю.В.Титова, А.И.Максимов. *Электрон. обраб. материалов*, **216**, 34 (2002)
75. Ю.В.Титова, И.Н.Сергеева, А.И.Максимов. В кн. *Сб. материалов 3 Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т. 2*. Плес, 2002. С. 99
76. T.Munegumi, A.Shimoyama, K.Harada. *Chem. Lett.*, 393 (1997)
77. K.Harada, M.Takasaki, H.Naraoka, S.Nomoto. *Origin Life*, **14**, 107 (1984)
78. A.R.Denaro, K.O.Hough. *Electrochim. Acta*, **18**, 863 (1973)
79. И.Н.Сергеева, Ю.В.Титова, А.И.Максимов. В кн. *Актуальные проблемы химии и химической технологии. (Тез. докл. II Международной научно-технической конференции)*. Иваново, 1999. С. 211
80. И.Н.Сергеева, Ю.В.Титова, А.И.Максимов. В кн. *Текстильная химия-2000. (Тез. докл. II Международной конференции)*. Иваново, 2000. С. 114
81. K.N.Zheleznov, A.I.Maximov. *Mendeleev Comm.*, 214 (2005)
82. А.М.Сизиков, Т.А.Калинина, И.А.Глиздинский, Л.Т.Бугаенко. *Химия высоких энергий*, **35**, 219 (2001)
83. Т.А.Калинина, А.М.Сизиков, Л.Т.Бугаенко. *Химия высоких энергий*, **35**, 393 (2001)
84. Т.А.Калинина, А.М.Сизиков, Л.Т.Бугаенко, Г.В.Ковалев. *Химия высоких энергий*, **36**, 156 (2002)
85. Т.А.Калинина, А.М.Сизиков, Л.Т.Бугаенко, Г.В.Ковалев. *Химия высоких энергий*, **37**, 38 (2003)
86. В.И.Науменко, Н.А.Журавлева, С.А.Тарченко, В.А.Апостоли. *Электрон. обраб. материалов*, **55**, 89 (1974)
87. В.Н.Писаревский, В.В.Коврига, Н.А.Журавлева, А.П.Ярош. *Электрон. обраб. материалов*, **56**, 81 (1974)
88. Л.Д.Пидоренко, М.А.Яцко, Л.Л.Коринецкая, В.В.Петриченко. В кн. *Механизация и электрификация сельского хозяйства. Вып. 32*. Киев, 1975. С. 115
89. М.А.Яцко, Г.М.Балан. *Животноводство*, (12), 38 (1973)
90. М.А.Яцко, Г.М.Балан, Л.Л.Коринецкая. *Электрон. обраб. материалов*, **64**, 62 (1975)
91. М.А.Яцко, Л.Л.Хонина, Л.Д.Пидоренко. *Электрон. обраб. материалов*, **63**, 59 (1975)
92. Н.Е.Геворкян, С.А.Хачатрян, Н.Г.Григорян. В кн. *Электроавтоматика технологического оборудования текстильной и легкой промышленности. (Тр. I Всесоюз. научно-технической конференции)*. Ереван, 1973. С. 178
93. А.с. 362080 СССР; *Бюл. изобрет.*, (2), 64 (1973)
94. В.Г.Горохова, Л.Н.Петрущенко, А.А.Шишко, В.Г.Чернова, Н.В.Иванова, О.А.Коломакина, Н.А.Кошилев, В.А.Бабкин, М.Г.Воронков. *Докл. АН*, **343**, 62 (1995)
95. Н.В.Иванова, А.А.Шишко, В.Г.Горохова, Н.А.Кошилев, Н.В.Лебедев, В.А.Бабкин, М.Г.Воронков. *Докл. АН*, **343**, 486 (1995)
96. И.Н.Сергеева, Ю.В.Титова, А.И.Максимов. В кн. *Актуальные проблемы химии и химической технологии. (Тез. докл. II Международной научно-технической конференции)*. Иваново, 1999. С. 210
97. Ю.В.Титова, М.И.Воронова, А.И.Максимов. В кн. *Сб. материалов IV Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т. 2*. Иваново, 2005. С. 414
98. Р.А.Бретш, Л.А.Руденко, А.Ф.Урусов. *Электрон. обраб. материалов*, **45**, 79 (1971)
99. А.Е.Жук, Е.Г.Жук. *Электрон. обраб. материалов*, **64**, 60 (1975)
100. Л.Н.Зыкина, В.С.Голдаев. *Электрон. обраб. материалов*, **62**, 68 (1974)
101. Л.А.Юткина, О.Н.Мельникова, А.К.Постоев, А.Ю.Земляной. *Электрон. обраб. материалов*, **77**, 67 (1978)
102. Е.Г.Жук. *Электрон. обраб. материалов*, **80**, 80 (1978)
103. В.Н.Бубенцов, Е.Г.Жук, Ю.В.Якунин. *Электрон. обраб. материалов*, **85**, 42 (1983)
104. Н.Д.Рязанов, Е.Н.Перевязкина. *Электрон. обраб. материалов*, **122**, 43 (1984)
105. А.П.Шведчиков, Э.В.Белоусова, А.В.Полякова, А.З.Понизовский, В.Л.Гончаров. *Химия высоких энергий*, **27**, 63 (1993)
106. А.Г.Рябинин. *Электрон. обраб. материалов*, **176**, 77 (1994)
107. А.А.Иванников, В.М.Лелевкин, А.В.Токарев, В.А.Юданов. *Химия высоких энергий*, **37**, 148 (2003)
108. Пат. 2195961 Россия; *Бюл. изобрет.*, (1), (2003)
109. И.К.Стройкова, А.И.Максимов. *Электрон. обраб. материалов*, **218**, 43 (2002)

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF PLASMA-SOLUTION SYSTEMS AND PROSPECTS FOR THEIR USE FOR TECHNOLOGY**A.G.Zakharov, A.I.Maximov, J.V.Titova***Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences**1, Ul. Akademicheskaya, 153029 Ivanovo, Russian Federation, Fax +7(4932)33–6237*

Gas discharge initiation of chemical processes in electrolyte solutions is considered. Data on the types of chemical transformations in plasma-solution systems are presented. The generation processes of primary chemically active particles in solutions under gas discharge and the key routes for their further interactions are analysed. The prospects for practical application of plasma-solution systems for solving problems of technology and ecology are considered.

Bibliography — 109 references.

Received 26th October 2006