

УДК 621.382:677.044

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМОЙ В УСЛОВИЯХ ВАКУУМА И В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМАХ

С.М. Кузьмин, А.И. Максимов, И.Н. Сергеева

Экспериментально исследована деструкция красителя активного ярко-голубого КХ в плазме тлеющего разряда низкого давления и в плазменно-растворных системах. Показано, что в плазменно-растворном реакторе разрушение хромофорной группировки красителя идет более эффективно. Анализируются причины высокой эффективности плазменно-растворных систем.

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что действие неравновесной плазмы на материалы, состоящие из синтетических и природных высокомолекулярных соединений, вызывает изменение их поверхностных свойств, так или иначе связанных с поверхностной энергией или микроструктурой поверхности (гидрофильность, капиллярность, адгезионные свойства и т.д.) [1]. Изменения колористических характеристик органических соединений при таких воздействиях исследованы в гораздо меньшей степени. Между тем такие данные представляют интерес как с точки зрения механизма плазмолиза органических соединений, так и для разработки таких технологических процессов, как отбеливание и очистка экологически вредных выбросов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служил краситель активный ярко-голубой КХ, относящийся к классу монохлортриазиновых красителей, с антрахиноновой хромофорной группировкой. Краситель был нанесен на

стеклянные пластинки размером 35x60 мм из водного раствора для обработки в вакуумной плазме и находился в растворенном состоянии при инициировании процесса в растворе. При этом результаты обработки определялись по изменению спектра поглощения красителя, регистрируемого с помощью спектрофотометра SPECORD M40 для растворов и СФ-18 для красителя на стеклянной подложке. Инициирование окисления красителя неравновесной плазмой низкого давления производили в цилиндрическом реакторе с внутренним диаметром 50 мм, схема которого представлена на рис. 1 (а). Ток разряда составлял 20 мА, давление плазмообразующего газа - 100 Па, скорость потока газа - около 1 м/с. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух. Характерное время обработки - 1 час.

Окислительные процессы в растворе инициировались при помощи «контактного» разряда, возникающего около погруженного в раствор металлического электрода малого радиуса кривизны, «тлеющей дуги», зажигаемой между раствором и металлическим электродом в газовой фазе, и коронного разряда между поверхностью раствора и металлическим острием (рис. 1, б).

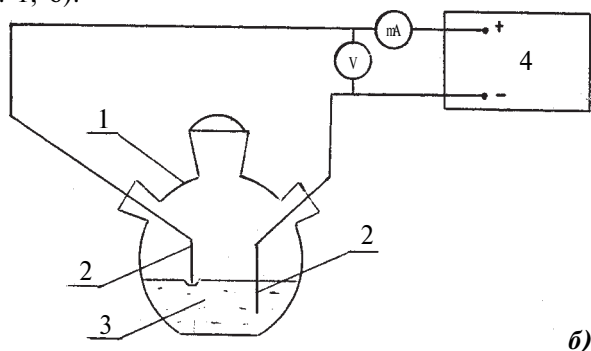
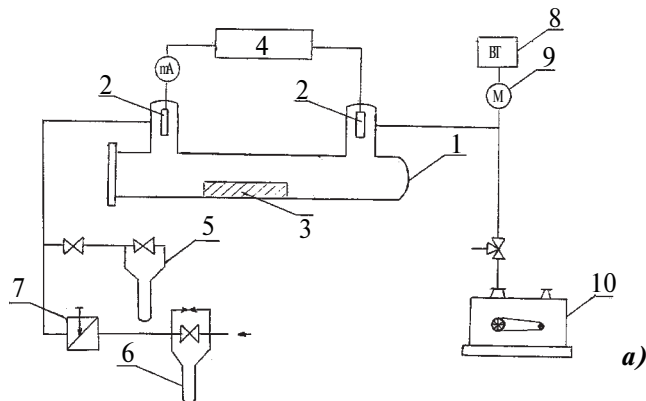


Рис. 1. Схемы экспериментальных установок:
а) вакуумно-плазменная установка: 1 - реактор, 2 - электроды, 3 - обрабатываемый образец, 4 - источник питания, 5-9 - система напуска газа и

контроля давления, 10 - форвакуумный насос;
б) плазменно-растворная установка: 1 - реактор, 2 - электроды, 3 - обрабатываемый раствор, 4 - источник питания

Различные типы разряда зажигали, меняя взаимное расположение металлического электрода и раствора и подбирая подходящие параметры источника питания. При этом для «контактного» разряда мы имели ток около 200 мА и напряжение порядка 500 В, для «дуги» - 20 мА и 1-1,5 кВ, соответственно, и для «короны» - 20 мкА и 10 кВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

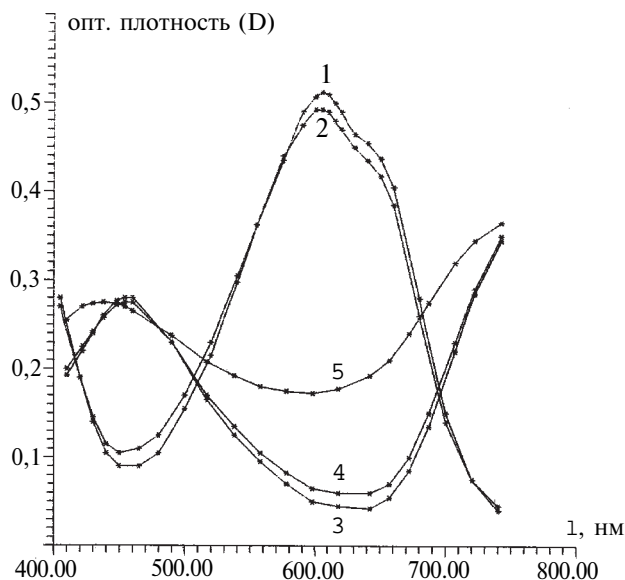


Рис. 2. Спектры красителя активного ярко-голубого КХ: 1 - поглощение исходным красителем на стекле; 2 - поглощение красителем на стекле после обработки в вакуумной плазме в течение 40 минут; 3 - рассеяние исходным красителем на ткани; 4 - рассеяние красителем на ткани после обработки в вакуумной плазме в течение 1 часа; 5 - рассеяние красителем на ткани после обработки в растворе, активированном «тлеющей дугой», в течение 1 часа

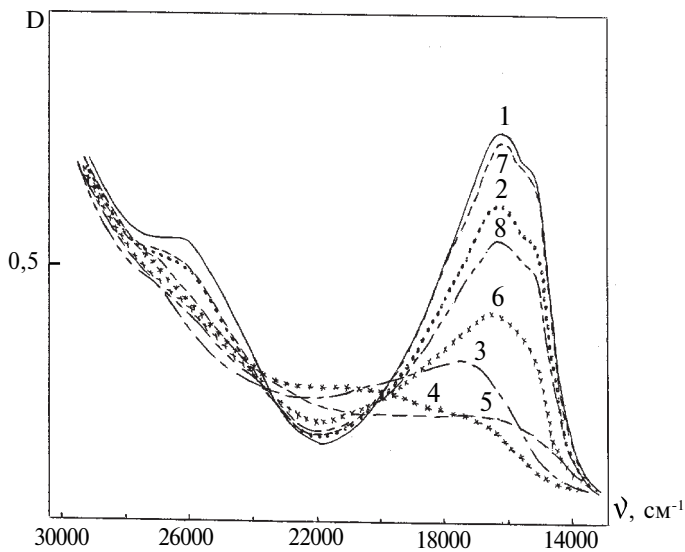


Рис. 3. Спектры поглощения красителя в растворе: 1 - исходного; 2, 3, 4 - обработанного «тлеющей дугой» 1, 2 и 3 минут, соответственно; 5, 6, 7 - обработанного коронным разрядом в течение 2 часов 15 минут, 1 часа и 30 минут, соответственно; 8 - при добавлении пероксида водорода

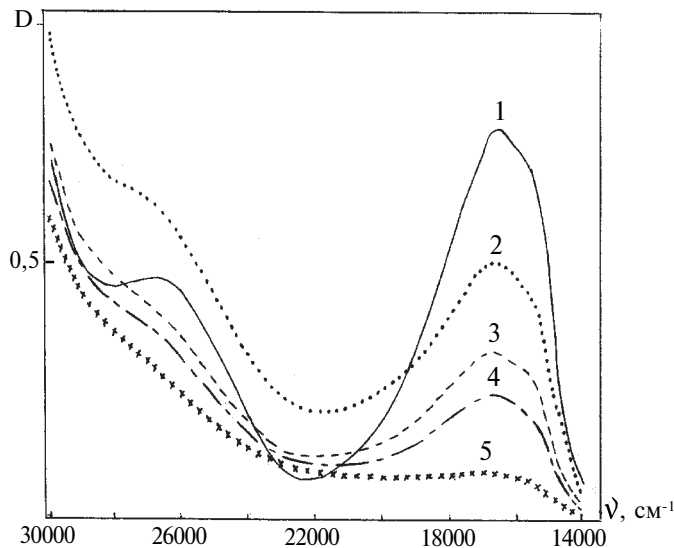


Рис. 4. Спектры поглощения красителя в растворе при добавлении 0,1 г/л NaOH: 1 - исходного; 2, 3, 4, 5 - обработанного контактным разрядом в течение 7, 10, 20 и 30 минут, соответственно

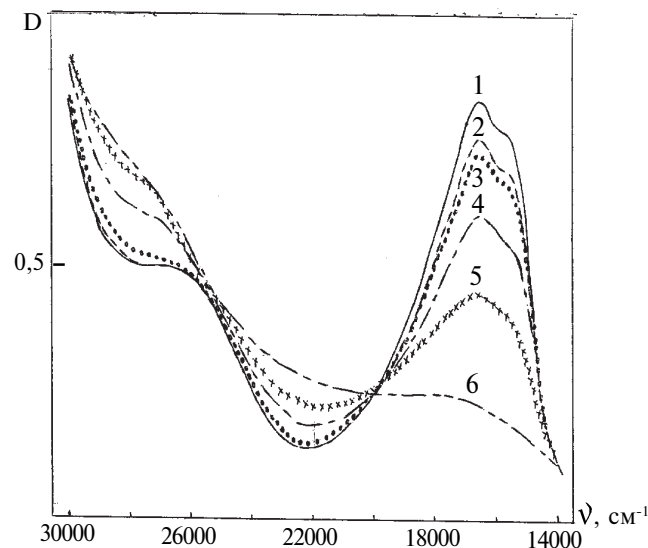


Рис. 5. Спектры поглощения красителя в растворе при добавлении 0,1 г/л NaCl: 1 - исходного; 2, 3, 4, 5, 6 - обработанного контактным разрядом в течение 5, 8, 23, 53 минут и 2 часов 23 минут, соответственно.

Было бы логично предположить, что воздействие неравновесной плазмы низкого давления на краситель приводит к более быстрой его деструкции, чем в системе плазма-раствор, так как в этом случае краситель не защищен от прямого действия ионной бомбардировки, ультрафиолетового облучения и синглетного кислорода, порождаемых плазмой. Однако полученные результаты (рис. 2-5) говорят о меньшей эффективности разрушения хромофорной группы под действием вакуумной плазмы (рис. 2).

Следует отметить, что изменения спектральных характеристик в растворе и на ткани при жидкофазной обработке качественно одинаковы. По-видимо-

му, наличие ковалентной связи молекул красителя с подложкой не оказывает принципиального влияния на инициируемое плазмой окисление (рис. 2, 3).

Сопоставление действия разных типов разряда на водный раствор красителя показывает, что во всех случаях происходит быстрое уменьшение поглощения в красной области спектра. В то же время начальное возрастание поглощения в сине-зеленой области спектра существенно зависит от типа разряда и условий его возбуждения (рис. 3-5). Качественно изменения спектра близки к наблюдаемым при окислении красителя пероксидом водорода.

Высокая эффективность плазменно-растворной системы объясняется особенностями генерации активных частиц, вызывающих деструкцию красителя. Проведенное нами ранее [2] исследование электрофизических свойств «тлеющей дуги» позволяет выделить следующие два фактора активации раствора. Во-первых - бомбардировка раствора энергичными (до 1000 эВ) ионами, приводящая к генерации радикалов H^\cdot , OH^\cdot и сольватированных электронов [3]. Во-вторых - перенос в раствор нейтральных активных частиц, генерируемых плазмой (атомы, метастабильные молекулы, озон и т.д.). Кроме того, действие плазмы вызывает уменьшение рН раствора, что, вероятно, связано с синтезом в разряде оксидов азота. При этом среда сама вызывает такое изменение красителя, которое приводит к его разрушению (краситель не стоек в кислой среде).

Наблюдение УФ спектра раствора после обработки «тлеющей дугой» и спектра раствора пероксида водорода позволяет предположить, что при данном типе разряда именно он выступает в качестве основного окислительного агента. Литературные данные [4] подтверждают эту гипотезу. Для других типов разряда накопления в растворе пероксида не отмечалось. В УФ области спектра наблюдается уменьшение коротковолнового максимума поглощения красителя в процессе обработки без появления дополнительных полос.

При обработке раствора красителя коронным разрядом основным окислительным агентом является озон. Однако существенные различия (по сравнению с активацией раствора «тлеющей дугой») в ходе окислительного процесса не сильно сказываются на изменениях вида спектра. На наш взгляд, это связано с многостадийностью и многоканальностью процесса в каждом случае.

Разрушение красителя контактным разрядом проводили в затрудненных условиях. В первом случае создавалась слабощелочная среда (в которой краситель обладает повышенной стойкостью). Кроме того, щелочь выступает как катализатор разрушения пероксида. Однако и в этих условиях деструкция красителя происходит достаточно эффективно. При проведении процесса в дистиллированной воде с добавлением NaCl его скорость уменьшается еще примерно в четыре раза. По-видимому, это связано с наличием конкурирующих реакций с участием иона хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. / Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов (обзор) // Текстильная химия, 1992, N 1, с. 101.
2. Maximov A.I., Kuzmin S.M. / Some results of the plasma-solution system investigation // International symposium on high pressure low temperature plasma chemistry «NAKONE V», Milovy, Czech Republic, Sept. 2-4, 1996, p. 184.
3. Бугаенко Л.Г., Бяков В.М., Кабакчи С.А. / Механизм радиолитиза воды // Хим. выс. энерг., 1985, т. 19, N 4, с. 291.
4. Hickling A. and Ingram M.D. / Contact glow discharge electrolysis // Trans. Farad. Soc., 1964, Part. 4, p. 783.

*Институт химии неводных растворов РАН,
г. Иваново*

Получено 5.05.97 г.

INITIATION OF DYE OXIDATION PROCESSES BY NONEQUILIBRIUM PLASMA ON VACUUM AND PLASMA-SOLUTION SYSTEMS

S.M. Kuzmin, A.I. Maximov, I.N. Sergeeva

The destruction of dye by low pressure glow discharge and plasma-solution systems was investigated. It was demonstrated that destruction of dye chromophore in plasma-solution reactor are more effective. The cause of plasma-solution systems high effectivity are discussed.