

УДК 621.382:537.525

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАЗМО-ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ МОНОХЛОРТРИАЗИНОВОГО СИНЕГО В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

А.Г.Захаров, А.И.Максимов, Ю.В.Титова

Исследована кинетика окисления красителя монохлортриазинового синего в водном растворе под действием стационарного тлеющего разряда атмосферного давления, горящего между металлическим анодом и раствором. Рассмотрена кинетическая модель процесса, предполагающая наличие двух основных стадий - генерации окислителя в растворе под действием плазмы и окислительной реакции. На основе экспериментальных данных произведены оценки скорости генерации окислителя, константы скорости окисления и радиационно-химического выхода окислительного процесса.

Многие процессы отделки текстильных материалов базируются на использовании окислительно-восстановительных реакций. Современные требования к этим процессам учитывают не только такие очевидные характеристики, как качество, часто связанное с избирательностью и глубиной протекания процесса, производительность, энергозатраты и т.д., но и не в последнюю очередь - экологичность технологии. Одновременное выполнение всех этих требований всегда сложно, а на традиционных путях часто невозможно. В ряде отраслей промышленности указанные выше проблемы решаются с помощью неравновесной газоразрядной плазмы. Возможности использования неравновесной плазмы пониженного давления в текстильной промышленности описаны в [1]. В то же время процессы обработки природных и синтетических полимерных материалов в плазме низкого давления, используемые в настоящее время, характеризуются низкой селективностью, что ограничивает диапазон их применения. Также возникает ряд проблем совмещения вакуумно-плазменной обработки с традиционными технологиями, в том числе - с технологией отделки тканей. Однако имеется принципиальная возможность совмещения избирательности процессов в растворах с их активацией неравновесной плазмой. Реализация такой возможности требует систематических исследований физических свойств системы плазма-раствор и физико-химических процессов, протекающих в ней. Практический интерес представляет прежде всего плазма атмосферного давления, что значительно упрощает техническое применение метода. Целью настоящей работы было исследование эффективности окислительного действия слаботочной плазмы газового разряда атмосферного давления, горящего между раствором электролита и помещенным над его поверхностью металли-

ческим электродом. В качестве модельного объекта был использован водный раствор красителя монохлортриазинового синего. Он допускает достаточно простой контроль за ходом процесса. Кроме того, исследование окисления красителя представляет определенный практический интерес, так как этот процесс может быть использован для очистки сточных вод.

УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для инициирования окислительных процессов в растворах в настоящей работе использовались стационарный и скользящий газовый разряд атмосферного давления между металлическим электродом в газовой фазе и поверхностью водного раствора электролита, а также - коронный разряд. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

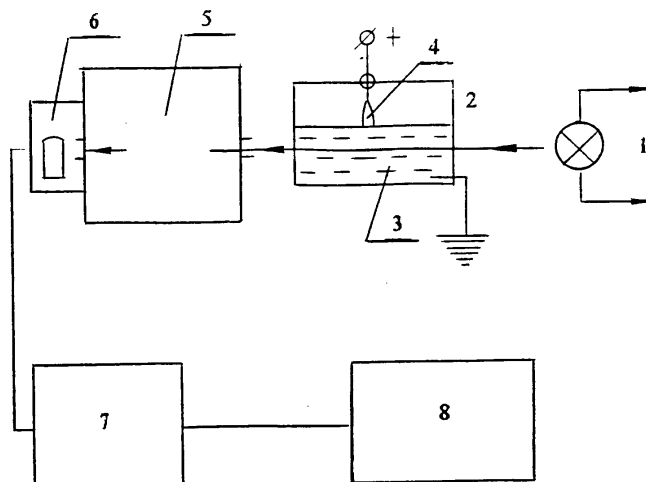


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 - лампа накаливания, 2 - ячейка, 3 - раствор, 4 - зона плазмы, 5 - монохроматор, 6 - фотоэлемент, 7 - усилитель, 8 - самописец

Обсуждаемые ниже данные получены при положительной полярности электрода, расположенного над раствором. Ток разряда изменялся в пределах 2-10 мА при напряжении на электродах 1-10 кВ. Расстояние между электродом и поверхностью раствора варьировалось в пределах 2-7 мм. Ток коронного разряда составлял 20-50 мкА. Основные эксперименты были проведены в воздушной плазме - как в замкнутой системе, так и при наличии потока газа над поверхностью раствора или его барботировании. Объем раствора в ячейке составлял от 200 до 400 мл. Электрод, погруженный в раствор, изготавливался из медной проволоки. Анод, размещенный в газовой фазе, как правило, был также медным. Контроль за окислением красителя осуществлялся на основе измерений спектров поглощения раствора в видимой и ближней ультрафиолетовой области, а также путем непрерывного измерения пропускания раствора в области максимума его спектра поглощения (600 нм). В качестве источника излучения использовалась галогенная лампа накаливания, диспергирующим устройством служил зеркальный монохроматор с дифракционной решеткой. Интенсивность излучения измерялась с помощью фотоэлемента Ф-25 с усилителем постоянного тока и двухкоординатным самопишущим прибором Н-307.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения исходного раствора и раствора, подвергнутого действию плазмы при разном времени обработки, показаны на рис. 2. Возрастание времени обработки, приводит к уменьшению поглощения раствора в красной области спектра и его возрастанию в фиолетовой и ближней ультрафиолетовой областях. Необходимо подчеркнуть, что в начальный период воздействия может наблюдаться равномерное уменьшение поглощения во всей видимой области. Это свидетельствует, прежде всего, о возможности разных конкурирующих путей протекания процесса окислительной деструкции. В то же время можно утверждать, что при малых экспозициях идет деструкция мо-

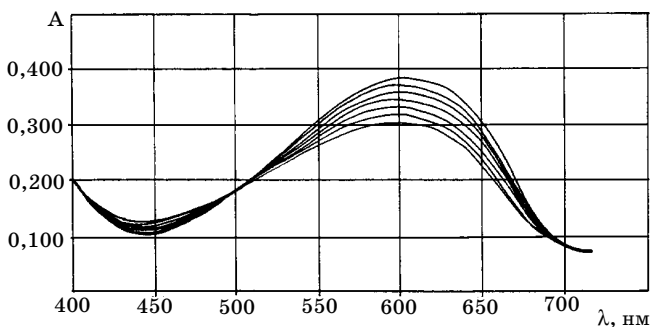


Рис. 2. Изменение спектра поглощения водного раствора красителя в процессе плазменной обработки. Верхняя кривая - для необработанного красителя, Δt для двух соседних кривых - 2,5 минуты

лекул красителя, не приводящая к появлению продуктов, поглощающих в красной области (600 нм). Это дает возможность на основе измерений поглощения раствора красителя в процессе плазменной обработки находить скорость окислительной деструкции его молекул. Рост дозы плазменного воздействия приводит к уменьшению поглощения в коротковолновой области, что соответствует постепенному разрушению молекул красителя. При достаточно длительной обработке наблюдаются кривые пропускания раствора красителя, имеющие S-образный характер, причем асимптотический участок кривой отвечает полному исчезновению частиц, способных поглощать свет в данной области спектра. В то же время вид начальных участков может довольно сильно различаться в зависимости от условий эксперимента (ток разряда, расстояние между анодом и поверхностью раствора, температура раствора).

Предполагая, что изменение интенсивности проходящего через раствор света вызвано его поглощением только молекулами красителя (но не продуктами их деструкции) и что процесс поглощения полностью описывается уравнением Бугера-Ламберта-Беера, из исходных кривых мы получили кинетические кривые изменения относительной концентрации молекул красителя (N/N_0). Дифференцирование зависимостей $N/N_0(t)$ дает относительную частоту распада молекул красителя - скорость деструкции, отнесенную к исходной концентрации красителя - $(1/N_0)dN/dt$, сек⁻¹. Примеры кинетических кривых, полученных указанным способом, приведены на рис. 3. Кривые пропускания раствора, также как и построенные на их основе кинетические кривые, качественно не из-

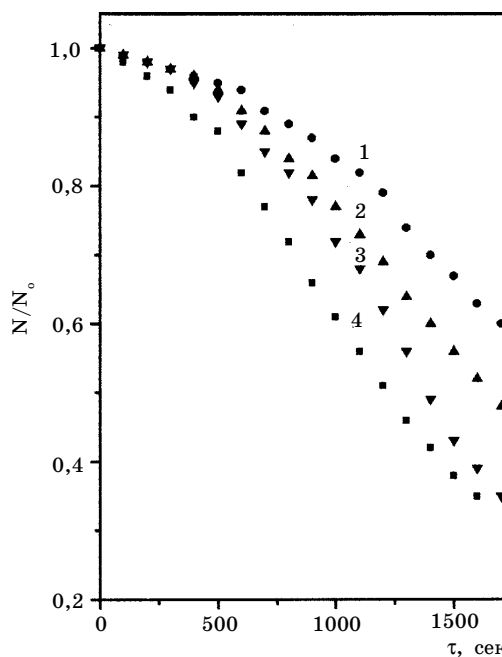


Рис. 3. Кинетика деструкции молекул красителя под действием стационарного разряда: $I_{разр}$, мА = = 4(1), 6(2), 8(3), 10(4)

меняются при изменениях внешних параметров системы: начальной концентрации красителя, температуры раствора, тока разряда, длины разрядного промежутка.

Влияние температуры мы исследовали, изменяя начальную температуру раствора путем его предварительного нагрева или охлаждения. Следует подчеркнуть, что связь скорости процесса с температурой не может быть сведена к простой аррениусовской зависимости. Более того, рост температуры раствора приводит к замедлению изменения прозрачности раствора в начальный период плазменной обработки.

Рост тока разряда существенно ускоряет обесцвечивание раствора красителя, хотя характер изменения кривых пропускания может быть разным. Зависимости относительной скорости процесса от тока разряда в начальный период и в максимуме, также как соответствующая зависимость характерного времени обесцвечивания раствора, обнаруживают сильную нелинейность (рис. 4). По-видимому, ее причину следует искать в механизме окислительного процесса и связи свойств плазмы и кинетики активационных процессов с величиной тока разряда.

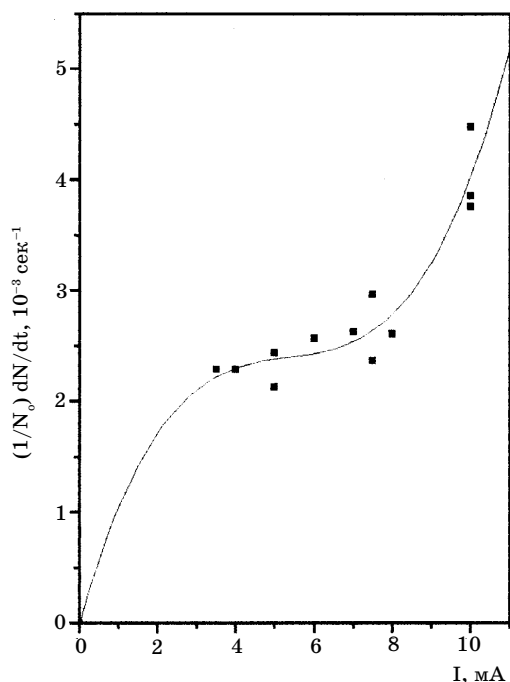


Рис. 4. Зависимость скорости деструкции молекул красителя от тока разряда

Эксперимент показывает возрастание скорости деструкции красителя с увеличением длины разрядного промежутка при постоянном токе разряда (рис. 5). Ее экстраполяция к нулевому межэлектродному расстоянию дает вклад в скорость реакции активации раствора ионами, ускоренными в области приповерхностного скачка потенциала и инжектированными в жидкую фазу. Возрастание скорости процесса с увеличением длины плазмен-

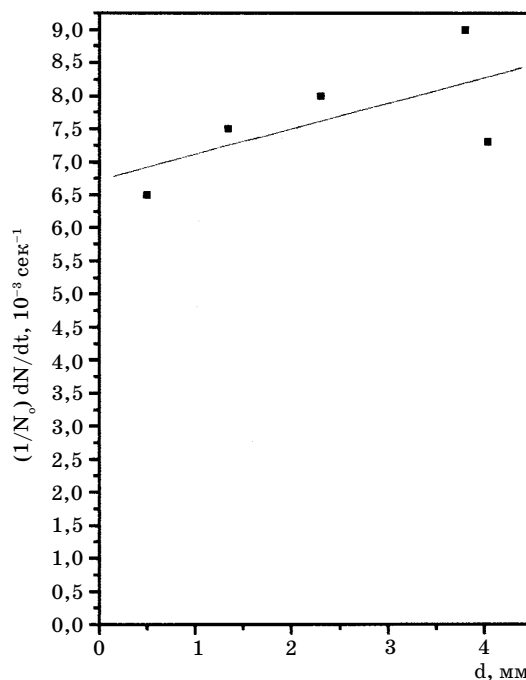


Рис. 5. Влияние длины разрядного промежутка на скорость деструкции красителя

ного столба характеризует роль инициирования реакции нейтральными активными частицами, генерируемыми в газовой фазе.

Изменение начальной концентрации красителя в пределах 0,01-0,05 г/л не сопровождается изменением вида кинетических кривых. Все экспериментальные данные, полученные в указанном выше диапазоне условий, могут быть описаны в рамках простой модели. Модель учитывает генерацию в растворе окислителя под действием плазмы и окисление красителя по реакции первого порядка с эффективной константой скорости, определяемой условиями в растворе. В этом случае кинетическая кривая характеризуется тремя не определяемыми в рамках модели параметрами: скоростью генерации окислителя - J_0 , временем жизни молекул окислителя - τ_0 и эффективной константой скорости окисления - k :

$$\ln \frac{N}{N_0} = - \left[\frac{k J_0 \tau_0}{2} \right] t^2 - (k J_0 \tau_0^2) [e^{-t/\tau_0} - 1].$$

Обработка экспериментальных данных в соответствии с этим уравнением позволяет найти время жизни красителя и произведение константы скорости окисления на скорость генерации красителя. Величина τ_0 соответствует времени выхода кинетической кривой на квазистационарный участок. В то же время, полагая, что взаимодействие с красителем является основным каналом расходования окислителя, можно записать $\tau_0 = 1/kN$. Это позволяет на основе экспериментальных кинетических кривых оценить независимо скорость генерации окислителя и констан-

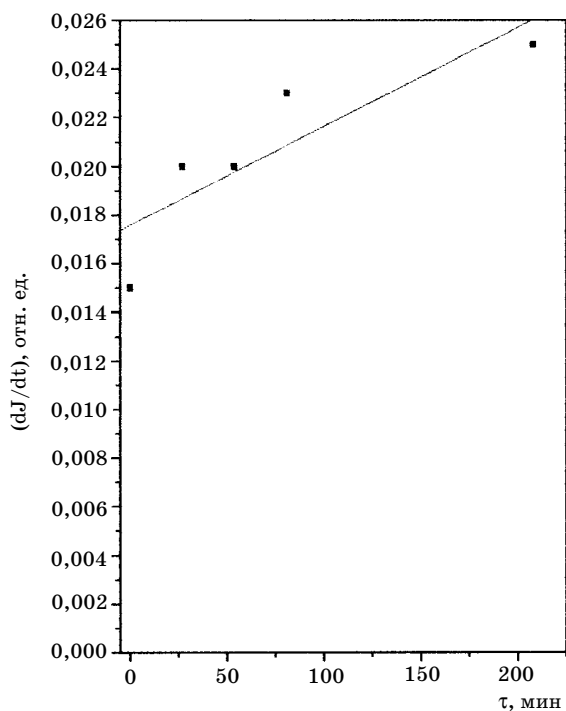


Рис. 6. Зависимость максимальной скорости де-струкции красителя от времени его предварительной обработки коронным разрядом

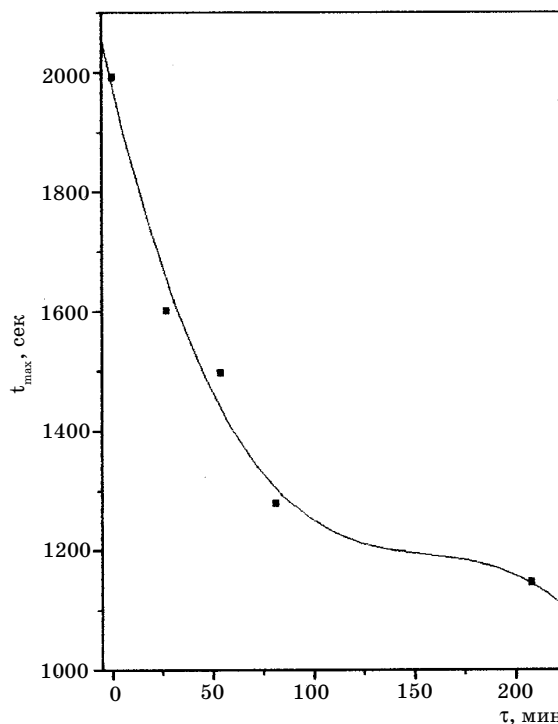


Рис. 7. Влияние предварительной обработки раство-ра красителя коронным разрядом на время достижения максимальной скорости его де-струкции

ту скорости окисления. Оценки, сделанные для тока разряда 6 мА, дали следующие результаты. Скорость плазмо-иницированной генерации окислителя $J_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ моль/сек. Отметим, что эта величина близка к скорости генерации пероксида водорода под действием импульсного коронного разряда в жидкой воде [4]. Константа скорости окисления красителя составила по данным наших оценок $k \cong 40$ дм³/(моль·сек). Указанная выше скорость генерации окислителя соответствует его выходу по току около 0,3 и радиационно-химическому выходу $G \cong 6 \cdot 10^{-2}$ молекул/100 эВ. Последняя оценка сделана с учетом того, что, как будет показано ниже, основной вклад в инициирование окисления красителя дает бомбардировка поверхности раствора положительными ионами. При расчете значения G энергия бомбардирующих раствор ионов предполагалась однозначно соответствующей измеренной нами величине скачка потенциала на поверхности раствора ($\cong 500$ В). Радиационно-химический выход пероксида водорода при бомбардировке жидкой воды протонами с энергией 500 эВ по данным [3] близок к единице. Однако следует учесть, что в плазме паров воды практически отсутствуют протоны. Согласно нашим оценкам, основными положительными ионами в условиях наших экспериментов являются ионы H_3O^+ . Примерно в три раза меньше концентрация ионов

H_3O^+ . Исследования радиационно-химических выходов активных частиц при бомбардировке жидкой воды такими ионами нам неизвестны.

Действие плазмы на водные растворы сопровождается генерацией в растворе пероксида водорода [2]. В то же время в активной зоне коронного разряда эффективно генерируется озон. Механизмы окисления органических соединений пероксидом водорода и озоном различны, а их совместное действие не аддитивно.

Мы исследовали влияние предварительной обработки раствора красителя коронным разрядом на скорость его окисления стационарной плазмой. При времени предварительной обработки не более 30 минут обесцвечивание раствора прямым действием короны едва заметно. В то же время кинетика последующего его окисления тлеющим разрядом резко изменяется. На рис. 6 показана зависимость максимальной скорости окисления от времени предварительной обработки раствора, а на рис. 7 - зависимость времени достижения максимальной скорости процесса от времени обработки раствора коронным разрядом. Разумеется, эти величины не могут охарактеризовать влияние предварительной обработки раствора коронным разрядом на кинетику и тем более механизм процесса. Однако наличие такого влияния представляется достаточно определенным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов. Текст. химия, 1992, № 1, 101-118.
2. Davies R.A., Hickling A. Glow-discharge electrolysis. Part I. The anode formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes. J.Chem. Soc., 1952, p. 3595-3602.
3. Химия высоких энергий. Д.Т.Бугаенко, М.Г.Кузьмин, Л.С.Полак. - М.: Химия, 1988.
4. A.A.Joshi, B.R.Locke, P.Arce, W.D.Finney. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. Journal of hazardous materials, 1995, 41, 3-30.

*Институт химии растворов РАН,
г. Иваново*

Получено 6.12.97 г.

GENERAL REGULARITIES OF PLASMA-INITIATED OXIDATION OF MONOCHLOROTRIAZINE BLUE IN AQUEOUS SOLUTION

A.G.Zakharov, A.I.Maximov and Yu.V.Titova

Kinetics of oxidation of Monochlorotriazine Blue in an aqueous solution by stationary glow discharge of atmospheric pressure burning between a metal anode and solution has been investigated. A kinetic model of the process which supposes two main stages, namely generation of an oxidizing agent in solution and oxidation reaction, is considered. Values of a rate of generation of the oxidizing agent, oxidation rate constant and radiochemical yield of the oxidation process are estimated experimentally.

УДК 667.027.524

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПИГМЕНТНОЙ ПЕЧАТИ

О.И.Одинцова, О.В. Козлова, О.К.Смирнова, Б.Н.Мельников

Изучена возможность использования в качестве связующих для пигментной печати ряда акриловых полимеров и их смесей из числа выпускаемых отечественной химической промышленностью. Оценены физико-механические и органолептические свойства пленок, отлитых из акриловых эмульсий, эмульсии ПВА, полиэтиленовой эмульсии и латекса СКС. Комплексное изучение свойств акриловых препаратов и их смесей позволило разработать печатную композицию, которая обеспечивает мягкость отпечатков и высокую интенсивность узорчатых расцветок тканей.

Пигментная печать представляет собой уникальный, экономически выгодный способ печатания на текстильных материалах и изделиях из них.

Высокое качество пигментной печати определяется комплексом факторов, основным из которых являются свойства полимерных связующих, используемых для закрепления пигментов на тканях.

Целью настоящего исследования явилось изучение свойств акриловых полимеров и разработка на их основе отечественных конкурентоспособных композиций, обеспечивающих получение на целлюлозосодержащих текстильных материалах грунтовых и полугрунтовых рисунков.

Наиболее перспективными для использования