

УДК 537.525

ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ**МЕХТИЗАДЕ Р.Н., АХМЕДОВ Э.Н.*, РЗАЕВА С.В.****Институт Физики НАН Азербайджана***Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия*

В статье анализируются некоторые химические процессы, стимулированные электроразрядными воздействиями. Внешним проявлением электрических воздействий служит образование ионов и возбужденных атомов и молекул при нормальных температурах, при которых эти частицы не могут возникнуть за счет равновесных процессов. Показано, что электроразрядные химические процессы состоят из трех стадий: 1) электрофизическая - взаимодействие электрических полей со средой с образованием первичных промежуточных частиц; 2) физико-химическая - превращение первичных промежуточных частиц во вторичные; 3) химическая.

Исследования химических реакций под воздействием электрического разряда проводились в течение долгих лет во многих лабораториях мира. Какие же особенности воздействий на различные химические процессы обуславливает применение электрических разрядов?

К настоящему времени накопилось большое количество работ, посвященных исследованию химических превращений самых разнообразных веществ в неравновесных электрических разрядах [1-3]. Основная тема большинства этих работ – исследование продуктов реакции и закономерностей их образования с целью разработки технологии получения новых веществ, материалов с новыми свойствами, модифицирование существующих материалов. Сюда относятся многочисленные работы по неорганическому синтезу [4,5]-синтез фторидов кислорода, благородных газов, разложение различных веществ и их восстановление, получение гидридов, нитридов, боридов и др. веществ. Еще большее количество реакций исследовано в области органического синтеза [6]. Это реакции превращения углеводородов различных классов и типов, в том числе, их разложение и синтез новых, более сложных органических соединений, получение полимерных пленок, окисление углеводородов, получение углеводородов из окиси углерода и водорода и др. Исследовано влияние высокочастотного электрического поля на процесс синтеза активного оксида алюминия [7].

Целью представленной работы является изучение некоторых особенностей и эффективности неравновесных электрических разрядов применительно к химическим процессам.

Важной характеристикой неравновесных электрических разрядов является высокая степень энергетической отдачи, малые потери энергии на нагрев газа и объекта обработки. В результате электроразрядных воздействий возникают возбужденные атомы и молекулы, заряженные частицы, которые ускоряются или тормозятся, деформируются и т.д.

Рассмотрим несколько примеров применения электроразрядного воздействия на некоторые химические процессы в различных средах более подробно.

Как известно при электроразрядных воздействиях наблюдается свечение (люминесценция электронно-возбужденных состояний) и ионизация (появление ионов). Согласно теории Максвелла-Больцмана [8], при не слишком высоких температурах мы не

можем получить ни возбужденных состояний, ни ионов за счет равновесных процессов. На рис. представлены результаты расчетов по формуле Саха степени ионной диссоциации водорода и гелия и доли образования электронно-возбужденных состояний кислорода [9]. Как видно, заметная степень процесса ионизации или количество возбужденных молекул имеют место только при температурах, явно превышающих 1000 K . Значит, при $T < 1000\text{ K}$ за счет равновесных процессов не происходит ни ионизации среды, ни возбуждения, следовательно, они происходят за счет неравновесных процессов. Эти эффекты указывают на принадлежность таких процессов к неравновесным электрическим разрядам.

Специфические особенности электрических разрядов позволили некоторым ученым применить один из видов неравновесных электрических разрядов - коронный разряд для очистки жидкостей, в том числе и воды [10,11]. Разряд проводился в стеклянном цилиндрическом сосуде объемом $2,5\text{ л}$ с площадью основания 100 см^2 . Через отверстие на дне сосуда вводился электрод из платиновой проволоки диаметром $0,2\text{ мм}$, имеющий контакт с жидкостью. Сосуд закрывался пробкой, имеющей отверстия для ввода разрядных электродов, и двух стеклянных трубок для продува воздуха. Толщина слоя жидкости в сосуде составила 10 мм . На разрядные электроды подавалось напряжение $1-12\text{ кВ}$, средний ток разряда с каждого коронирующего электрода $50-100\text{ мкА}$. Зазор между электродами и поверхностью жидкости $5-7\text{ мм}$.

При электрическом разряде в воздухе в присутствии паров воды в газовой фазе создается ОН и озон. Эти активные частицы, взаимодействуя с примесями воды, производят электрохимическое кондиционирование воды, более чем в 100 раз превосходящее фильтрационные, сорбционные и ионообменные методы по экономичности, скорости и качеству.

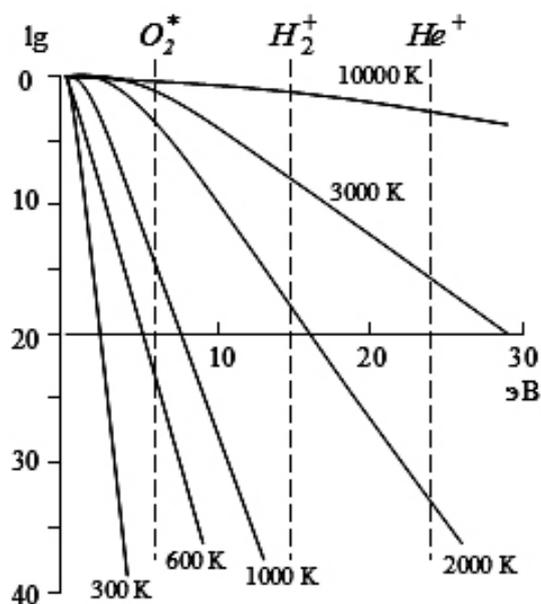


Рис. Зависимость степени термической ионизации газов при различных температурах от потенциала ионизации. Вертикальные линии — потенциалы ионизации водорода и гелия и потенциал возбуждения кислорода (давление $0,1\text{ Па}$)

Впервые нам удалось очистить мономер гексен-1 от перекисей практически до нуля для использования его при получении полимеров. Такого эффекта на сегодня не дает ни один процесс очистки мономера [12]. При этом нами использован метод эффективной адсорбционной очистки мономеров от примесей с использованием

электроразрядного воздействия, описанный в [13]. При реализации указанного метода в качестве воздействующих разрядов были использованы режимы барьерного разряда в резко- и слабонеоднородных электрических полях.

Эксперименты по электрическим воздействиям проводились с помощью лабораторной универсальной высоковольтной установки, которая позволяла получать регулируемые переменное напряжение до 100 кВ, постоянное напряжение до 140 кВ и контролировать параметры разряда. Питание установки осуществлялось переменным напряжением промышленной частоты.

Для изучения воздействия на системы жидкость-адсорбент и жидкость-полимер электрических разрядов барьерного типа в резконеоднородном и слабонеоднородном полях реакторы имели соответствующие формы межэлектродных промежутков, геометрия которых подбиралась после соответствующего расчета электрического поля. Условия проведения электроразрядной адсорбционной очистки даны в таблице.

Таблица

Условия проведения очистки

Режимы барьерного разряда	Напряжение между электродами, кВ	Линейная скорость подачи мономера, м ³ /с	Температура очистки, К
Резконеоднородное поле;	9-14	$2,7 \cdot 10^{-8} - 8,3 \cdot 10^{-8}$	293-298
Слабонеоднородное поле.	16 - 19	$2,7 \cdot 10^{-8} - 8,3 \cdot 10^{-8}$	293-298

При адсорбционной очистке α -олефинов в поле разряда роль осаждающего электрода выполняет минеральный адсорбент. Известно, что при адсорбции действуют силы, аналогичные по природе силам, участвующим в химическом взаимодействии. Предполагается, что на поверхности адсорбентов имеются участки со свободными остаточными валентностями. Если адсорбируемая молекула попадает на соответствующий активный незанятый центр поверхности, то молекула остается связанной с поверхностью. Под действием электрического разряда молекулы ионизируются, и процесс связывания с поверхностью адсорбента облегчается. Кроме того, под действием электрического поля адсорбированные молекулы становятся способными удерживать не только монослой, но и последующие слои, т.е. наблюдается увеличение объема очищаемого материала.

Следует заметить, что разряд в резконеоднородном поле в присутствии и в промежутке адсорбента сохраняет основные черты коронного разряда, в газе, т.е. зона ионизации и возбуждения молекул сосредоточена вблизи электрода, а в остальном пространстве (внешняя зона короны) имеет место только дрейф ионов. Разряд в слабонеоднородном поле в реакторе физически представляет собой барьерный разряд, при этом ионизация и возбуждение молекул имеют место во всех зазорах межэлектродного пространства. Тем самым активная зона при барьерном разряде сосредоточена непосредственно у поверхности адсорбента с воздействием на его поверхность носителей заряда обоих знаков и возбужденных молекул. В работе [14] подтверждаются именно эти физические особенности в распределении активных зон разряда, и определяется более высокая эффективность барьерного разряда. При адсорбции молекул с сосредоточенной на периферии электронной плотностью (какими являются, например, гидроперекиси) проявляется специфическое взаимодействие между протонизированным водородом гидрооксильной группы с образованием поверхностных соединений.

При электроразрядном воздействии нами так же был проведен процесс сополимеризации линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) с нитрилакриловой кислотой (НАК) [15,16]. Эксперименты по электрическим воздействием проводились с помощью высоковольтной установки, которая описана в работе [16]. Реакция проводилась в реакторе – стеклянном цилиндре.

Электроразрядные воздействия осуществлялись в двух различных режимах: А) в течение процесса реакции прививки; В) после предварительной обработки реагентов перед реакцией прививки. В режиме А перед проведением прививки полимер оставляли набухать в бензоле в течение 12 часов, затем проводился процесс прививки НАК при электроразрядных воздействиях как в резконеоднородном, так и в слабонеоднородном электрических полях. В режиме В ЛПЭНП оставляли набухать в бензоле в течение 12 часов, затем подвергали действию разряда в течение 0,5 часа. После этого образец выдерживался на воздухе в течение 12 часов и затем проводилась реакция прививки НАК.

В резконеоднородном электрическом поле при напряжении между электродами $U = (11-15)$ кВ выход привитого сополимера составил (85-90) %, а при слабонеоднородном электрическом поле при напряжении между электродами $U = (17-21)$ кВ – (90- 95) %. При этом процесс реакции синтеза осуществлялся без применения какого-либо традиционного катализатора, его роль фактически выполнял электрический разряд.

Под воздействием сильных электрических полей и разрядов слабосвязанный водородный атом отрывается и образуется макрорадикал полиэтилена. Благодаря наличию неспаренного электрона, свободный макрорадикал с большой легкостью вступает в реакцию с НАК с получением привитой сополимеризации. При электроразрядном иницировании привитой сополимеризации за счет того, что скорость прививки больше, чем скорость гомополимеризации НАК, образуется продукт, который не содержит гомополимер прививаемого мономера. При электроразрядном иницировании процесс прививки происходит по радикальному механизму и при радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал.

В химических процессах радикальная полимеризация, проводимая традиционными методами, с образованием активных центров под влиянием физического и химического воздействий для прививки НАК на ЛПЭНП, без участия катализатора практически невозможна.

Таким образом, процессы неравновесных электроразрядных воздействий на химические процессы по временному признаку можно разделить на три стадии: электрофизическую, физико-химическую и химическую.

Электрофизическая стадия – процесс взаимодействия электрического разряда со средой. Время ее протекания чрезвычайно мало. Электрон с энергией более 10 эВ проскакивает мимо молекулы за 10^{-16} с, наблюдать такие процессы пока еще невозможно [9].

Физико-химическая стадия также является неравновесной. Первичные активные частицы (свободные электроны, первичные возбужденные состояния, квазичастицы) теряют свою энергию (кинетическую и потенциальную) в локальной области и порождают вторичные активные частицы (радикалы, сольватированные электроны, вторичные возбужденные состояния, вторичные ионы). Причем пространственное распределение частиц в момент образования негомогенное. Длительность этой стадии определяется не только характером электрических воздействий, но также характером и фазовым состоянием среды. В жидкости, например, воде, облучаемой ускоренными электронами, эта стадия протекает за сотни наносекунд [9].

Кинетическая энергия быстро принимает значение, соответствующее равновесному. Что же касается потенциальной энергии, запасенной в виде энергии ионизации и энергии электронного и вращательного возбуждения, то она сохраняется

намного дольше. Время жизни этих частиц определяется их собственными свойствами и пространственным распределением в среде. Таким образом, в течение этой стадии, примерно, за пикосекунды, все частицы приходят в состояние теплового равновесия со средой, но процессы в ней протекают и за более короткие времена. В большинстве жидких систем эта стадия заканчивается за микросекунду. В твердом теле эта стадия может продолжаться весьма долго.

После этого начинается химическая стадия, уже определяемая свойствами самих веществ, на которые производится энергетическое воздействие. На этой стадии протекают «обычные» химические процессы тепловой химии. Все частицы уже находятся в тепловом равновесии со средой. Различие же состоит в том, что концентрация активных частиц второго, а иногда и последующих поколений (радикалов, сольватированных электронов, вторичных ионов) на много порядков превышает равновесную. В газовой фазе неомогенность распределения частиц в пространстве не проявляется, так что физико-химическая и химическая стадии становятся не различимыми во времени.

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлена эффективность применения воздействий неравновесных электрических разрядов на различные химические процессы.
2. Химические процессы, происходящие под воздействием неравновесного электрического разряда, проходят три стадии: электрофизическую, физико-химическую и химическую.

-
1. Синтез в низкотемпературной плазме, Сборник статей, под. ред. Полак Л.С. АН СССР, Институт Нефтехимического синтеза им.Топчиева А.В.,М.,Наука, 1980, 215 с.
 2. Hollahan I.R. and Bell A.T. Techniques and application of plasma Chemistry, Washington, New York, Wiley Inters., 1974, 403 p.
 3. Моделирование и методы расчета физико-химических процессов в низкотемпературной плазме, Под. ред. Полак Л.С. М. Наука, 1973, 243 с.
 4. Ганз С.Н., Пархоменко В.Д. Получение связанного азота в плазме, Киев, Вища школа, 1976, 196 с.
 5. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали, М., Машиностроение, 1976, 256 с.
 6. Мак Таггарт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах, перевод с англ., М., Атомиздат, 1972, 236 с.
 7. Фролов Д.В. Синтез активного оксида алюминия в высокочастотном поле повышенной напряженности. Электронная обработка материалов, 1994, №1, с. 50-54.
 8. Яворский Б.М. Справочник по физике. М., 1963, 849 с.
 9. Бугаенко Л.Т. Химия высоких энергий. Опыт системного анализа. Вестник Московского Университета, серия 2. , Химия. 2001. Т.42. №3 ст.220-230.
 10. Hickling A. Electrochemical processes in glow discharge at the gas-solution interface// Modern Aspects of Electrochemistry. London: Butterworths, 1971. №6 P.329.
 11. Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar and Salman Akbar Malik. Water purification by electrical discharges. // Plasma Sources Sci. Technol. 2001.V.P.329.
 12. Джуварлы Ч.М., Мехтизаде Р.Н., Ахмедов Э.Н. Применение электрического разряда при адсорбционной очистке гексена-1 от примесей. Физика, Баку, Элм, 1999, № 4, с. 7-8.
 13. Джуварлы Ч.М., Дмитриев Е.В., Курбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А. Образование заряженного состояния в силикагелях под воздействием электрических полей и разрядов. Электронная обработка материалов, 1991, №4, с.46-47.

14. Джуварлы, Ч.М., Бунятзаде А.А., Вечхайзер Г.В., Гасанов М.А., Бабаева М.А., Мехтизаде Р.Н., Гурбанов К.Б. Интенсификация сорбционной очистки углеводородных жидкостей от примесей с помощью электрического разряда барьерного типа. Электронная обработка материалов, 1990, № 1, с. 43-44.
15. Ахмедов Э.Н. Электроразрядная модификация полиэтилена. Электронная обработка материалов, Кишинев, Елан Полиграф, 2003, №4 с. 60-63.
16. Мехтизаде Р.Н., Ахмедов Э.Н. Физико-химические механизмы получения привитого сополимера с применением электроразрядных воздействий. Проблемы энергетики, Баку, Элм, 2001, № 4, с. 93-96.

QEYRİ TARAZ ELEKTRİK BOŞALMALARIN KİMYƏVİ REAKSİYALARA TƏTBİQİ PERSPEKTİVLƏRİ VƏ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

MEHDİZADƏ R.N., ƏHMƏDOV E.N., RZAYEVA S. V.

Məqalədə elektrik boşalmalarının təsir ilə baş verən bəzi kimyəvi proseslərin analizi aparılmışdır. Elektriki təsirlərin xarici təzahürü, otaq temperaturlarında mühitdə ionların və həyacanlaşmış atom və molekulların yaranmasıdır, lakin adi tarazlıq vəziyyətində həmin hissəciklərin yaranması mümkün deyil. Göstərilmişdir ki, elektrik boşalmalarının təsiri ilə aparılan kimyəvi proseslər üç mərhələ üzrə gedir: 1) elektrofiziki proses - elektrik sahəsinin mühitə təsiri və ilkin aralıq hissəciyin yaranması; 2) fiziki-kimyəvi proses - ilkin aralıq hissəciyin ikinci hissəciyə çevrilməsi; 3) kimyəvi proses.

APPLICATION OF NONEQUILIBRIUM ELECTRICAL DISCHARGES IN CHEMICAL REACTIONS, ITS FEATURES AND PROSPECTS

MEHDIZADEH R.N., AKHMEDOV E.N., RZAEVA S. V.

In the paper some chemical processes stimulated by electrical discharges are analyzed. Some external occurrence of electrical discharge such as formation of ions and excited atoms and molecules at room temperatures cannot arise due to equilibrium processes. It is shown, that chemical processes at electrical discharge effect will consist of three stages: 1) electrophysical, i.e. interaction of electric fields with medium and formation of primary intermediate particles; 2) physico-chemical, i.e. transformation of primary intermediate particles in secondary particles; 3) chemical.