

Ю.В. Титова, А.И. Максимов

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, jvt@isc-ras.ru, aim@isc-ras.ru*

Введение

Разряд атмосферного давления в виде быстро перемещающихся плазменных образований в заполненных раствором электролита диэлектрических трубках является одной из разновидностей «подводных» разрядов, в котором осуществляется непосредственный контакт плазмы с раствором. Последнее обстоятельство определяет эффективность химической активации раствора таким объёмным разрядом в системе и перспективность его практического использования. Возникновение плазменных сгустков и некоторые свойства такого типа разряда были описаны в работах [1, 2].

Цель работы – исследование влияния обработки объёмным разрядом на электропроводность и кислотность растворов, а также изучение динамических вольт-амперных характеристик этого разряда в зависимости от состава электролита.

Методика эксперимента.

Для исследований применялась ячейка, конструкция которой дана на рис. 1.

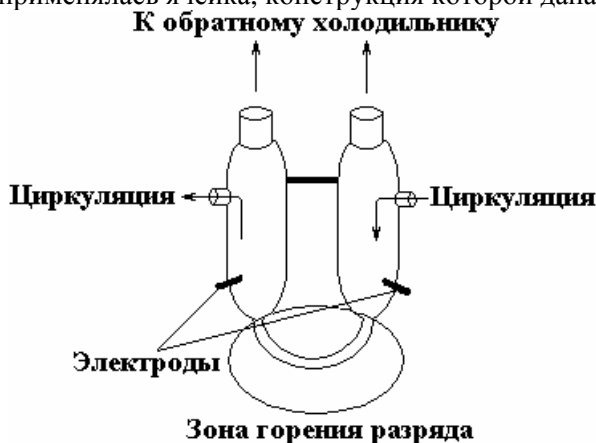


Рис. 1. Схема ячейки для инициирования объемного разряда

Установка для инициирования объемного разряда представляла собой два цилиндрических стеклянных сосуда с впаянными электродами, соединенными либо стеклянной трубкой, либо шлангом из силиконового каучука. Пробой и образование плазменных сгустков происходят в трубке, заполненной раствором электролита. Оба сосуда были снабжены обратными холодильниками, чтобы избежать потери раствора, поскольку при достаточно длительной обработке последний сильно нагревается. Ячейка включена в циркуляционную систему с перистальтическим насосом. Место первичного возникновения плазменного образования случайно. Внешний вид стеклянного реактора и цилиндрического плазменного образования приведен на рис. 2. Однако при наличии потока раствора плазменный сгусток всегда смещается по потоку, и постепенно место возникновения сгустка стабилизируется вблизи нижнего участка трубки. Зажигание разряда осуществлялось без балластного сопротивления от трансформатора (на промышленной частоте 50 Гц), обеспечивающего напряжение не менее 1 кВ при токе до 1А. Электрическая схема установки приведена в работе [2].

В качестве объектов исследования были использованы растворы серной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия различных концентраций (0,01–0,25 моль/л). Объем раствора составлял 300 мл. Время обработки 20–40 минут. Токи разряда составляли 250–650 мА в зависимости от исходной проводимости растворов.



Рис. 2. Внешний вид реактора и разряда

Электропроводность растворов измеряли кондуктометром «inoLab», pH растворов контролировали при помощи pH-метра «Аквилон». И то и другое осуществляли с периодическим отбором проб.

Изменение электропроводности и кислотности растворов электролитов под действием объемного разряда изучали в сравнении с другими типами разрядов с электролитными электродами – тлеющим и диафрагменным. Времена обработки и объемы растворов во всех случаях были одинаковыми. Токи тлеющего и диафрагменного разрядов составляли соответственно 40 и 200 мА.

Внутренний диаметр трубок равнялся 6, 8 и 10 мм. Основные результаты получены при использовании трубки с диаметром 8 мм. Ток в цепи и падение напряжения на ячейке контролировались с помощью схемы с АЦП Minilab 1008 и ПК.

Результаты и их обсуждение

Влияние обработки в объемном разряде на электропроводность и кислотность растворов электролитов.

В данной работе изучалось изменение электропроводности и кислотности растворов серной кислоты (концентрации 0,025; 0,05 и 0,1 моль/л), гидроксида натрия (концентрации 0,05 и 0,1 моль/л) и сульфата натрия (концентрации 0,05; 0,1 и 0,2 моль/л). Обработка растворов кислоты и щелочи в плазменно-растворной системе объемного разряда оказывает весьма незначительное влияние на электропроводность, в начальный момент времени она несколько уменьшается, затем остается практически неизменной. В случае же Na_2SO_4 электропроводность растворов увеличивается со временем обработки, причем ее рост тем заметнее, чем больше ее первоначальное значение. Полученные данные приведены на рис. 3.

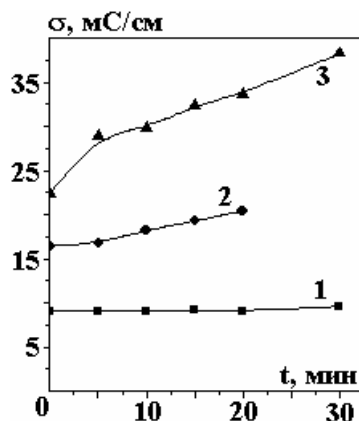


Рис. 3. Изменение электропроводности раствора сульфата натрия при обработке в объемном разряде (концентрация сульфата натрия, М: 1 – 0,05, 2 – 0,1, 3 – 0,2

Следует отметить, что возрастание электропроводности растворов солей практически всегда наблюдается при действии тлеющего разряда в воздухе [3, 4]. При этом существенный вклад в рост электропроводности даёт подкисление раствора под действием разряда. В случае объёмного разряда ситуация оказалась иной. Действие объёмного разряда в отличие от тлеющего приводит не к подкислению, а к некоторому подщелачиванию раствора (рис. 4). Приближение кислотности раствора к нейтральной ($pH = 7$) должно приводить к уменьшению, а не к росту электропроводности. Следовательно, наблюдаемый эффект роста электропроводности раствора соли нужно объяснять изменением не концентрации носителей зарядов, а их подвижности, то есть изменением структурных характеристик раствора. К аналогичным выводам приходим, исследуя действие на растворы электролитов тлеющего и диафрагменного разрядов, но в данном случае эффект оказывается наиболее сильным.

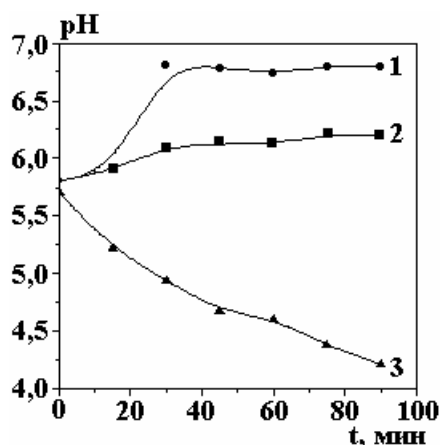


Рис. 4. Изменение pH 0,1 М раствора сульфата натрия под действием плазменной обработки: 1 – объёмный разряд, 2 – диафрагменный разряд, 3 – тлеющий разряд

Электрические характеристики объёмного разряда

Наблюдения показали, что объёмный разряд представляет собой последовательность плазменных сгустков, стохастически образующихся в растворе (не синхронизовано с внешним напряжением) и перемещающихся вдоль трубки в направлении потока раствора [1, 2]. Максимальное время жизни плазменного сгустка на основе видеосъёмки со скоростью 25 кадров в секунду было оценено не менее чем в 0,2 сек. При видеосъёмке одновременно могут наблюдаться два, а в некоторых случаях и три плазменных сгустка. Зажиганию разряда предшествует скачкообразное изменение внешнего вида раствора в трубке. Прозрачный раствор становится гораздо более светлым, «белесым», и менее прозрачным. Наблюдается выделение многочисленных очень мелких пузырьков газа. В дальнейшем зажигание разряда происходит только в области «белесого» раствора или на ее границе.

В ходе экспериментов получены временные зависимости изменения тока разряда и падения напряжения на разрядном промежутке, а также динамические вольт-амперные характеристики (фазовые портреты) данного типа разряда для различных электролитов – серной кислоты, гидроокиси натрия и сульфата натрия. Полученные данные приведены на рис. 5–7. На осциллограммах тока ясно видны участки, соответствующие прохождению отдельных импульсов разряда (плазменных сгустков). Так как сопротивление возникающих плазменных зон выше сопротивления исходного раствора, суммарное сопротивление плазменно-растворной системы возрастает, а ток уменьшается. На полученных осциллограммах тока видно прохождение одного, двух или большего числа плазменных образований. Они возникают во времени последовательно. Судить об одновременном существовании нескольких плазменных зон на основе полученных осциллограмм нельзя. В то же время наблюдаются случаи, когда прохождение отдельных плазменных зон разделено очень малым интервалом, меньшей длительности одного кадра при использованной видеосъёмке. Это может быть одной из причин одновременного наблюдения двух светящихся зон. Кроме того, средняя продолжительность активной фазы разряда по осциллограммам тока составляет не более 0,1 с, при этом время свечения, оцениваемое по результатам видеосъёмок, превышает 0,2 с. Это говорит о достаточно длительном послесвечении, которое тоже может быть причиной визуального наблюдения двух и даже трех плазменных сгустков

одновременно. Отмечается, что ток, лимитируемый сопротивлением плазменных образований, оказывается очень малым. Он измеряется единицами миллиампер и в масштабе наших рисунков близок к нулю (рис. 7). Это говорит о возможности существования разных форм объёмного разряда в длинных диэлектрических трубках.

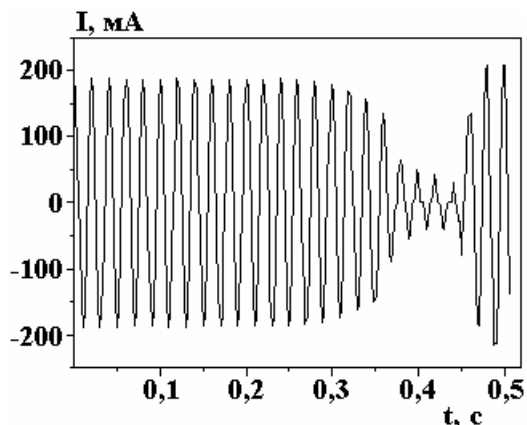


Рис. 5. Осциллограмма тока для 0,05 M раствора NaOH при диаметре трубки 8 мм

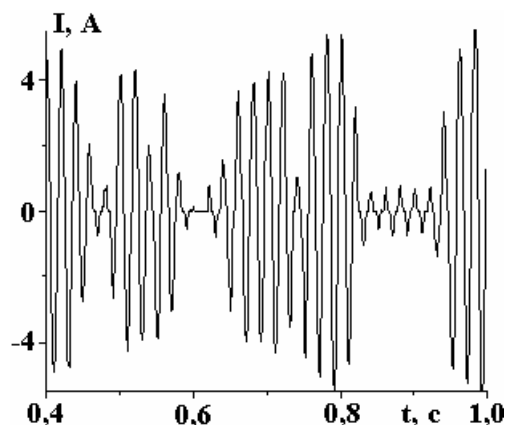


Рис. 6. Осциллограмма тока для 0,5M раствора Na_2SO_4 при диаметре трубки 10 мм

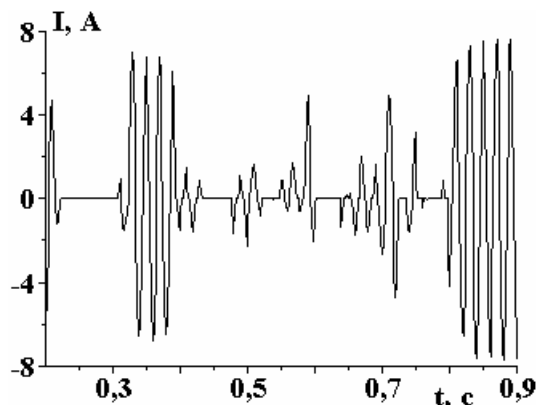


Рис. 7. Зависимость силы тока от времени для 0,5 M раствора Na_2SO_4 при диаметре трубки 6 мм

Пример динамических вольт-амперных характеристик объёмного разряда (бегущих плазменных сгустков) показан на рис. 8–9.

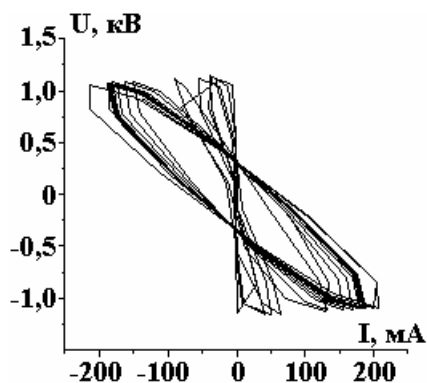


Рис. 8. Фазовая диаграмма для раствора NaOH 0,05M. Диаметр трубки 8 мм

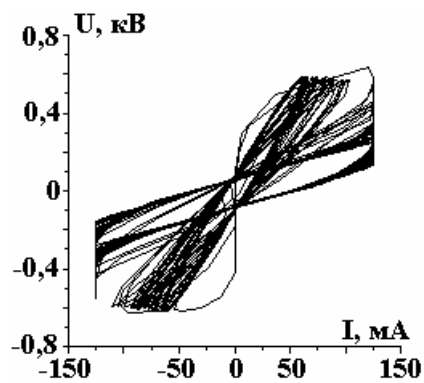


Рис. 9. Фазовая диаграмма для раствора Na_2SO_4 0,5M. Диаметр трубки 10 мм

И временные изменения тока, и напряжения разряда, и динамические вольт-амперные характеристики свидетельствуют о том, что изучаемый нами процесс имеет периодический характер. В данном случае характер кривых фазовых портретов (эллипсы с различным наклоном, смещенные друг относительно друга) говорит о наличии изменяющегося во времени сдвига фаз между током и напряжением. Наклон большей полуоси эллипса также может изменяться, что

объясняется переходом от растущей ветви вольт-амперной характеристики к падающей. В некоторых случаях наблюдается переход динамических характеристик от эллипсов к восьмёркам, когда ток и напряжение одновременно принимают нулевое значение (рис. 8). При этом вид фазовых портретов и их временное изменение зависят не только от электропроводности раствора, но и его химического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов А. И., Никифоров А. Ю., Сергеева И. Н., Титова Ю. В. Образование плазменных структур в растворе электролита // Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 37–41.
2. Maximov A.I., Kuzmicheva L.A., Nikiforov A.Y., Titova J.V. The observation of plasma structures in electrolyte solution. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2006. № 3 (26). P. 205–209.
3. Максимов А.И., Хлюстова А.В., Трошенкова С. В. Влияние тлеющего разряда на кислотность растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 31–35.
4. Кузьмичева Л. А., Максимов А. И., Титова Ю. В. Изменение кислотности растворов под действием тлеющего разряда в условиях инициирования реакций, влияющих на значение рН // Электронная обработка материалов. 2004. № 5. С. 57–61.

Поступила 05.03.09

Summary

The effect of gas discharge of atmospheric pressure in dielectric tubes filled by electrolyte solution at pH and electroconductivity of sulfuric acid, sodium hydroxide and sodium sulfate of various concentrations was under study. Dynamic current-voltage characteristics of volume discharge were obtained for wide concentration range of electrolytes. Solution pH was shown to be increased under discharge action at the decrease of electroconductivities. The process under study was found out to be periodic, electrophysical parameters being dependent not only from solution electroconductivity, but also from its chemical composition.
