

ПЕРЕНОС КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА В ЗОНУ ПЛАЗМЫ В УСЛОВИЯХ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия*

Введение

Известно, что горение тлеющего разряда пониженного давления с металлическими электродами поддерживается эмиссией электронов из катода, осуществляемой преимущественно благодаря бомбардировке катода положительными ионами (γ -эмиссия) [1]. В предыдущем сообщении [2] приведены результаты оценок коэффициентов γ -эмиссии электронов из электролитных катодов в условиях тлеющего разряда атмосферного давления. Их значения изменяются в пределах $10^{-3} - 10^{-5}$, что существенно ниже коэффициентов эмиссии электронов из металлических катодов. Ионная бомбардировка металлических катодов приводит также к переходу в газовую фазу материала катода – катодному распылению. Естественно, что аналогичный процесс должен наблюдаться и в случае электролитных катодов. При этом в зону плазмы могут переноситься как растворитель, так и растворенное вещество. Можно ожидать влияние этого процесса переноса как на состав и физические свойства плазмы, так и на окислительно-восстановительные реакции, инициируемые в этой системе.

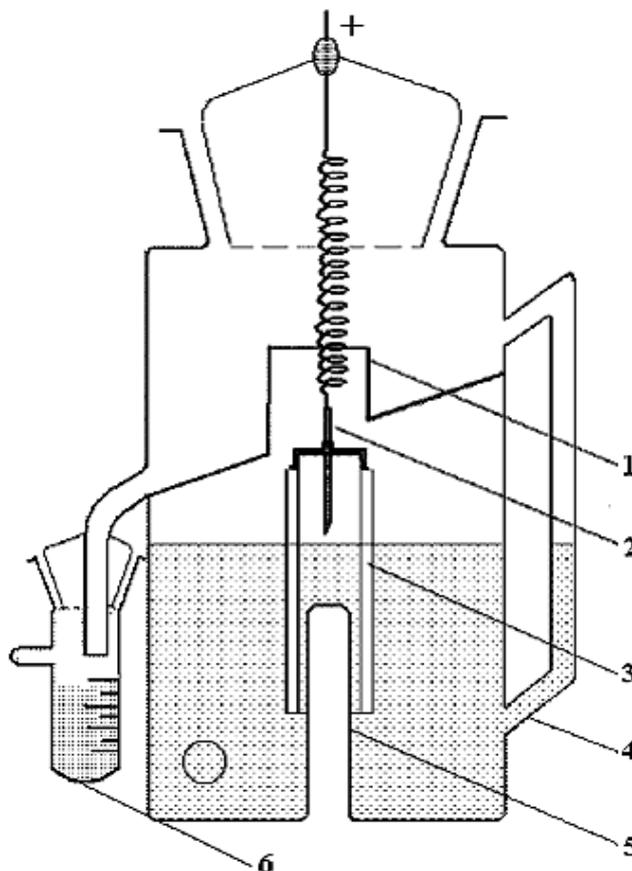


Рис.1. Схема ячейки для исследования процессов переноса: 1 – анодный вывод; 2 – анод; 3 – поплавок; 4 – водомерное стекло; 5 – направляющий стержень; 6 – сборник конденсата

Методика эксперимента

Схема установки для исследования процессов переноса представлена на рис. 1. Конструкция рабочей ячейки позволяет собирать конденсат и следить за уровнем раствора в ходе эксперимента. Анод 2, изготовленный из медной проволоки диаметром 2 мм, закрепляется на поплавке 3, что позволяет поддерживать постоянной длину разрядной зоны при изменении уровня раствора. Направляющий стержень 5 служит для фиксации положения поплавка относительно стенок ячейки. Поток пара, формирующийся в области катодного пятна, проходит через сопло 1, конденсируется на стенках верхней части ячейки и стекает в сборник конденсата 6. Сборник конденсата соединен с водоструйным насосом. Возникающий при этом небольшой поток позволяет уменьшить обратную диффузию испаряемых частиц в ячейку. Давление в ячейке отличается от атмосферного не более чем на 50 мм рт.ст. Катодная зона ячейки представляет собой расширяющуюся в верхней части вертикальную стеклянную трубку внутренним диаметром 10 мм, место впая которой в корпус ячейки показано на рис.1 пунктиром. Изменение уровня раствора в ячейке измеряется с помощью водомерной трубки 4.

Для количественного анализа на катионы и анионы использовался иономер ЭВ-74 с ионселективными электродами CRYTURE. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Для калибровки иономера готовились серии стандартных растворов на определяемый катион/анион с концентрациями в диапазоне $10^{-1} - 10^{-5}$ моль/л.

В качестве жидких катодов использовались растворы электролитов I – I: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, KBr, KJ, а также раствор BaCl₂.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Зависимость количества перенесенного в газовую фазу раствора от времени горения разряда, определенная по убыли уровня раствора, проиллюстрирована на рис. 2. Измерения скорости накопления конденсата дают те же результаты, за исключением начальных периодов горения разряда, когда идет конденсация испарившегося раствора на внутренних стенках верхней части ячейки. Ввиду того, что в экспериментах использовались разбавленные растворы, скорость убыли объема раствора практически определяется переносом растворителя (воды). По результатам указанных измерений рассчитаны коэффициенты переноса воды в зону плазмы, определяемые как число молекул воды, покидающих раствор в расчете на один попадающий в раствор ион. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты переноса растворителя (воды)

Ток, мА	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	KBr	KJ
20	744	784	663	744	818	1080
25	701	664	635	664	694	1084
30	602	495	584	496	602	822
35	692	500	619	619	692	622

Следует отметить очень большие значения коэффициентов распыления. В случае металлических катодов в условиях тлеющего разряда низкого давления их величины не превышают 0,02–0,1 [3]. Предполагая, что ионы, бомбардирующие поверхность раствора, имеют энергию, соответствующую величине катодного падения потенциала (согласно нашим измерениям около 500 В [2]) и учитывая энергию испарения воды при температуре 100⁰С (37,411 кДж/моль [4]), найдем, что предельное значение коэффициента распыления воды может составлять лишь около 1000. В этих оценках взято явно завышенное значение энергии бомбардирующих раствор ионов. Кроме того, затраты энергии на неравновесный процесс переноса заведомо должны быть больше термодинамической теплоты испарения. Объяснить столь высокие коэффициенты переноса воды можно, предположив, что перенос осуществляется в виде крупных кластеров, сформировавшихся в приповерхностном слое, а состояние воды в этом слое иное, чем в исходной воде, и отличается прежде всего разорванной сеткой водородных связей, что уменьшает затраты энергии на перевод воды в газовую фазу.

Результаты химического анализа конденсата и раствора, оставшегося в ячейке, приведены в табл. 2, а соответствующие коэффициенты переноса ионов – в табл.3. Как видно из приведенных данных, перенос в случае разбавленных растворов хлорид и бромид ионов происходит в приблизительном соответствии с их исходной концентрацией. В то же время коэффициенты переноса иодид ионов оказались много меньше. Последнее можно связать с тем, что иодид ионы очень быстро окисляются в жидкой фазе, а переход в газовую фазу существенно реализуется в виде молекулярного иода. Эффективность последнего процесса сильно зависит от средней температуры раствора.

Таблица 2. Результаты химического анализа раствора после действия разряда и конденсата (моль/л)

Ток, мА	KCl [Cl ⁻]		KBr [Br ⁻]		KJ [J ⁻]	
	раствор	конденсат	раствор	конденсат	раствор	конденсат
20	$7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
25	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
30	$7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$
35	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$

Необходимо отметить, что исследованные процессы переноса сопровождались изменением pH среды. При начальном значении pH растворов соли около 5,5 среда в конденсате очень кислая (pH~2), в то время как среда основного раствора после действия разряда становится более щелочной (pH около 9 и выше).

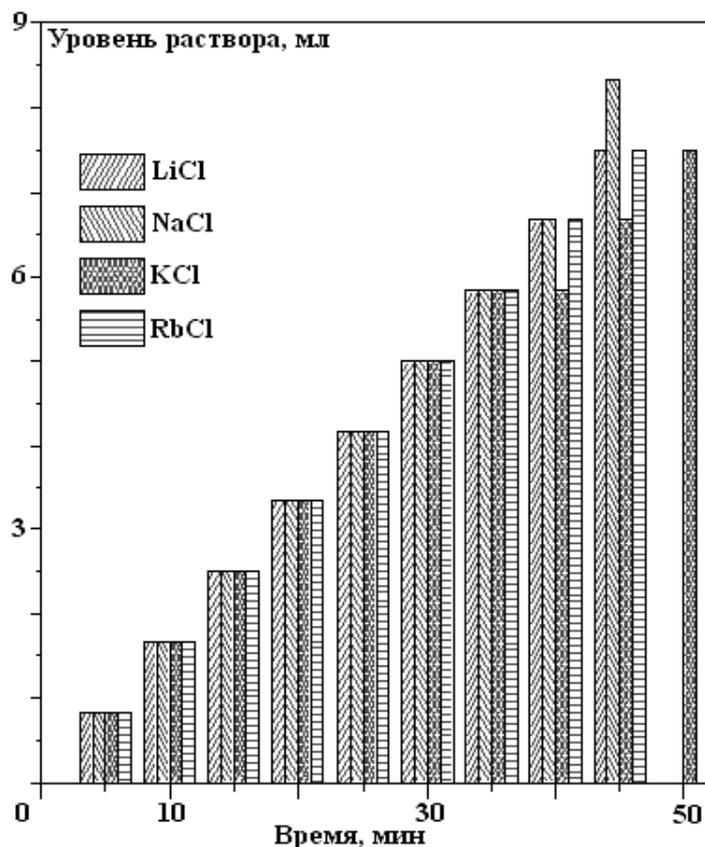


Рис. 2. Изменение уровня раствора под действием разряда при токе 20 мА. Концентрация электролитов 0,01 моль/л

Таблица 3. Коэффициенты переноса анионов

Ток, мА	S(Cl)	S(Br)	S(J)	S(J ₂)
20	0,0954	0,6185	$7 \cdot 10^{-5}$	6,88
25	0,4569	0,5498	$1,07 \cdot 10^{-3}$	9,42
30	0,1785	0,3685	$1,48 \cdot 10^{-5}$	29,73
35	0,2229	0,3738	$3,69 \cdot 10^{-3}$	4,14

ЛИТЕРАТУРА

1. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М., 1961.
2. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Катодное падение потенциала в тлеющем разряде с электролитным катодом и эффективный коэффициент эмиссии электронов из раствора // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 35 – 40.

3. Катцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. М.–Л., 1950.
4. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М., 1987.

Поступила 26.06.02

Summary

The transfer processes of neutral and charged particles to plasma zone in atmospheric pressure glow discharge system with electrolyte cathode was investigated by means of special constructed device. Solutions of LiCl, NaCl, KCl, RbCl and KCl, KBr, KJ was used as cathode. On the base of solution volume decrease velocity the transfer coefficients was calculated. These values equal 500 – 1100 molecules/ion. The qualitative analysis helped to estimate the transfer coefficients for anions – 10^{-2} – 10^{-1} ion/ion and molecular product – 1–30 molecule/ion.

В.В. Иванов, А.Н. Щербак

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОВЫДЕЛЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*

В настоящее время для усиления характеристик подводных электрических взрывов (ПЭВ) используются энерговыделяющие среды (ЭС). Они представляют собой смесь веществ, способных под действием мощных электрических разрядов выделять химическую энергию [1]. ЭС используются либо в патронированном виде, либо создаются специальные системы подачи в зону разряда активной среды из больших объемов отдельными порциями или непрерывно. В последнем случае необходимо предусмотреть предотвращение попадания пламени из канала разряда по трубопроводу в объем с ЭС.

Данная работа посвящена рассмотрению условий, позволяющих гасить пламя, распространяющееся по трубопроводу, наполненному ЭС. В качестве ЭС используется система на основе аммиачной селитры (окислитель) и карбамида (горючее), а в качестве пористой среды, заполняющей канал с непроницаемыми боковыми стенками, – карборунд. Такой выбор вытекает из анализа литературных данных о фильтрационном горении [2] и компонент, входящих в составы современных промышленных взрывчатых веществ (ВВ) [3]. Хорошо развитая поверхность и малый диаметр зерен карборунда обеспечивает эффективный теплоотвод и гашение пламени. ЭС на основе аммиачной селитры и карбамида (АКВ) входят в состав ВВ – карбатов, устойчивых до температур 100°C . При 3–5% содержании воды АКВ плавится при температуре выше 50°C . Добавка воды снижает температуру плавления и при 30% содержании воды АКВ представляет собой однородную жидкую фазу.

Рассмотрим характер движения газа в пористой среде из зернистого материала диаметром 10^{-3} м. Переход от ламинарного течения к турбулентному определяется по формуле [4]

$$\text{Re} = \frac{\nu \cdot d}{\nu \cdot (0,75\Pi + 0,23)} = \frac{\nu \cdot d}{0,6 \cdot \nu}, \quad (1)$$

где Π – пористость среды, $\Pi = 0,4–0,6$; Re – число Рейнольдса; ν – скорость движения жидкости или газа, м/с; d – диаметр зерен пористой среды – 10^{-3} м; ν – кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$.

При интересующих нас давлениях $p = 10^5 – 10^7$ Па динамическая вязкость μ может быть оценена величиной $(20–40) \cdot 10^{-6}$ кг/м·с, плотность газа соответственно $\rho = 0,6, 6$ и 60 кг/м³. Тогда