

А.В. Хлюстова, А.М. Манахов, А.И. Максимов, М.С. Хорев
**СВЯЗЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМ**

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

Введение

Наиболее перспективное направление практического применения плазменно-растворных систем (ПРС) связано с иницированием химических процессов в растворах, например, для очистки и стерилизации воды и помещаемых в раствор объектов, так же как для модифицирования природных и синтетических полимерных материалов. Мы рассматриваем ПРС, в которых раствор исполняет роль одного или обоих электродов газового разряда. При этом появляются два существенно различающихся варианта взаимного расположения плазмы и раствора. Условно ПРС делят на «надводные» и «подводные». В первом случае (тлеющий разряд, скользящий тлеющий разряд) зона плазмы расположена над поверхностью раствора, а химически активные частицы образуются в зоне плазмы (то есть вне раствора) и в тонком поверхностном слое раствора, бомбардируемом положительными ионами из плазмы.

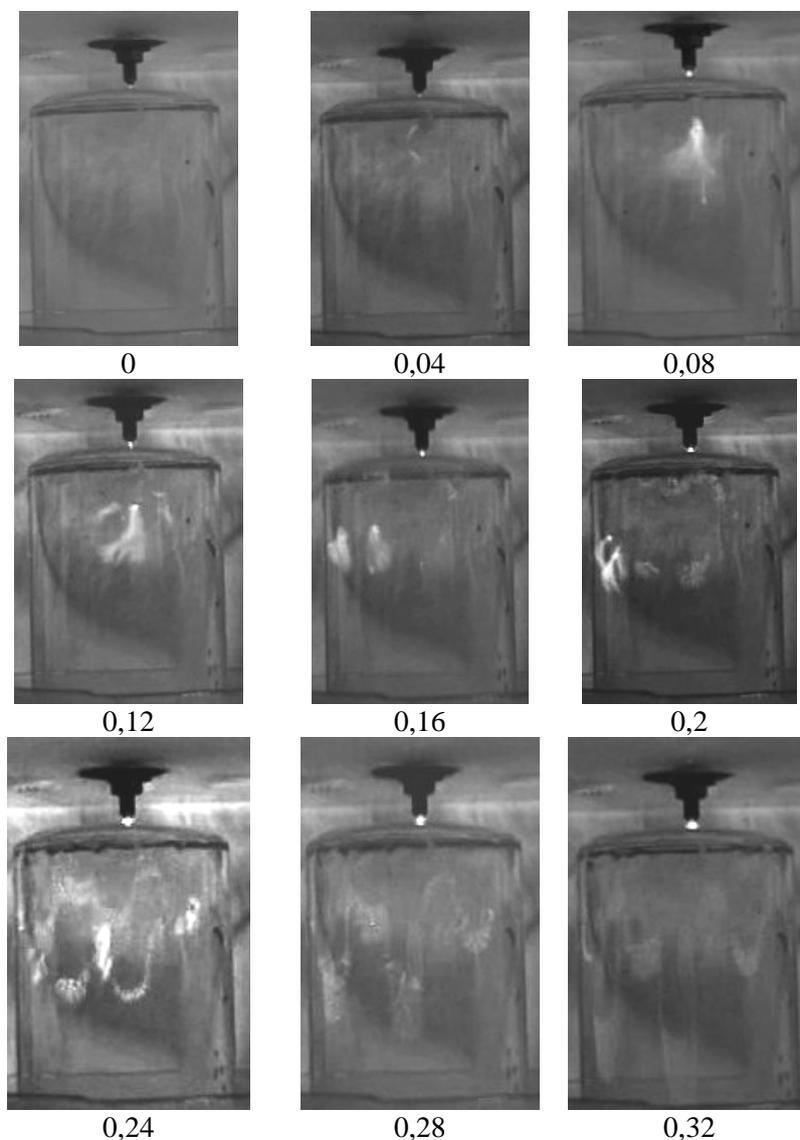


Рис. 1. «Колебательная» форма тлеющего разряда с проточным электролитным катодом. Динамика появления светящихся зон (в секундах)

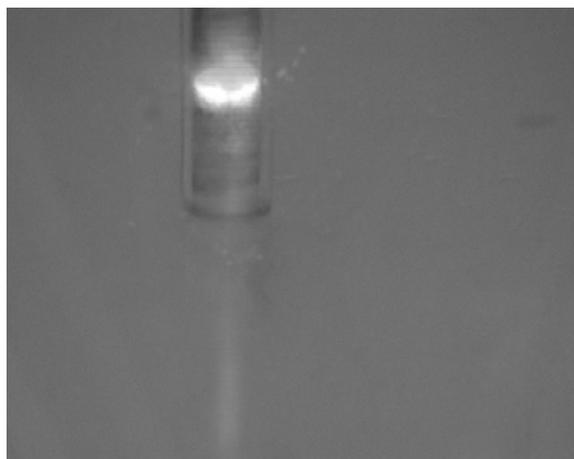


Рис. 2. Внешний вид «торцевого» разряда

Химическая активация растворов связана прежде всего с генерированием в их объеме радикалов Н, ОН. Оптическое излучение (ПРС) всегда включает линии и полосы излучения указанных частиц. Таким образом, исследование излучения ПРС позволяет получать информацию о генерации химически активных частиц и возможности их использования в химических превращениях. В то же время управление процессом химической активации раствора требует учета связи между электрофизическими характеристиками ПРС и их оптическим излучением.

В настоящей работе исследовались классический тлеющий разряд с электролитным катодом (рис. 1), а также один из видов «подводных» разрядов, зажигаемый в заполненной раствором диэлектрической трубке, погружаемой вертикально в основную ячейку с раствором, – «торцевой» разряд (рис. 2).

Предполагалось, что классический тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом принципиально малоэффективен в иницировании химических реакций в растворах, поскольку первичные активные частицы (\dot{H} , \dot{OH} , e_{solv}) генерируются лишь в очень тонком поверхностном слое раствора и там же расходятся. При этом реагировать в основной массе раствора может только «вторичный окислитель» – пероксид водорода. В качестве более эффективного способа химической активации растворов рассматривались «подводные» разряды, например «торцевой». В то же время анализ электрических и оптических свойств тлеющего разряда с проточным электролитным катодом показывает, что имеются условия (режимы горения разряда), при которых химическая активация растворов тлеющим разрядом может быть близка к таковой для случая «торцевого» разряда.

Экспериментальная установка

Схема установки для исследования электрических и оптических свойств ПРС показана на рис. 3.

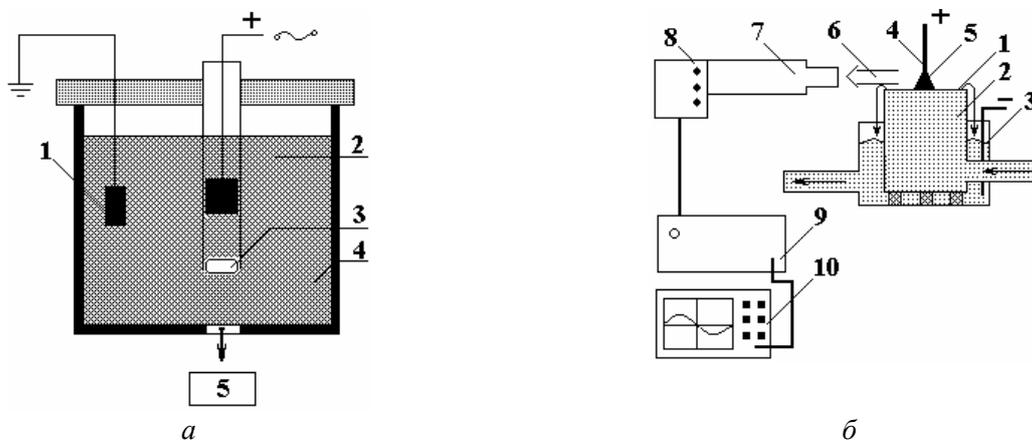


Рис. 3. Схема установки для исследования электрических и оптических свойств ПРС: а) ячейка для «торцевого» разряда: 1 – графитовый катод, 2 – анод (графит), 3 – зона плазмы, 4 – раствор, 5 – фотодетектор; б) для тлеющего разряда: 1 – рабочая ячейка; 2 – катод; 3 – анод; 4 – столб разряда; 5 – направление оптического излучения; 6 – монохроматор УМ-2; 7 – блок фотодатчика; 8 – блок усиления сигнала; 9 – регистрирующее устройство (осциллограф OWON)

В экспериментах с тлеющим разрядом применялись растворы LiCl, NaCl, CaCl₂ в качестве электролитных катодов с концентрацией 0,1 моль/л. Раствор циркулировал по ячейке со скоростью 60 мл/мин. Ток разряда варьировался в диапазоне 40–75 мА.

В случае «торцевого» разряда в качестве рабочих электролитов использовались растворы Na₂SO₄ с концентрацией 0,015 моль/л и H₂SO₄ с pH=2. Ток разряда составлял 250–300 мА.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. «Колебательная форма» тлеющего разряда с проточным электролитным катодом

Как было нами показано ранее [3], достаточно длительное горение тлеющего разряда с проточным электролитным катодом приводит (при определенных режимах) к его переходу из спокойной формы квазистационарного разряда в колебательный режим. При этом наблюдается появление в поверхностном слое раствора светящихся образований,двигающихся в радиальных направлениях от катодного пятна в сторону потока раствора. Эти светящиеся зоны имеют достаточно большое время жизни, так что не только успевают пройти всю горизонтальную поверхность раствора, но и вместе с раствором «стекают» по вертикальной стенке внутреннего сосуда ячейки. Как будет показано ниже, это обстоятельство позволяет прогнозировать эффективность химической активации раствора таким тлеющим разрядом, близкую к действию «торцевого» разряда.

2. Феноменология «торцевого» разряда

Опыт показывает, что возникновение зоны плазмы, изображённой на рис. 2, при достаточно большом расстоянии между электродом и открытым концом трубки может происходить в разных участках трубки с дальнейшим её перемещением к открытому концу подобно тому, как это имеет место при возникновении плазменных образований в длинных трубках [2]. Однако при малом расстоянии от электрода до торца трубки плазма возникает, как правило, вблизи среза последней.

При этом в соответствии с данными видеосъёмки процесс разворачивается следующим образом. Развитию разряда предшествует образование пузыря у среза трубки (рис. 4,а). По нашим оценкам, около 95% содержимого пузыря составляет водяной пар и лишь около 5% – продукты электролиза. При недостаточно высоком напряжении источника никакого пробоя пузыря не происходит. Пузырь совершает несколько колебаний в своем объеме, после чего схлопывается без электрического разряда. На наш взгляд, колебания пузыря могут быть связаны с периодическим накоплением и выбросом в основной раствор продуктов электролиза. При более высоком напряжении возникает предшествующий основному разряд в виде множества мелких светящихся образований по периметру контакта пузыря с трубкой (рис. 4,б). Возможно, это явление аналогично наблюдавшемуся в работе [3] зажиганию коронного разряда перед формированием основного диафрагменного разряда.

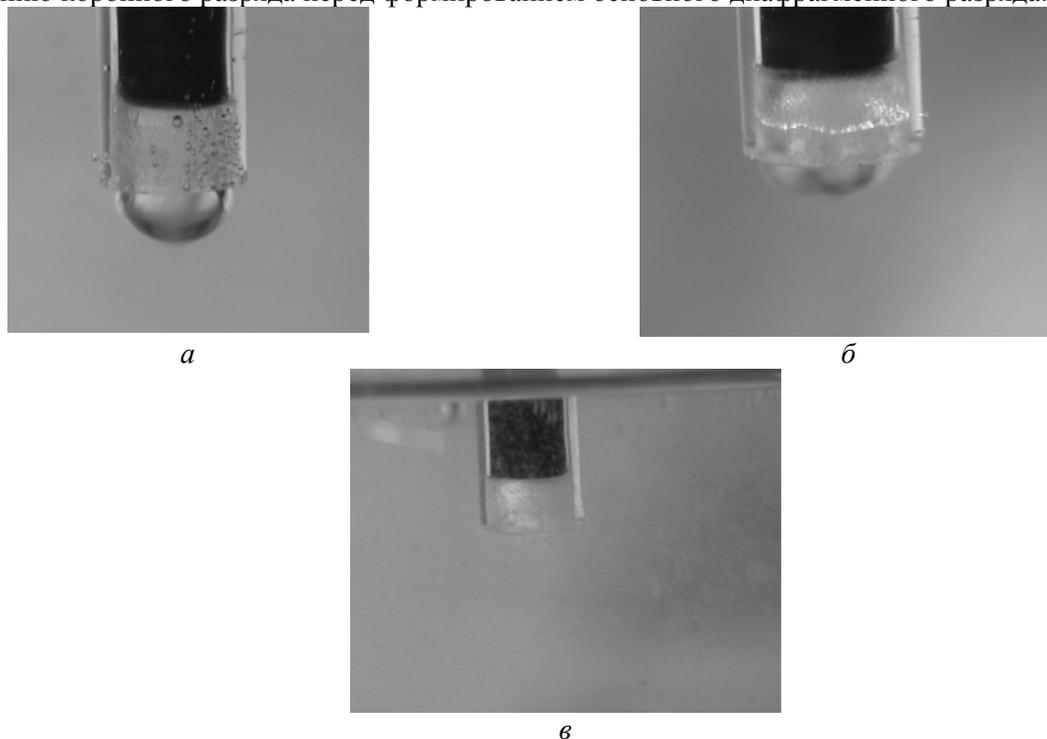


Рис. 4. Динамика пробоя в «торцевом» разряде: а) образование парогазового пузыря перед электрическим пробоем; б) «тихая» форма разряда, предшествующая основному пробоем; в) разряд, шунтированный раствором

При достаточно высоком напряжении происходит развитие промежуточной формы разряда в основной разряд. При этом сформировавшийся основной разряд может не перекрывать всё сечение трубки (рис. 4,е). Таким образом, возникающая в трубке зона плазмы, как правило, шунтирована слоем (плёнкой) раствора, и этот факт нужно учитывать при анализе эквивалентной схемы «торцевого» разряда.

Изменения тока и падения напряжения на ячейке, наблюдаемые при пробое и возникновении разряда, зависят от соотношения электропроводности раствора и образовавшейся зоны плазмы. В наших экспериментах использовались растворы высокой электропроводности, поэтому зажигание разряда всегда сопровождалось уменьшением суммарного тока в цепи по сравнению с исходным током электролиза. Падение напряжения на ячейке при этом возрастало (рис. 5,а).

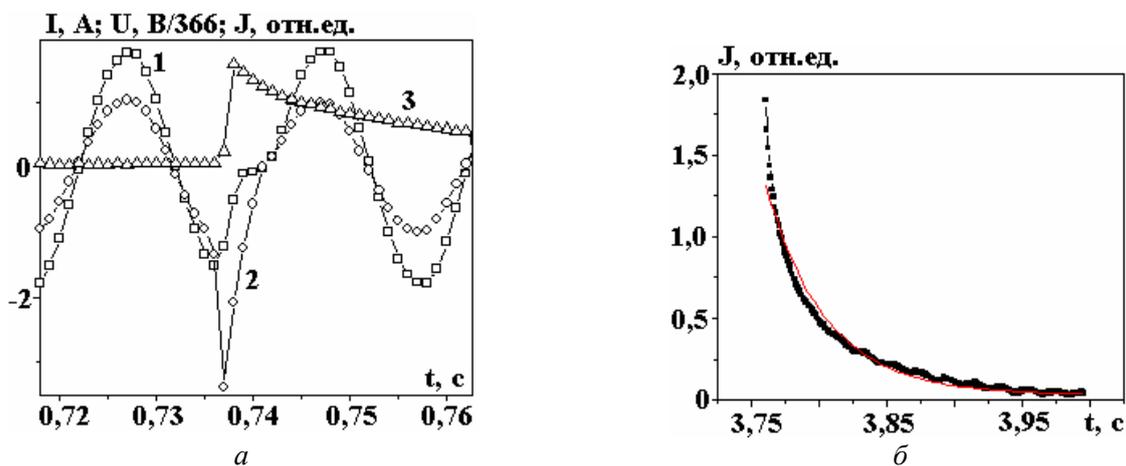


Рис. 5. Временные зависимости тока в цепи, падения напряжения на ячейке и интенсивности интегрального излучения в период электрического разряда (раствор H_2SO_4 0,015 M, $T_0=50^{\circ}C$). (а): 1 – ток, А; 2 – падение напряжения на ячейке, В/366; 3 – интенсивность интегрального излучения, отн. ед.; и участок спада интенсивности излучения, (б): данные по интенсивности излучения взяты для фиолетовой области спектра

3. Электрические и оптические характеристики «торцевого» разряда

Осциллограммы тока и напряжения «торцевого» разряда, полученные с помощью схемы, представленной на рис. 3,а, качественно подтверждают сделанный выше вывод о его характере (рис. 5,а). Из факта шунтирования разряда раствором, в частности, также следует, что при высокой электропроводности раствора толщина шунтирующего плазмы слоя (при заданном токе) лимитируется условием равенства падения напряжения на разрядном промежутке минимальному напряжению горения разряда. Последнее также зависит от свойств раствора, по меньшей мере, через коэффициент γ – эмиссии электронов из раствора, определяющий катодное падение потенциала. Такая зависимость видна из табл. 1, в которой представлены значения напряжения зажигания активного «торцевого» разряда при разных характеристиках растворов. Как следует из данных таблицы, напряжение поддержания разряда зависит не только от электропроводности, но и от химической природы электролита.

Таблица 1. Напряжение зажигания основного «торцевого» разряда при исходной температуре раствора $25^{\circ}C$

Раствор	Электропроводность, мСм/см	Напряжение пробоя, В
Na_2SO_4 0,05M	9	450
Na_2SO_4 0,025M	5	500
Na_2SO_4 0,005M	1	>1500
H_2SO_4 0,003M	2	1200
H_2SO_4 0,015M	9	950
H_2SO_4 0,02M	15	550

Таблица 2. Длительность послесвечения «торцевого» разряда, оцененная по кривым спада интегральной интенсивности излучения

Номер пика	τ , мс	
	Фиолетовая область спектра	Желтая область спектра
1	43	34
2	31	36
3	24	28
4	14	30
5	16	16
6	27	30
7	42	
8	44	
9	39	

На рис. 5,а также показано изменение интенсивности интегрального излучения плазменно-растворной системы. Следует подчеркнуть наличие длительного послесвечения, продолжающегося после полного распада разряда. Если активная фаза разряда продолжается около 3 мс, то длительность послесвечения превышает 100 мс. Его следует относить к раствору и классифицировать как инициируемую разрядом хемилюминесценцию раствора. Значения длительности послесвечения, полученные из анализа кривых затухания излучения, типа приведенной на рис. 5,б, сведены в табл. 2.

Во всех случаях длительность послесвечения превышает 0,1 с. Существенно, что она близка для растворов сульфата натрия и серной кислоты, несмотря на явное различие их свечений: в случае раствора сульфата натрия велик вклад резонансного излучения атомов натрия, естественно, отсутствующий в случае раствора серной кислоты. В обоих случаях велик вклад в интегральное излучение полосы радикала ОН и атомов Н.

Наиболее существенным следствием существования длительного послесвечения «торцевого» разряда, на наш взгляд, является следующее. Послесвечение относится, как мы выше отмечали, не к зоне плазмы (плазма уже распалась), а к раствору. Схлопывание плазмы «торцевого» разряда вызывает интенсивный поток активированного раствора в направлении от среза трубки в основной объём раствора. За время около 0,1 с раствор успевает пройти путь в несколько сантиметров. Это значит, что на такое расстояние успевают переместиться радикалы ОН и атомы Н. Таким образом, активация раствора происходит уже в сравнительно большом объёме, что должно увеличить эффективность инициирования как гомогенных, так и гетерогенных реакций, особенно, очистки воды и модифицирования помещаемых в раствор высокомолекулярных соединений.

4. Электрические и спектральные характеристики колебательной формы тлеющего разряда

Переход в колебательный режим тлеющего разряда приводит к тому, что ток разряда и падение напряжения на ячейке перестают быть постоянными. На осциллограммах тока и интенсивности излучения (регистрировавшейся преимущественно по интенсивности резонансных линий атомов щелочных металлов) наблюдаются синхронные всплески. Они относятся к моментам прохождения светящихся плазменных образований. Следующие один за другим всплески различны по своим характеристикам. Это неудивительно, поскольку они относятся к последовательности генерируемых разрядом светящихся зон. Во время прохождения светящейся зоны ток разряда меняется, при постоянной эдс источника, следовательно, этот процесс сопровождается уменьшением полного сопротивления раствора.

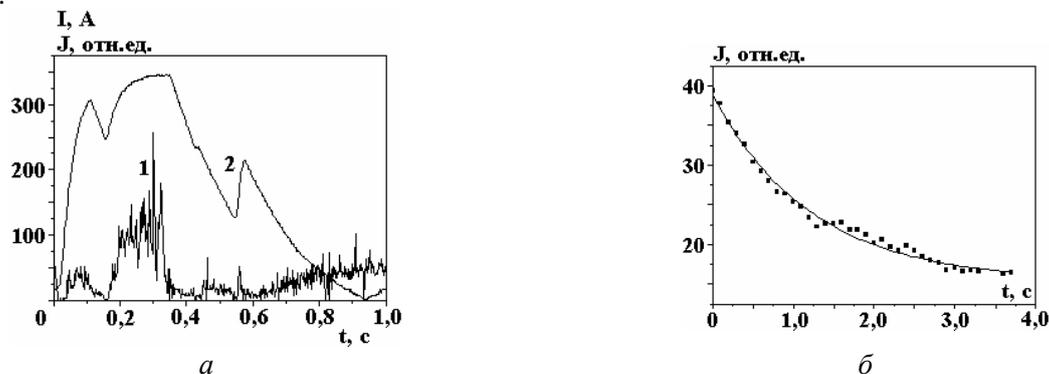


Рис. 6. Осциллограммы тока (1) и единичного пика интенсивности излучения резонансной линии натрия (2) в тлеющем разряде. Раствор 0,1 М NaCl (а) и участок спада интенсивности излучения (б)

Начинается рост интенсивности излучения одновременно с ростом тока. Однако ширина пика излучения существенно больше, чем ширина пика тока разряда. Более того, встречаются условия, при которых полоса излучения перекрывает несколько импульсов тока и имеет сложную форму, которую можно интерпретировать как результат наложения излучения следующих один за другим светящихся образований (рис. 6,а). Правая ветвь кривой излучения одиночного импульса (или последнего в перекрывающейся последовательности) имеет форму спадающей экспоненты, что позволяет оценить длительность послесвечения отдельного плазменного образования (рис. 6,б). Результаты оценок длительности послесвечения по кривым спада интенсивности излучения резонансной линии натрия приведены в табл. 3.

Таблица 3. Длительность послесвечения, инициируемого колебательным тлеющим разрядом в растворе 0,1М NaCl

Номер пика	τ (вс) по экспоненциальному спаду интенсивности
1	1,22
2	0,84
3	1,08
4	0,75
5	0,69

Как видно из приведенных данных, длительность послесвечения, как правило, превышает 100 мс. К колебательной форме тлеющего разряда, таким образом, применимы все выводы, сделанные для послесвечения «торцевого» разряда, причём факт распространения активных зон по большому пространству раствора в этом случае наблюдается визуально.

Выводы

Исследованы электрические и оптические свойства колебательной формы тлеющего разряда, а также разряда, возникающего в отрезке диэлектрической трубки, погружённой в раствор электролита. Показано существование двух форм «торцевого» разряда. Длительность активной формы разряда около 3 мс. Напряжение горения и другие свойства активного разряда зависят от электропроводности и химического состава электролита.

Разряд инициирует в растворе послесвечение с длительностью, превышающей 100 мс. Переход тлеющего разряда в колебательный режим зависит от химизма раствора, его температуры и длительности горения предшествующего квазистационарного разряда. В колебательной форме разряда наблюдаются сравнительно широкие импульсы тока и синхронизованные с ними импульсы излучения, причём длительность импульсов излучения превышает длительность импульсов тока. Возникающее послесвечение, как и в случае «торцевого» разряда, относится к раствору. Его длительность может достигать ~1 с. Наличие послесвечения в растворе, инициируемого рассматриваемыми видами разряда, говорит о химической активации больших объёмов раствора, т.е. о высокой эффективности их возможных практических применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004. 496 с.
2. Maximov A.I. // Contrib. Plasma Phys. 2007. Vol.46. No. 1-2. P.8.
3. Khlyustova A.V., Khorev M.S., Maximov A.I. The non-linear features of transfer processes of solution components into gas phase under discharge action: effect of "Spread Discharge"// Euras. Phys. Tech. J. 2008. V. 5. No 2(10). P. 6–9.
4. Тесленко В. С., Дрожжин А. П., Карташов А. М. Генерация автоколебательных процессов при диафрагменном разряде в электролите // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 20. С. 83–88.

Поступила 25.03.09

Summary

The phenomenology of underwater "face" discharge and glow discharge at oscillatory regime are presented. The electric and spectral characteristics these discharges are described. It was shown that the afterglow duration exceeded 0.1s that is consequence of high degree of chemical activation of the solution volume.