

НЕРАВНОВЕСНЫЙ МАССОПЕРЕНОС НЕЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

А.В. Хлюстова, А.И. Максимов, Н.А. Сироткин

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия, kav@isc-ras.ru
Ивановский государственный химико-технологический университет
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново, Россия*

Введение

Система плазма-раствор, в которой в качестве одного или обоих электродов используется раствор электролита, в последнее время исследуется очень интенсивно. Это связано с потребностью в новых, современных высокоэффективных методах очистки воды от органических и неорганических примесей [1, 2], экспресс-анализа следов металлов в проточной воде [3, 4], стерилизации воды и водных растворов [5–7], модификации синтетических и природных полимерных материалов [8–10]. Для разработки технологических режимов этих процессов необходимы, прежде всего, знания физических и химических процессов, происходящих в данной системе.

Зажигание тлеющего разряда над поверхностью электролитного катода приводит к появлению динамической границы раздела фаз плазма-раствор. Возникновение этой границы инициирует протекание процессов переноса, окислительно-восстановительных реакций, как в самом растворе, так и на границе раздела, а также и в зоне плазмы. Один из основных процессов, происходящих на границе плазма-раствор, – неравновесное испарение, аналог процессу катодного распыления в системе классического тлеющего разряда. Под действием ионной бомбардировки поверхности раствора происходит неравновесный массоперенос компонентов последнего, не только молекул растворителя – воды, но и нелетучей компоненты раствора – молекулы растворенной соли [11]. Такая система рассматривается для получения оксидных пленок металлов на металлических и диэлектрических поверхностях [12].

В данной работе представлены результаты изучения неравновесного переноса нелетучих компонентов раствора на примере воздействия тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы щелочноземельных металлов.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в лабораторной ячейке, подробно описанной в работе [13]. В качестве рабочих электролитов использовались растворы $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ с концентрациями 0,25–0,5 моль/л. Ток разряда менялся в диапазоне 10–70 мА, рабочее напряжение не превышало 2,5 кВ, начальное межэлектродное расстояние составляло 0,8 мм. Время экспериментов варьировалось от 20 минут до 1,5 часа в зависимости от скорости испарения/накопления конденсата. Накопление катионов и анионов в конденсате регистрировалось химическими методами.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 графически представлены количественные оценки перенесенных катионов и анионов в конденсате. Для раствора хлорида магния (рис. 1,а) при малых токах разряда можно отметить тенденцию увеличения содержания хлорид-ионов в конденсате с ростом тока разряда. В области средних и больших токов (40–70 мА) видно, что общее содержание как катионов, так и анионов уменьшилось. Для раствора $CaCl_2$ (рис. 1,б) какой-либо общей закономерности не наблюдалось. В экспериментах с хлоридом бария (рис. 1,в) было отмечено, что появление катиона сопровождается понижением содержания хлорид-иона в конденсате. Соотношения перенесенных катионов и анионов в некоторых экспериментах сильно отличаются от стехиометрических значений (см. таблицу).

Согласно данным, представленным на рисунках и в таблице, для каждой соли характерно свое значение тока разряда, при котором появляется катион металла в конденсате. Это еще раз подтверждает пороговый характер переноса компонентов раствора [14].

О пороговом характере переноса нелетучих компонентов раствора свидетельствуют результаты экспериментов по скорости неравновесного переноса. На рис. 2 представлены зависимости скорости неравновесного испарения от тока разряда. На графике можно выделить три области: малых

токов (до 20 мА), средних (25–45 мА) и больших (больше 50 мА). Две крайние области характеризуются линейным ростом скорости неравновесного испарения с увеличением тока разряда. Для средней области примечательны либо флуктуации значений скорости вблизи некоторой средней величины, либо небольшой «провал» в значениях.

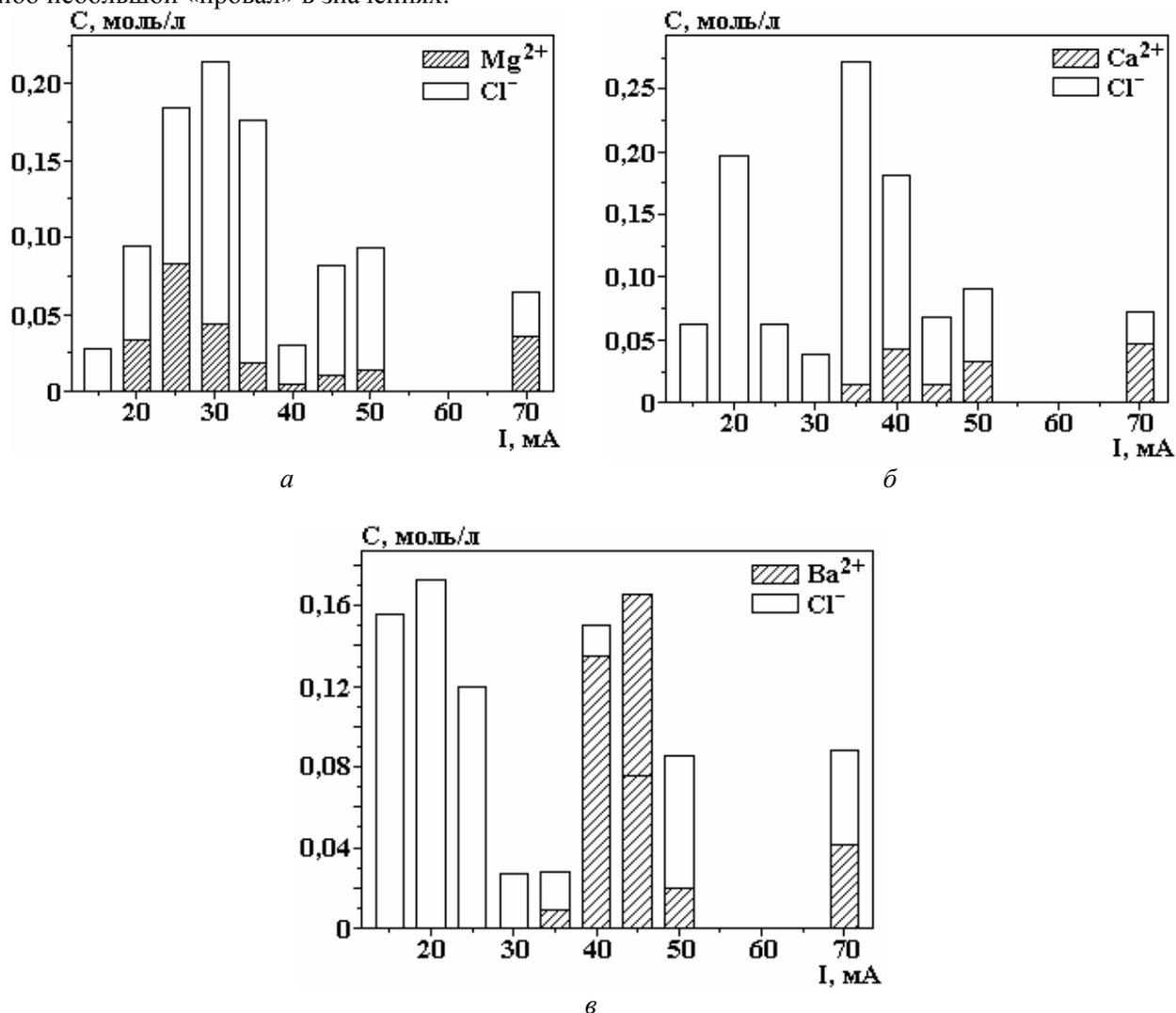


Рис. 1. Гистограммы концентрации катионов и анионов в конденсате для раствора: а – $MgCl_2$; б – $CaCl_2$; в – $BaCl_2$

Соотношение перенесенных катионов и анионов

I , мА	$n(Mg):n(Cl)$	$n(Ca):n(Cl)$	$n(Ba):n(Cl)$
15	следы		
20	1:2,8	следы	
25	1:2,2	1:20	
30	1:4,9	1:20	следы
35	1:9,8	1:19	1:3,2
40	1:6,8	1:4,2	1:1,1
45	1:8,3	1:4,6	1:0,5
50	1:6,9	1:2,8	1:4,2
70	1:1,8	1:1,5	1:2,1

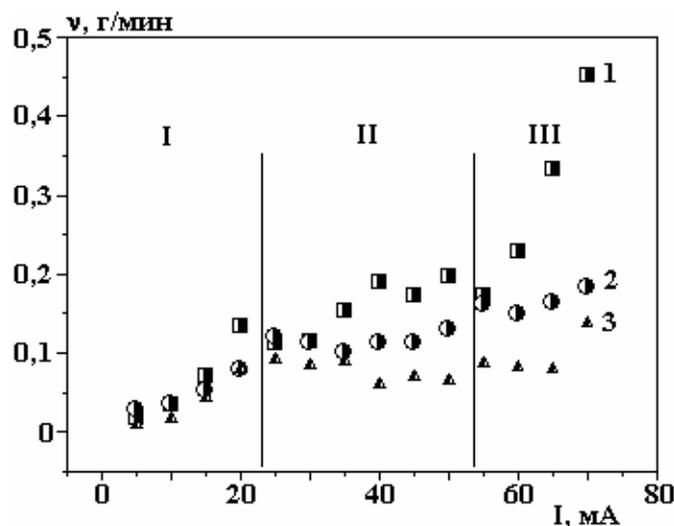


Рис. 2. Влияние тока разряда на скорость неравновесного массопереноса: 1 – CaCl_2 , 2 – BaCl_2 , 3 – MgCl_2

Эти данные хорошо согласуются с данными по интенсивности излучения атомов металла в зоне плазмы [15]. Если объединить эти данные, то можно получить связь между интенсивностью и скоростью неравновесного переноса (рис. 3).

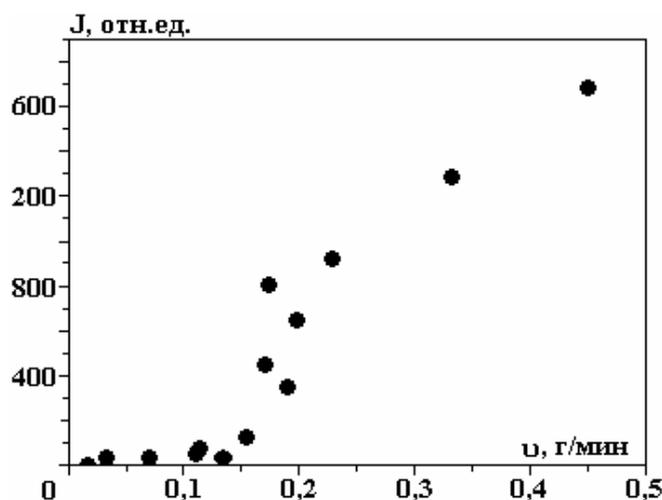


Рис. 3. Влияние скорости потока неравновесного испарения на интенсивность излучения атома Ca

На рисунке четко видны три области. Первая область малых потоков характеризуется отсутствием излучения атомов металла в зоне плазмы. Вторая – это узкий интервал значений скоростей потока, которому соответствует резкий рост интенсивности излучения от нуля до некоторой величины. И третья область – линейный рост интенсивности с увеличением скорости неравновесного массопереноса.

На основе полученных данных мы предположили, что существуют три режима массопереноса растворенного вещества. В области малых токов работает молекулярный механизм переноса, при котором происходит квазиравновесное испарение растворителя, но кроме этого, по нашим данным, возможен перенос отрицательных ионов растворенного вещества. В области больших токов работает уже кластерный механизм, при котором в составе водного кластера переносятся молекулы растворенной соли. Это могут быть молекулы как таковые либо ионные пары, переходящие в процессе переноса в молекулу в высоком колебательном возбужденном состоянии. В области средних токов перенос происходит по двум механизмам одновременно. Преобладание одного механизма над другим дает свой вклад в нарушение стехиометрии при переносе.

Согласно литературным данным [16] в системе плазма-раствор в спектрах излучения могут присутствовать полосы метастабильных соединений, например CaOH . В газовой фазе возбужденный атом кальция вступает во взаимодействие с радикалом OH с образованием метастабильного соедине-

ния. Возможно, образование таких соединений также дает вклад в нарушение стехиометрии в процессах переноса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пискарев И.М. Выбор условий электрического разряда при генерировании химически активных частиц для разложения примесей в воде. *ЖТФ*. 1999, **69**(1), 58–63.
2. Khlyustova A.V., Maximov A.I. The possibility of underwater electrical discharge for water cleaning. *Przegląd elektrotechniczny*. 2008, **84**, 67–69.
3. Mezei P., Cserfalvi T. Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2007, **42**, 573–604.
4. Зуев Б.К., Ягов В.В., Гецина М.Л., Руденко Б.А. Разряд при вскипании в канале – новый источник атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионного определения металлов в потоке. *Журнал аналитической химии*. 2002, **57**(10), 1072–1077.
5. Stroikova I.K., Maksimov A.I. Desinfecting solutions in atmospheric-pressure glow and diaphragmed discharges. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2002, **38** (6), 41–47.
6. Akishev Y., Grushin M., Karalnik V., Trushkin N., Kholodenko V., Chugunov V., Kobzev V., Zhirkova N., Irkhina I., Kireev G. Atmospheric-pressure, non-thermal plasma sterilization of microorganisms in liquids and on surface. *Pure Appl. Chem*. 2008, **80**, 1953–1969.
7. Vilkov K.V., Grigor'ev A.L., Nagel Yu.A., Uvarova K.V. The antimicrobial action of high-power electric discharge in water. Part 2. Experimental results. *Tech. Phys. Lett.* 2004, **30**, 281–283.
8. Рыбкин В.В., Шикова Т.Г., Титов В.А. Окислительная модификация поверхности полипропилена в разряде атмосферного давления с электролитным катодом. *Химия высоких энергий*. 2008, **42**(6), 536–536.
9. Максимов А.И., Никифоров А.Ю. Сравнение плазменной и плазменно-растворной модификации полимерных материалов в жидкой фазе. *Химия высоких энергий*. 2007, **41**(6), 513–519.
10. Titova Yu.V., Stokozenko V.G. and Maximov A.I. Application of plasma-solution treatment for modification of bast fibers. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(1), 16–20.
11. Maximov A.I., Khlyustova A.V. The influence of solution component transfer to the plasma on gas discharge properties. *High Temp. Mater. Proc.* 2007, **11**, 527–536.
12. Suzuki T., Matsushima Y., Mori Y., Yamazaki T., Noma T. Sputtering of the aqueous solution of $TiCl_3$ and the TiO_2 formation. *J. Mater. Sci.* 2002, **37**, 595–601.
13. Khlyustova A.V., Vasil'ev O.A., Sirotkin N.A., Manakin Yu.V. and Maksimov A.I. Spectrophotometric study of condensates obtained at nonequilibrium evaporation of a solution under the action of glow discharge. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(3), 203–205.
14. Максимов А.И., Титов В.А., Хлюстова А.В. Излучение тлеющего разряда с электролитным катодом и процессы переноса нейтральных и заряженных частиц из раствора в плазму. *Химия высоких энергий*. 2004, **38**(3), 227–230.
15. Максимов А.И., Хлюстова А.В., Хорев М.С. Исследование корреляции между излучением тлеющего разряда и потоком распыляемых компонентов раствора. *Прикладная физика*. 2008, (5), 40–44.
16. Versteegh A., Behringer K., Fantz U., Fussmann G., Juttner B., Noack S. Long-living plasmoids from an atmospheric water discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2008, **17**(2), 024014.

Поступила 01.10.10

Summary

Results of non-equilibrium mass transfer of non-volatile solution components for aqueous solution of alkali earth metals are presented. It was found that the transfer occurs with disfunction of stoichiometry. The threshold character of transfer process is confirmed. It was suggested that three regimes of transfer are existed.