

Влияние тока разряда на скорость неравновесного массопереноса электролита под действием тлеющего разряда атмосферного давления

А. И. Максимов, А. В. Хлюстова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: kav@isc-ras.ru

Представлены экспериментально полученные скорости массопереноса для водных растворов неорганических кислот и щелочи. Показано, что зависимость скорости неравновесного испарения от тока разряда имеет S-образный вид. Предположено, что область излома на токовой зависимости отвечает изменению механизма массопереноса.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

Зажигание разряда между металлическим анодом и раствором электролита, служащим катодом, приводит к эффекту, аналогичному катодному распылению в условиях тлеющего разряда пониженного давления. Этот эффект можно назвать неравновесным испарением или неравновесным переносом компонентов раствора в зону плазмы. Его отличие от равновесного испарения состоит в наличии переноса в газовую фазу нелетучих компонентов раствора. Ранее мы нашли, что в случае водных растворов солей зависимость суммарной скорости неравновесного переноса от тока разряда носит нелинейный S-образный характер, вероятно, связанный со сменой механизма переноса [1, 2]. В настоящей работе была исследована кинетика неравновесного переноса в случае разрядов атмосферного давления с растворами кислот и щелочи в качестве катода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорость неравновесного массопереноса растворов электролитов измерялась гравиметрическим методом. Методика подробно описана в [3]. В качестве рабочих электролитов использовались растворы HCl, HNO₃, H₂SO₄ (pH=1) и NaOH (pH=12). Ток разряда варьировался от 5 до 70 мА, начальное межэлектродное расстояние составляло 0,8 мм. Поверхность раствора продувалась потоком воздуха для предотвращения скапливания испарившегося раствора на стенках ячейки. Разряд горит между кончиком металлического анода и поверхностью электролитного катода. По внешнему виду, имеющему форму конуса, а также по его электрическим параметрам, катодному падению потенциала и напряженности поля в положительном столбе [4] он относится к нормальному тлеющему разряду.

Эксперимент проводился в три стадии. На первой стадии без включения разряда регистрировалась убыль массы в результате естественного (равновесного) испарения раствора при комнатной температуре. После этого он включался, и убыль массы регистрировалась в процессе его горения. Наконец, после выключения разряда регистрировался ход естественного испарения раствора, разогретого его действием. Продолжительность каждой стадии составляла 10 минут. Типичный ход гравиметрической кривой показан на рис. 1.

Первый и третий участки исходной гравиметрической кривой использовались для учёта вклада естественного (равновесного) испарения в суммарную скорость массопереноса. Дифференцирование этих участков зависимости (линейная аппроксимация) даёт скорость естественного испарения перед зажиганием разряда и после его гашения. Вклад естественного испарения в измеряемую скорость массопереноса в активной фазе горения разряда находился экспоненциальной интерполяцией между этими двумя величинами.

Вид зависимости скорости массопереноса (за вычетом естественного испарения) от времени показан на рис. 2. Полученные таким образом кинетические кривые хорошо описываются нелинейным соотношением вида

$$w = w_{\infty} (1 - \exp(-t/\tau)) . \quad (1)$$

В выражении (1) w_{∞} – асимптотическое значение скорости массопереноса; τ – характерное время процесса изменения скорости. Зависимости асимптотической скорости массопереноса от тока разряда для исследованных электролитов показаны на рис. 3. На рисунке приведена аппроксимация экспериментальных данных S-образной зависимостью вида

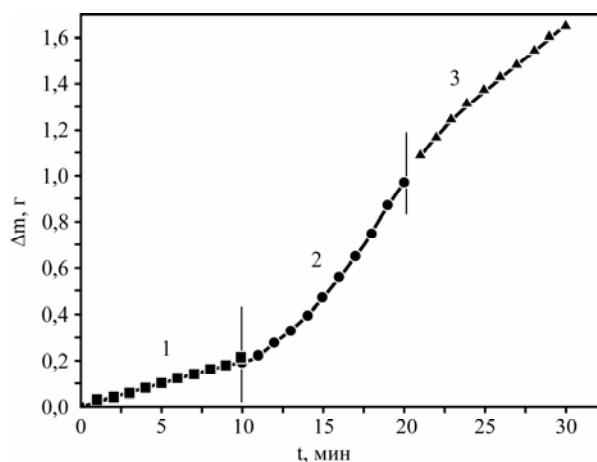


Рис. 1. Типичный ход кривой изменения массы раствора в процессе горения разряда. Раствор HCl, pH=1, ток разряда 30 мА.

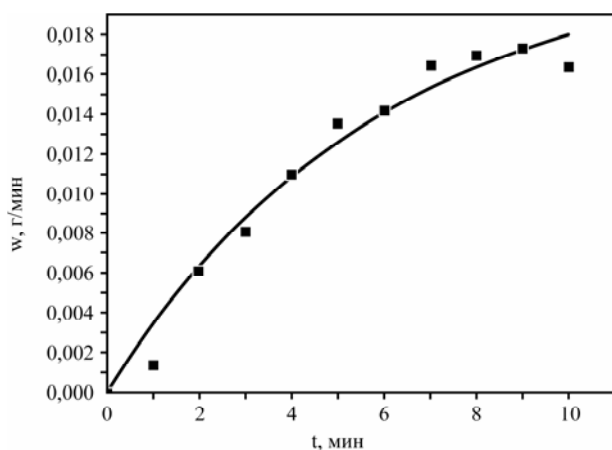


Рис. 2. Изменение скорости неравновесного испарения в процессе горения разряда. Раствор HCl, pH=1, ток разряда 20 мА.

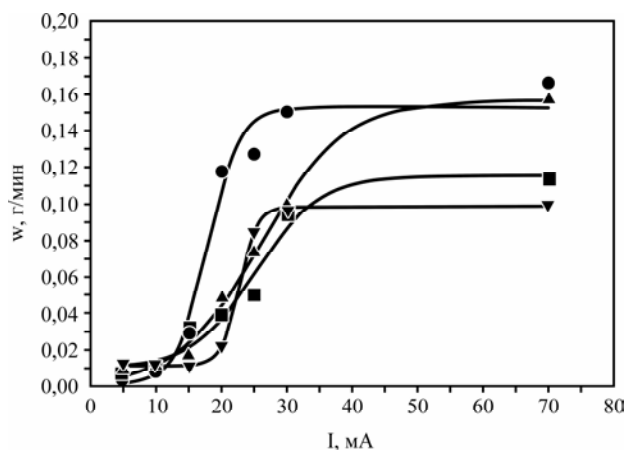


Рис. 3. Асимптотические скорости массопереноса при горении разряда с растворами щелочи и кислот в качестве катода: ● – H₂SO₄, ■ – NaOH, ▼ – HCl, ▲ – HNO₃.

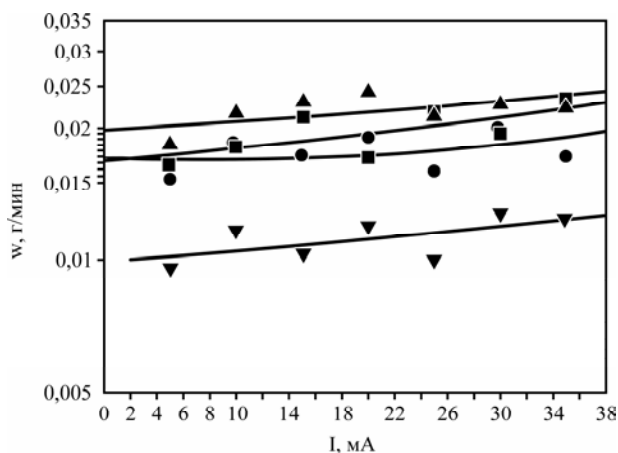


Рис. 4. Начальные скорости массопереноса растворов кислот и щелочи: ▼ – NaOH, ● – HNO₃, ■ – HCl, ▲ – H₂SO₄.

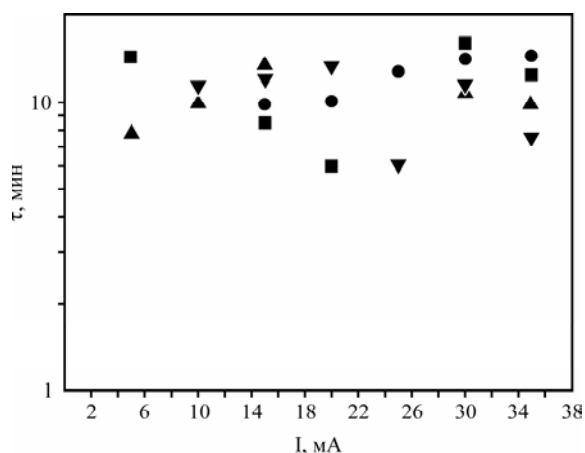


Рис. 5. Характерное время изменения свойств растворов под действием тлеющего разряда: ■ – HCl, ● – HNO₃, ▲ – H₂SO₄, ▼ – NaOH.

$$w_{\infty} = w_{np} + \frac{w' - w_{np}}{1 + \exp((I - I_0)/dI)}. \quad (2)$$

Здесь w_{np} – предельное значение величины w_{∞} , w' , I_0 , dI – параметры подгонки. Значения этих величин, полученные обработкой экспериментальных зависимостей, приведены в таблице.

Параметр	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH
w_{np} , г/мин	0,104	0,173	0,168	0,115
w' , г/мин	0,011	0,006	-0,008	0,01
I_0 , мА	23	27	18,5	25,2
dI , мА	1,5	5,1	4	4,8

Несложно убедиться в том, что при указанных в таблице параметрах величина I_0 представляет с достаточной точностью значение тока, при

котором скорость массопереноса составляет половину предельной. Таким образом, эта величина характеризует положение излома на токовой зависимости скорости массопереноса, характеризующего, на наш взгляд, область изменения его механизма. Параметр dI представляет собой значение крутизны функции токовой зависимости.

Аппроксимация (2) плохо описывает зависимости в области малых токов, поэтому эти начальные участки мы проанализировали отдельно. Полученные результаты (рис. 4) свидетельствуют о медленном росте скорости массопереноса в области малых токов, что подтверждает *S*-образный характер полной зависимости.

В [5] было высказано предположение, что изменение механизма массопереноса в области средних токов разряда заключается в переходе от молекулярного испарения к кластерному, что происходит при достижении критических (разных для разных электролитов) значений степени разрушения водородных связей. Это значит, что время τ характеризует кинетику восстановления водородных связей в растворе, подвергнутом действию разряда. Оценки по данным наших измерений показывают, что это время составляет около 10 минут (рис. 5).

ВЫВОДЫ

Зависимость скорости переноса компонентов раствора в зону плазмы описывается *S*-образной функцией, что может быть связано с изменением при токах около 20 мА механизма массопереноса от молекулярного к кластерному. Условия перехода предполагают достижение критической степени разрушения водородных связей в растворе под действием разряда. Протекающий самопроизвольно обратный процесс имеет характерное время – около 10 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maximov A.I., Khlyustova A.V., Sirotkin N.A. Transfer Coefficients of Cations and Anions Upon Glow Discharge-induced Nonequilibrium Vaporization of Solutions of Alkaline Earth Metal Salts. *High Energy Chemistry*. 2010, **44**(1), 75–76.
2. Khlyustova A.V. Maximov A.I., Sirotkin N.A. The Nonequilibrium Mass Transfer of Nonvolatile Solution Components under the Action of a Glow Discharge. *Surf. Eng. Applied Electrochem.* 2010, **47**(2), 158–161.
3. Хлюстова А.В., Дыдыкин М.Г., Максимов А.И., Поляков М.С. Исследование кинетики переноса растворителя весовым методом в условиях тлеющего разряда атмосферного давления. *Электронная обработка материалов*. 2007, **44**(5), 48–51.
4. 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, **39**(5), 35–40.
5. Максимов А.И., Хлюстова А.В., Хорев М.С. Исследование корреляции между излучением тлеющего разряда и потоком распыляемых компонентов раствора. *Прикладная физика*. 2008, **8**, 40–44.

Поступила 29.02.12

После доработки 30.03.12

Summary

The mass transfer velocities for aqueous solution of inorganic acids and alkali are presented. It is shown that the dependences of nonequilibrium evaporation rate from discharge current have *S* curve. It is suggested that the area of knee at the current dependence fits with the change of the transfer mechanism.