

А.И. Максимов, А.Ю. Никифоров, И.Н. Сергеева, Ю.В. Титова

ОБРАЗОВАНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

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

Введение

Сочетание химической активности неравновесной плазмы с особенностями химических и технологических процессов в растворах дает принципиальную возможность создания новых перспективных технологий, в том числе модифицирования природных и синтетических полимерных материалов. Использование тлеющего разряда, горящего между электродом в газовой фазе и раствором электролита, не позволяет полностью реализовать потенциальные возможности плазменно-растворных систем. Причина этого в том, что процесс активации раствора тлеющим разрядом сосредоточен в очень тонком поверхностном слое (сотые доли микрометра). В то же время первичные химически активные частицы H , OH , e_{solv} не только образуются в пределах этого тонкого слоя, но и гибнут там, рекомбинируя или вступая в химические взаимодействия. Это значит, что в случае обработки в активируемом таким образом растворе твердых тел реагировать реально могут только вторичные активные частицы, такие как пероксид водорода. Поэтому, например, эффективность модифицирования поверхности полимерных материалов обработкой в активируемом тлеющим разрядом растворе много ниже эффективности действия плазмы пониженного давления. Для повышения эффективности химического действия плазменно-растворных систем необходимо создавать зону плазмы непосредственно в растворе, причем таким образом, чтобы была возможность регулируемого чередования прямого действия плазмы на обрабатываемый материал с воздействием активированного раствора.

Плазма в объеме раствора создается импульсными разрядами [1–4]. Однако короткоживущая (микросекунды) плазма, локализованная в узких каналах, вряд ли подходит для равномерной обработки помещаемых в раствор объектов.

Поэтому разработка плазменно-растворных систем, в которых плазменный объем внутри раствора характеризовался бы достаточно большим объемом и большой длительностью существования, является актуальной задачей.

Низковольтные разряды промышленной частоты в объеме раствора электролита

Диафрагменный разряд

К этому типу плазменно-растворных систем можно отнести низковольтный диафрагменный разряд, описанный нами ранее [5, 6]. Такой разряд возникает в ячейке, разделенной на две части диэлектрической перегородкой с малым отверстием (десятые доли миллиметра). При достижении критической плотности тока в диафрагме создается паровой пузырек, размыкающий цепь. При достаточно высокой ЭДС источника (при использовании переменного тока нужно также учитывать ЭДС самоиндукции) происходит пробой пузырька с последующим схлопыванием плазменного пузырька и распространением в растворе звуковой волны (рис. 1). Технологические эффекты такого разряда связаны как с генерацией химически активных частиц, так и с возникающими кавитационными эффектами. Прямое действие плазмы в этой системе ограничено областью диафрагмы и небольшим прилегающим к диафрагме пространством. В результате диафрагменный разряд оказывается эффективным при стерилизации воды и водных растворов [7], но в случае обработки таких материалов, как полимерные пленки и ткани, возникают указанные выше проблемы.

Объемный бездиафрагменный разряд переменного тока в растворе электролитов. Феноменология

В процессе исследований диафрагменного разряда в разных конструкциях ячеек нами обнаружено, что плазменные образования возникают в объеме раствора в достаточно широких трубках (в описываемых ниже опытах внутренний диаметр трубок составлял около 6 мм).

Конструкция ячеек ясна из рис. 2–6. В экспериментах использовались растворы хлорида калия с концентрацией 1 г/л и KCl с красителем метиленовым синим. С помощью перистальтического насоса производилась циркуляция раствора в системе.

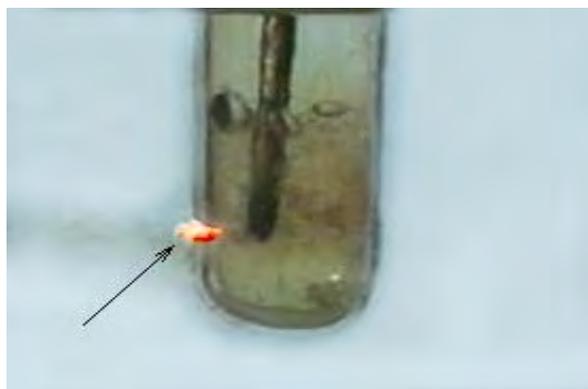


Рис. 1. Возникновение диафрагменного газового разряда атмосферного давления

Для зажигания разряда использовался однофазный трансформатор, обеспечивающий напряжение до 2 кВ при токе нагрузки до 1 А. Трансформатор присоединялся к погружаемым в раствор электролита электродам из нержавеющей стали непосредственно без балластного сопротивления. Ток в цепи и падение напряжения на ячейке контролировались с помощью схемы с АЦП Minilab 1008 и компьютером. Для феноменологических исследований разряда производилась его аналоговая съемка с помощью видеокамеры.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Эксперименты показали следующие свойства объемного разряда.

1. Разряд представляет собой последовательность плазменных сгустков, стохастически образующихся в растворе (не синхронизовано с внешним напряжением) и перемещающихся вдоль трубки, как правило, в направлении потока раствора.
2. Плазменный сгусток может иметь форму цилиндра, диска или кольца, которые могут не перекрывать все сечение проводящего канала или возникать в широком участке ячейки (рис. 2, 4).
3. Длина светящегося столба может достигать приблизительно четырех внутренних диаметров трубки и составляет 25 мм (рис. 2).

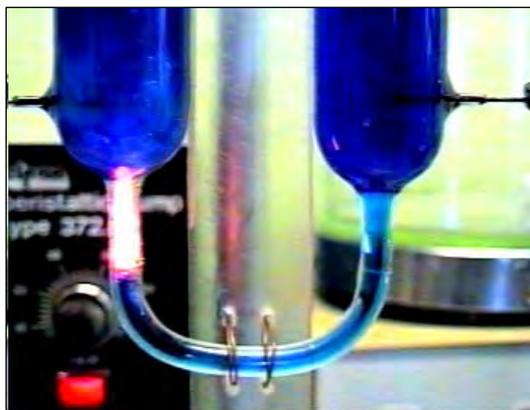
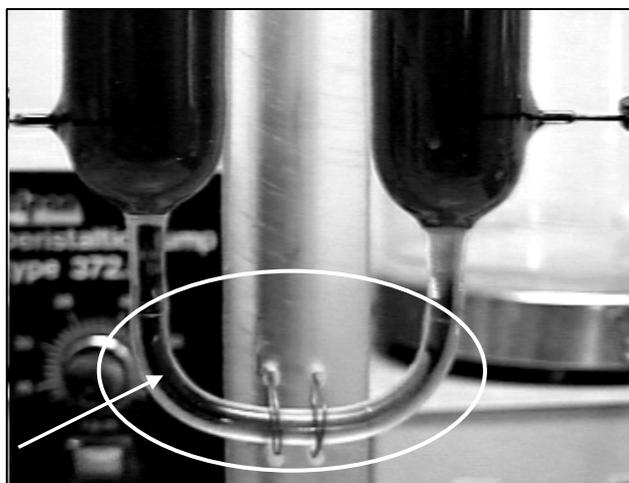


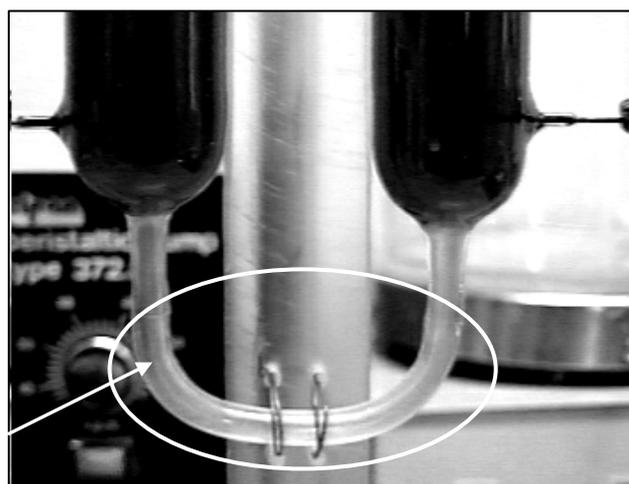
Рис. 2. Цилиндрическое плазменное образование в растворе электролита

4. Максимальное время жизни плазменного сгустка на основе видеосъемки со скоростью 25 кадров в секунду можно оценить не менее чем за 0,2 с. Для сравнения укажем, что время «схлопывания» диафрагменного разряда меньше примерно на два порядка. Эта величина согласуется с оценками, полученными на основе осциллограмм напряжения разряда.

5. Типичный цилиндрический плазменный сгусток имеет яркую (бесцветную) «сердцевину» с красной «окантовкой» с двух сторон. При малой толщине сгустка красная «окантовка» проявляется с одной стороны (в передней части сгустка по направлению потока раствора). Красное излучение принадлежит резонансной линии атомов калия.



a



б

*Рис. 3. Раствор метиленового синего в трубке при прохождении тока до зажигания разряда.
Кадры а и б разделяет временной интервал 0,04 с*

6. Часто наблюдается (в масштабах возможностей наблюдений на видеосъемках с частотой 25 Гц) одновременное существование не менее трех светящихся зон, расположенных вдоль оси системы и образующих плазменную структуру (рис. 6).

7. При достаточно длительном горении разряда, когда температура раствора в левой (нижней по потоку) части ячейки приближается к 100°C , возникают яркие «сплохи» свечения в этом сосуде вблизи впаянного электрода (рис. 5). Форма светящихся областей, вероятно, определяется интенсивным турбулентным перемешиванием пароводяной смеси в этой области.

8. Зажиганию разряда предшествует скачкообразное изменение внешнего вида раствора в трубке. Синий прозрачный раствор красителя метиленового синего через 1/25 с становится гораздо более светлым «белесым» и менее прозрачным (рис. 3). В дальнейшем зажигание разряда происходит только в области «белесого» раствора или на ее границе.

Таким образом, анализ видеосъемок показывает, что возникающий в объеме электролита на частоте 50 Гц разряд нельзя отнести к типу уже изученных плазменно-растворных систем. Одновременное наблюдение нескольких плазменных сгустков, разнообразие их форм и длительность существования позволяют говорить о формировании самоорганизующихся плазменных структур, появление и свойства которых зависят от свойств раствора. Несмотря на кажущееся сходство с диафрагменным разрядом, природа этих разрядов, по-видимому, существенно различается. Об этом говорит со-

поставление осциллограмм тока и напряжения, а также динамических вольт-амперных характеристик (фазовых портретов) этих разрядов, представленных на рис. 7–10.

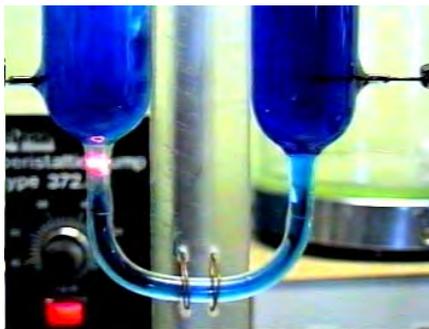


Рис. 4. Сосуществование цилиндрического и кольцевого плазменных сгустков

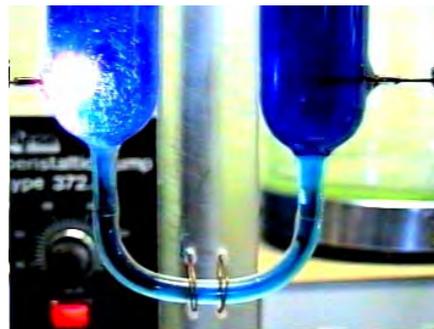


Рис. 5. Плазменный сгусток в районе электрода

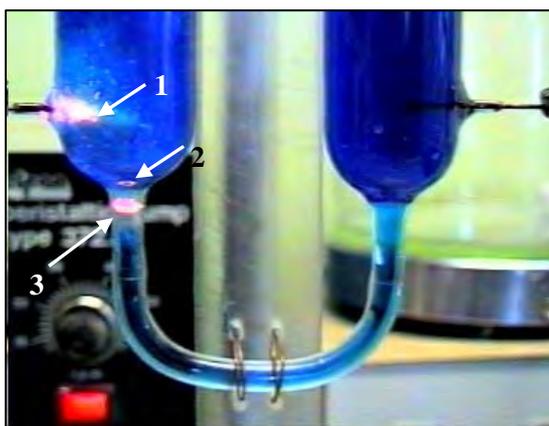


Рис. 6. Сосуществование трех плазменных сгустков, указанных цифрами 1, 2, 3

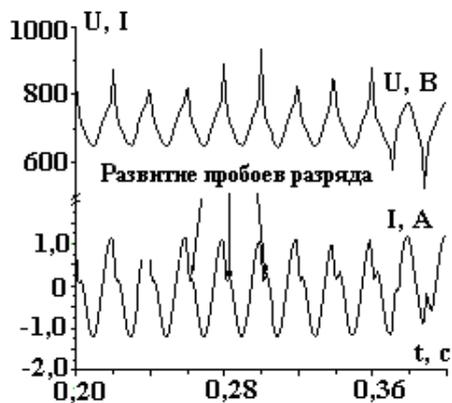


Рис. 7. Осциллограммы тока и напряжения диафрагменного разряда

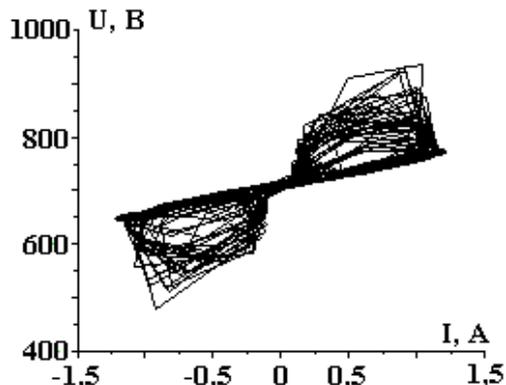


Рис. 8. Фазовый портрет диафрагменного разряда

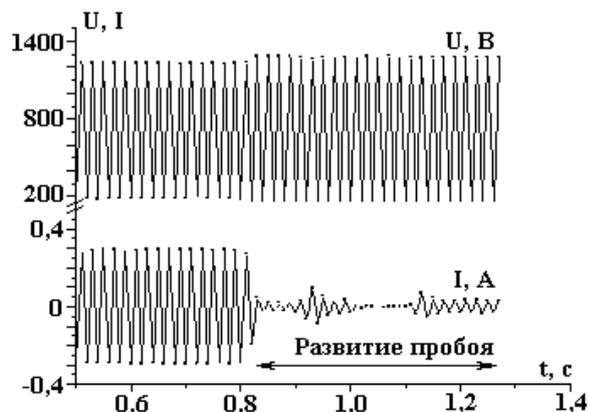


Рис. 9. Осциллограммы тока и напряжения объемного разряда

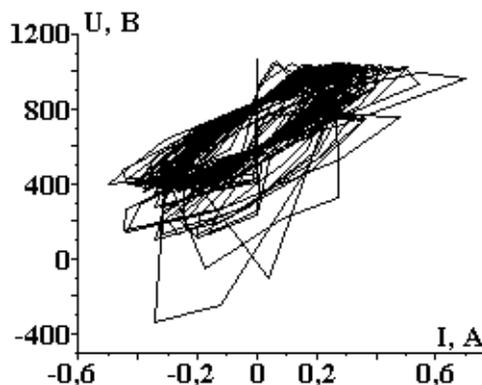


Рис. 10. Фазовый портрет объемного разряда

Если формирование диафрагменного разряда синхронизовано с частотой внешнего напряжения, то в случае объемного разряда наблюдаются стохастические импульсы тока, модулированные частотой 50 Гц. При этом фазовый портрет близок по внешнему виду к странному аттрактору.

Проведенные предварительные эксперименты показали, что обработка льняной ровницы в объемном разряде вызывает существенное уменьшение содержания лигнина и может приводить (в зависимости от режима) к изменению средней молекулярной массы полимера. Эффективность технологического действия объемного разряда намного выше, чем у тлеющего и диафрагменного разрядов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Šunka P. Pulse electrical discharges in water and their applications // *Physics of Plasmas*. 2001. Vol. 8. No 5. P. 2587–2594.
2. Šunka P., Babicky V., Člupek M., Fuciman M., Lukeš P., Šimek M., Beneš J., Locke B., Majcherova Z. Potential applications of pulse electrical discharges in water // Institute of Physics, SAS, Bratislava, Slovakia Submitted to *acta physica Slovaca*, 1–11, January 13, 2003.
3. Miichi T., Ihara S., Satoh S., Yamabe C. Spectroscopic measurements of discharges inside bubbles in water // *Vacuum*. 2000. Vol. 59. P. 236–243.
4. Ihara S., Tomoaki S., Chobei Y., Eiji S. Ozone generation by a discharge in bubbled water // *Japan J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 38. Part1. No 7B. P. 4601–4604.
5. Стройкова И.К., Максимов А.И. Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 6. С. 43–49.
6. Сергеева И.Н., Титова Ю.В., Максимов А.И. Исследование действия тлеющего и диафрагменного разрядов атмосферного давления на раствор метиленового синего // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 4. С. 34–38.
7. Патент РФ. Способ стерилизации МПК7 А61L 2/02,2/03, 2/14. Стройкова И.К., Максимов А.И., Кузнецов О.Ю. и др. Решение о выдаче 18 июня 2002 г.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № нш-1829.2003.

Поступила 02.02.04

Summary

The passage of the current under industrial frequency (the voltage 1–2 kV) through dielectrical tubes filled with electrolyte solutions cause the formation of plasma structures, involving up to three simultaneously existing plasmoids. Their appearance may be as cylinder with the length up to four diameters of the tube, disk or ring. These structures move along tubes, as a rule, in the direction of the solution movement, and their lifetime is up to 0.2 s. The discharge current in the period of plasmoid existence is the sequences of pulses with the mentioned above duration, modulated with the frequency of 50 Hz. This type of plasma-solution system is characterized by high efficiency of modification action at high-molecular compounds.