

28. Sreedhar, N. Determination of trace amount of Mo(VI) in natural water and food samples by differential pulse anodic stripping voltammetric method [Text] / N. Sreedhar, P. Prasad, S. Reddy // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2010. – Vol. 2, Issue 1. – P. 1–12.
29. Ferreira, S. Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [Text] / S. Ferreira, H. Santos, M. Fernandes, M. Carvalho // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2002. – Vol. 17, Issue 2. – P. 115–120. doi: 10.1039/b109087a
30. Lopez-Garcia, I. Liquid chromatography-electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas [Text] / I. Lopez-Garcia, P. Vinas, R. Romero-Romero, M. Hernandez-Cordoba // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol. 597, Issue 2. – P. 187–194. doi: 10.1016/j.aca.2007.07.003
31. Agrawal, Y. K. Determination by liquid– liquid extraction, consistent separation, concentration, transportation and detection by atomic-emission spectrometry and with ICP of Cr(3+), Mo(6+), W(6+) with kalixcrown of hydroxamic acid in high-purity materials and environmental samples [Text] / Y. K. Agrawal, K. R. Sharma // Talanta. – 2005. – Vol. 67, Issue 1. – P. 112–120.
32. Brune, D. A comparison between the amounts of As, Au, Br, Cu, Fe, Mo, Se and Zn in normal and uraemic human whole blood by means of neutron activation analysis [Text] / D. Brune, K. Samsahl, P. O. Wester // Clinica Chimica Acta. – 1966. – Vol. 13, Issue 3. – P. 285–291. doi: 10.1016/0009-8981(66)90207-5
33. Versieck, J. Determination of Molybdenum in Human serum by neutron activation analysis [Text] / J. Versieck, J. Hoste, F. Barbier // Clinica Chimica Acta. – 1978. – Vol. 87, Issue 1. – P. 135–140. doi: 10.1016/0009-8981(78)90067-0
34. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах [Текст] / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
35. Корыта, И. Ион - селективные электроды [Текст] / И. Корыта, К. Штулик. – М.: Мир, 1980. – 195 с.
36. Rao, B. Determination of Molybdenum (VI) in amaranthus and potato by new extractive – spectrophotometric method with isonitriso p-isopropyl acetophenon phenylhydrazone [Text] / B. Rao, S. Dubey // Research j. of Pharm., Biol. and Chem. Sciences. – 2012. – Vol. 3, Issue 1. – P. 580–584.
37. Базарнова, М. А. Руководство по клинической лабораторной диагностике. Ч. 3. Клиническая биохимия [Текст] / М. А. Базарнова, З. П. Гетте, Л. И. Кальнова. – К.: Высш. шк., 1990. – 319 с.

У даній роботі досліджувалось вплив параметрів, процесу плазмохімічної обробки на характер зміни плазмового розряду при різноманітних значеннях сили струму, фіксованому тиску і між електродному проміжку. Результати планується використовувати для створення уточненої математичної моделі процесу плазмохімічної обробки рідких середовищ

Ключові слова: нерівноважна плазма, розряд, рідкий катод, знижений тиск, водний розчин

В данной работе исследовалось влияние параметров процесса плазмохимической обработки водных растворов на характер изменения плазменного разряда при различных значениях силы тока, фиксированном давлении и межэлектродном промежутке. Полученные результаты планируется использовать для создания уточненной математической модели процесса плазмохимической обработки жидких сред

Ключевые слова: неравновесная плазма, разряд, жидкий катод, пониженное давление, водный раствор

УДК 66: 533.9+004.9

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.44243

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХАРАКТЕР ПЛАЗМЕННОГО РАЗРЯДА С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ ПРИ ФИКСИРОВАННОМ ДАВЛЕНИИ

О. В. Сергеева

Кандидат технических наук*

E-mail: ov.sergeeva@mail.ru

А. А. Пивоваров

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: apivo@ua.fm

*Кафедра технологии

неорганических веществ и экологии

ГВУЗ "Украинский государственный

химико-технологический университет"

пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49005

1. Введение

Многие современные технологии основаны на использовании контактной неравновесной низкотемпе-

ратурной плазмы. Такая плазма может быть создана с помощью различных типов разряда (коронным, барьерным или тлеющим). Разряды, в которых в качестве электродов (одного или обоих) используется слабо-

проводящая жидкость (водные растворы, электролиты, техническая и водопроводная вода) позволяют генерировать сильно неравновесную плазму с высокой концентрацией химически активных радикалов при различных давлениях. В свою очередь, потоки энергии и химически активных частиц разряда могут воздействовать на состояние жидкого электрода, вызывая в нем различные физико-химические процессы, что делает изучение газоразрядных характеристик одним из факторов, влияющих на выбор параметров для процессов плазмохимической обработки.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Рассмотрим некоторые данные полученные другими авторами по работе с жидкими катодами.

В работе [1] рассмотрено, несколько существенно различающимися способов организации плазменного разряда: импульсный пробой жидкой фазы, стационарный или квазистационарный разряд, в котором роль одного или обоих электродов выполняет раствор электролита и контактирующий с жидкостью разряд между расположенными в газовой фазе электродами.

Отмечены как наиболее перспективные следующие виды разряда:

- прямой нитевидный (мс импульсный) в воде;
- постоянного тока тлеющий разряд (в воздухе) с водой катодом и металлическим анодом;
- наносекундный импульсный – (Ar) пузыри в воде.

В работе [2] исследовались разрядные процессы между частицами металла в воде.

В работе Гизатуллиной [3] при изучении разряда с жидким катодом в виде растворов водопроводной воды и 0,5–1 % растворов NaCl в дистиллированной воде отмечено, что при обработке раствора 1 % NaCl в дистиллированной воде: наиболее интенсивна линия Na, полосы C^+ , N^+ , O^+ , NO^+ , N_2^+ , O, N_2 , OH, линии Бальмеровской серии водорода. Также получена фотография линии атома водорода H_β и профили линии H_β . По уширению этой спектральной линии, вызванному линейным Штарк-эффектом, была определена концентрация электронов для прикатодной области разряда и области, расположенной на расстоянии 3 мм и выше ($3,5 \cdot 10^{15}$ и $1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Также отмечена особенность плазменного разряда, которая заключается в том, что на расстоянии от и на расстоянии до 3 мм выше поверхности разряд проявляет свойства дугового, а на остальном промежутке до анода разряд проявляет свойства тлеющего, также отмечена возможность появления многоканальности разряда.

В работе [4] отмечено, что для жидких катодов, скорость течения которых изменяется от 0 до 0,5 м/с, развитие электрического пробоя существенно зависит от давления, диаметра и длины струи, характера течения струи, расхода и электропроводности электролита. Также указано на вероятность появления многоканального разряда.

В работе [5] приводятся исследования для электрического разряда между катодом и анодом в диапазоне напряжения 50–4000 В, силе тока разряда 10–10000 мА, давлении 2–100 кПа, расстоянии между анодом и жидкостью 0,5–100 мм и скоростью течения электролита 0–0,5 м/с для проточной технической и

очищенной воды, растворов солей NaCl, 20 % $CuSO_4$ в технической и очищенной воде. Отмечено, что с понижением давления растет время жизни микроканалов, а скорость их перемещения в объеме разряда снижается. При этом канал становится нестабильным и гаснет. Одновременно в другом месте межэлектродного промежутка рождается новый канал.

Исследования [6] распределения потенциала в электролитическом катод показали, что распределение потенциала имеют колоколообразную форму, симметричную относительно оси анода. Максимальное значение потенциала наблюдается в центре катодного пятна на поверхности электролита. Это значение потенциала соответствует падению напряжения в электролите.

В работе [7] отмечено, что появление течения приводит к искажению формы катодного пятна и нарушению симметрии распределения потенциала в электролите. Точка максимального потенциала смещается относительно оси анода. Искажение симметрии тем сильнее, чем больше скорость течения электролита. При этом на основании анализа экспериментальных данных делается вывод о том, что падение напряжения в электролите определяется в основном током разряда, составом электролита, и практически не зависит от давления. Указывается, что скорость течения электролита оказывает незначительное влияние на величину падения напряжения в электролите, но приводит к заметному искажению формы распределения потенциала.

Однако, при всем разнообразии исследований, не выяснено влияние дополнительных факторов, влияющих на характеристики плазмохимической обработки растворов.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы являлось определение характеристик разряда при обработке разбавленных водных растворов и выявление дополнительных факторов, влияющих на разрядные характеристики.

Задачами, решение которых необходимо для достижения данной цели, являются:

- изучение вольтамперных характеристик и динамики изменения разряда при заданных условиях;
- оценка влияния на разряд процессов, связанных с плазмохимической обработкой водных растворов.

4. Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались вода дистиллированная, водопроводная, растворы $AgNO_3$ и $CuSO_4$ в дистиллированной воде.

Разряд поджигался между водяным катодом (с заглубленным металлическим электродом) и металлическим (стальным) штыревым анодом при давлении $P=20$ кПа, расстоянии между анодом и поверхностью жидкости $h=3$ мм в специальном реакторе с водяным охлаждением.

В экспериментах измерялся ток и напряжение горения разряда. Внешний вид разряда фиксировался с помощью цифрового фотоаппарата Canon.

5. Результаты исследований влияния параметров процесса плазмохимической обработки водных растворов на характер разряда

Падение напряжения на разряде U складывается из падения напряжения в водяном катоде и в газовом промежутке. Рассматривались разряды при устоявшемся режиме обработки. Вольтамперные характеристики (ВАХ) исследуемого разряда со штыревым анодом приведены на рис. 1.

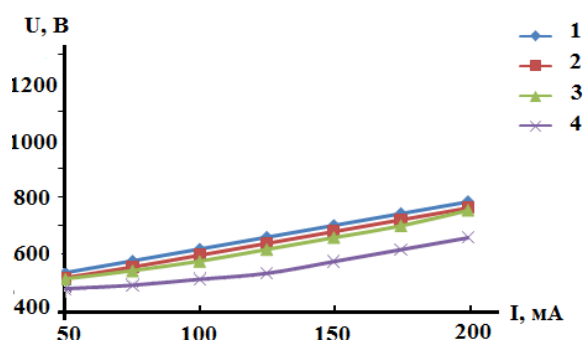


Рис. 1. ВАХ разряда между жидким катодом и штыревым металлическим анодом при $P=20$ кПа, $h=4$ мм:

- 1 — дистиллированная вода; 2 — водопроводная вода;
- 3 — раствор AgNO_3 в дистиллированной воде, $C_{\text{Ag}}=0,2$ г/л;
- 4 — раствор CuSO_4 в дистиллированной воде, $C_{\text{Cu}}=0,25$ г/л

В рассмотренном диапазоне токов 50–200 мА, напряжение монотонно растущее. При этом характеристики при обработке разбавленных водных растворов и дистиллированной воды мало отличаются между собой. Однако при изменении силы тока меняется характер нагрева металлического анода. На рис. 2 приведена динамика изменения вида разряда и характерные изменения на аноде, связанные с нагревом в результате горения разряда.



Рис. 2. Динамика изменения разряда при изменении силы тока от 50 до 200 мА и обратно, с шагом 25 мА. Жидкость — раствор CuSO_4 в дистиллированной воде, $C_{\text{Cu}}=0,25$ г/л



Рис. 3. Разряд при устоявшемся режиме. Вид под углом 10° к поверхности жидкости. Вид под углом 45° к поверхности жидкости

Изменение силы тока плавно проводили в процессе обработки растворов при непрерывной съемке. Приведены кадры, отмечающие изменения силы тока с шагом 25 мА. В результате теплообмена между разрядным пространством и охлаждаемыми стенками реактора происходит быстрое охлаждение металлического электрода при уменьшении силы тока до 75–50 мА.

При устоявшемся режиме обработки (режиме, когда получено достаточное количество заряженных частиц для поддержания нормального разряда), наблюдается изменение геометрии катодного пятна связанного с переносом заряженных частиц пузырьками водорода, микровзрывами под поверхностью и на поверхности жидкости. Характер подобных изменений отражен на рис. 3.

При переходе к обработке растворов при силе тока $I>125$ мА отмечено появление микроарзрядов в газовых пузырьках, поднимающихся с металлического катода, заглубленного в жидкость.

На рис. 4. Показана динамика переноса заряженных пузырьков к поверхности жидкости, их проход через поверхность раздела фаз жидкость-газ и переход в газовую фазу. Стрелками отмечено поведение выбранного для наблюдения пузырька.

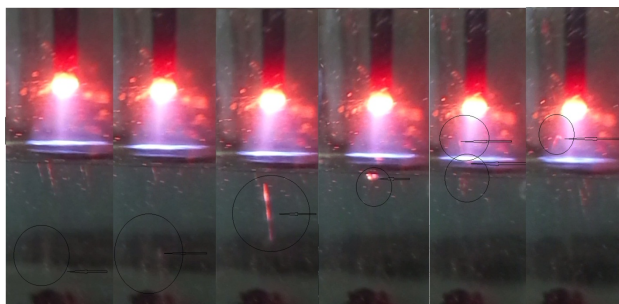
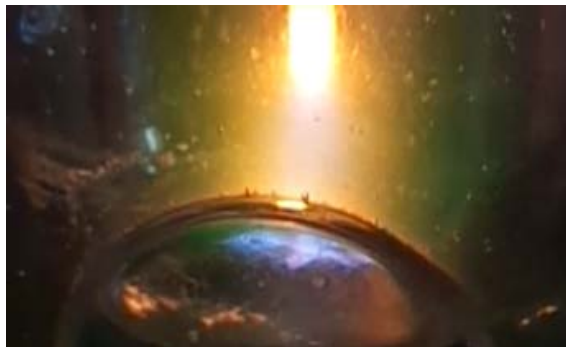


Рис. 4. Динамика переноса заряженных пузырьков водорода от металлического катода к металлическому аноду. Обработка раствора CuSO_4 в дистиллированной воде. $C_{\text{Cu}}=0,25$ г/л. Скорость съёмки 20 кадров в секунду

На рис.5 показано изменение окраски разряда при попадании в него частиц меди из раствора.



а



б

Рис. 5. Обработка раствора CuSO_4 в дистиллированной воде. $C_{\text{Cu}}=0,25$ г/л: *а* – появление соединений меди в пламени разряда; *б* – обычное горение разряда. Интервал между кадрами 1/20с

6. Обсуждение результатов исследований влияния параметров процесса плазмохимической обработки водных растворов на характер разряда

Наблюдаемые явления, связанные с переносом заряженных частиц пузырьками газа, микровзрывами под поверхностью и на поверхности жидкости могут являться дополнительными факторами, которые следует учитывать при составлении математических моделей, описывающих процесс плазмохимической обработки разбавленных водных растворов.

В работах [8–11] проведено сопоставление предпробивных времен в отсутствие пузырьков и в их присутствии и сделан вывод о том, что пузырьки уменьшают предпробивное время, т. е. способствуют зажиганию разряда. Выполненный анализ в работе [8] экспериментальных данных и моделей ионизационных процессов в пузырьке, позволяет сделать вывод о том, пробой катодных пузырьков происходил по многолавному механизму.

Согласно данным, полученным в работе [12] зависимость скорости всплытия газовых пузырьков от плотности тока линейна и описывается уравнением:

$$W = -18 \cdot 10^{-4} + 1,28 \cdot 10^{-5} i,$$

где W – скорость всплытия пузырьков, м/с, i – катодная плотность тока, А/дм².

Скорость всплытия газового пузырька прямо пропорциональна катодной плотности тока. В работе [8] определена минимальная плотность тока ($i = 141$ А/дм²), при которой может сформироваться газовый пузырек определенного размера для которого сила выталкивания будет равна силе прилипания, что даст ему возможность оторваться от катодной поверхности. Также отмечено, что количество газовых пузырьков обратно пропорционально плотности тока, а скорость их всплытия прямо пропорциональна задаваемой токовой нагрузке.

Как видно из рис. 4, в процессе обработки раствора на металлическом катоде в результате разложения воды образуется газ (водород). В условиях пониженного давления, силы тока порядка 130 мА и напряжения порядка 500 В происходит следующее:

1. Пузырьки образуются на катоде.
2. Момент начала роста случаен.

3. При отрыве от поверхности электрода на начальной стадии, пузырьки удлиняются вдоль поля, уменьшаясь в поперечном направлении. Причем приобретает характерную вытянутую форму. Сжатие пузырька означает, пузырек ведет себя как диэлектрик, поле внутри него не искажено, или слабо искажено.

Скорость всплытия пузырька определенная по снимкам составляет (преодоление 3 см за 1/5 с дает 15 см/с или 0,15 м/с)

Если исходить из вида деформации, то вытянутая форма катодных пузырьков указывает на получение импульса всей верхушкой пузырька. Это может произойти в результате приобретения заряда поверхностью и действия кулоновской силы на заряд. В свою очередь, поверхностный заряд может появиться в результате объемного разряда [9]. В дальнейшем возможно возникновение неустойчивости заряженного слоя [10], которая приводит к изменению профиля границы. Напряженность поля в более выпуклых точках усиливается, что способствует еще большему их вытягиванию. Оценки напряженности, необходимой для движения локальных заряженных областей, из соображений [9]:

$$\varepsilon_0 E^2 \sim \rho W^2,$$

где ρ – плотность жидкости, г/см³, W – скорость всплытия пузырька, м/с

При скорости $0,15 \div 0,20$ м/с значения локальной напряженности $E \sim 150 - 200$ кВ/см. Это превышает значения внешней напряженности поля ~ 10 кВ/см на катоде (без учета разрастания поверхности электрода за счет нарастания осадков). Коэффициент усиления поля у вытянутого заряженного образования может достигать нескольких единиц, или даже десятков [9, 12], что делает предположение об их движении за счет кулоновских сил правдоподобным.

При этом в газовый разряд поступают заряженные частицы, образующиеся на металлическом катоде, а заряженные пузырьки являются их транспортом. Кроме того, возможно получение новых заряженных частиц в результате микроразрядных явлений внутри пузырька. Наиболее вероятно, что частицы металла, находящиеся в растворе попадают в газоразрядное пространство преимущественно в результате микровзрывов на поверхности раствора и переносе его брызг в газовую фазу, где и происходит их попадание в разряд (для

меди это отмечено характерным изменением окраски пламени разряда на рис. 5).

7. Выводы

В результате проведенных исследований были получены ВАХ разряда при $P=20$ кПа, $h=4$ мм для различных водных растворов и отмечена динамика изменения разряда при этом.

Выполнена оценка влияния на разряд пузырьков газа, образующихся в жидкости в том случае, когда в

ней заглублен металлический электрод. На основании полученных данных можно утверждать, что газовые пузырьки являются дополнительным транспортом заряженных и нейтральных частиц в зону газоплазменного разряда. Кроме того, возникающие при силе тока $I>125$ мА микроаряды являются дополнительным источником заряженных частиц.

Таким образом, выявлен еще один фактор, влияющий на разрядные характеристики, который стоит учитывать при построении уточненной модели плазмохимической обработки жидких сред, используемых в качестве электролитного катода.

Литература

1. Bruggeman, P. Plasmas in and in contact with liquids: a retrospective and an outlook [Text] / P. Bruggeman // Journal of Physics D: Applied Physics. – 201. – Vol. 45, Issue 25.
2. Lee, W. M. Metal / Water chemical reaction coupled pulsed electrical discharge [Text] / W. M. Lee // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 69, Issue 10. – P. 6945–6951. doi: 10.1063/1.348931
3. Гизатулина, Ф. А. Разряд с жидким катодом в процессах обработки поверхностей [Текст]: дисс. ... канд. техн. наук / Ф. А. Гизатулина. – Санкт-Петербург, 1995. – 249 с.
4. Гайсин, Ал. Ф. Структура многоканального разряда между металлическим стальным анодом и электролитическим катодом при атмосферном и пониженных давлениях [Текст]: VII меж. науч.-прак. конф. / Ал. Ф. Гайсин, А. З. Гумеров, Р. Т. Насибуллин, Р. Ш. Садриев, Л. Р. Саримов // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности. – С-Пб, Изд-во Политех. унив-та, 2009. – С. 108–109.
5. Насибуллин, Р. Т. Особенности многоканального разряда между металлическим анодом и электролитическим катодом при атмосферном давлении [Текст]: сб. тр. конф. / Р. Т. Насибуллин, А. З. Гумеров // Международная молодежная научная конференция «XVII ТУПОЛЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ». – Казань, КГТУ им. А. Н. Туполева, 2009. – С. 130–132.
6. Приданцев, В. Ф. Объемное распределение потенциала в разряде с жидким катодом (эксперимент) [Текст] / В. Ф. Приданцев, А. А. Пивоваров, Ю. Н. Меликаев и др. // Плазмотехнология: Сб. научных трудов. – Запорожье, 1995. – С. 174–177.
7. Валиев, Р. И. Исследование характеристик и разработка плазменной электротермической установки с жидким катодом [Текст] / Р. И. Валиев, Б. Ю. Шакиров, Ю. И. Шакиров // Вектор науки ТГУ. – 2012. – № 1 (19). – С. 54–57.
8. Коробейников, С. М. Зажигание разряда в воде с помощью пузырьков [Текст] / С. М. Коробейников, А. В. Мелехов, А. С. Бесов // Теплофизика высоких температур. – 2002. – № 5. – С. 706–713.
9. Королев, Ю. Д. Физика импульсного пробоя газов [Текст] / Ю. Д. Королев, Г. А. Месяц. – М.: Наука, 1991. – 224 с.
10. Коробейников, С. М. Экспериментальные исследования поведения пузырьков в воде [Текст] / С. М. Коробейников, А. В. Мелехов, В. Г. Посух, В. М. Антонов, М. Э. Рояк // Теплофизика высоких температур. – 2001. – Т. 39, № 2. – С. 163–168.
11. Коробейников, С. М. Влияние сильных электрических полей на поведение пузырьков в воде [Текст] / С. М. Коробейников, А. В. Мелехов, Ю. Н. Синих, Ю. Г. Соловейчик // Тепл. Выс. Темп. – 2001. – Т. 39, № 3. – С. 1–5.
12. Бутырина, Т. Е. Особенности электролиза воды в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы [Текст] / Т. Е. Бутырина, А. П. Тищенко, С. В. Трещук // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. Вип. 3 (42). – С. 209–212.