

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 537.523.9; 544.55

**ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА И ЗАРЯДОВ
В ГАЗОРАЗРЯДНУЮ ПЛАЗМУ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА
ХЛОРИДА НАТРИЯ, СЛУЖАЩЕГО В КАЧЕСТВЕ КАТОДА**

© 2018 г. Г. Х. Тазмеев*, Б. А. Тимеркаев*, Х. К. Тазмеев**, М. Н. Мифтахов**

*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева
420111, Казань, ул. К. Маркса, 10

**Казанский (Приволжский) федеральный университет, Набережночелнинский институт
423810, Набережные Челны, просп. Мира, 68/19

E-mail: tazmeevg@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2017 г.

DOI: 10.7868/S0023119718010143

Интерес к газовым разрядам с водным раствором солей, оснований и кислот в качестве катода обусловлен тем, что они позволяют получить неравновесную плазму при атмосферном давлении сравнительно простыми способами. Сама плазма обладает широкими возможностями практического применения [1–5]. Она преимущественно образуется из компонентов водного раствора. Подтверждением тому является присутствие в спектре излучения газового разряда интенсивных линий и полос, относящихся к атомам, молекулам и другим фрагментам жидкофазного вещества [6–8]. В спектре излучения обнаруживаются также и примеси, содержание которых в водном растворе составляет всего миллиардные доли [9].

Как известно, в жидкостях, в том числе в воде, отсутствуют свободные электроны. Поэтому в случае катода в виде водного раствора нет термоэлектронной эмиссии и нет вырывания электронов бомбардировкой ионами. Не работают механизмы выхода электронов в плазму, которые имеют место в дуговом и тлеющем разрядах с металлическими катодами. Для объяснения механизмов переноса зарядов из раствора в плазму и наоборот предлагаются различные модели. Так, в работах [10–11] обосновывается модель эмиссии электронов из жидкого катода, состоящего из двух стадий. В первой стадии в водном растворе под воздействием частиц, ускоренных в разряде, появляются валентно-несвязанные электроны и происходит их гидратация. А во второй стадии предполагается послойное испарение приразрядного объема водного раствора, содержащего гидратированные электроны.

В работах [12–14] за основу принимается катодное распыление водного раствора. Считается, что

вещество из катода в плазму переносится преимущественно в капельной фазе. При этом в составе капель в разрядную область поступают анионы и катионы, из которых образуются носители тока в разрядном промежутке.

Авторами работы [15] рассмотрен вопрос о том, в каком соотношении вносят вклад испарительный и распылительный механизмы в перенос вещества из жидкой фазы в газообразное состояние. Установлено, что в диапазоне токов 10–50 мА преобладает катодное распыление. Эксперименты проведены с использованием водного раствора хлорида натрия с концентрацией 0.5 моль/л.

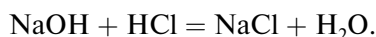
Процессы на межфазной границе “жидкость–плазма” в основном изучены при малых токах, составляющих десятки миллиампер. Нет никаких оснований считать, что картина явлений останется без изменений при усилении токовой нагрузки.

Целью данной работы явилось исследование процессов переноса вещества и зарядов в газоразрядную плазму из воднорастворного катода при повышенных токах.

Эксперименты проводились на установке, описание которой приведено в [16]. Опыты проводились при токе $I = 11.00 \pm 0.05$ А. Протяженность разрядного промежутка составляла 7.0 см. В качестве жидкого катода использовался раствор хлорида натрия в дистиллированной воде с концентрацией $C_0 = 0.1$ моль/л. Его объем в гидросистеме экспериментальной установки был неизменным $V_s = 15.0 \pm 0.1$ л. В экспериментах постоянно объем обеспечивалось компенсацией убыли раствора путем добавления дистиллированной воды. Происходило это в непрерывном режиме с соблюдением равенства скоростей убыли и прибавления.

В выбранном токовом режиме горения разряда убыль водного раствора происходила со скоростью $m = 0.71 \pm 0.02$ г/с.

В опытах обнаружилось, что после воздействия газового разряда увеличивается показатель рН водного раствора (до 11.0 и более). Это объясняется тем, что во время горения разряда часть анионов Cl^- удаляется из раствора и они замещаются гидроксил ионами OH^- . Поскольку раствор содержит катионы Na^+ , то действие газового разряда приводит к образованию гидроксида натрия в диссоциированном состоянии. Добавляя в раствор соляную кислоту, можно его нейтрализовать. При этом произойдет реакция с образованием хлорида натрия:



Нами выполнялась следующая процедура. Отбирали пробу с объемом 20 ± 0.5 мл и в нее добавляли раствор 0.2 М HCl , в таком количестве, чтобы рН снизился до первоначального значения, т.е. был таким же, как у свежеприготовленного водного раствора. Было обнаружено, что содержание NaCl также возвращается к исходному значению. Это очень важный фактор, который требует тщательного анализа. Итак, первоначально мы имеем раствор 0.1 М NaCl . Под воздействием разряда раствор распыляется, и его капельки попадают в разогретую до высоких температур плазму. Тепловой поток в капельки пара внутри плазмы оказывается настолько мощным, что происходит вторичный взрыв уже самой капельки. Т.е., в объеме разряда фазовый переход жидкость–газ имеет взрывной характер. При этом анионы и катионы, вынесенные в составе капель из водного раствора, разлетаются подобно фейерверку. Так как в растворе ионы Cl^- и Na^+ не были химически связаны, то под действием электрического поля газового разряда начинается дрейфовое движение ионов Cl^- в сторону анода, а ионов Na^+ – в сторону катода. Таким образом, ионы хлора удаляются из раствора и количество хлора в водном растворе уменьшается, а ионы Na^+ возвращаются в водный раствор. На поверхности графитовой пластины, которая смонтирована внутри водного раствора для подвода к нему отрицательного потенциала, ионы Na^+ восстанавливаются. Металлический натрий моментально реагирует с водой, образуя гидроксид натрия NaOH , который, в свою очередь, диссоциирует на ионы Na^+ и OH^- . Таким образом, ушедшие из водного раствора анионы Cl^- заменяются на такое же количество гидроксил ионов OH^- . Восстанавливая рН мы нейтрализуем избыточное количество гидроксил ионов OH^- и возвращаем в водный раствор ионы Cl^- . При этом восстанавливается содержание NaCl в растворе, т.е. получается первоначальный вариант водного раствора 0.1 М NaCl . Отсюда можно сделать вывод о том, что количество натрия

в водном растворе не меняется. Ионы Na^+ , вышедшие из водного раствора в составе капель, под действием электрического поля обратно возвращаются в раствор.

В результате проведенной нами процедуры количество хлора в пробе восстанавливается до исходного значения. Поэтому можно написать равенство, выражающее материальный баланс, в виде

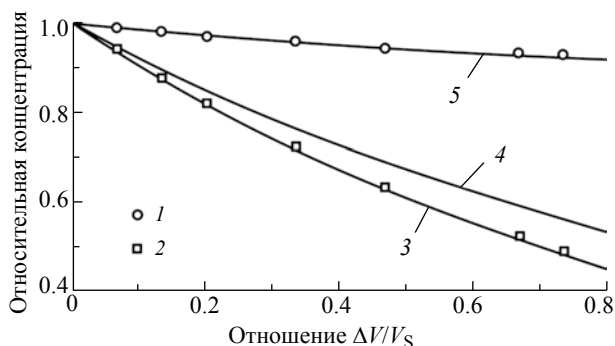
$$c \times v + 2c_0 \times \Delta v = c_0 \times (v + \Delta v); \quad \frac{c}{c_0} = \frac{v - \Delta v}{v}, \quad (1)$$

где c_0 , $2c_0$, c – молярные концентрации хлора, соответственно, в растворах 0.1 М NaCl , 0.2 М HCl и в пробе, отобранном для процедуры; v , Δv – объемы пробы и раствора 0.2 М HCl , добавленного в пробу. Не трудно показать, закон изменения концентрации ионов хлора в водном растворе при условии, что малые порции (капли) удаляются от водного раствора с сохранением состава, определяются формулой

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-\Delta V / V_S), \quad (2)$$

где C_0 – первоначальная концентрация раствора, ΔV – объем дистиллированной воды, прибавленной в первоначальный объем V_S водного раствора. Другими словами, в момент отрыва капли, концентрация хлора в ней такая же, как в водном растворе. Именно такое условие реализуется при отсутствии газового разряда ($I = 0$), когда водный раствор вытекает из гидросистемы и одновременно в нее добавляется дистиллированная вода.

Как видно из рисунка, результаты таких “холостых” опытов (отмечены квадратами) находятся в полном согласии с расчетом по формуле (1). На этом же рисунке приведены экспериментальные данные (отмечены кружочками), обработанные с применением формулы (2). Они существенно отличаются от “холостых”. При горении газового разряда содержание хлора в водном растворе



Изменение концентрации ионов в водном растворе. 1, 2 – эксперимент; 3, 4, 5 – расчет.

убывает значительно медленнее, чем в “холостых” опытах. Это различие, выявленное в опытах, представляет собой еще один важный фактор, требующий тщательного анализа.

Предположим, что в приграничной области “водный раствор—плазма” ток полностью является ионным. Положительные ионы Na^+ идут к катоду (в водный раствор), а отрицательные Cl^- и OH^- удаляются от него. Пусть концентрация ионов Na^+ в каплях такая же, как в водном растворе, т.е. $C^+ = C$. При этом условии положительный ионный ток можно вычислить, используя скорость убыли m водного раствора:

$$I^+ = q^+ / t = N^+ \times e / t = v^+ \times N_A \times e / t = C^+ \times \Delta V \times N_A \times e / t = C^+ \times N_A \times e \times m / \rho. \quad (3)$$

Здесь q^+ , N^+ и v^+ — общий заряд, общее число и число молей положительных ионов, ρ — плотность водного раствора. Для оценочных расчетов ρ можно принять как у воды, т.к. раствор слабоконцентрированный. Выше было выявлено, что концентрация натрия в водном растворе не меняется. Поэтому в первом приближении можно считать $C^+ = C_0$. При этом условии расчет дает $I^+ = 6.84$ А, что несколько больше половины полного тока $I = 11.00$ А.

Проанализируем полученный результат. Начнем с того, что в целом водный раствор электронейтрален. Молярные концентрации положительных и отрицательных ионов в нем одинаковы $C^+ = C^-$. Водный раствор сохраняет электронейтральность и в процессе воздействия газового разряда. Следовательно, капли не уносят ионов какого-либо знака в избыточном количестве. Они тоже электронейтральны. В каплях тоже выполняется условие $C^+ = C^-$. При этом, как следует из формулы (3), ионный ток I^+ пропорционален C^+ . Аналогично, I^- пропорционален C^- . Поэтому должно выполняться условие $I^+ = I^- = I/2$. Таким образом, мы видим, что вычисления I^+ нам дали завышенный результат.

Примем $I^+ = 5.5$ А. Используя формулу (3), находим соответствующее значение молярной концентрации $C^+ = 0.08$ моль/л. Итак, $C^+ < C_0$. Получается, что та часть водного раствора, которая уносится каплями, как бы разбавляется водой. Суть этого кажущегося эффекта вполне объяснима. В действительности наряду с капельным уносом происходит убыль водного раствора за счет испарительного процесса. Объем дополнительной чистой воды входит в ΔV как объем капельной фазы. Поэтому расчет по формуле (3) дает заниженное значение C^+ .

Прежде чем проанализировать процессы с участием отрицательных ионов вернемся к выводу формулы (2). Введем некоторые изменения в ход рассуждений. Предположим, что малый объем dV

не прибавляется к раствору, а отбирается от него. Пусть при этом в отобранном малом объеме раствора молярная концентрация будет другая, например, отличается в k раз.

Тогда вместо формулы (2) получим:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{k \times \Delta V}{V_S}\right). \quad (4)$$

Анализ процессов с участием отрицательных ионов начнем с того, что в каплях общее число анионов равно числу катионов. Поэтому $C^- = C^+ = 0.08$ моль/л и $C^-/C_0 = 0.8$, т.е. $k = 0.8$. Эти параметры являются явно завышенными для ионов хлора Cl^- . Если бы относительная концентрация ионов Cl^- в каплях была бы равна 0.8, то такая ситуация ($k = 0.8$) соответствовала бы графику, изображенному на рисунке кривой 4. Экспериментальные результаты накладываются на кривую 5, которая является графиком варианта $k = 0.1$. Таким образом, реальные процессы таковы, что в каплях содержание ионов Cl^- в десять раз меньше, чем в водном растворе. Следовательно, положительный заряд катионов Na^+ в каплях уравнивается в основном, отрицательным зарядом анионов OH^- . Как известно, в воде подвижность ионов OH^- значительно больше, чем у ионов Cl^- [17]. По-видимому, именно по этой причине в каплях ионов OH^- намного больше по сравнению с ионами Cl^- .

Таким образом, в потоке вещества, переносимого из водного раствора хлорида натрия в газоразрядную плазму, преобладает капельная фаза. В составе капель в разрядную область поступают ионы Na^+ , Cl^- и OH^- . Ионы Na^+ практически полностью возвращаются обратно в водный раствор, служащий в качестве катода. В водном растворе концентрация ионов Cl^- уменьшается. Взамен образуются гидроксил ионы OH^- . При этом гидроксил ионы OH^- , обладающие большей подвижностью, дрейфуют во внутрь капель в большем количестве, чем ионы Cl^- .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G.J. Whitehead C., Murphy A., Gutso A., Starikovskaia S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45. № 25. P. 253001.
2. *Максимов А.И., Хлюстова А.В.* // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 3. С. 195.
3. *Webb M.R., Hieftje G.M.* // Anal. Chem. 2009. V. 81. № 3. P. 862.
4. *Тазмеева Р.Н., Зиганшин Р.Р., Тазмеев Х.К.* // Вестник машиностроения. 2008. № 10. С. 87.

5. *Валиев Р.И., Гайсин А.Ф., Гайсин Ф.М., Гумеров А.З., Насибуллин Р.Т., Садриев Р.Ш., Саримов Л.Р., Хафизов А.А.* // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 3–3. С. 66.
6. *Максимов А.И., Титов В.А., Хлюстова А.В.* // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 3. С. 227.
7. *Тазмеев Кх.К., Тазмеев А. Кх.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 567. 012035.
8. *Чучман М.П., Месарош Л.В., Шуаибов А.К., Кирич В.В., Тарасенко Н.В.* // ЖПС. 2016. Т. 83. № 5. С. 742.
9. *Webb M.R., Andrade F.J., Gamez G., McCrindle R., Hieffje G.M.* // J. Anal. At. Spectrom. 2005. V. 20. № 11. P. 1218.
10. *Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2007. № 5. С. 1.
11. *Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 6. С. 534.
12. *Тазмеев Х.К., Тимеркаев Б.А., Тазмеев Г.Х., Сарваров Ф.С., Арсланов И.М.* // Прикладная физика. 2015. № 2. С. 58.
13. *Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I., Choi H.-S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2005. V. 25. № 2. P. 503.
14. *Хлюстова А.В., Сироткин Н.А., Максимов А.И.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 1. С. 77.
15. *Сироткин Н.А., Титов В.А.* // Прикладная физика. 2016. № 6. С. 25.
16. *Тазмеев Кх.К., Arslanov I.M., Tazmееv G. Kh.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 567. P. 012001.
17. Химическая энциклопедия. Т. 5. / М.: БРЭ, 1999.